



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

MARCOS ANDRÉ SOARES DE OLIVEIRA

**DEGRADAÇÃO DE MISTURA DE CORANTES EM EFLUENTE TÊXTIL  
SINTÉTICO VIA PROCESSOS FENTON E FOTO-FENTON HOMOGÊNEOS E  
HETEROGÊNEOS**

Recife

2022

MARCOS ANDRÉ SOARES DE OLIVEIRA

**DEGRADAÇÃO DE MISTURA DE CORANTES EM EFLUENTE TÊXTIL  
SINTÉTICO VIA PROCESSOS FENTON E FOTO-FENTON HOMOGÊNEOS E  
HETEROGÊNEOS**

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.

Área de concentração: Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos.

Orientadora: Profa. Dra. Daniella Carla Napoleão.

Coorientador: Prof. Dr. Gilson Lima da Silva.

Recife

2022



MARCOS ANDRÉ SOARES DE OLIVEIRA

**DEGRADAÇÃO DE MISTURA DE CORANTES EM EFLUENTE TÊXTIL  
SINTÉTICO VIA PROCESSOS FENTON E FOTO-FENTON HOMOGÊNEOS E  
HETEROGÊNEOS**

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

Aprovada em: 21 / 02 / 2022.

**BANCA EXAMINADORA**

Participação por videoconferência

---

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

Participação por videoconferência

---

Prof. Dr. Joan Manuel Rodriguez Diaz (Examinador Externo)  
Universidad Técnica de Manabí

Participação por videoconferência

---

Prof. Dr. Maurício Alves da Motta Sobrinho (Examinador Interno)  
Universidade Federal de Pernambuco

Participação por videoconferência

---

Prof. Dr. Nelson Medeiros de Lima Filho (Examinador Interno)  
Universidade Federal de Pernambuco

À minha bisavó e aos meus pais que me permitiram ter um futuro digno.

## AGRADECIMENTOS

Por me permitir seguir esse caminho que tanto precisa de força e resiliência, aos meus pais **Fabiola Soares** e **Carlos Câmara** sou totalmente grato por estarem presentes, nas conquistas e derrotas, sempre esperando o meu melhor, sendo uma luz quando tudo parecia nebuloso. A minha irmã **Maria Oliveira** que se empenhava juntamente comigo em busca de um futuro melhor.

À minha namorada, **Rayanne Oliveira**, por ser uma das maiores fontes de força que me permitiu me manter em frente, com todo seu companheirismo, amor, esperanças de um futuro digno para nós. Pelos momentos em que seus conselhos me acalmaram e sua ajuda me deram uma direção, sempre serei grato a todos sorrisos que tivemos ao longo desse caminho nem um pouco fácil. Muito Obrigado!

À minha família, que sempre apreciavam e torciam pelo meu crescimento, especialmente meus avós **Ben-Ten Soares** e **Luci Medeiros** que sempre empenharam um papel importante de inspiração e carinho. Também agradeço ao meu padrinho, **Claudio Soares** que sempre foi alguém em que me espelhei pelo seu carisma e bom humor diante a todas as situações.

À minha orientadora Profa. Dra. **Daniella Carla Napoleão** por ser ela quem me permitiu ver este caminho como uma possibilidade real, por toda compreensão, apoio e imensa paciência para me orientar. Por ser alguém que se tornou uma inspiração e uma amiga que fez muito mais do que só orientar. Claramente sem sua ajuda e empenho, a realização deste trabalho seria muito mais complicado, tive a sorte de em meu caminho encontrar alguém tão dedicada. Ao meu coorientadora **Gilson da Silva**, pelo acolhimento e oportunidade.

Aos meus irmãos de consideração **Alex Lucena**, que por sua parceria e apoio se tornou verdadeiramente um amigo para toda vida, à **Rayany Rocha**, que foi uma das fontes que sanava diversas dúvidas nesse caminho tortuoso do mestrado e à **Vanessa Oliveira**, que trilhou juntamente esse caminho complexo que é se tornar um mestre. À minha amiga/psicóloga **Naiana Santana** pelo apoio e as conversas mais complexas e hilárias. Obrigado a todos pelos momentos de descontração e de orientação.

Aos meus amigos da Prestação, só muito feliz por ter conhecido todos, foi o melhor jeito de entrar nesse mundo dos experimentos de laboratórios, sempre lembrarei de vocês com carinho. Aos companheiros do Laboratório de Engenharia Ambiental e da Qualidade (LEAQ) pela convivência, em especial à **Natália, Leticia, Victor**. Sou feliz por participar de um grupo

que tornou o clima mais leve e divertido todos os dias. À professora **Marta Duarte** pela oportunidade de fazer parte da equipe do LEAQ.

Aos Laboratórios de Bioquímica de Proteínas (BioProt) pelas análises de toxicidade com bactérias. Aos Laboratórios de Tecnologia dos Aglomerados (LabTag), de Combustíveis (LAC), de Tecnologia Mineral (LTM), de Micro Reatores Aplicados à Indústria Química (MRAIQ) pelas análises de caracterização da magnetita.

À FADE/UFPE e ao NUQAAPE/FACEPE pelo suporte financeiro.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

“Não se pode aprender algo de uma lição sem dor, nada pode ser obtido sem uma espécie de sacrifício, é preciso oferecer algo de valor equivalente. Mas quando a dor é superada e a lição incorporada, o resultado é um coração infalível, de aço” (ELRIC, 2010, p. 44).

## RESUMO

Diante da necessidade de diminuir o impacto dos despejos das águas residuais provenientes de efluentes industriais no meio ambiente, os processos oxidativos avançados (POAs) vêm sendo aplicados para degradar os compostos de difícil biodegradabilidade presentes nestas águas, como os corantes têxteis. O estudo realizado neste trabalho teve por finalidade verificar a eficiência dos POA fotoperoxidação (FP), Fenton e foto-Fenton (FF) em solução aquosa (SA) e efluente sintético (ES), no tratamento da mistura de azo corantes têxteis preto direto 22 (PD22), preto ácido 172 (PA172) e preto reativo 5 (PR5). A degradação dos contaminantes em seus comprimentos de onda ( $\lambda$ ) característicos, sendo eles: 576 e 228 nm. Foram avaliadas as influências das concentrações de  $H_2O_2$  e ferro. Dentre os POA homogêneos, o processo foto-Fenton (FF) usando radiação UV-C e *sunlight* foram avaliados, sendo FF UV-C o mais eficiente para tratamento da mistura de corantes em SA. Esse processo FF foi avaliado por 360 min, demonstrando eficiência no tratamento acima de 85% para ambos  $\lambda$ . No processo FF/UV-C heterogêneo em SA, utilizando como catalisador a magnetita comercial ( $Fe_3O_4$ ), obteve-se 90,1% e 81,3% de degradação, para os  $\lambda$  de 576 e 228 nm, respectivamente. Com a caracterização da magnetita constatou-se que esta fonte de Fe não possui alto grau de pureza, contudo ainda assim apresentou boa atividade catalítica. Ao avaliar a degradação do ES empregando o sistema FF/UV-C homogêneo, após 360 min de reação, obteve-se valores iguais a 85,6 e 76,7% para os grupos observados em  $\lambda$  de 576 e 228 nm, respectivamente. Enquanto ao fazer uso do FF/UV-C/magnetita, atingiu-se 80,2 e 69,8% de degradação dos grupos cromóforos e aromáticos, respectivamente. A cinética de degradação para todos os sistemas apresentou bom ajuste ao modelo cinético proposto Chan e Chu com  $0,90 \leq R^2 \leq 0,99$ . Nos ensaios de toxicidade em SA, os testes com bactérias (*Escherichia coli* e *Salmonella enteritidis*), foi verificada inibição no crescimento das cepas, porém não houve efeitos tóxicos significativos para as sementes analisadas (alface, cenoura, rúcula e agrião) nos processos homogêneos. No tratamento heterogêneo, subprodutos tóxicos foram formados. Para o ES ocorreu presença de toxicidade após tratamento para todos os organismos analisados. Com os resultados encontrados, os sistemas FF/UV-C homogêneo e heterogêneo (empregando magnetita como catalisador) se demonstraram eficientes na degradação da mistura dos azocorantes (PD22, PA172, PR5), sendo uma opção promissora para o tratamento de efluentes têxteis.

Palavras-chaves: azocorantes; foto-fenton; magnetite; POA.

## ABSTRACT

Faced with the need to reduce the impact of wastewater discharges from industrial effluents on the environment, advanced oxidative processes (AOPs) have been applied to degrade compounds that are difficult to biodegrade present in these waters, such as textile dyes. The study carried out in this work aimed to verify the efficiency of photoperoxidation (FP), Fenton and photo-Fenton (FF) POA in aqueous solution (SA) and synthetic effluent (ES), in the treatment of the mixture of azo dyes textile direct black 22 (PD22), acid black 172 (PA172) and reactive black 5 (PR5). The degradation of contaminants in their characteristic wavelengths ( $\lambda$ ), namely: 576 and 228 nm. The influences of  $H_2O_2$  and iron concentrations were evaluated. Among the homogeneous AOPs, the photo-Fenton (FF) process using UV-C radiation and sunlight were evaluated, with FF UV-C being the most efficient for treating the dye mixture in SA. This FF process was evaluated for 360 min, demonstrating treatment efficiency above 85% for both  $\lambda$ . In the heterogeneous FF/UV-C process in SA, using commercial magnetite ( $Fe_3O_4$ ) as catalyst, 90.1% and 81.3% of degradation were obtained, for  $\lambda$  of 576 and 228 nm, respectively. With the characterization of magnetite, it was found that this source of Fe does not have a high degree of purity, however it still showed good catalytic activity. When evaluating the degradation of ES using the homogeneous FF/UV-C system, after 360 min of reaction, values equal to 85.6 and 76.7% were obtained for the groups observed at  $\lambda$  of 576 and 228 nm, respectively. While using FF/UV-C/magnetite, 80.2 and 69.8% degradation of the chromophore and aromatic groups were reached, respectively. The degradation kinetics for all systems showed a good fit to the proposed Chan and Chu kinetic model with  $0.90 \leq R_2 \leq 0.99$ . In the toxicity tests in SA, the tests with bacteria (*Escherichia coli* and *Salmonella enteritidis*), inhibition of the growth of the strains was verified, but there were no significant toxic effects for the analyzed seeds (lettuce, carrot, arugula and watercress) in the homogeneous processes. In the heterogeneous toxic by-products were formed. For ES there was presence of toxicity after treatment for all analyzed organisms. With the results found, the homogeneous and heterogeneous FF/UV-C systems (using magnetite as a catalyst) proved to be efficient in the degradation of the mixture of azo dyes (PD22, PA172, PR5), being a promising option for the treatment of textile effluents.

Keywords: azodyes; photo-fenton; magnetite AOP.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 -	Desenho esquemático de reatores de bancada: (A) sunlight (B) UV-C	37
Figura 2 -	Espectro do UV/Vis: (a) solução aquosa da mistura dos três corantes e (b) influência da variação do pH na solução	43
Figura 3 -	Fotólise da solução aquosa da mistura dos corantes pretos sob radiações UV-C e <i>Sunlight</i> . Condições experimentais: $[H_2O_2] = 100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , pH = 3 e 60 min de exposição	44
Figura 4 -	Fotoperoxidação da solução aquosa da mistura dos corantes pretos sob radiações UV-C e <i>Sunlight</i> . Condições experimentais: $[H_2O_2] = 100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , pH = 3 e 60 min de exposição	45
Figura 5 -	Degradação da solução aquosa da mistura dos corantes pretos via Foto-Fenton para as radiações UV-C e <i>Sunlight</i> . Condições experimentais: $[H_2O_2] = 100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , pH = 3, $[Fe] = 5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ e 60 min de exposição	46
Figura 6 -	Influência da variação da concentração de peróxido de hidrogênio na eficiência do processo foto-Fenton sob radiação UV-C e sunlight, para os $\lambda$ : (a) 576 nm e (b) 228 nm	47
Figura 7 -	Influência da variação da concentração de ferro na eficiência do processo foto-Fenton sob radiação UV-C e sunlight, para os $\lambda$ : (a) 576 nm e (b) 228 nm	48
Figura 8 -	Influência da variação do volume na eficiência do processo foto-Fenton sob radiação UV-C e sunlight, para os $\lambda$ : (a) 576 nm e (b) 228 nm	49
Figura 9 -	Influência na degradação do efluente sintético (ES) contendo mistura de azo corantes pretos no processo foto-Fenton/UV-C para os $\lambda$ 576 nm e 228 nm, pela variação da concentração de: (a) peróxido de hidrogênio e (b) ferro	50
Figura 10 -	Resultados das análises da magnetita comercial: (a) difratograma de raio-X e (b) espectro de FT-IR.	51
Figura 11 -	Microscopia eletrônica de varredura da magnetita comercial.	52
Figura 12 -	Cartas de Pareto referente à degradação da mistura dos corantes em: (a) 576 nm (erro puro: 0,2312) e (b) 228 nm (erro puro:0,2978)	54
Figura 13 -	Gráfico de cubo obtido para análise da interação das variáveis no estudo da degradação da mistura dos corantes têxteis analisada no comprimento	55

de onda 576 nm (erro puro: 0,2312)

- Figura 14 - Resultado das degradações via POA foto-Fenton/UV-C empregando [magnetita] = 0,5 g·L<sup>-1</sup> após diferentes ciclos de reúso. 56
- Figura 15 - Influência na degradação do efluente sintético contendo mistura de azo corantes pretos no processo foto-Fenton/UV-C heterogênea para os λ 576 nm e 228 nm, pela variação da concentração de: (a) peróxido de hidrogênio e (b) magnetita 57
- Figura 16 - Acompanhamento da cinética reacional de degradação da mistura de corantes têxteis em solução aquosa a partir de diferentes concentrações iniciais utilizando processo foto-Fenton sob radiação e em dado λ: a) UV-C / 576 nm; b) UV-C / 228 nm; c) sunlight / 576 nm; d) sunlight / 228 nm. 58
- Figura 17 - Ajuste cinético para Chan e Chu (2003), modelos de primeira e segunda ordem para o uso do processo foto-Fenton no tratamento da solução aquosa contendo a mistura de corantes têxteis. Condições experimentais: [corantes] = 20 mg·L<sup>-1</sup>, p= 1 atm; T = 29 ± 1°C, t = 360 min radiação a) UV-C / 576 nm; b) UV-C / 228 nm 59
- Figura 18 - Acompanhamento cinético e ajustes dos dados experimentais para o modelo de Chan e Chu (2003), e de primeira da degradação da mistura de corantes têxteis em efluente sintético via foto-Fenton/UV-C para: a) 576 nm; b) 228 nm. Condições experimentais: [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 40 mg·L<sup>-1</sup>, [Fe] = 1 mg·L<sup>-1</sup> e pH = 3, T = 29 ± 1°C, p = 1 atm 61
- Figura 19 - Acompanhamento cinético e ajustes dos dados experimentais para o modelo de Chan e Chu (2003), e de primeira da degradação da mistura de corantes têxteis via processo heterogêneo foto-Fenton/UV-C para: a) 576 nm (aquoso); b) 228 nm (aquoso); c) 576 nm (ES); d) 228 nm (ES). Condições experimentais: [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 40 mg·L<sup>-1</sup>, [magnetita] = 0,5 g·L<sup>-1</sup> e pH = 3, , T = 29 ± 1°C, p = 1 atm 63

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 -	Descrição dos principais processos oxidativos avançados	25
Tabela 2 -	Descrição dos corantes têxteis empregados no estudo	34
Tabela 3 -	Descrição da composição do efluente sintético.	36
Tabela 4 -	Matriz do planejamento fatorial $2^3$ + ponto central (em triplicata) para degradação da mistura de corantes têxteis via foto-Fenton heterogêneo	40
Tabela 5 -	Valores de IG (%) e ICR para a avaliação do tratamento da solução aquosa da mistura de corantes em estudo via processo foto-Fenton homogêneo e heterogêneo (CN = controle negativo; SAT = solução antes do tratamento; SPT = solução pós-tratamento)	64
Tabela 6 -	Valores de IG (%) e ICR para amostras de efluente sintético contendo a mistura de corantes em estudo antes e após o tratamento via foto-Fenton homogêneo e heterogêneo (CN = controle negativo; ESAT = efluente sintético antes do tratamento; ESPT = Efluente sintético pós-tratamento)	66
Tabela 7-	Resultados da $DO_{600}$ média e do percentual de crescimento das bactérias <i>Escherichia coli</i> e <i>Salmonella enteritidis</i> para avaliação da toxicidade da solução aquosa contendo a mistura dos corantes antes e após submissão ao processo foto-Fenton homogêneo e heterogêneo	67

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

[Fe]	Concentração de ferro
[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]	Concentração de peróxido de hidrogênio
[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] <sub>res</sub>	Concentração de peróxido de hidrogênio residual
[magnetita]	Concentração de magnetita
·OH	Radical hidroxila
BET	Brunauer, Emmett e Teller (Isotermas de adsorção/dessorção de N <sub>2</sub> a 77 K)
CN	Controle negativo
CPRH	Agência Estadual de Meio Ambiente
DBO	Demanda bioquímica de oxigênio
DBO	Demanda bioquímica de oxigênio
DO	Densidade óptica
DQO	Demanda Química de Oxigênio
DRX	Difração de raios-X
EDS	Espectroscopia por energia dispersiva
ES	Efluente sintético
ESAT	Efluente sintético antes do tratamento
ESPT	Efluente sintético pós-tratamento
ETE	Estações de tratamentos de efluentes
FF	Foto-Fenton
FP	Fotoperoxidação
FT-IR	Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier
HO <sub>2</sub> ·	Hidroperoxila
hν	Fonte luminosa
ICR	Índice de crescimento radicular
IG	Índice de germinação
LED	Diodo emissor de luz
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MHA	Meio ágar Mueller Hinton
NLDFT	Teoria Funcional de Densidade Não Local
NPs	Nanopartículas
PA172	Preto ácido 172

PD22	Preto direto 22
PF	Planejamento fatorial
pH	Potencial hidrogeniônico
POA	Processos oxidativos avançados
POP	Poluentes orgânicos persistentes
PR5	Preto reativo 5
AS	Solução aquosa
UFC	Unidades formadoras de colônia
UV	Ultravioleta
VIS	Visível

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	<b>17</b>
<b>2</b>	<b>FUNDAMENTAÇÃO TEORICA</b>	<b>20</b>
2.1	INDÚSTRIA TÊXTIL	20
2.2	EFLUENTE TÊXTIL E LEGISLAÇÃO AMBIENTAL	22
2.3	CORANTES TÊXTEIS: CLASSIFICAÇÃO E INFLUÊNCIA NOS RECURSOS HÍDRICOS	23
2.4	PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS	24
2.5	AVALIAÇÃO CINÉTICA	31
2.6	ENSAIOS DE TOXICIDADE	32
<b>3</b>	<b>METODOLOGIA</b>	<b>34</b>
3.1	IDENTIFICAÇÃO E QUANTIFICAÇÃO DOS CORANTES	34
3.2	DEGRADAÇÃO DOS CORANTES VIA PROCESOS OXIDATIVOS AVANÇADOS HOMOGÊNEOS	35
<b>3.2.1</b>	<b>Estudo univariado – maximização das variáveis</b>	<b>37</b>
<b>3.2.2</b>	<b>Estudo com efluente sintético POA homogêneo</b>	<b>38</b>
3.3	EMPREGO DE PROCESSO OXIDATIVO AVANÇADO HETEROGÊNEO	38
<b>3.3.1</b>	<b>Caracterização do catalisador</b>	<b>38</b>
<b>3.3.2</b>	<b>Atividade catalítica da magnetita na degradação dos corantes têxteis</b>	<b>39</b>
<b>3.3.3</b>	<b>Reutilização do catalisador</b>	<b>40</b>
<b>3.3.4</b>	<b>Estudo com efluente sintético POA heterogêneo</b>	<b>41</b>
3.4	MODELAGEM CINÉTICA	41
3.5	AVALIAÇÃO DA TOXICIDADE	41
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	<b>43</b>
4.1	IDENTIFICAÇÃO E QUANTIFICAÇÃO DOS CORANTES	43
4.2	TRATAMENTO VIA PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS HOMOGÊNEOS	44
<b>4.2.1</b>	<b>Avaliação preliminar</b>	<b>44</b>
<b>4.2.2</b>	<b>Estudo univariado – maximização dos parâmetros operacionais</b>	<b>46</b>
<b>4.2.3</b>	<b>POA homogêneo com matriz sintética</b>	<b>50</b>
4.3	TRATAMENTO VIA PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS EMPREGANDO CATALISADOR HETEROGÊNEO	51

<b>4.3.1</b>	<b>Caracterização do catalisador</b>	<b>51</b>
<b>4.3.2</b>	<b>Atividade catalítica da magnetita na degradação dos corantes têxteis</b>	<b>53</b>
<b>4.3.3</b>	<b>Reutilização do catalisador</b>	<b>55</b>
<b>4.3.4</b>	<b>POA heterogêneo com matriz sintética</b>	<b>56</b>
<b>4.4</b>	<b>MONITORAMENTO CINÉTICO</b>	<b>57</b>
<b>4.4.1</b>	<b>Estudo cinético empregando processo foto-Fenton homogêneo</b>	<b>58</b>
<b>4.4.2</b>	<b>Estudo cinético empregando processo foto-Fenton heterogêneo</b>	<b>62</b>
<b>4.5</b>	<b>AVALIAÇÃO DE TOXICIDADE</b>	<b>63</b>
<b>5</b>	<b>CONSIDERAÇÕES FINAIS</b>	<b>68</b>
<b>5.1</b>	<b>CONCLUSÃO</b>	<b>68</b>
<b>5.2</b>	<b>SUGESTÃO DE TRABALHOS FUTUROS</b>	<b>69</b>
	<b>REFERÊNCIAS</b>	<b>70</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Pesquisas sobre a presença de vestígios de produtos químicos orgânicos em ambientes aquáticos provenientes de efluentes industriais, vem demonstrando quão séria é a ameaça para o meio ambiente que estes compostos podem exercer (KISHOR *et al.* 2021; VERMA *et al.* 2020). Tais substâncias podem contaminar recursos hídricos, aéreos e do solo, influenciando no desenvolvimento da fauna e flora ou afetando diretamente a saúde humana (MIKLOS *et al.* 2018; BOCZKAJ; FERNANDES, 2017). Logo, há uma grande preocupação sobre como diminuir o impacto dos despejos de águas residuais no meio ambiente. Diante desse cenário, a indústria têxtil ganha bastante relevância, tendo em vista que esse ramo industrial tem demonstrado um desempenho significativo na geração de grandes volumes de efluentes líquidos com composição heterogênea. Este fato estar relacionado com a grande quantidade de corantes, gomas e outros aditivos existentes, o que gera águas residuais com uma carga orgânica elevada (HASSAN, 2019; DIAS *et al.* 2018).

Em resposta a uma melhoria da qualidade destes efluentes, são utilizados tratamentos convencionais (físicos e biológicos) que em alguns casos não conseguem remover os contaminantes de forma integral. Porém, a concentração limite de poluentes nos efluentes, adotados pelas legislações, tem sido reduzida cada vez mais ao longo dos anos, motivando a busca por tratamentos com maiores eficiências para as águas residuais, de modo a minimizar os índices de concentração de poluentes antes de sua descarga (DEWIL *et al.* 2017; BOCZKAJ; FERNANDES, 2017).

As águas residuais oriundas da indústria têxtil podem conter compostos inorgânicos e orgânicos, que fazem com que os despejos industriais possuam uma grande dificuldade em sua remoção. Esta dificuldade está relacionada com baixa solubilidade desses compostos em água ou devido a persistência de espécies químicas recalcitrantes, que possuem efeitos carcinogênicos e alergênicos (BOCZKAJ; FERNANDES, 2017; SIVAGAMI; SAKTHIVEL; NAMBI, 2018).

Desta forma, processos cada vez mais eficientes estão sendo desenvolvidos para atingir os padrões necessários de qualidade dos efluentes oriundos do setor industrial. Esses processos já vêm sendo empregados no tratamento de águas residuais produzidas na indústria têxtil, que devido a presença de poluentes antropogênicos, não tem sua degradação completa pelos processos convencionais (WANG *et al.* 2018; DEWIL *et al.* 2017).

Nas últimas décadas, os processos oxidativos avançados (POAs) têm se destacado no tratamento e pré-tratamento de compostos de difícil biodegradabilidade em águas, reduzindo

os impactos ambientais. Trata-se de técnicas de tratamento de água e efluentes que utilizam radicais hidroxila, gerados para promover a degradação de contaminantes orgânicos, formando água, dióxido de carbono e sais inorgânicos (BABU *et al.* 2019).

Nos processos Fenton com ou sem utilização de radiação tem-se como base a aplicação de diferentes fontes de ferro para atingir uma melhor eficiência catalítica na degradação dos contaminantes orgânicos. A classificação destas fontes divide-se em duas categorias, catalisadores sintéticos e minerais naturais (CAI *et al.* 2020). O grupo de catalisador sintético é representado essencialmente em minerais de ferro em nano escala (HOU *et al.* 2015) e catalisadores de ferro dopados com metal (GANIYU *et al.* 2018). Nas classes dos minerais naturais aplicados podem ser citados o uso da magnetita (RADON *et al.* 2019), hematita (LI *et al.* 2020), goethita (HOU *et al.* 2017), dentre outros.

A aplicação de minerais naturais como fonte de ferro é uma das possibilidades de lidar com o problema da corrosão do catalisador nas reações Fenton (LITTER; SLODOWICZ, 2017). A magnetita vem apresentando resultados favoráveis neste quesito, além de sua característica magnética facilitar na sua separação do meio tratado (RADON *et al.* 2019). A aplicação das nanopartículas de magnetita suportadas em materiais inertes, como vidro de borossilicato, torna possível o aumento da eficiência máxima do catalisador (UNAL *et al.* (2019).

Dentre os apontamentos possíveis no tratamento via Fenton está a formação de subprodutos nocivos, o que faz com que, as soluções e efluentes tratados devam ser submetidos a ensaios ecotoxicológicos para avaliar a toxicidade dos produtos obtidos após a degradação dos contaminantes (OLIVEIRA, *et al.* 2018; BOUR *et al.* 2015).

Diante do exposto, o presente trabalho tem por finalidade analisar a eficiência de diferentes processos oxidativos avançados (POA) em soluções aquosas e efluentes sintéticos, contendo os corantes têxteis preto direto 22, preto ácido 172 e preto reativo 5. O estudo teve ainda como objetivos específicos:

- Verificar a aplicabilidade e efetividade de diferentes processos oxidativos avançados homogêneos, aplicando-se radiações UV-C e solar artificial (*sunlight*), na degradação da solução aquosa da mistura de corantes;
- Avaliar a influência das variáveis nos POA que se mostrarem eficazes, sendo elas: concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e concentração de ferro (se aplicável);
- Caracterizar a magnetita empregada como catalisador dos processos heterogêneos através das técnicas de difração de raios X (DRX), espectroscopia por energia

dispersiva (EDS), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR) e adsorção/dessorção de N<sub>2</sub>;

- Tratar a solução aquosa contendo a mistura dos três corantes em estudo através dos POA heterogêneos, utilizando a magnetita como catalisador;
- Maximizar os parâmetros operacionais dos processos homogêneo e heterogêneo selecionados para o efluente sintético;
- Realizar o estudo cinético da degradação da mistura de corantes têxteis em solução aquosa como em efluente sintético para os sistemas que se mostraram eficientes, tanto para o tratamento homogêneo como para o heterogêneo.
- Analisar a toxicidade da solução aquosa e do efluente sintético contendo os corantes empregando sementes de alface (*Lactuca sativa*), cenoura (*Daucus carota subsp. sativus*), rúcula (*Eruca vesicaria ssp. sativa*) e agrião (*Nasturtium officinale*) e cepas das bactérias *Escherichia coli* e *Salmonella enteritidis*.

## 2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Neste capítulo estão abordadas as características específicas da indústria têxtil e seu papel desempenhado na geração de efluentes com altas cargas de poluentes, como os corantes têxteis. É feito ainda um levantamento sobre a legislação regente para o lançamento dos efluentes gerados em recursos hídricos e a necessidade de processos mais eficientes que os convencionais, conhecidos como processos oxidativos avançados (POA).

### 2.1 INDÚSTRIA TÊXTIL

A industrialização desempenha um papel importante no desenvolvimento de qualquer país, sendo as indústrias têxteis uma das cinco maiores consumidoras de água no mundo estando presente principalmente em países emergentes (HOLKAR *et al.* 2016). O processo produtivo na indústria têxtil inicia-se com as fibras sendo transformadas em fios no setor de fiação, prosseguindo para a área de tecelagem plana ou sendo enviados para o processo de malharia. Por fim, chega-se ao beneficiamento onde ocorre o processo de acabamento do produto, a partir da tinturaria, lavanderia, entre outros (HOSSAIN; SARKER; KHAN, 2018; BANCO DO NORDESTE, 2017).

O processo de beneficiamento está diretamente ligado ao alto consumo de água (são gerados cerca de 50 a 100 L de efluente por quilo de tecido produzido) e aos aspectos ambientais, pois durante este procedimento, cerca de 15% dos corantes aplicados são perdidos na forma de efluentes. Estes por sua vez, apresentam características inconstantes, como variação de pH e temperatura, podendo apresentar ainda alguns sais orgânicos e inorgânicos em suas composições, além de metais pesados, que podem levar a uma intensa mudança de cor e conduzir a altos valores de demanda química de oxigênio (DQO) no efluente (LIANG *et al.* 2018; AL-MAMUN *et al.*, 2019).

Avalia-se que um quinto de toda poluição da água da indústria têxtil, seja oriunda do processo de tingimento e tratamento têxtil (fixação, neutralização e alvejamento), além deste fato, é estimado que no mundo inteiro, mais de 8.000 produtos químicos sintéticos são utilizados para a transformação de matérias-primas nos produtos têxteis, sendo muitos destes liberados em fontes de água doce (SINTEX, 2019). O destino de muitos destes produtos químicos, principalmente em águas residuais, não é conhecido, criando a possibilidade deles se decomporem em intermediários inibidores ou tóxicos (KISHOR *et al.* 2021)

Um exemplo que tem gerado relevância no estudo dos corantes sintéticos como contaminantes é o *disperse red 151* (vermelho disperso 21), que é considerado relativamente

inofensivo. Contudo, este corante pode sofrer quebras em sua estrutura devido as interações com outros contaminantes, liberando anilina, substância com características cancerígenas (NIMKAR, 2018). Além deste, outro exemplo é o *reactive black 5* (preto reativo 5), sendo um dos corantes azo amplamente utilizado na indústria têxtil. Apresenta uma estrutura molecular bastante resistente a degradação por tratamentos convencionais, gerando produtos tóxicos e mutagênicos após sua degradação (SANTOS, DOS SANTOS, ANDRADE, 2021). Assim, uma das principais preocupações é alcançar a sustentabilidade na cadeia têxtil.

O ramo têxtil tem quase 200 anos no Brasil, tendo uma autossuficiência na produção de algodão, uma das principais matérias-primas na cadeia têxtil (IEMI, 2019). A participação da indústria têxtil brasileira é relevante, visto que 1,5 milhão de trabalhadores tem empregos diretamente ligados à sua cadeia produtiva, criando mais de 8 milhões de vínculos empregatícios indiretos. Essas empresas juntas geram um faturamento anual de US\$ 51,58 bilhões, com uma produção têxtil média de 1,3 milhão de toneladas. A nível mundial, o Brasil ganha destaque tendo sido considerado, no ano de 2019, o segundo maior fabricante de jeans, aparecendo também como o quinto maior produtor mundial de têxteis (ABIT, 2019).

Mesmo com todos esses índices econômicos, pouco tem sido investido no tratamento dos resíduos que são gerados durante o processo produtivo (RAMOS *et al.* 2021). Ramos e colaboradores (2021) expõem uma ausência da responsabilidade ambiental do setor têxtil nos descartes dos efluentes, indicando que a maior parte da carga orgânica de corantes que entram no meio ambiente é através dos efluentes industriais têxteis. Desse modo, tem sido observado em alguns estados do país, como na região Nordeste (destaque para Ceará e Pernambuco) uma maior preocupação no que diz respeito aos padrões de lançamentos e descarte de efluentes, devido ao crescimento do polo industrial têxtil (ETENE, 2019).

Em 2019, o Estado de Pernambuco ocupava a oitava posição entre os dez principais produtores do Brasil, tendo destaque na região norte e nordeste, como o segundo maior produtor têxtil, com quase 3,0% do total do faturamento deste setor (ABIT, 2019). Com seu principal polo de confecções, situado nos municípios de Caruaru, Toritama e Santa Cruz do Capibaribe, o Estado de Pernambuco chegou a ser responsável pela geração de 47,5 mil empregos diretos, tendo cerca de 1.359 empresas do setor têxtil e de confecção (DIAS *et al.* 2018).

Tendo uma produção anual de cerca de 800 milhões de peças de vestuário, tanto para o comércio nacional quanto para o internacional, o estado se tornou referência no Nordeste, fabricando 44 vezes mais unidades que o estado do Rio Grande do Norte, que já foi conhecido como a maior potência regional. Porém, com esse grande crescimento, foram detectados

enormes prejuízos a comunidade local, devido a poluição gerada por este polo industrial, que produzem grande quantidade de efluentes e resíduos que são descartados diretamente nos mananciais (DIAS *et al.* 2018; ETENE, 2019).

## 2.2 EFLUENTE TÊXTIL E LEGISLAÇÃO AMBIENTAL

O efluente têxtil apresenta elevados níveis de coloração, que provêm de vários pigmentos e corantes presentes (em concentrações que variam de 10 a 200 mg·L<sup>-1</sup>), como também altos valores de pH e demanda química de oxigênio (DQO) (JANANI; KUMAR, 2018). Além da presença de detergentes, surfactantes e outras substâncias complexas tóxicas, a degradação destes efluentes pode levar a formação de compostos inorgânicos, além de aminas aromáticas carcinogênicas (SANTANA *et al.* 2017). No Brasil, vários processos têm sido estudados para realizar um tratamento realmente efetivo na degradação e/ou remoção de corantes de efluentes têxteis. Estes processos visam enquadrar os efluentes de indústrias têxteis nos limites exigidos pelo Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) e diminuir os impactos ambientais gerados por eles de acordo com as normas da Agência Estadual de Meio Ambiente (CPRH) (PEIXOTO; MARINHO; RODRIGUES, 2013).

O Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) tem como principal diretriz a gestão do lançamento de efluente, disposta em sua Resolução N° 430 de 13 de maio de 2011. Nela são estabelecidos condições, padrões e exigências para que efluentes de qualquer fonte poluidora somente possam ser lançados diretamente nos corpos receptores após o devido tratamento. Incluso nessa resolução, tem-se que as indústrias devem aplicar tratamentos capazes de promover uma remoção superior de 60% da matéria orgânica inerente nos efluentes industriais como os têxteis (BRASIL, 2011).

A Agência Estadual de Meio Ambiente (CPRH), é o órgão responsável pela efetuação da política estadual de meio ambiente e de recursos hídricos, no estado de Pernambuco. A norma técnica N° 2.001 estabelecida por este órgão, ressalta o controle de carga orgânica em efluentes líquidos industriais. O nível mínimo de eficiência na redução da DQO exigido varia entre 70 e 90% dependendo da carga orgânica total gerada pela atividade poluidora, exigência essa superior a do CONAMA que é de 60% (PERNAMBUCO, 2003; BRASIL, 2011).

No que diz respeito a indústria têxtil, a redução da DQO deve ser de 80%, e se caso não alcançar o percentual requerido, deve-se efetuar ajustes no processo produtivo ou no controle do tratamento. Esta norma discorre sobre o fato de que o parâmetro químico pH do efluente deve estar entre 5 e 9, em uma temperatura inferior a 40°C e cor visivelmente ausente

e impõe a diminuição de toxicidade, independente dos padrões de lançamento e de qualidade da água já terem sido atendidos. Sendo assim, essa norma força as indústrias têxteis a realizar um tratamento adequado de seus resíduos de forma a enquadrá-los nos padrões de lançamento (PERNAMBUCO, 2003). Mesmo obedecendo as legislações impostas, há certos contaminantes químicos lançados em ambientes aquáticos que são persistentes e apresentam um maior nível de complexidade de degradação, sendo o corante têxtil um dos mais presentes nos efluentes das indústrias têxteis.

### 2.3 CORANTES TÊXTEIS: CLASSIFICAÇÃO E INFLUÊNCIA NOS RECURSOS HÍDRICOS

As substâncias químicas orgânicas conhecidas como corantes apresentam centros cromóforos (estrutura responsável pela coloração) que contém diversos grupos funcionais, tais como polimetino, nitro, nitroso, azóicos, antraquinona, arilmetano, cumarino e outros. Suas propriedades físico-químicas proporcionam fixação em diferentes tipos de fibras, sendo naturais (algodão, seda, couro) e sintéticas (poliéster, poliamida, acetato de celulose) (COLOUR INDEX, 2019). Comercialmente, os corantes podem ser classificados como ácidos, básicos, diretos, reativos, dispersos, sulfurosos e à cuba. Essas substâncias orgânicas ainda podem ser classificadas pela sua origem, como naturais ou sintéticas, sendo os primeiros extraídos de plantas, animais e minerais (NGULUBE *et al.* 2017).

A complexidade dos corantes têxteis sintéticos é proveniente da sua estrutura química, bem como do modo de fixação nas fibras de um substrato têxtil (ZHOU *et al.* 2019). Porém, a maneira mais apropriada para classificar os corantes é pelo seu grupo funcional cromóforo, que possui absorção tanto na região ultravioleta (UV), como no espectro visível (Vis). Dentro da estrutura química do corante encontram-se outros grupos funcionais que auxiliam na fixação, como os auxocromos (doadores de elétrons) que podem causar o deslocamento das bandas de absorção do corante; e os anti-auxocromos (receptores de elétrons) que também contribuem com o deslocamento da banda do corante na absorção do espectro visível (MENDES; DILARRI; PELEGRINI, 2015; ZANONI; YAMANAKA, 2016).

Zanoni e Yamanaka (2016) relatam que o Colour Index listou mais de 34.500 corantes e pigmentos produzidos em larga escala. Dentre eles, oito mil corantes orgânicos sintéticos que são empregados no processamento têxtil. Esta quantidade expressiva é devido a necessidade de corantes com propriedades distintas e bem definidas para os diferentes tipos de substratos têxteis. Diante desta elevada produção e do seu consumo nos polos industriais

têxteis, a presença destes corantes no meio ambiente tem influenciado na qualidade dos recursos hídricos, dificultando a penetração da radiação solar, alterando tanto as atividades fotossintéticas quanto a solubilidade do oxigênio dissolvido (OD) no meio. Ao identificar a presença de corantes no corpo receptor é possível observar também um aumento significativo da toxicidade do meio, tendo em vista o efeito de bioacumulação dado pela formação de aminas aromáticas, que apresentam potencial carcinogênico (HASSAN; NEMR; MADKOUR, 2017; ZANONI; YAMANAKA, 2016; DIAS *et al.* 2018; DOLEZ; BENADDI, 2018).

Devido à complexidade das moléculas dos corantes (substâncias consideradas recalcitrantes e persistentes), os efluentes necessitam de um tratamento capaz de promover sua completa degradação das substâncias tóxicas e cancerígenas (RAWAT *et al.* 2018; BOCZKAJ; FERNANDES, 2017). Além disso, é possível ressaltar que mesmo que o efluente têxtil não apresente cor visível, é necessário avaliar os valores da demanda química de oxigênio (DQO), da demanda bioquímica de oxigênio (DBO) e toxicidade, de modo a minimizar os impactos ambientais causados pelo despejo impróprio de águas residuais com uma grande quantidade de matéria carbonácea (SPERLING, 2014; SWATI; FARUQUI, 2018; ROVIRA; DOMINGO, 2019).

Dentre as diversas alternativas para o tratamento de efluentes, os processos oxidativos avançados apresentam uma grande variedade de trabalhos publicados evidenciando a eficiência destes processos frente a soluções aquosas e efluentes que contêm poluentes persistentes (HASSAN; NEMR; MADKOUR, 2017; BOCZKAJ; FERNANDES, 2017; DIAS *et al.* 2018; ZHU *et al.* 2019). Segundo Costa e Cangerana (2016), os processos oxidativos são métodos de tratamento de efluentes que visam a decomposição dos contaminantes orgânicos e não mais a transferência de fase, como ocorre na maior parte dos tratamentos de efluentes, convertendo-os em CO<sub>2</sub> e água. Portanto, trata-se de um processo eficiente e de curta duração.

## 2.4 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS

Ciente de que os tratamentos convencionais de efluentes demonstram pouca eficiência para os poluentes orgânicos persistentes (POP), os processos oxidativos avançados (POA) criam possibilidades de uma degradação mais eficiente das águas residuais. Esse processo de degradação se dá através de uma série de reações químicas intermediadas por radicais hidroxilas ( $\cdot\text{OH}$ ), que são formados a partir do emprego de um agente oxidante (normalmente

o peróxido de hidrogênio), na presença ou ausência de radiação (artificial ou natural) (BILINSKA; GMUREK, 2021; ARAÚJO *et al.* 2016).

Em geral, os POA podem ser subdivididos (Tabela 1), em sistemas com reações homogêneas (Fenton, fotoperoxidação e foto-Fenton) e em processos cujas reações são classificadas como heterogêneas (Fenton e foto-Fenton heterogêneos e fotocatalise heterogênea). A diferença entre esses dois tipos de sistemas é a forma com que o catalisador se apresenta no meio (DEWIL *et al.* 2017; DEZOTTI *et al.* 2008).

Tabela 1- Descrição dos principais Processos oxidativos avançados.

Processo	Homogêneo	Heterogêneo
Com irradiação	Foto-ozonização ( $O_3/h\nu$ )	Fotocatalise heterogênea ( $TiO_2/O_2/h\nu$ )
	Fotoperoxidação ( $H_2O_2/h\nu$ )	
	Foto-peroxônio ( $O_3/H_2O_2/h\nu$ )	
	Foto-Fenton ( $Fe^{+2}/H_2O_2/h\nu$ )	
Sem irradiação	Ozonização a pH elevado ( $O_3/OH^-$ )	Ozonização catalítica ( $O_3/catalisador$ )
	Peroxônio ( $O_3/H_2O_2$ )	
	Fenton ( $Fe^{+2}/H_2O_2$ )	

Fonte: Alterada de Fioreze; Santos; Schmachtenberg (2014)

Dentre os POAs, os principais processos de degradação homogêneos são os que apresentam reações de fotoperoxidação e aqueles que são catalisados por íons de ferro, como os processos Fenton e foto-Fenton (COSTA; CANGERANA, 2016). Navarro, Gabaldón e Gomez-Lopez (2017), demonstraram que o processo da peroxidação foto-assistida amplifica a taxa de degradação pela união da fotólise direta (incidência de radiação sobre o contaminante) e um agente oxidante. Dentre os oxidantes mais empregados encontra-se o peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$ ) uma das espécies de oxidantes mais fortes, em que os radicais hidroxila apresentam um potencial de oxidação de 2,8 V, apresentando uma grande capacidade degradativa (CHANGOTRA *et al.* 2019).

Aplicando-se radiação ultravioleta (na faixa UV-A), o peróxido de hidrogênio sofre uma cisão homolítica, criando um meio extremamente oxidante por conta da geração dos radicais hidroxila livres. Estes radicais provocam a oxidação do poluente orgânico (MIKLOS *et al.* 2018), conforme pode ser observado na Equação 1.



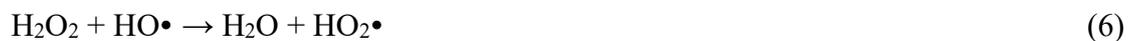
Existem três mecanismos distintos, que a depender do contaminante, influenciará no modo com que os radicais hidroxila irão reagir. Para os hidrocarbonetos alifáticos ocorre a reação de abstração do átomo de hidrogênio, formando radicais orgânicos (Equação 2). Estes radicais, por sua vez irão interagir com o oxigênio molecular gerando o radical peróxido (Equação 3) e iniciando assim, o processo de mineralização do resíduo orgânico em dióxido de carbono, água e sais inorgânicos (SAMSAMI *et al.* 2020).



Costa e Cangerana (2016) apresentam outro mecanismo de degradação promovido pelos radicais hidroxila, em que as insaturações das substâncias orgânicas são atacadas por este radical ocorrendo uma adição eletrofílica, como apresentado Equação 4. Há ainda um terceiro mecanismo, que se dá através de transferência eletrônica. Este mecanismo ocorre principalmente com hidrocarbonetos halogenados, conforme demonstrado pela Equação 5 (MIKLOS *et al.* 2018).



Dezotti *et al.* (2008), ressalta que dentro deste meio reativo, ocorrem reações indesejadas, que é a formação do radical inibidor chamado de hidroperoxila ( $\text{HO}_2\cdot$ ) (Equação 6) e, em seguida, ocorre o que se conhece por sequestro da radical hidroxila (Equação 7). Quando se observa o sequestro do radical diminui-se drasticamente o potencial foto degradativo do processo. Este fato está associado a presença em excesso da concentração de peróxido de hidrogênio no sistema reacional, que leva a uma recombinação dos radicais hidroxila (Equação 8), regenerando o agente oxidante. Porém, a depender da quantidade presente de matéria orgânica no meio, o oxidante pode se extinguir, demonstrando assim a necessidade de avaliar e aplicar concentrações tidas como ótimas de  $\text{H}_2\text{O}_2$  par manter a eficiência do processo (SAMSAMI *et al.* 2020).





Basturk e Karatas (2015) investigaram a descoloração do corante reativo azul 181 através da aplicação da fotoperoxidação por radiação ultravioleta (processo UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), alcançando em 20 min de tratamento, 99% de degradação da coloração. Aplicando o mesmo processo e radiação, Moissa *et al.* (2018) conseguiram obter uma descoloração de 99,7% do corante reativo azul 182 após 40 min.

A aplicação do reativo de Fenton, tem apresentado resultados satisfatórios na degradação do substrato orgânico. Esta reação parte da produção de radicais hidroxilas em meio ácido na presença de íons Fe<sup>2+</sup>, que por serem doadores de elétrons oxidam para Fe<sup>3+</sup> devido a decomposição do peróxido de hidrogênio. Nas Equações 9 e 10 está demonstrado o mecanismo da reação de oxidação pelo reativo de Fenton (íons ferrosos).



Para Shanmugam *et al.* (2019), o processo Fenton tem características de um pré-tratamento, já que obtém resultados extremamente rápidos na descoloração e uma boa degradação parcial em diferentes tipos de compostos orgânicos contaminantes. Além disso, a reação de Fenton apresenta um gasto mínimo na questão energética do processo. Contudo, os autores ressaltam que este tipo de POA apresenta possível geração de lodo a depender do pH da solução tratada, que necessita de uma destinação correta.

Ao combinar o processo Fenton com uma radiação, seja ela ultravioleta ou visível, ocorre um aumento na mineralização das substâncias orgânicas. Este processo é conhecido como foto-Fenton, no qual se observa um aumento na taxa degradativa, que está relacionada ao fato da regeneração dos íons Fe<sup>2+</sup> pela fotólise dos íons de Fe<sup>3+</sup> presentes no meio reacional e pela fotólise do peróxido de hidrogênio (Equação 11) (DEZOTTI, 2008; ARAÚJO *et al.* 2016).



Napoleão *et al.* (2013), comentam que durante o processo reacional, há formação de complexos estáveis pelos íons férricos com os carboxilatos e policarboxilatos. Ao serem ativados pela radiação, ocorre a geração de íons ferrosos que irão reagir com o agente

oxidante, aumentando a quantidade de radicais hidroxilas no meio, isto é, a fotodescarboxilação do carboxilato férrico, demonstrada na Equação 12.



Para os processos Fenton na ausência ou na presença de luz, os parâmetros pH do meio reacional, concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , a concentração dos íons  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$ , ditam como será a eficiência da degradação. Sendo assim, é necessário ter conhecimento e controle para atingir altos valores de mineralização da matéria orgânica (maiores que 60%) (JAAFARZADEH *et al.* 2018). A grande maioria dos trabalhos desenvolvidos sobre a aplicação dos processos Fenton e foto-Fenton, indicam pH próximo de 3 como ideal, tendo em vista a precipitação de hidróxido de ferro acima deste valor (GUO *et al.* 2018).

Na degradação de corantes têxteis via processo Fenton, obtêm-se um melhor rendimento no desaparecimento da banda de absorção dos grupos cromóforos. Kodavatiganti, Bhat e Gogate (2021) utilizaram a reação de Fenton para degradar uma solução aquosa do corante ácido violeta 7 a uma concentração de  $20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ . Para tal, os autores variaram a ~~em~~ concentração de Fe de 5 a  $20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , conseguindo obter 99,8% como melhor resultado de degradação da cor.

Martins *et al.* (2011) compararam o processo Fenton com outros POA no tratamento de efluente têxtil sintético, indicando eficiência na descoloração do corante preto biozol UC ( $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) em 120 min, atingindo 86,2% de degradação dos cromóforos, enquanto para a DQO observou-se uma conversão em torno de 65% da matéria carbonácea. Santana *et al.* (2018) apresentaram resultados da degradação do corante laranja direto 26 ( $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) através do processo Fenton, que em 120 min atingiu 99% de degradação da cor, enquanto conversão da matéria orgânica pela análise da DQO chegou a 62,05%.

Diferentes trabalhos indicam que a aplicação de uma radiação, seja ela natural ou artificial, melhora a degradação de poluentes orgânicos. Dias *et al.* (2013) aplicando a radiação UV-A no processo foto-Fenton em soluções aquosas do corante remazol preto-B (variando a concentração de 15 a  $99 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) durante 120 min, mineralizaram 90% do carbono orgânico como também degradaram 90% da cor da solução. Enquanto Grcic *et al.* (2014) apresentaram em apenas 60 min, resultados de 90% de mineralização e 100% de degradação dos grupos cromóforos, utilizando o processo foto-Fenton nas soluções aquosas dos corantes preto reativo 1, vermelho direto 23, azul ácido 25, preto básico 1 e laranja mordente 1, sob a radiação UV.

O estudo comparativo do efeito da radiação utilizada no processo oxidativo avançado é demonstrado por Nascimento *et al.* (2017), que estudaram a degradação dos corantes reativo turquesa Q-G125 e remazol amarelo ouro RNL-150% aplicando diferentes tratamentos (fotólise, UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Fenton e foto-Fenton) a diferentes tipos de radiação (UV-C, solar e *sunlight*). Estes autores constataram que a fotólise e a ação UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> não promoveram a degradação, enquanto o processo Fenton obteve resultados abaixo de 70% de degradação. Usando a radiação UV-C, os autores obtiveram uma degradação do remazol amarelo ouro de 68,13% para o processo foto-Fenton. Para o reativo turquesa nas mesmas condições, esses pesquisadores conseguiram degradar 93,57%. Ao comparar o processo foto-Fenton usando radiação solar e *sunlight*, os autores constataram pouca diferença percentuais degradativas, o que fez com que eles optassem pelo uso da radiação *sunlight*, tendo em vista que está “imita” a radiação solar natural, que apresenta grande abundância no Nordeste brasileiro.

Dentre os POA heterogêneos merecem destaque a fotocatalise heterogênea e os processos Fenton e foto-Fenton heterogêneos, que têm ganhado destaque pela capacidade de maior interação com os contaminantes dos efluentes têxteis, melhorando a remediação destes efluentes. Isso se deve a estabilidade do catalisador e ao fato de que sua reutilização produz HO• proveniente da excitação de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, sem que ocorra a precipitação do hidróxido de ferro. Sendo assim, esses POA podem ser mais viáveis na aplicação em grande escala, tendo em vista o emprego de uma quantidade reduzida do peróxido de hidrogênio (SILVA *et al.* 2016).

Os processos Fenton e foto-Fenton heterogêneos aplicam, geralmente, minerais de ferro, catalisadores à base de argila e outros catalisadores contendo ferro sólidos para exercer a função catalítica na reação de degradação. Na maioria dos catalisadores heterogêneos, o ferro existe principalmente na forma de Fe<sup>3+</sup>, o que acrescenta melhorias ao processo Fenton, como a aceleração do ciclo redox de Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup> aumento da eficácia do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dentro das reações heterogêneas tradicionais de Fenton e um alargamento da faixa de pH no tratamento (ZHU *et al.* 2019).

A utilização de óxidos férricos como material semiconductor têm sido publicados em diversos trabalhos, dentre eles, a magnetita tem sido bastante aplicada para processos de tratamento de efluentes têxteis (JAAFARZADEH *et al.* 2018; UNAL *et al.* 2019). A magnetita (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) é o mineral que apresenta uma abundância relativamente alta e baixo custo, uma alta atividade nos processos de oxidação pela sua propriedade redox, pela separação magnética do meio de reação, espécies de Fe<sup>2+</sup> e Fe<sup>3+</sup> em sua estrutura, que facilita a oxidação de uma ampla variedade de poluentes orgânicos não biodegradáveis. Os materiais magnéticos aplicados como catalisadores na oxidação catalítica de peróxido úmido (oxidação heterogênea

de Fenton) divide-se em três grupos gerais: minerais naturais magnéticos, magnetita suportada e nanopartículas ferromagnéticas. (VORONTSOV, 2019).

Em busca de atingir os melhores resultados na degradação de corantes têxteis, alguns trabalhos optaram pela utilização da magnetita como um catalisador magnéticos de fácil remoção (SALEH; TAUFIK, 2019). Khataee, Gohari e Fathinia (2016) usaram a magnetita como um nanocatalisador para a degradação dos corantes azul básico 3 ( $3,5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ), vermelho básico 46 ( $3,5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ), verde malaquita ( $4,0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ), através do processo Fenton heterogêneo, após 120 min atingiram valores de degradação de 95,22%, 92,01% e 89,36%, respectivamente.

Saleh e Taufik (2019) aplicaram compósitos de Au-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/grafeno para catalisar o processo de degradação de 100 mL de solução do corante azul de metileno ( $20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ), via foto-Fenton heterogêneo sob radiação UV e luz visível, em pH quase neutro. A dopagem com ouro (Au) foi estabelecida de 15% e 25% em peso, apresentando resultados de degradação sob luz visível de 60% e 80% e na luz UV de 99% e 100%, respectivamente, em 120 min. Ainda testaram a influência de ânions orgânicos, que reduziram em torno de 25% da taxa de degradação em cada processo.

Para identificar e quantificar os contaminantes orgânicos, como os corantes, utiliza-se técnicas analíticas, que demonstram com segurança a presença destes corantes nas matrizes aquáticas. Sendo a técnica mais empregada a espectrofotométrica na região do ultravioleta/visível, que através da interação da luz com a solução, gera uma resposta analítica.

Gomes *et al.* (2021) aplicaram o processo foto-Fenton heterogêneo usando  $0,5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  resíduo de ferro como catalisador e reator com radiação LED para degradar o corante preto direto 22 a uma concentração de  $15 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  em pH entre 3-4. Os autores atingiram nestas condições o máximo de eficiência (100%) após 480 min de tratamento. Radon *et al.* (2019) estudaram a atividade catalítica da magnetita em nanopartículas não esféricas com concentração de  $1,5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  na degradação pelo processo foto-Fenton dos corantes rodamina B (RB) e azul de metileno (AM), com concentração de  $13 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  e  $17,5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  na solução aquosa (de pH 10), respectivamente. Neste estudo, os pesquisadores atingiram 97% de degradação do AM e 99,5% da RB em 60 min.

Unal e colaboradores (2019) realizaram um estudo da atividade catalítica da magnetita em nanopartículas (NPs) de vidro de borosilicato na degradação dos corantes azo vermelho básico 18 (BR18) e vermelho ácido 8 (AR88) por reação de oxidação de Fenton. Estes autores

investigaram o efeito da concentração do corante e do peróxido de hidrogênio, a influência do pH da solução e da carga de catalisador. Avaliando a degradação dos corantes em uma concentração de 25 mg·L<sup>-1</sup> os pesquisadores degradaram 81,7% do BR18 em pH 3,5 e 100% AR88 em pH 6. Por fim, os autores constataram que a reutilização do catalisador pode ser aplicada no máximo 3 vezes sem que apresente diminuição significativa da sua atividade ao comparar com a magnetita em pó utilizada na oxidação de Fenton.

Após assimilar que as metodologias analíticas contribuem para análises eficientes dos corantes têxteis, é necessário avaliar a degradação destes compostos através de estudos cinéticos.

## 2.5 AVALIAÇÃO CINÉTICA

Os POA, envolvem reações químicas estas possuem cinética reacional que pode ser modelada matematicamente. Através de algumas variáveis, é realizado o estudo cinético das reações, como pela variação da pH, concentração dos contaminantes, intensidade da radiação, dosagem do catalisador e concentração dos reagentes oxidantes (SARKAR; BHATTACHARJEE; CURCIO, 2015; KHUZWAYO; CHIRWA, 2017). A Equação 13 representa a forma linearizada do modelo de segunda ordem, enquanto a da primeira ordem é demonstrada na Equação 14.

$$\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} = k_2 t \quad (13)$$

$$-\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = kt \quad (14)$$

Chan e Chu (2003) apresentaram um modelo de pseudo-primeira ordem, que pode ser utilizado para os ajustes de dados experimentais do processo degradativo dos contaminantes orgânicos. Diante da concentração dos grupos cromóforos uma fórmula para cinética reacional não-linearizada foi desenvolvida, demonstrada pela Equação 15.

$$\frac{t}{1 - \frac{C_1}{C_0}} = \rho + \sigma t \quad (15)$$

A Equações 15, utiliza o  $C$  como a concentração do corante (mg·L<sup>-1</sup>) posteriormente ao tratamento no tempo reacional  $t$  (min) e a  $C_0$  é a concentração inicial do corante (mg·L<sup>-1</sup>). Os parâmetros apresentados oxidativa do sistema (adimensional), respectivamente. Os valores

de  $\rho$  e  $\sigma$  correspondem aos coeficientes linear como  $\rho$  e  $\sigma$  representam a cinética reacional (min) e a capacidade e angular da reta, em respectivo.

O modelo cinético de pseudo primeira ordem geralmente apresenta melhor adequação dos dados nos POA de corantes, como no estudo apresentado por Silva *et al.* (2021), que utilizaram o processo foto-Fenton heterogêneo para degradar o corante preto reativo 5 (PR5) com auxílio de óxido de grafeno funcionalizado com amino-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> como nanocatalisador. Os autores obtiveram um valor de  $R^2 > 0,95$ . Resultado equivalente foi obtido por Amorim *et al.* (2020), que durante degradação do corante têxtil vermelho 83 usando fotoperoxidação e foto-Fenton homogêneo apresentaram valores de  $R^2 > 0,94$  para todos os comprimentos de onda avaliados nos processos. Estudo empregando processo Fenton também demonstrou boa adequação dos dados experimentais ao modelo de Chan e Chu, como na avaliação de descoloração de dois corantes básicos (azul de metileno e rodamina B), com ajustes de  $R^2 > 0,99$  para ambos os corantes estudados (PAULINO; ARAÚJO; SALGADO, 2015).

Porém, segundo Babu *et al.* (2018), é importante avaliar se a solução tratada apresenta uma menor ou maior toxicidade que o corante inicial.

## 2.6 ENSAIOS DE TOXICIDADE

Estudos indicam a necessidade de investigação diante da formação de produtos intermediários com potencial de toxicidade pelos POA aplicados. Verifica-se esta toxicidade através de ensaios em organismos-testes (peixes, plantas, algas, microrganismos e invertebrados) que demonstram se há efeitos ou até inibição do crescimento destes organismos vivos (SANTANA *et al.* (2018); HUANG *et al.* 2017).

Pela duração dessa avaliação da toxicidade, são considerados os efeitos agudo, crônico, subagudo e subcrônico pelo modo de exposição deste ser vivo, levando em conta a dose ou a concentração aplicada. Porém, este método é utilizado só como complemento das análises físico-químicas, pois, por ser um ensaio simples, não há identificação das substâncias que afetam ou são inertes no meio ambiente (SILVA; DOVAL, 2015; BABU *et al.*, 2018).

O efeito de efluentes tratados na germinação de sementes para verificação de intermediários que interferem ou alteram no desenvolvimento natural delas, apresentam resultados rápidos, praticidade e uma boa sensibilidade sem apresentar grandes custos. Avalia-se o efeito fitotóxico pelo monitoramento dos parâmetros de avaliação, que são o índice de germinação (IG) e o crescimento da relativo (ICR) (DUARTE *et al.* 2018; MIRALLES-CUEVAS *et al.* 2017; SPARLING, 2016).

Testes ecotoxicológicos utilizam organismos sensíveis que apresentem uma grande disponibilidade, sendo representativo de forma ecológica, além de uma fácil manuseio e controle em condições laboratoriais controladas. Algumas espécies são frequentemente utilizadas como indicadores, sendo a semente do alface (*Lactuca sativa*) uma das mais aplicadas para este estudo, devido as características favoráveis para germinação e crescimento, além da alta disponibilidade (HUANG *et al.* 2017; PRIAC; BADOT; CRINI, 2017).

Rawat *et al.* (2018) trabalharam com a degradação do corante laranja ácido 7 e utilizaram dos ensaios de citotoxicidade, toxicidade molecular e fitotoxicidade para avaliar os produtos formados e o próprio corante, apresentando resultados que demonstravam que o corante e seus produtos apresentavam um risco potencial de toxicidade ao meio ambiente, já nos três ensaios biológicos estudados sofreram algum tipo de efeito.

Santana *et al.* (2018) e Nascimento *et al.* (2018) fizeram análises utilizando diversos tipos de sementes, para verificação de fitotoxicidade dos corantes laranja direto 26 e cinza reativo BF-2R, respectivamente, através da aplicação de POA foto-Fenton. As sementes de alface apresentaram uma maior sensibilidade aos testes. A inclusão de diferentes seres vivos em testes de toxicidade torna-se importante, para avaliar se ocorre a bioacumulação, por isso aplicasse os testes de toxicidade em microrganismos, como em bactérias, por serem extremamente sensíveis a qualquer mudança no meio que habitam (ZAIDAN *et al.* 2017).

Nos trabalhos de Santana *et al.* (2018) e Nascimento *et al.* (2018), utilizaram-se espécies de *Escherichia coli*, que apresentaram resultados de que o emprego do tratamento não interferiu no desenvolvimento das cepas. Já Alderete *et al.* (2021) avaliou o organismo *Salmonella typhimurium* em seu estudo de toxicidade após submissão a POA do efluente sintético contendo azo corante *amido black 10B*, não apresentando mutações genéticas no ensaio.

### 3 METODOLOGIA

O conteúdo abordado neste capítulo refere-se à descrição dos equipamentos, materiais e reagentes, além das metodologias aplicadas para a identificação e quantificação dos corantes no decorrer da elaboração da dissertação. O tratamento destes compostos foi realizado através de ensaios de degradação das matrizes (solução aquosa e efluente sintético) contendo a mistura de três corantes têxteis, sendo dividido em processos homogêneo e heterogêneo. Maximizadas as condições experimentais foram realizados estudos cinéticos e de toxicidade dos compostos.

#### 3.1 IDENTIFICAÇÃO E QUANTIFICAÇÃO DOS CORANTES

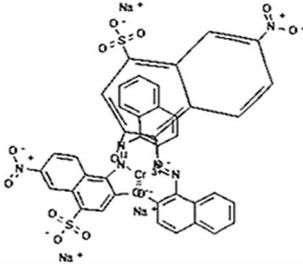
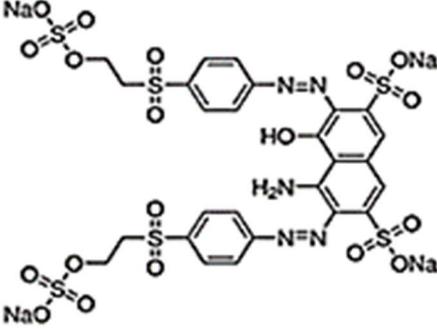
As matrizes utilizadas neste trabalho consistiram em soluções aquosas e efluente sintético contendo a mistura dos corantes têxteis preto direto 22, preto ácido 172 e preto reativo 5, cujas informações estão apresentadas na Tabela 2. A solução de trabalho (usada para estudo de degradação) foi preparada com 20 mg de cada corante dissolvidos em 1 L de água.

Tabela 2 – Descrição dos corantes têxteis empregados no estudo (continua)

Corante	Estrutura molecular	Características
Preto direto 22		<p>Classe azoica / Color Index: 35435            Fórmula molecular: <math>C_{44}H_{32}N_{13}Na_3O_{11}S_3</math>            Peso molecular: <math>1083,97 \text{ g.mol}^{-1}</math></p> <p>É solúvel em água e após ser dissolvido apresenta uma coloração preto violeta, podendo formar precipitado em meio ácido.</p>

Fonte: Colour Index (2019).

Tabela 2 – Descrição dos corantes têxteis empregados no estudo (conclusão)

Preto ácido 172		Classe azoica / Color Index: 15711:1 Fórmula molecular: $C_{20}H_{12}N_3NaO_7S$ Peso molecular: $461,38 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
		Tem uma coloração preta e é solúvel em água.
Preto reativo 5		Classe azoica / Color Index: 20505 Fórmula molecular: $C_{26}H_{21}N_5Na_4O_{19}S_6$ Peso molecular: $991,82 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
		Tem uma coloração preta e é solúvel em água.

Fonte: Colour Index (2019).

A escolha dos três corantes, todos cedidos pela Exatacor, foi realizada a partir de pesquisa frente a uma das empresas que fabrica corantes têxteis no estado de Pernambuco (Apêndice A). Os compostos apresentados na Tabela 2 foram identificados e quantificados por espectrofotometria de UV-Vis em equipamento da Thermoscientific (Modelo Genesys). Foram realizadas varreduras espectrais em faixa de comprimento de onda de 200 a 900 nm, a fim de identificar o(s) comprimento(s) de onda característico(s) dos compostos estudados. Em seguida, foram construídas curvas analíticas com faixa de linearidade de 1 a  $30 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  para quantificar os analitos antes e após os processos de degradação. Os pontos da curva foram preparados a partir da diluição de uma solução estoque contendo  $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  de cada corante.

Adicionalmente, foi feita uma avaliação do pH inicial da solução de corantes de modo a verificar se há deslocamento dos picos ao variar este parâmetro.

### 3.2 DEGRADAÇÃO DOS CORANTES VIA PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS HOMOGÊNEOS

Os ensaios de degradação foram divididos em duas etapas: a primeira com a solução de trabalho descrita 3.1 e a segunda utilizando o efluente sintético, cuja composição está apresentada na Tabela 3.

Tabela 3 – Descrição da composição do efluente sintético

<b>Composto</b>	<b>Concentração (g·L<sup>-1</sup>)</b>
Glicose	1,0000
Uréia	0,0625
Sulfato ferroso	0,0015
Fosfato de potássio monobásico	0,0425
Fosfato de potássio dibásico	0,0109
Fosfato de sódio dibásico	0,0167
Bicarbonato de sódio	1,0000
Cloreto de Sódio	0,2500
Sulfato de Sódio	0,7500
Corante preto ácido 172	0,0200
Corante preto reativo 5	0,0200
Corante preto direto 22	0,0200

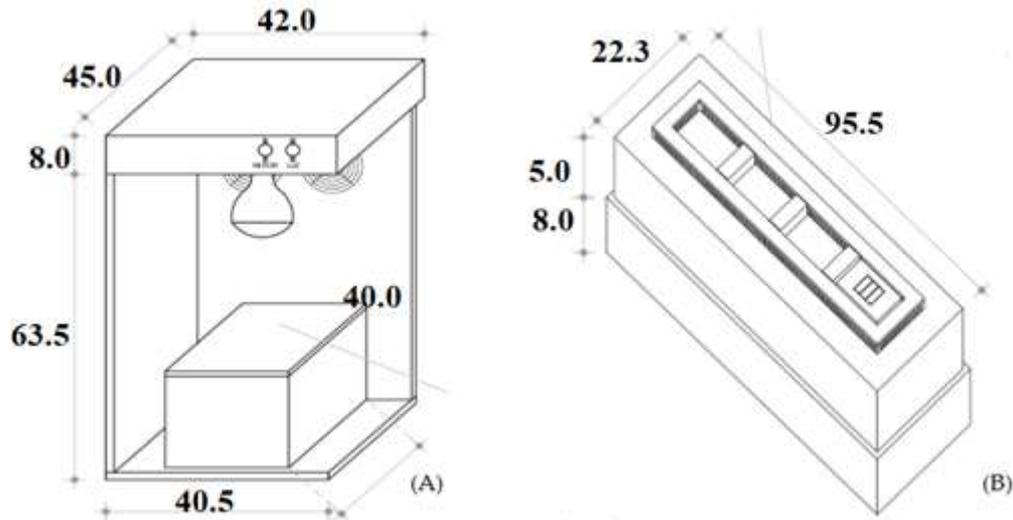
Fonte: Adaptado de Alterete *et al.* (2021) e Conceição e Freire (2013)

Conforme descrito na Tabela 3, a composição do efluente sintético se deu com base na avaliação dos trabalhos Alterete *et al.* (2021) e de Conceição e Freire (2013). Os componentes escolhidos visaram representar o máximo possível lavanderias de indústrias têxteis localizadas no interior do Estado de Pernambuco.

Os reagentes utilizados foram peróxido de hidrogênio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) 30% v/v (Química Moderna), devidamente padronizado e FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O (Vetec), este último quando aplicável (Fenton e foto-Fenton). Para o ajuste do pH das soluções foram utilizadas soluções de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1M (Merck) ou NaOH 0,1 M (Merck).

Para o estudo com a solução aquosa contendo a mistura dos corantes têxteis, inicialmente, investigou-se o tipo de POA mais eficiente, sendo testados os seguintes tipos: Fenton, fotoperoxidação (hν/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) e foto-Fenton. Para cada experimento do estudo inicial, 50 mL da solução aquosa foram tratados e avaliados quanto a diferentes radiações para os sistemas fotoquímicos, sendo elas: UV-C e solar artificial (*sunlight*). Os experimentos empregando radiações foram realizados em reatores de bancada, revestidos com folha de alumínio (Figura 1). Para cada reator foram quantificadas as emissões de fótons de cada equipamento, com radiômetro (Emporionet). Também foi avaliada a eficiência do processo de fotólise para cada uma das radiações a serem utilizadas.

Figura 1 - Desenho esquemático de reatores de bancada: (A) *sunlight* (B) UV-C



Fonte: Adaptado de Santana *et al.* (2017); Charamba *et al.* (2018)

O período de exposição ao POA nesse estudo preliminar foi de 60 min, empregando ( $[H_2O_2]$ ) de  $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $\text{pH} = 3$  e ( $[\text{Fe}]$ ) de  $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  (este último para os POA Fenton e foto-Fenton). As amostras antes e após a submissão ao POA foram quantificadas no espectrofotômetro de UV/Vis e a eficiência de cada processo determinada mediante a obtenção da percentagem (%) de degradação de cada um dos compostos em estudo.

Vale ressaltar que os experimentos foram realizados em triplicata e que os resultados obtidos levaram em consideração a média da degradação obtida.

### 3.2.1 Estudo univariado: maximização das variáveis

Com base nos resultados do estudo preliminar e de posse do POA que apresentou maior eficiência (empregando as duas radiações mais eficientes), passou-se a avaliar as condições operacionais mais eficazes para o processo de degradação. Desse modo, foi realizado um estudo sobre o comportamento da  $[H_2O_2]$ , variando-a de 40 a  $140 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  e mantendo fixas as demais variáveis. De posse, da  $[H_2O_2]$  mais eficiente, esta foi fixada, e variou-se então a  $[\text{Fe}]$  de 1 a  $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ .

Fixadas as concentrações do agente oxidante e do catalisador, por fim, foi realizado um estudo para avaliar a possibilidade de trabalhar com maiores volumes de amostra; sendo, portanto, realizados testes com 200, 500 e 1000 mL. Todos os experimentos descritos neste item foram realizados em triplicata.

### 3.2.2 Estudo com efluente sintético – POA homogêneo

De posse do melhor sistema POA obtido para a primeira matriz (solução aquosa contendo a mistura dos corantes) e da melhor condição operacional verificada através dos sucessivos estudos univariados descritos no item 3.2.1. Esta condição foi então empregada para um estudo inicial com o ES. Com o resultado deste experimento passou-se então a etapa de maximização da degradação do ES, que consistiu em variar inicialmente a  $[H_2O_2]$  (40, 80, 120 e  $160 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) mantendo fixos os demais parâmetros e, em seguida, fixou-se a melhor  $[H_2O_2]$  e variou-se a  $[Fe]$  (1, 2, 3, 4,  $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ). Todos os ensaios foram realizados em triplicatas.

### 3.3 EMPREGO DE PROCESSO OXIDATIVO AVANÇADO HETEROGÊNEO

Com melhor sistema POA homogêneo obtido através da otimização das variáveis, essas condições foram empregadas na avaliação do do POA heterogêneo, que utilizou como catalizador uma fonte de ferro conhecida como magnetita ( $Fe_3O_4$ ).

#### 3.3.1 Caracterização do catalisador

Foi utilizada como fonte de ferro magnetita comercial macerada. Para tal, inicialmente, as impurezas do material (orgânicas e inorgânicas) foram removidas com solução de ácido nítrico ( $HNO_3$ )  $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , etanol e água destilada, conforme descrito por Diao *et al.* (2017). Em seguida, o catalisador foi fracionado e classificado em peneiras de Tyler com granulometria  $< 0,15 \text{ mm}$ .

O mineral foi caracterizado pelas técnicas de difração de raios-X (DRX), espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e adsorção/dessorção de  $N_2$ , para verificar sua forma cristalina, sua estrutura, os grupamentos funcionais presentes no material, sua morfologia e determinar a área superficial, volume e diâmetro dos poros respectivamente.

Um equipamento de difratometria de raios X (Bruker D2-Phaser), com radiação  $Cu \alpha$ , utilizando comprimento de onda de  $0,15406 \text{ nm}$ , passo angular de  $0,5^\circ$  e faixa angular entre  $10$  a  $80^\circ$  ( $2\theta$ ) foi empregado para avaliar as fases cristalinas e a estrutura da magnetita. Para tal, foi usada uma velocidade de rotação do goniômetro de  $15 \text{ rpm}$ , com varredura de

$1,2^{\circ}\cdot\text{min}^{-1}$ . Para esta análise, confeccionou-se uma pastilha de magnetita em um porta amostra e, na sequência, compactou-a com auxílio de uma placa de vidro.

Nos ensaios de FT-IR utilizou-se o espectrômetro Bruker Vertex 70. Desta forma, foram produzidas pastilhas de KBr juntamente com a amostra e o reagente na proporção de 1:20. Posteriormente em uma estufa, manteve-se a mistura na temperatura de  $140 \pm 1^{\circ}\text{C}$  por 10 min, obtendo-se uma pastilha comprimida. Esta pastilha foi submetida à análise no equipamento com variação de  $3800$  a  $600\text{ cm}^{-1}$  na faixa do infravermelho médio.

Observou-se a estrutura da superfície do catalisador no instrumento de microscopia eletrônica de varredura, modelo JEOL JSM-6460. O primeiro método aplicado compreendia a aplicação do mineral em pó em uma base com fita dupla face de carbono, com revestimento fino de grafite (Cressington Carbono Conter 108 Carbon/A) e, na sequência, foram dispostas na câmara de vácuo para obtenção das imagens. Paralelamente, para a obtenção composição elementar da magnetita, efetuou-se a análise semiquantitativa de energia dispersiva (EDS), aplicando-se um spot 5,5, com distância de atividade de 11,3 mm e mantendo a tensão de aceleração entre 20 e 30 kV.

Foram obtidos o volume dos poros, o diâmetro médio e a área superficial do catalisador mediante estudo de adsorção/dessorção de gás nitrogênio ( $\text{N}_2$ ) a 77 K, empregando equipamento Quantachrome (NOVA Instrument). De antemão, a magnetita com granulometria  $< 15\text{ mm}$  foi aquecida na temperatura de 353 K sob vácuo ao longo de 8 h. Por fim, através da utilização da equação padrão de Brunauer-Emmett-Teller (BET) foi viável determinar sua área superficial específica, como também os valores do diâmetro e volume de poros que por intermédio do modelo *Non local Density Functional Theory* (NLDFT) foram definidos.

### **3.3.2 Atividade catalítica da magnetita na degradação dos corantes têxteis**

No que diz respeito ao emprego da magnetita, a sua atividade catalítica foi avaliada através da degradação das duas matrizes descritas no item 3.1 empregando processo foto-Fenton empregando a radiação que se mostrou mais eficiente para o tratamento homogêneo. Os experimentos iniciais de degradação, em triplicata, foram realizados em béquer utilizando 50 mL da amostra, pH natural (6),  $[\text{H}_2\text{O}_2]$  de  $40\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , concentração de magnetita ( $[\text{magnetita}]$ ) de  $0,5\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  e sem uso de agitação por 60 min. Vale ressaltar que para realização deste estudo a amostra foi deixada em contato com o catalisador (sem adição dos demais

reagentes) por um período de 30 min, visando avaliar se há ou não contributo do processo adsorptivo no catalisador.

De posse desse resultado, passou-se a etapa de maximização dos parâmetros operacionais, da seguinte maneira: 1) presença de agitação (utilizando mesa agitadora (marca: IKA)); 2) empregando um planejamento fatorial (PF)  $2^3$  + ponto central (em triplicata). A matriz do PF está apresentada na Tabela 4.

Tabela 4: Matriz do planejamento fatorial  $2^3$  + ponto central (em triplicata) para degradação da mistura de corantes têxteis via foto-Fenton heterogêneo

Ensaio	pH	[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] (mg·L <sup>-1</sup> )	[magnetita]
1	- (3)	- (40)	- (0,50)
2	+ (7)	- (40)	- (0,50)
3	- (3)	+ (80)	- (0,50)
4	+ (7)	+ (80)	- (0,50)
5	- (3)	- (40)	+(1,00)
6	+ (7)	- (40)	+(1,00)
7	- (3)	+ (80)	+(1,00)
8	+ (7)	+ (80)	+(1,00)
9	0 (5)	0 (60)	0 (0,75)
10	0 (5)	0 (60)	0 (0,75)
11	0 (5)	0 (60)	0 (0,75)

Fonte: O autor (2022).

Os experimentos descritos na Tabela 4 foram realizados com um tempo total de 120 min, com 30 min prévios apenas para contato do catalisador com amostra. Os dados obtidos foram avaliados no *software Statistica 10.0*, onde foi possível obter as cartas de Pareto.

### 3.3.3 Reutilização do catalisador

Para investigar a reutilização da magnetita, após o término de cada tratamento, o catalisador foi separado e filtrado, lavado com água destilada e seco em estufa a  $80 \pm 1^\circ\text{C}$  por um período de 2 h, conforme metodologia descrita por Shi *et al.* (2018). Este estudo foi realizado nas condições operacionais estabelecidas após avaliação do planejamento fatorial descrito no item 3.4.2.

### 3.3.4 Estudo com efluente sintético – POA heterogêneo

Assim como feito para o processo homogêneo, procedeu-se para o heterogêneo, isto é, as melhores condições operacionais obtidas para a matriz aquosa foram utilizadas para o estudo inicial do ES. De posse dos dados obtidos com o primeiro experimento, realizado em triplicata, passou-se a etapa de maximização das variáveis. Esta se deu através de dois estudos univariados sucessivos: o primeiro variando a  $[H_2O_2]$  (40, 80, 120 e 160  $mg \cdot L^{-1}$ ) e depois a  $[Fe]$  (0,5; 0,75; 1,00; 1,5 e 2,00  $g \cdot L^{-1}$ ). Para estas avaliações foram analisadas alíquotas com 60 e 120 min de exposição ao tratamento.

## 3.4 MODELAGEM CINÉTICA

Empregando as melhores condições experimentais dos POA para cada uma das matrizes estudadas, pôde-se avaliar a cinética da degradação dos contaminantes. O estudo foi realizado com 1 L de cada matriz, sendo retiradas alíquotas em intervalos regulares de tempo por um período de exposição total de 360 min.

Nesta etapa, foram avaliadas as adequações dos dados experimentais aos modelos de Chan e Chu (2003) (Equação 15), primeira ordem (Equação 14) e segunda ordem (Equação 13). Após obtenção dos dados cinéticos, foi avaliado a concentração residual do peróxido de hidrogênio (fita teste de  $H_2O_2$  (Merck)).

## 3.5 AVALIAÇÃO DA TOXICIDADE

Os ensaios de toxicidade para as matrizes estudadas foram realizados empregando diferentes sementes e bactérias. As sementes testadas foram: alface (*Lactuca sativa*), cenoura (*Daucus carota*), rúcula (*Eruca vesicaria*) e agrião (*Nasturtium officinale*). Vinte sementes foram expostas por um período de 120 h, a uma temperatura de  $20 \pm 1^\circ C$ , sob ausência de luz as amostras antes e após os tratamentos. Elas foram dispostas em placas de Petri com papel de filtro e umedecidas com 4 mL das diferentes amostras. Todos os ensaios foram realizados em quadruplicata, empregando água destilada como controle negativo e uma solução de ácido bórico 3% como controle positivo. Ao término do período de incubação, foram determinados o índice de crescimento relativo (ICR) e o índice de germinação (IG), conforme descrito por Young *et al.* (2012).

O segundo grupo de organismos avaliado foi composto por cepas das bactérias *Escherichia coli* (UFPEDA 224) e *Salmonella enteritidis* (UFPEDA 414), cultivadas em meio Mueller Hinton Agar *overnight* a 36 °C. As colônias ressuspendidas em solução de NaCl 0,15 mol·L<sup>-1</sup> (estéril) foram ajustadas turbidimetricamente e analisadas quanto a densidade óptica a 600 nm (DO600), conforme descrito por Nascimento *et al.* (2018).

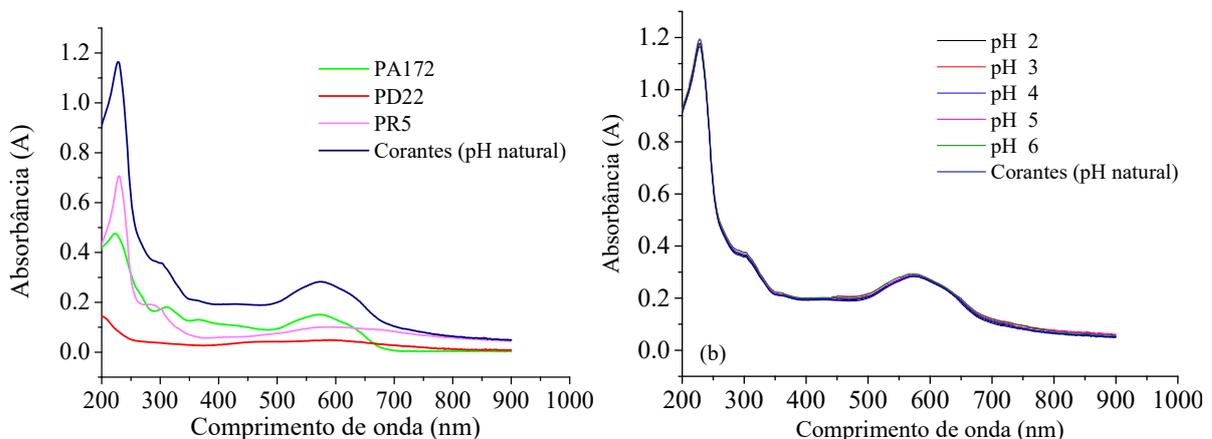
## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Diante da problemática causada pelo despejo de efluentes não tratados da indústria têxtil nos ambientes aquáticos, este trabalho apresentou possíveis alternativas para implementar tratamentos aplicando diferentes tipos de POA. Neste capítulo encontram-se os resultados obtidos no tratamento de três corantes azo pretos (preto direto 22, preto ácido 172 e preto reativo 5) em soluções aquosas e em efluente sintéticos.

### 4.1 IDENTIFICAÇÃO E QUANTIFICAÇÃO DOS CORANTES

Conforme citado no item 3.1, a solução aquosa da mistura dos corantes (PD22, PA172, PR5) foi submetida à varredura espectral, sendo avaliada também a influência do pH no espectro de absorvância. Os espectros obtidos estão apresentados na Figura 2.

Figura 2 - Espectro do UV/Vis: (a) solução aquosa da mistura dos três corantes e (b) influência da variação do pH na solução.



Fonte: O autor (2022).

A análise da Figura 2 permite verificar a presença de dois comprimentos de onda característicos ( $\lambda$ ) para a mistura dos corantes têxteis em estudo. O primeiro deles foi observado em 228 nm e o segundo em 576 nm. O primeiro pico se refere à presença de grupamentos aromáticos, enquanto o segundo representa os grupos cromóforos, responsáveis pela coloração. Constatou-se que a variação de pH não causou o deslocamento desses picos, indicando que as curvas analíticas podiam ser construídas no pH natural (5-6) da solução aquosa da mistura dos corantes. Tais curvas apresentaram as seguintes equações:  $y = 0,0235243x$  para 576 nm e  $y = 0,1126956x$  para 228 nm, com coeficientes de correlação ( $r$ )

iguais a 0,99 para ambas. De posse da identificação dos  $\lambda$  e construção das curvas analíticas, passou-se a etapa de tratamento da solução contendo a mistura dos corantes têxteis.

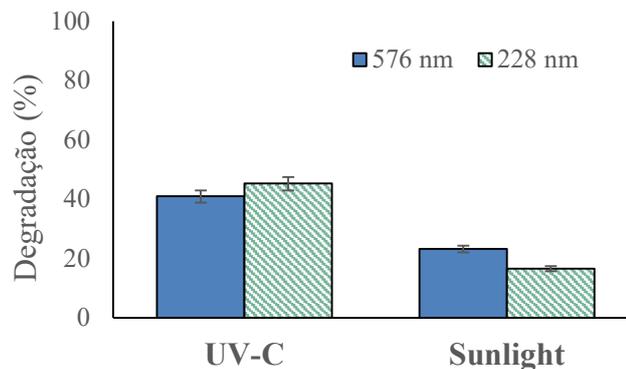
## 4.2 TRATAMENTO VIA PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS HOMOGÊNEOS

Neste item estão apresentados os resultados obtidos para tratamento da mistura de corantes têxteis empregando POA homogêneos. Desse modo, estão apresentados os dados obtidos para as duas matrizes estudadas: a solução aquosa quanto para o efluente sintético.

### 4.2.1 Avaliação preliminar

Inicialmente foi avaliado o contributo do processo de fotólise para cada uma das radiações estudadas (UV-C e *sunlight*). Vale ressaltar que o reator *sunlight* apresentou emissão de fótons de  $13,80 \text{ W.cm}^{-2}$  na faixa visível,  $5,90 \times 10^{-3} \text{ W.cm}^{-2}$  na faixa de UV-A/UV-B e  $8,96 \times 10^{-4} \text{ W.cm}^{-2}$  na faixa de UV-C, enquanto o reator UV-C de  $1,85 \times 10^{-3} \text{ W.cm}^{-2}$ . A Figura 3 demonstra os valores obtidos no estudo preliminar do processo de fotólise.

Figura 3 – Fotólise da solução aquosa da mistura dos corantes pretos sob radiações UV-C e *Sunlight*. Condições experimentais:  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , pH = 3 e 60 min de exposição

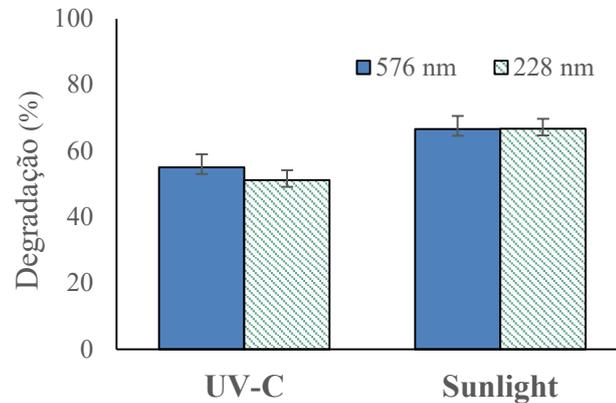


Fonte: O autor (2022).

Este tratamento apresentou valores máximos de 41,0% e 45,2% de degradação no  $\lambda$  dos cromóforos e aromáticos, respectivamente, para o reator UV-C. Já ao empregar a radiação *sunlight* foram obtidas degradações inferiores a 25%, em ambos os  $\lambda$  avaliados. Sabendo-se que os corantes orgânicos comerciais são projetados para serem resistentes a luz, mesmo para diferentes radiações, a fotólise direta não apresentou degradações expressivas para os corantes avaliados. Verifica-se, neste sentido a necessidade da utilização de reagentes que gerem

radicais hidroxilas e aumentem a efetividade da degradação dos contaminantes, sendo demonstrado na Figura 4, os valores obtidos no processo de fotoperoxidação.

Figura 4 – Fotoperoxidação da solução aquosa da mistura dos corantes pretos sob radiações UV-C e *Sunlight*. Condições experimentais:  $[H_2O_2] = 100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , pH = 3 e 60 min de exposição



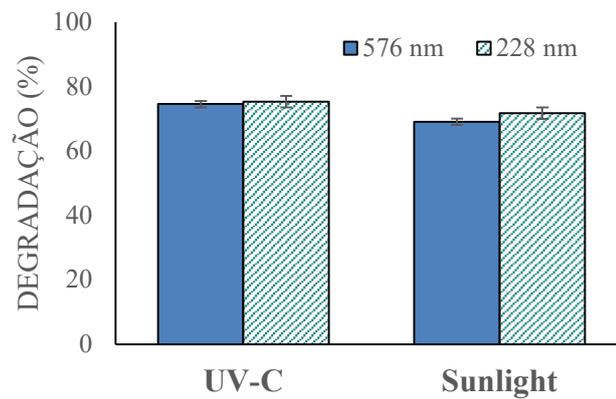
Fonte: O autor (2022).

Deste modo, o processo de fotoperoxidação foi estudado e atingiu 66,6% de degradação para os dois  $\lambda$  quando se aplicou radiação solar artificial. Esta foi a radiação que demonstrou maior eficiência, visto que o uso da radiação UV-C conduziu a degradações de até 55,0%, em 576 nm e até 51,2%, em 228 nm. Pode-se observar, portanto, que o uso combinado de radiação e do agente oxidante favoreceu a degradação dos corantes têxteis. Rosa e colaboradores (2020) afirmam que neste tipo de POA ocorre a intensificação da produção de  $\bullet\text{OH}$  devido a cisão homolítica sofrida pelo  $\text{H}_2\text{O}_2$  quando em presença de uma radiação. Desse modo, os autores afirmam que o POA é conduzido a uma maior mineralização das substâncias orgânicas que contêm ligações aromáticas e insaturadas reativas.

Ao utilizar o processo Fenton obteve-se um percentual de degradação do grupamento cromóforo de 60,9%. No entanto, para este tipo de processo foi observado um aumento da concentração dos grupamentos aromáticos observados em 228 nm ( $\geq 21,6\%$ ), indicando assim a formação de intermediários neste comprimento de onda. Sendo assim, pode-se afirmar que a utilização do referido processo não era efetivo o suficiente para tratar os grupos aromáticos presentes na solução de corantes. Isto se deve, a queda de rendimento reacional após 30 min neste tipo de POA, período em que o peróxido de hidrogênio passa a ser lentamente consumido, diminuindo, assim, a concentração de íons ferrosos e radicais hidroxilas disponíveis. Nidheesh e colaboradores (2013) apresentaram comportamento semelhante em

seus trabalhos. Desta forma, foi avaliado se é vantajoso aplicar a radiação conjuntamente com os reagentes de Fenton, passando-se a avaliar a eficiência do POA foto-Fenton na degradação da solução aquosa, em diferentes tipos de radiações após 60 min, conforme representado na Figura 5.

Figura 5 - Degradação da solução aquosa da mistura dos corantes pretos via Foto-Fenton para as radiações UV-C e *Sunlight*. Condições experimentais:  $[H_2O_2] = 100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $\text{pH} = 3$ ,  $[Fe] = 5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  e 60 min de exposição



Fonte: O autor (2022).

A radiação *sunlight* mostrou-se eficiente com degradações de 69,08% para o  $\lambda$  228 nm e 71,71% para  $\lambda$  576 nm. Ao fazer uso da radiação UV-C houve uma degradação dos grupamentos aromáticos de 74,56% e para os cromóforos de 75,28%. Este tipo de radiação atua na faixa de 100 a 280 nm, apresentando assim uma maior capacidade energética no processo de formação de  $\bullet\text{OH}$  quando comparada à radiação solar artificial (ADAK *et al.*, 2015).

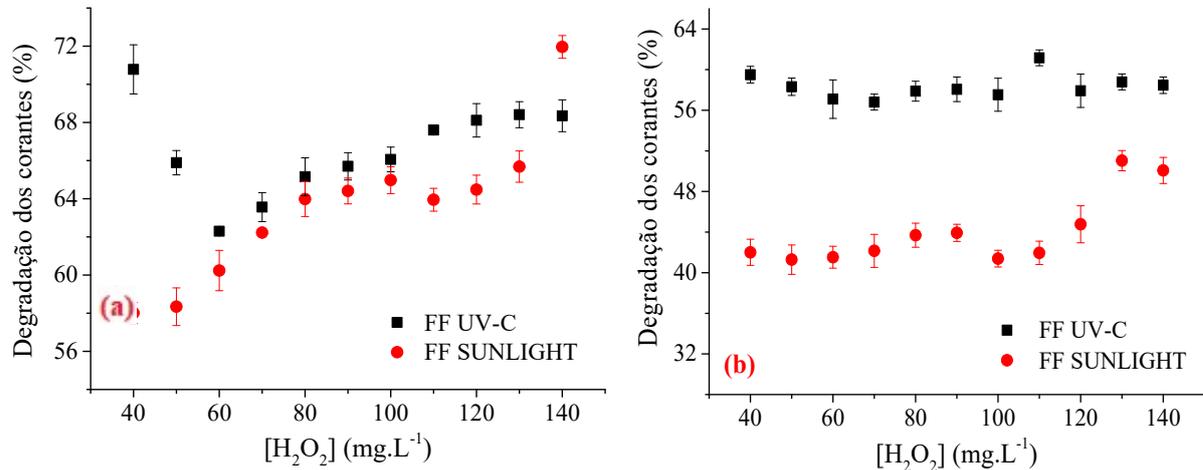
Desse modo, percebe-se que a utilização da radiação quando aplicada juntamente com o reativo de Fenton conduz a uma maior degradação dos corantes em solução, sobretudo para o uso de lâmpadas artificiais. Por outro lado, tendo em vista uma diferença de apenas 5% entre as radiações UV-C e solar artificial, optou-se por prosseguir o estudo univariado do processo foto-Fenton aplicando as duas radiações.

#### 4.2.2 Estudo univariado – maximização dos parâmetros operacionais

A fim de melhorar a eficiência do processo, avaliou-se a influência dos parâmetros operacionais para os dois sistemas selecionados (foto-Fenton/*sunlight* e foto-Fenton/UV-C).

A princípio, foi avaliada a influência  $[H_2O_2]$  na degradação dos corantes usando os sistemas mencionados (Figura 6).

Figura 6 - Influência da variação da concentração de peróxido de hidrogênio na eficiência do processo foto-Fenton sob radiação UV-C e *sunlight*, para os  $\lambda$ : (a) 576 nm e (b) 228 nm



Fonte: O autor (2022).

Na Figura 6, pode-se verificar que para o  $\lambda$  de 576 nm, a menor  $[H_2O_2]$  (40 mg.L<sup>-1</sup>) apresentou o melhor resultado quando se empregou o reator UV-C (70,8%), demonstrando que o aumento de sua concentração não favorece a degradação dos compostos. Para o  $\lambda$  de 228 nm, observa-se que não houve diferenças relevantes com as concentrações de agente oxidante empregadas, o que permite utilizar uma  $[H_2O_2]$  de 40 mg.L<sup>-1</sup> quando se faz uso da radiação UV-C.

Ao empregar o reator com lâmpada solar artificial, a maior  $[H_2O_2]$  (140 mg.L<sup>-1</sup>) (Figura 6) conduziu a uma melhor degradação dos corantes, atingindo 71,9% para 576 nm e 51% para 228 nm. Isto ocorre porque os compostos presentes no comprimento de onda de 228 nm têm maior necessidade de energia absorvida, devido a presença de átomos de nitrogênio e grupos sulfonados nesses corantes, que dificultam a quebra da molécula e formação de intermediários (ERTUGAY; ACAR, 2017). Portanto, para atingir a mesma faixa de degradação alcançada com a radiação UV-C, é necessária uma concentração maior de peróxido de hidrogênio, já que os grupamentos aromáticos absorvem fortemente na região de 300 nm, sendo compreendida dentro da faixa espectral da radiação UV-C (OROZCO; ARANCIBIA-BULNES; SUÁREZ-PARRA, 2009; ZANONI; YAMANAKA, 2016).

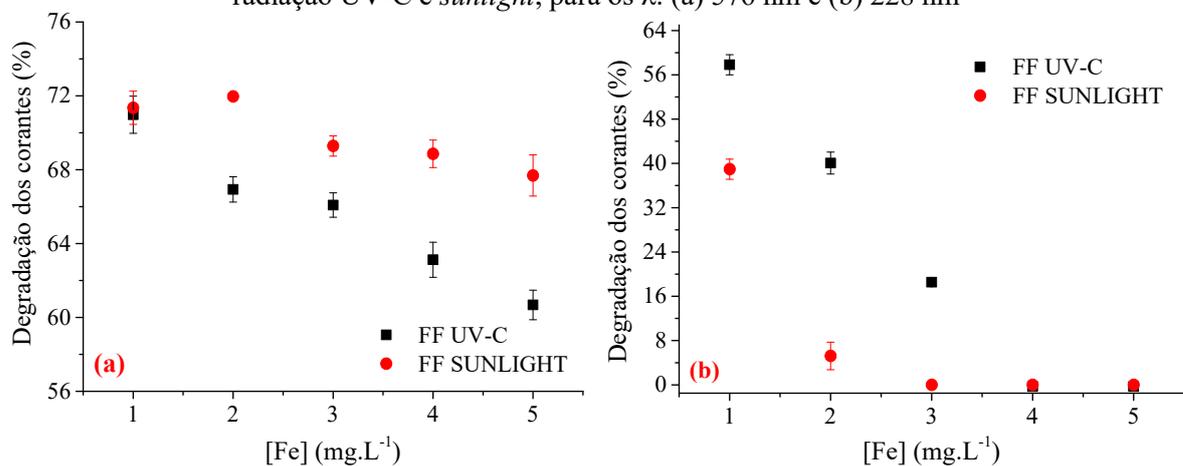
No que diz respeito, a diminuição ou estagnação da eficiência com o aumento da quantidade de  $H_2O_2$ , observada para a radiação UV-C, se deve ao fato de que o excesso do agente oxidante no meio atua sequestrando os radicais hidroxilas. Com isso tem-se a

formação de radicais superóxidos, os quais são capazes de diminuir a eficiência do processo. Estes últimos apresentam um menor potencial de redução ( $E^0 = +1,70$  V) se comparado ao  $H_2O_2$  ( $E^0 = +2,80$  V), justificando então a menor degradação quando se tem excesso de peróxido de hidrogênio na solução (GALEANO *et al.*, 2019; GAUTAM; KUMAR; LOKHANDWALA, 2019).

Em estudo realizado por Amorim; Leão; Moreira (2009), ao avaliar a influência da variação da  $[H_2O_2]$  na degradação do corante azoico vermelho reativo 195 via foto-Fenton com radiação UV, foi verificado que a velocidade de descoloração é praticamente igual para as concentrações de 40 a  $100\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  de  $H_2O_2$ . Sendo assim, os autores recomendam o uso de  $40\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  como mais conveniente para o tratamento, tendo em vista a redução do custo de operação.

Neste contexto, levando em consideração a melhor degradação dos grupamentos acompanhados por espectrofotometria de UV/Vis, manteve-se fixos a  $[H_2O_2]$  para a radiação UV-C em  $40\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  e para o reator *sunlight* em  $140\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ . Com isso, seguiu-se para avaliação da influência da  $[Fe]$  no tratamento da solução em estudo. Os resultados obtidos estão apresentados na Figura 7.

Figura 7 - Influência da variação da concentração de ferro na eficiência do processo foto-Fenton sob radiação UV-C e *sunlight*, para os  $\lambda$ : (a) 576 nm e (b) 228 nm



Fonte: O autor (2022).

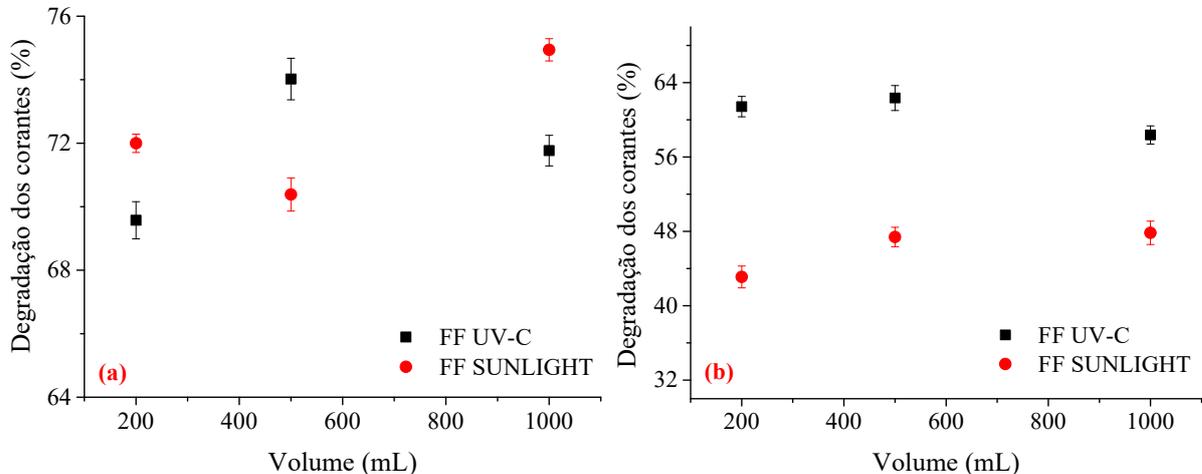
Observando a Figura 7, percebe-se que no  $\lambda$  576 nm (cromóforos), quanto menor a  $[Fe]$  utilizada no tratamento da solução da mistura dos corantes, maior é a eficiência do processo foto-Fenton, atingindo 71% de degradação para ambas as radiações avaliadas. Resultados semelhantes foram observados para os grupos aromáticos (228 nm), quando

também se observou uma maior eficiência ao fazer uso de uma  $[Fe]$  de  $1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , tanto para radiação UV-C (57,8%), quanto para a radiação solar artificial (39,0%).

Uma observação importante pode ser feita quanto a presença de ferro a partir de  $2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  para radiação *sunlight* e a partir de  $4 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  para radiação UV-C, quando se verifica uma ineficiência no tratamento. Este comportamento pode ser explicado pelo papel do ferro na reação foto-Fenton. Os íons ferrosos atuam na decomposição do peróxido de hidrogênio no meio tratado, produzindo radicais hidroxila e íons férricos no meio. Estes íons de  $\text{Fe}^{3+}$  formam intermediários complexos e recalcitrantes, além de sofrer um processo de fotólise pela radiação aplicada, regenerando os íons  $\text{Fe}^{2+}$  e favorecendo a auto inibição do radical hidroxila ( $\bullet\text{OH}$ ). Logo, se a  $[Fe]$  estiver acima do ideal, maior é a probabilidade dessa reação inibitória acontecer, induzindo uma diminuição na taxa de degradação dos grupos cromóforos e aromáticos (BENSALAH; DBIRA; BEDOUI, 2019; DEWIL *et al.*, 2017).

De posse dos resultados obtidos, foi então realizado o estudo do volume de solução a ser tratada (Figura 8).

Figura 8 - Influência da variação do volume na eficiência do processo foto-Fenton sob radiação UV-C e *sunlight*, para os  $\lambda$ : (a) 576 nm e (b) 228 nm



Fonte: O autor (2022).

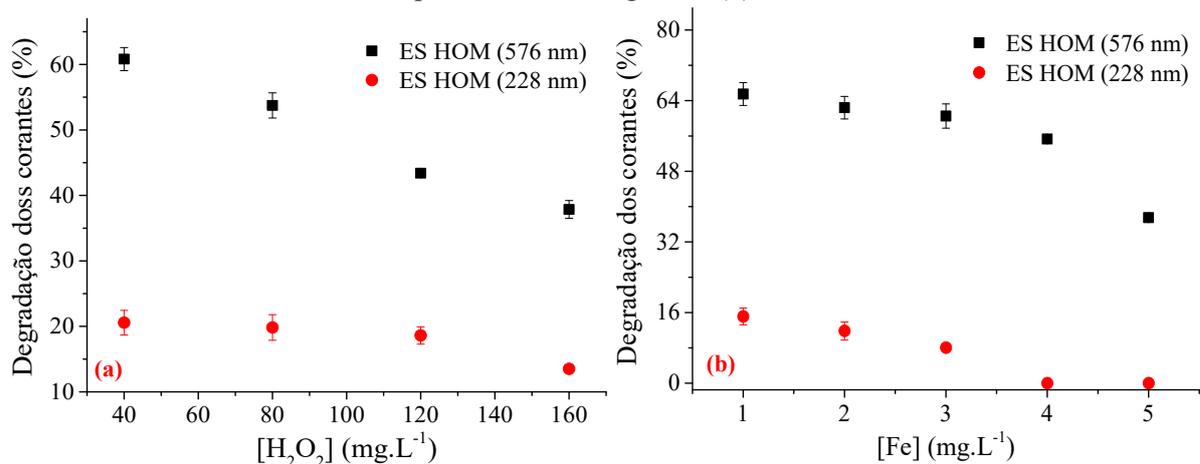
Conforme demonstrado na Figura 8, os resultados de degradação dos corantes para o  $\lambda$  de 576 nm variaram entre 70 e 75% para ambas as radiações, enquanto para o  $\lambda$  de 228 nm situaram-se entre 43 e 48% para radiação solar artificial e entre 58 e 62% para radiação UV-C. Estes resultados mostram que a influência deste parâmetro para o processo degradativo é muito pequena ( $\leq 5\%$ ), podendo as condições experimentais definidas serem aplicadas nos diferentes volumes analisados. Desta maneira, para avaliação da cinética reacional, um volume maior de solução (1 L) pôde ser empregado sem perda significativa da eficiência de

tratamento. Diante do melhor sistema POA e empregando as melhores condições operacionais para solução aquosa, passou-se ao estudo inicial da degradação da mistura corante na segunda matriz em estudo, aplicando somente a radiação UV-C devido a menor aplicação do reagente oxidante, implicando no menor custo operacional.

#### 4.2.3 POA homogêneo com matriz sintética

O efluente sintético (ES) passou pela etapa de eficiência da degradação, que após 120 min de tratamento, avaliou inicialmente a  $[H_2O_2]$  (40, 80, 120 e 160  $mg \cdot L^{-1}$ ) (Figura 9(a)) mantendo fixos as melhores condições avaliadas na matriz anterior e, em seguida, fixou-se a melhor  $[H_2O_2]$  observada e variou-se a  $[Fe]$  (1, 2, 3, 4, 5  $mg \cdot L^{-1}$ ) (Figura 9(b)).

Figura 9 – Influência na degradação do efluente sintético (ES) contendo mistura de azo corantes pretos no processo foto-Fenton/UV-C para os  $\lambda$  576 nm e 228 nm, pela variação da concentração de: (a) peróxido de hidrogênio e (b) ferro



Fonte: O autor (2022).

Conforme demonstrado na Figura 9(a), quanto menor a  $[H_2O_2]$  maior a eficiência na degradação dos contaminantes em matriz sintética para o  $\lambda$  576 nm. Para uma  $[H_2O_2] = 40$   $mg \cdot L^{-1}$  obteve-se degradações de 60,82% para os grupos cromóforos e 20,56% para os aromáticos após 120 min. Desta forma, fixou-se a melhor  $[H_2O_2]$  para avaliar a influência  $[Fe]$  (Figura 9(b)). Nesta figura é possível verificar que ao fazer uso da menor concentração de ferro (1  $mg \cdot L^{-1}$ ) obteve-se a maior degradação, tanto para o  $\lambda$  de 576 nm (65,5%), como para o  $\lambda$  de 228 nm (15,1%).

Bensalah; Dbira; Bedoudi (2019) observaram comportamento semelhante em seus estudos, constatando que quanto mais se eleva as concentrações de ferro no tratamento via

POA, mais chances se têm de ocorrer as reações inibidoras, que diminuem a taxa de degradação dos contaminantes. Isto ocorre devido a precipitação de complexos férricos formados.

Diante do exposto, optou-se por continuar os estudos empregando a menor  $[Fe] = 1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , mantendo-se fixo os outros parâmetros já estabelecidos ( $[H_2O_2] = 40 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $\text{pH} = 3$ )

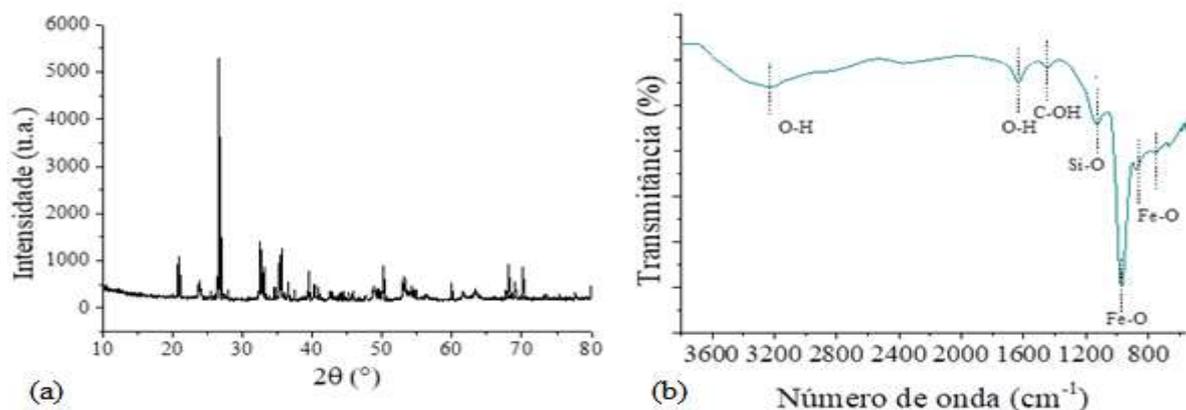
### 4.3 TRATAMENTO VIA PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS EMPREGANDO CATALISADOR HETEROGÊNIO

Neste tópico estão dispostos os resultados obtidos para tratamento da mistura de corantes têxteis empregando POA heterogêneo, tendo a magnetita como fonte de ferro. Sendo assim, são apresentados os dados obtidos para a caracterização do catalisador, bem como da degradação para as duas matrizes em estudo.

#### 4.3.1 Caracterização do catalisador

Previamente a etapa de degradação empregando magnetita, foi realizada a caracterização do catalisador pelas técnicas de difração de raios-X (DRX), espectroscopia por energia dispersiva (EDS), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR) e adsorção/dessorção de  $N_2$ . A magnetita ( $Fe_3O_4$ ) utilizada teve suas estruturas cristalográfica e grupos funcionais presentes na sua constituição avaliadas, respectivamente pelas técnicas de DRX e FT-IR (Figura 10).

Figura 10 – Resultados das análises da magnetita comercial: (a) difratograma de raio-X e (b) espectro de FT-IR.



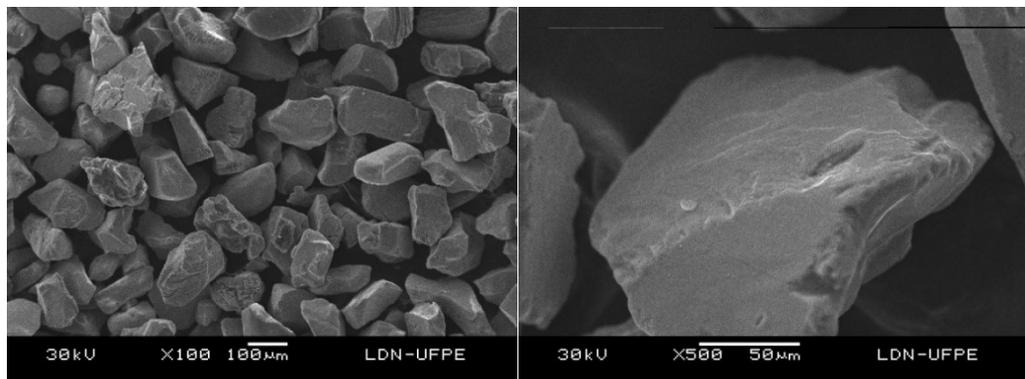
Fonte: Cavalcanti (2021).

Observando a Figura 10(a), percebe-se a presença de picos ( $32,56^\circ$ ;  $35,54^\circ$  e  $52,99^\circ$ ) apontados por Habibi (2014) e Zhu *et al.* (2011) como característicos do padrão de DRX da  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Respectivamente, estes picos equivalem aos planos de reflexão (220), (311), (422). Além disso, Zhu *et al.* (2011) perceberam que em compostos magnéticos a presença de picos localizados em  $20,83^\circ$  e  $39,44^\circ$  referem-se à presença de goethita ( $\text{FeO}$ ). Os picos dispostos em  $32,56^\circ$ ,  $35,54^\circ$  e  $52,99^\circ$  no difratograma apresentado na Figura 10 (a), também foram detectados por Shahid e Choi (2020), quando analisaram a estrutura cristalina da magnetita que sintetizaram. Já, os picos encontrados nas posições de  $23,86^\circ$  (210),  $26,64^\circ$  (211) e  $50,12^\circ$  (421), evidenciam prováveis imperfeições na rede cristalina do material. Estas deficiências também foram indicadas por Ivashchenko *et al.* (2015) em suas análises. Os autores atestaram como sendo uma magnetita deficiente em Fe(II), a maghemita ( $\text{Fe}_{2,67}\text{O}_4$ ).

As bandas encontradas na faixa de  $768$  a  $871\text{ cm}^{-1}$  e  $1000\text{ cm}^{-1}$  no espectro apresentado na Figura 10(b), deve-se à vibração de alongamentos de ligação Fe-O, que segundo Urbas *et al.* (2014) e Zhang *et al.* (2018) estão presentes em compostos de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Kollias *et al.* (2019) apontaram em sua pesquisa que a banda na região de  $1138\text{ cm}^{-1}$  é um alongamento assimétrico correspondente aos grupos funcionais de silício, sendo Si-O o mais provável. Para Urbas *et al.* (2014) e Habibi (2014), a banda de  $1438\text{ cm}^{-1}$  indica a vibração de alongamento dos grupos C-OH, enquanto as bandas  $3418\text{ cm}^{-1}$  e  $1624\text{ cm}^{-1}$  são atribuídas ao modo vibracional dos grupos O-H, que segundo Hong *et al.* (2016) e Ivashchenko *et al.* (2015) estão adsorvidos superficialmente nas partículas de magnetita.

Em seguida, procedeu-se com a caracterização da magnetita comercial para avaliação da morfologia da superfície do catalisador através de análise de MEV (Figura 11).

Figura 11 – Microscopia eletrônica de varredura da magnetita comercial.



Fonte: Cavalcanti (2021).

A microscopia do material demonstrada na Figura 11 indicam homogeneidade na dispersão das partículas. Estas apresentam uma leve rugosidade em sua superfície e contendo um formato irregular, conforme também observado por Ivashchenko *et al.* (2015) e Hong *et al.* (2016).

Na análise semiquantitativa de EDS foram determinados os elementos presentes no catalisador. Dentre os quantificáveis com maiores porcentagens estão Fe (63,3%), Si (21,4%) e O (11,6%) e em quantidades menores tem-se: Mg (1,6%), Mn (1,4%), Ca (0,6%). 0,1% dos outros elementos não foram quantificáveis, vale ressaltar ainda que a porcentagem de C contida na fita de grafite não foi incluída nos valores aqui descritos. Ao comparar com os valores obtidos por Rajput; Pittman; Mohan (2016), que também constataram a presença majoritária do elemento Fe (76%) e O (18%), além de outros elementos em escala menor (Si, Mn e Ca), percebe-se que a magnetita utilizada no presente trabalho possui um grau de pureza inferior, coincidindo com os resultados obtidos no FT-IR.

Finalizando a etapa de caracterização foi realizada análise de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub> em que se constatou que a magnetita utilizada apresenta área superficial de 4,827 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>, com volume de poros de 0,009 cm<sup>3</sup>·g<sup>-1</sup> e diâmetro médio de 6,892 nm. Diante dos resultados obtidos, percebe-se que o material possui baixa porosidade, indicando uma diminuição da adsorvidade física do catalisador, o que desfavorece os mecanismos adsorptivos, apresentando contributo como catalisador para o POA. Com a caracterização finalizada, a magnetita foi empregada com o objetivo de catalisar a degradação dos corantes em estudo no processo heterogêneo.

#### **4.3.2 Atividade catalítica da magnetita na degradação da mistura dos corantes têxteis em solução aquosa**

De posse do melhor sistema POA homogêneo, deu-se seguimento com a fonte de ferro heterogênea (magnetita). Para tal, o processo foto-Fenton empregando radiação UV-C foi utilizado. Os experimentos iniciais de degradação aplicaram as condições indicadas no item 3.3.2, sendo primeiramente avaliada a influência da granulometria do catalisador.

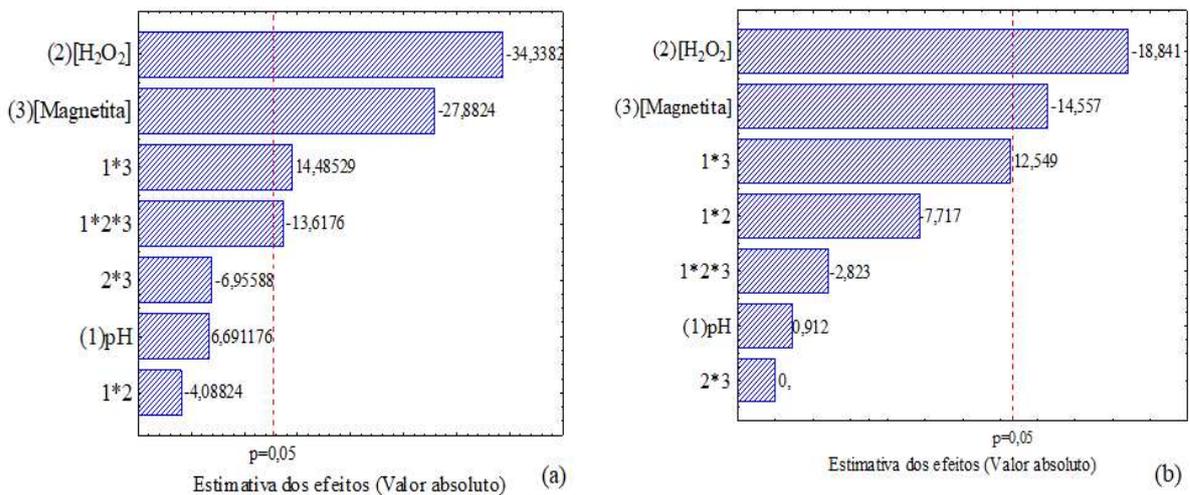
Antes de submeter a amostra a adição dos reagentes para iniciar o processo oxidativo, colocou-se a magnetita (0,5 g·L<sup>-1</sup>) em contato com a amostra por 30 min, para avaliar se havia contributo de adsorção no catalisador. Verificou-se valores menores que 7%, o que pode ser considerado pouco significativo.

Diante do exposto, seguiu-se com a análise das duas granulometrias ( $< 0,15$  mm e entre  $0,30$  e  $0,15$  mm), que apresentaram valores similares (48 e 50%) após 120 min. Desta forma optou-se pela granulometria com maior quantidade disponível para o estudo ( $< 0,15$  mm).

Estabelecida a granulometria que seria aplicada, passou-se a verificar o fator da agitação dentro do tratamento heterogêneo. Constatou-se que para a degradação dos grupos cromóforos em 576 nm houve uma diferença de 9% de degradação após 120 min entre as soluções tratadas com agitação (37,21%) e sem agitação (44,52%). Para os grupos aromáticos mesmo comportamento foi observado, sendo a maior degradação obtida sem uso de agitação (52,47%).

Com isso, foi dado seguimento aos estudos empregando a menor granulometria avaliada ( $< 0,15$  mm) e sem uso de agitação (já que apresentou resultados semelhantes aos ensaios empregando radiação e possui menor custo). Um planejamento fatorial  $2^3$  foi montado, tendo como variáveis: pH,  $[H_2O_2]$  e [magnetita] conforme demonstrado na Tabela 4 do item 3.4.2. Utilizando o *software Statistica 10.0* foi possível gerar as Cartas de Pareto (Figura 12).

Figura 12 – Cartas de Pareto referente à degradação da mistura dos corantes em: (a) 576 nm (erro puro: 0,2312) e (b) 228 nm (erro puro:0,2978).

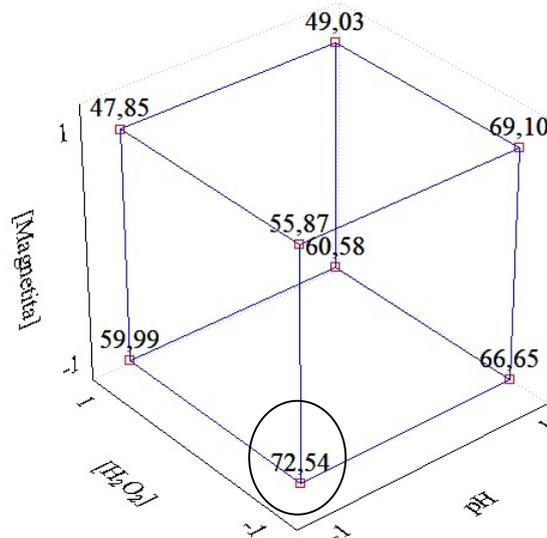


Fonte: O autor (2022).

Analisando a Figura 12 (a) percebeu-se que os efeitos principais [magnetita] e  $[H_2O_2]$ , assim como as interações entre pH e [magnetita] e de três fatores foram estatisticamente significativos para 95% de confiança para promover a degradação da mistura de corantes em estudo em 576 nm. Já na Figura 12 (b) verifica-se que apenas os efeitos principais [magnetita]

e  $[H_2O_2]$  foram estatisticamente significativos para 95% de confiança para degradar os grupos aromáticos da mistura de corantes acompanhados em 228 nm. Sendo assim, para definir as melhores condições experimentais em 576 nm é necessário gerar o gráfico de cubo (Figura 13), que permite avaliar os 3 parâmetros de forma conjunta; enquanto para 228 nm pode-se afirmar que uma maior eficiência do tratamento é atingida ao fazer uso dos menores níveis das variáveis que demonstraram ser significativas.

Figura 13 – Gráfico de cubo obtido para análise da interação das variáveis no estudo da degradação da mistura dos corantes têxteis analisada no comprimento de onda 576 nm (erro puro: 0,2312)



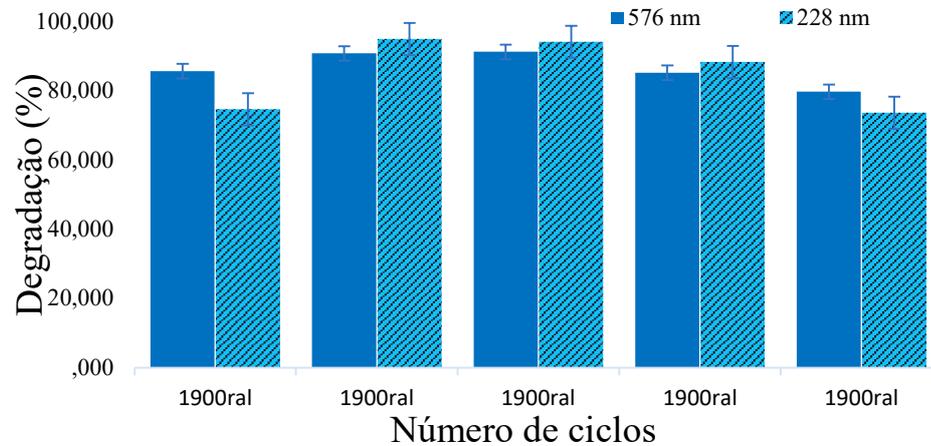
Fonte: O autor (2022).

Analisando a Figura 13 verifica-se que a maior eficiência (72,54% de degradação para o grupamento cromóforo) do processo foto-Fenton empregando magnetita como catalisador foi obtida ao fazer uso dos menores níveis das 3 variáveis em estudo. Diante destes resultados e daqueles obtidos através da carta de Pareto gerada para o  $\lambda$  de 228 nm pode-se afirmar que as melhores condições operacionais foram: pH = 3;  $[H_2O_2] = 40 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  e  $[\text{magnetita}] = 0,5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ . Sendo assim, passou-se a etapa seguinte de avaliação da reutilização do catalisador.

### 4.3.3 Reutilização do catalisador

De forma a maximizar a eficiência e verificar a possibilidade de reutilização do catalisador, foi feito um estudo utilizando por 5 vezes consecutiva a magnetita nos ensaios fotocatalíticos. Na Figura 14 estão apresentados os dados obtidos mediante uso do catalisador em cada ciclo.

Figura 14 – Resultado das degradações via POA foto-Fenton/UV-C empregando [magnetita] = 0,5 g·L<sup>-1</sup> após diferentes ciclos de reúso.



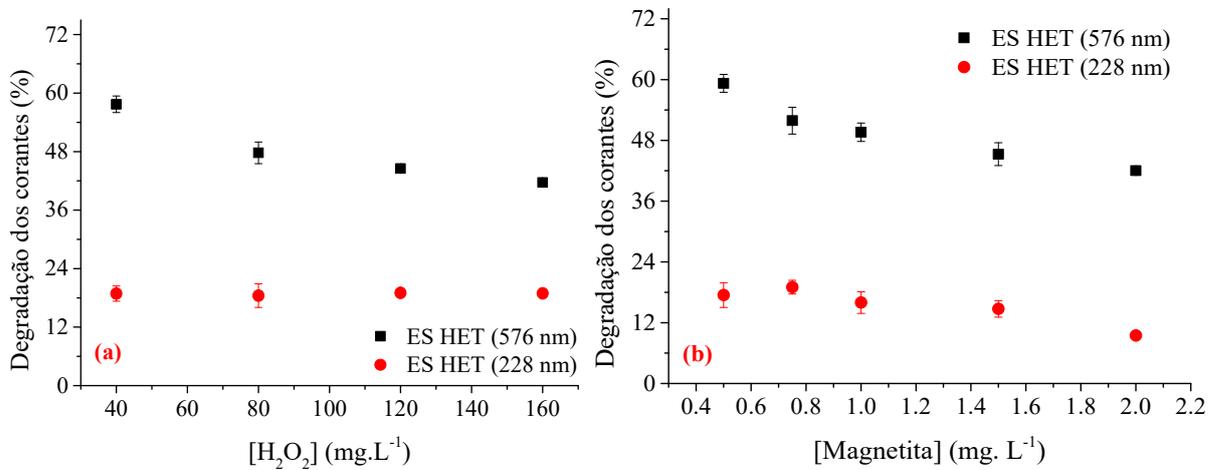
Fonte: O autor (2022).

Como pode ser verificado na Figura 14, no segundo e terceiro ciclos de uso da magnetita obteve-se a maior eficiência, principalmente na degradação dos grupos aromáticos (228 nm), onde atingiu-se uma degradação 20% maior do que a obtida no primeiro ciclo. Porém, após o quarto ciclo observa-se um decaimento da eficiência observada em 576 nm e após o quinto ciclo para 228 nm. Unal e colaboradores (2019) obtiveram resultados semelhantes ao avaliar a estabilidade da magnetita em pó em vidro de borossilicato no tratamento dos azo corantes vermelho básico 18 (VB18) e vermelho ácido 88 (VA88). Os autores indicaram a reutilização do catalisador por 3 vezes sem perda de eficiência. Desse modo, pode-se afirmar que a magnetita empregada no presente trabalho pode ser reutilizada por 4 ciclos sem que haja prejuízos na eficiência do tratamento empregado. Com isso, seguiu-se para avaliação da eficiência do processo foto-Fenton heterogêneo empregando magnetita na degradação da mistura dos corantes têxteis em matriz sintética.

#### 4.3.4 POA heterogêneo com matriz sintética

Da mesma forma que se aplicou no estudo inicial as melhores condições operacionais da solução aquosa para o efluente sintético para o processo homogêneo, procedeu-se com o tratamento heterogêneo. Empregando as melhores condições experimentais obtidas para degradação da mistura dos corantes em solução aquosa, seguiu-se com a etapa de melhoria das variáveis, aplicando sucessivamente dois estudos univariados (Figura 15). O primeiro se deu variando a [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] (40, 80, 120 e 160 mg·L<sup>-1</sup>) e o segundo a concentração da magnetita [magnetita] (0,5; 0,75; 1,00; 1,5 e 2,00 g·L<sup>-1</sup>), em 120 min de tratamento.

Figura 15 – Influência na degradação do efluente sintético contendo mistura de azo corantes pretos no processo foto-Fenton/UV-C heterogênea para os  $\lambda$  576 nm e 228 nm, pela variação da concentração de: (a) peróxido de hidrogênio e (b) magnetita



Fonte: O autor (2022).

Com base nos resultados apresentados na Figura 15(a), a menor [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] (40 mg·L<sup>-1</sup>) conduziu a maior degradação dos grupos cromóforos (57,71%), os valores para a degradação dos aromáticos no  $\lambda$  de 228 nm são inferiores a 20%, indicando certa ineficiência na degradação desses compostos nesta matriz. A [magnetita] avaliada na Figura 15(b) apresentou um decréscimo da degradação com o aumento da sua concentração, obtendo 59,3% de degradação dos cromóforos. Essa queda na eficiência do tratamento com o aumento da [magnetita] já foi explicada anteriormente, dado o sequestro de radicais hidroxilas que ocorre quando se tem excesso de reagentes no meio (GALEANO *et al.*, 2019).

Diante do exposto passou-se a etapa de acompanhamento da cinética de degradação da mistura de corantes têxteis nas matrizes estudadas empregando os tratamentos selecionados.

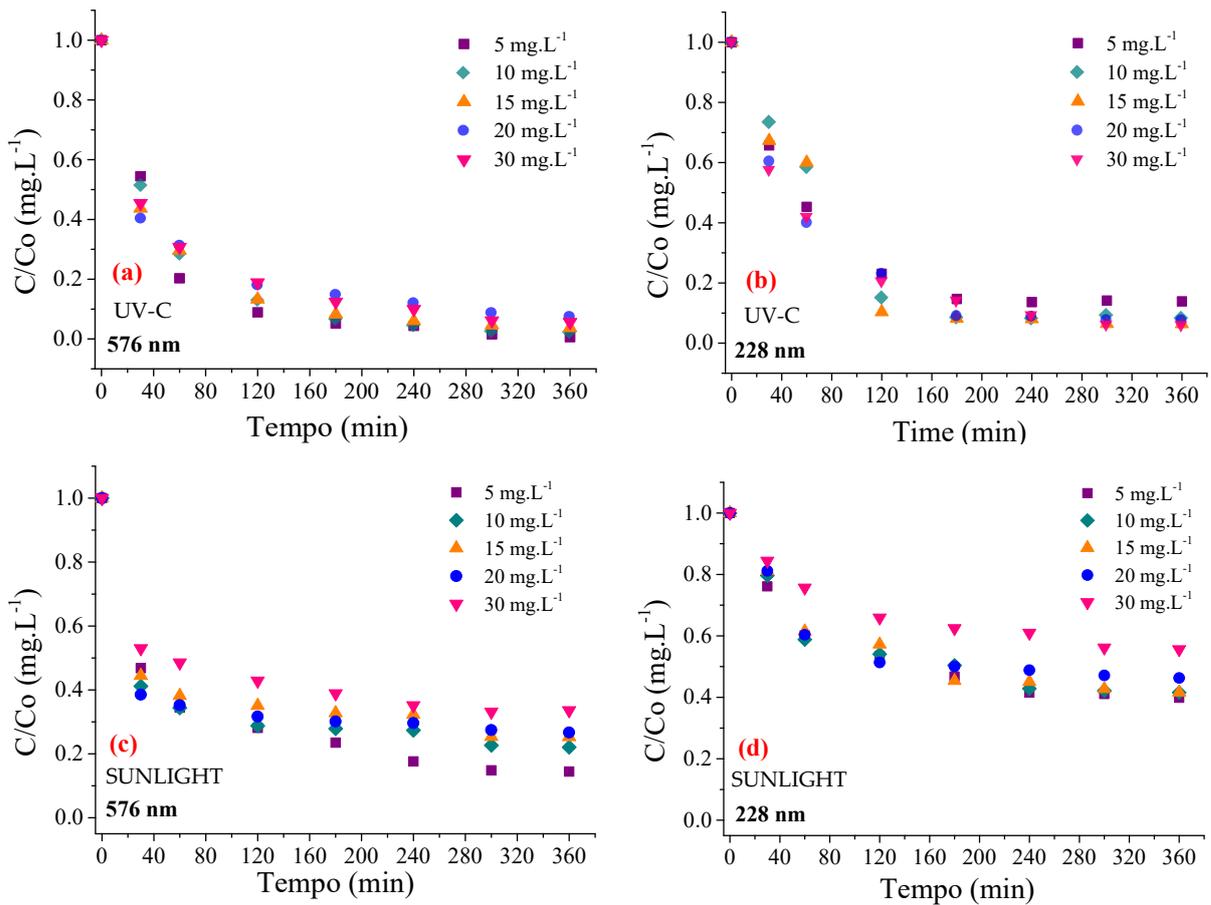
#### 4.4 MONITORAMENTO CINÉTICO

O estudo cinético da degradação da mistura de corantes têxteis em solução aquosa como em efluente sintético foi realizado para os sistemas que se mostraram eficientes, tanto para o tratamento homogêneo como para o heterogêneo. Deste modo, os itens a seguir mostraram os resultados obtidos para cada caso, assim como a avaliação da adequação dos dados experimentais a modelos cinéticos disponíveis na literatura.

#### 4.4.1 Estudo cinético empregando processo foto-Fenton homogêneo

A avaliação da cinética reacional foi realizada acompanhando a degradação dos grupos cromóforos e aromáticos para o processo foto-Fenton com radiação UV-C e *sunlight*. Para tal, 1000 mL da solução aquosa contendo a mistura dos corantes foi submetida ao tratamento empregando as seguintes condições experimentais:  $[H_2O_2] = 40 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $[Fe] = 1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  e  $\text{pH} = 3$ . Este estudo foi conduzido a partir de diferentes concentrações iniciais dos corantes, a uma temperatura de  $29 \pm 1^\circ\text{C}$ ,  $p = 1 \text{ atm}$  e  $t = 360 \text{ min}$ , estando as curvas cinéticas apresentadas na Figura 16.

Figura 16 - Acompanhamento da cinética reacional de degradação da mistura de corantes têxteis em solução aquosa a partir de diferentes concentrações iniciais utilizando processo foto-Fenton sob radiação e em dado  $\lambda$ : a) UV-C / 576 nm; b) UV-C / 228 nm; c) *sunlight* / 576 nm; d) *sunlight* / 228 nm.



Fonte: O autor (2022).

Analisando a Figura 16, pode-se observar que para o comprimento de onda de 576 nm, o sistema foto-Fenton/UV-C apresentou comportamento cinético semelhante para todas as concentrações iniciais avaliadas ao longo dos 120 min. Isto mostra que este sistema apresenta

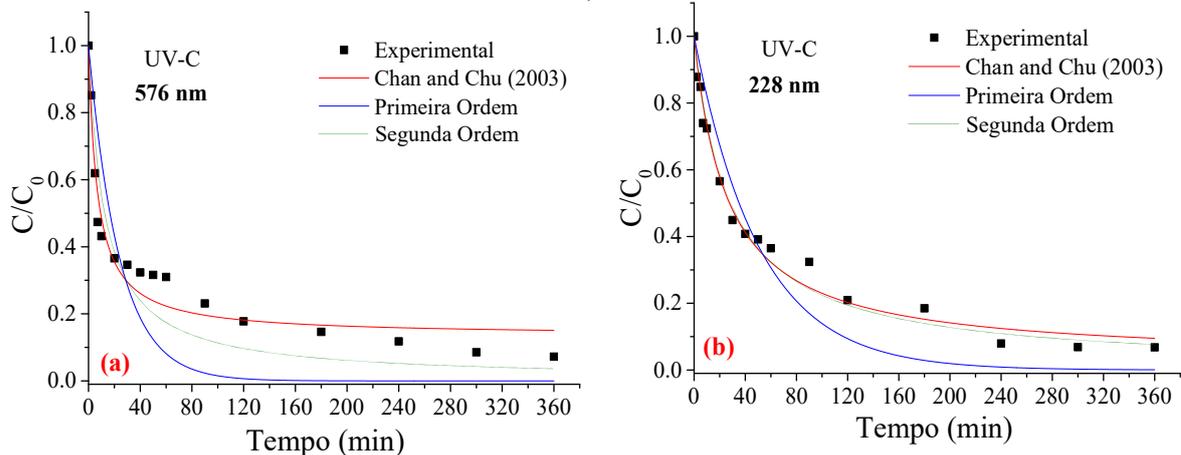
capacidade de tratar mistura de corantes na faixa de 5 a 30 mg·L<sup>-1</sup> após a maximização das variáveis. Em relação ao comprimento de onda de 228 nm, uma degradação de 85% é atingida após 180 min de tratamento. Para este  $\lambda$  também foi verificada eficiência do tratamento na faixa de concentração dos analitos analisada.

A radiação *sunlight*, tiveram uma degradação para os grupos aromáticos acima de 35% após 120 min em todas as concentrações analisadas, chegando a mais de 60% de degradação ao final do tratamento; valor menor ao obtido para o tratamento com radiação UV-C. Contudo, após 240 min de reação, nenhuma diferença significativa na degradação foi detectada para o comprimento de onda de 228 nm no que diz respeito a concentração inicial dos contaminantes.

Desse modo, ao comparar os dados das duas radiações aplicadas no processo foto-Fenton, verifica-se uma menor degradação ao fazer uso da radiação solar artificial.

Diante do exposto avaliou-se a adequação dados experimentais obtidos aos modelos cinéticos disponíveis na literatura apenas para o processo foto-Fenton empregando radiação UV-C. Os resultados obtidos estão apresentados na Figura 17.

Figura 17 - Ajuste cinético para Chan e Chu (2003), modelos de primeira e segunda ordem para o uso do processo foto-Fenton no tratamento da solução aquosa contendo a mistura de corantes têxteis. Condições experimentais: [corantes] = 20 mg·L<sup>-1</sup>, p= 1 atm; T = 29 ± 1°C, t = 360 min radiação a) UV-C / 576 nm; b) UV-C / 228 nm



Fonte: O autor (2022).

Diante dos resultados apresentados na Figura 17, constata-se que em linhas gerais, o processo de degradação via POA foto-Fenton empregando radiação UV-C tem uma etapa rápida nos primeiros 30 min, seguida por uma etapa lenta até os 180 min, seguida da estabilização do tratamento até os 360 min avaliados. Com relação aos ajustes, percebe-se que o modelo não linear proposto por Chan e Chu (2003) se mostrou adequado para descrição dos

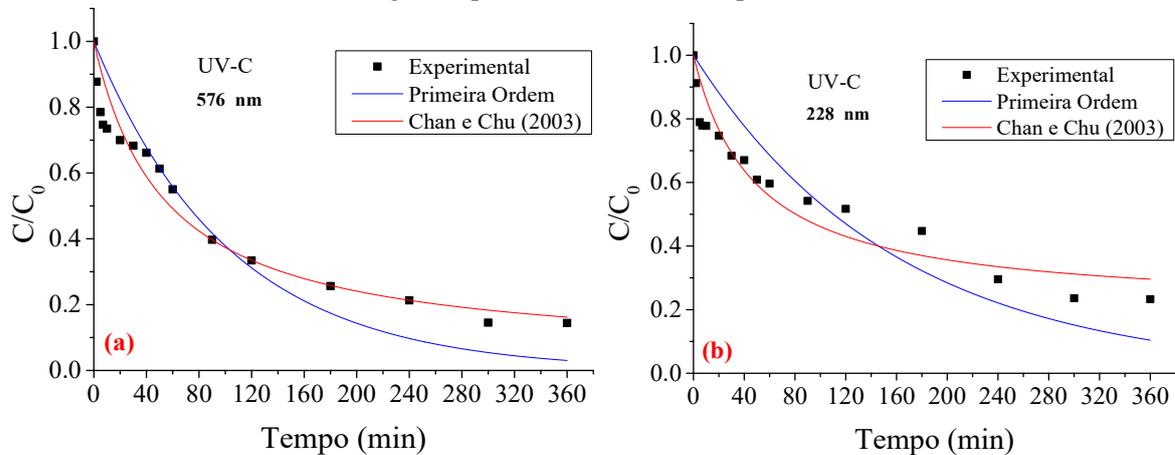
dados de degradação, considerando os casos avaliados. Esse modelo apresentou valores de  $R^2$  variando entre 0,95 e 0,98.

Avaliando o modelo de Chan e Chu, conforme mostrado na Figura 17, a taxa de decaimento da concentração ( $1/\rho$ ) para os grupos aromáticos foi de  $0,037 \text{ min}^{-1}$  e  $0,126 \text{ min}^{-1}$  para os cromóforos. Este decaimento foi mais acentuado no  $\lambda$  de 576 nm, pois quanto maior o valor de  $1/\rho$ , mais rapidamente diminui a concentração do contaminante. No que diz respeito a capacidade oxidativa máxima ( $1/\sigma$ ) nos grupos aromáticos (0,970) é maior que no grupo cromóforo (0,865).

Ao término do estudo da cinética reacional do processo foto-Fenton foi feita uma avaliação do peróxido de hidrogênio residual ( $[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{res}}$ ). Verificou-se que o sistema utilizando radiação UV-C apresentou uma menor quantidade de oxidante remanescente ( $0,5 \leq [\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{res}} \leq 2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ), do que a solução tratada no reator *sunlight* ( $2 \leq [\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{res}} \leq 5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ). Novamente, teve-se a confirmação de que o sistema foto-Fenton/UV-C foi o melhor, podendo ser selecionado para prosseguir as análises com a outra matriz estudada neste trabalho.

Tal processo foi também sugerido por Santana e colaboradores (2018) para degradação do corante laranja direto 26. Segundo os autores, o uso de POA permite a degradação de compostos orgânicos e a remoção da toxicidade das matrizes aquosas, podendo ser aplicado em estações de tratamento de efluentes como um pós-tratamento. Porém, os autores afirmam a necessidade de uma avaliação toxicológica para o tratamento proposto, a fim de verificar se no seu final da reação não há formação de intermediários tóxicos que aumentem os riscos causados aos ambientes aquáticos. Sendo assim, passou-se a avaliar cinética do processo em matriz sintética conforme apresentado na Figura 18. Vale ressaltar que para o estudo da cinética de degradação do ES via foto-Fenton/UV-C homogêneo não foi verificado ajuste ao modelo de segunda ordem.

Figura 18 – Acompanhamento cinético e ajustes dos dados experimentais para o modelo de Chan e Chu (2003), e de primeira da degradação da mistura de corantes têxteis em efluente sintético via foto-Fenton/UV-C para: a) 576 nm; b) 228 nm. Condições experimentais:  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 40 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $[\text{Fe}] = 1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  e  $\text{pH} = 3$ ,  $T = 29 \pm 1^\circ\text{C}$ ,  $p = 1 \text{ atm}$



Fonte: O autor (2022).

Diante dos resultados apresentados na Figura 18, percebe-se que a degradação via POA foto-Fenton/UV-C do efluente sintético contendo a mistura dos corantes em estudo apresenta comportamento análogo a solução aquosa. É verificada uma degradação com etapa mais rápida nos primeiros 60 min para ambos  $\lambda$  avaliados, seguido por uma etapa lenta até 240 min e estabilização aos 360 min. O modelo não linear de Chan e Chu apresentou o melhor ajuste, com valores de  $R^2$  variando entre 0,90 e 0,92, sendo verificado valores de  $1/\rho$  para  $\lambda$  de 576 nm de  $0,018 \text{ min}^{-1}$  e para o  $\lambda$  de 228 nm de  $0,016 \text{ min}^{-1}$ . Os cromóforos apresentaram a maior capacidade oxidativa máxima (0,963), enquanto os aromáticos atingiram um valor de 0,798, o que pode ser considerado muito bom, dada a maior recalcitrância destes grupamentos. Após avaliação dos dados cinéticos, aplicou-se o teste para identificação da  $[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{res}}$  obtendo resultado entre  $2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1} \leq [\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{res}} \leq 5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ . Isto mostra que no tratamento empregado para o efluente sintético não houve um consumo completo do agente oxidante. Contudo, o valor obtido pode ser considerado baixo e semelhante ao obtido por Santos Júnior *et al.* (2021) ao tratar poluentes orgânicos persistentes via processo Fenton (homogêneo e heterogêneo).

Com os resultados estabelecidos do ajuste cinético para o POA homogêneo, prosseguiu-se com a avaliação cinética do tratamento heterogêneo.

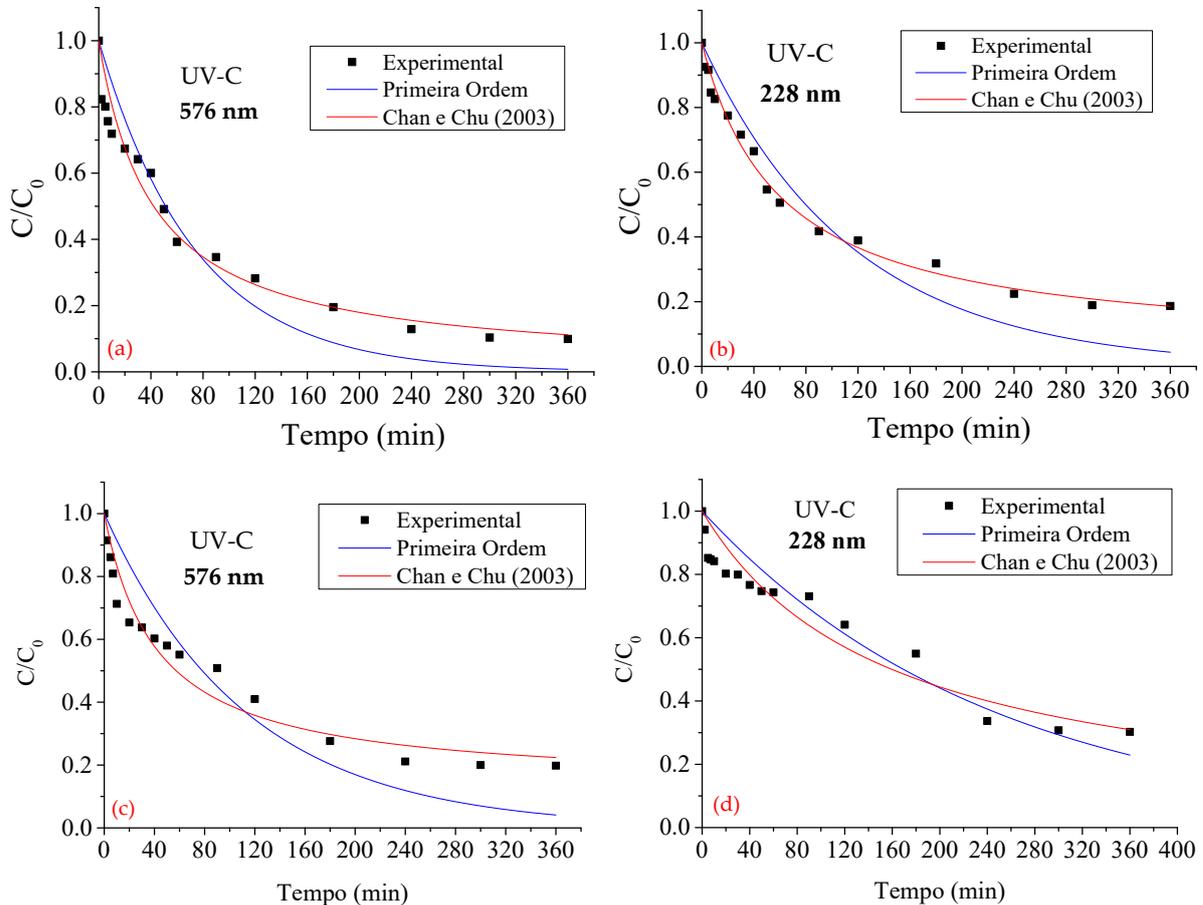
#### 4.4.2 Estudo cinético empregando processo foto-Fenton heterogêneo

De modo análogo ao realizado para o tratamento homogêneo, foram realizados os acompanhamentos das cinéticas reacionais tanto para a mistura de corantes em meio aquoso como no efluente sintético. Na Figura 19 estão apresentados os dados obtidos para os dois  $\lambda$  monitorados. De modo análogo ao observada para o acompanhamento cinético de degradação do ES via foto-Fenton/UV-C homogêneo, também não foi verificado ajuste ao modelo de segunda ordem para o sistema heterogêneo.

Dentre os modelos cinéticos testados, verifica-se através da análise da Figura 19 que os dados experimentais se ajustaram melhor ao modelo proposto por Chan e Chu (2003) tanto para a matriz aquosa como para o ES. Foram obtidos valores de  $R^2$  de 0,95 e 0,99 para a solução aquosa e de 0,90 e 0,94, para o ES nos  $\lambda$  de 576 nm e 228 nm, respectivamente.

Para a degradação da mistura de corantes em solução aquosa, a etapa rápida ocorre nos primeiros 60 min (Figura 19(a) e 19(b)), degradando mais 58% do contaminante em ambos os  $\lambda$  monitorados. Resultado semelhante é verificado para o efluente sintético (Figura 19(c) e 19(d)), onde a etapa rápida se dá também até 60 min, com degradação dos cromóforos de 45% e para os grupos aromáticos de 25%. Isto mostra que o processo de degradação via POA nesta matriz tem uma maior complexidade.

Figura 19 - Acompanhamento cinético e ajustes dos dados experimentais para o modelo de Chan e Chu (2003), e de primeira da degradação da mistura de corantes têxteis via processo heterogêneo foto-Fenton/UV-C para: a) 576 nm (aquoso); b) 228 nm (aquoso); c) 576 nm (ES); d) 228 nm (ES). Condições experimentais:  $[H_2O_2] = 40 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $[\text{magnetita}] = 0,5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  e  $\text{pH} = 3$ ,  $T = 29 \pm 1^\circ\text{C}$ ,  $p = 1 \text{ atm}$



Fonte: O autor (2022).

Após análise da Figura 19, foram avaliados os parâmetros do modelo que melhor descreve os dados experimentais: Chan e Chu (2003). Verificou-se que a degradação dos cromóforos em solução aquosa teve uma taxa de decaimento igual a  $0,024 \text{ min}^{-1}$  e maior que aquela observada para o grupamento aromático ( $0,016 \text{ min}^{-1}$ ). Esta diferença foi mais elevada para degradação do efluente sintético com  $0,021 \text{ min}^{-1}$  no  $\lambda$  de 576 nm e  $0,006 \text{ min}^{-1}$  no  $\lambda$  de 228 nm. Já a capacidade oxidativa máxima da degradação da solução aquosa apresentou valores superiores a 0,950, indicando uma oxidação elevada para os dois comprimentos de onda estudados. Para a degradação do ES essa oxidação foi maior nos grupos aromáticos (0,992) quando em comparação com os cromóforos (0,870). Estes resultados mostram mais uma vez a complexidade de estudar e tratar amostras mais complexas como o ES, já que a presença de bicarbonato e carbonato em sua composição podem atuar como sequestradores no meio reacional, afetando a eficiência do processo.

Ao término do acompanhamento cinético foi efetuado teste para determinar a  $[H_2O_2]_{res}$  para ambas as matrizes avaliadas, sendo verificados valores entre 0 e  $0,5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , indicando que o agente oxidante utilizado foi consumido quase que em sua totalidade. Após avaliação da cinética de degradação das matrizes em estudo, passou-se a análise da toxicidade.

#### 4.5 AVALIAÇÃO DE TOXICIDADE

Análises de toxicidade foram realizadas nas mesmas condições operacionais do monitoramento cinético, sendo utilizadas sementes de alface (*Lactuca sativa*), cenoura (*Daucus carota subsp. sativus*), rúcula (*Eruca vesicaria ssp. sativa*) e agrião (*Nasturtium officinale*). A avaliação foi realizada através dos valores dos índices de germinação (IG) e de crescimento relativo (ICR), comparando os resultados obtidos no controle negativo com as soluções antes e após tratamento pelo processo foto-Fenton UV-C nos sistemas homogêneo e heterogêneo de soluções aquosas e efluentes sintéticos. Ressalta-se que não houve germinação das sementes expostas à solução de ácido bórico. Os valores obtidos do estudo de toxicidade da solução aquosa homogênea e heterogênea, são demonstrados na Tabela 5.

Tabela 5 - Valores de IG (%) e ICR para a avaliação do tratamento da solução aquosa da mistura de corantes em estudo via processo foto-Fenton homogêneo e heterogêneo (CN = controle negativo; SAT = solução antes do tratamento; SPT = solução pós-tratamento)

Amostra	<i>Lactuca sativa</i>		<i>Daucus carota</i>		<i>Eruca vesicaria</i>		<i>Nasturtium officinale</i>	
	ICR	IG (%)	ICR	IG (%)	ICR	IG (%)	ICR	IG (%)
Água (CN)	1,00	100,00	1,00	100,00	1,00	100,00	1,00	100,00
SAT	1,45	162,96	1,91	158,28	1,74	189,04	1,54	178,75
SPT Homogêneo	0,83	89,79	0,80	69,89	0,93	98,58	0,85	78,40
SPT Heterogêneo	0,61	46,12	0,96	90,28	0,71	83,35	0,52	82,42

\*Fonte: O autor (2022).

Observando a Tabela 5, verifica-se que a solução antes do tratamento apresentou valores de crescimento radicular e germinação superiores ao controle negativo. Este comportamento pode ser explicado pela presença de grupos nitrogenados na constituição dos corantes têxteis, que podem atuar como uma fonte de nutrientes para o desenvolvimento das sementes. Dhaouefi e colaboradores (2019) indicaram que a presença de grupos nitrogenados na constituição dos azo corantes fornecem nutrientes que podem contribuir para um

crescimento mais intenso. Baseando-se na classificação proposta por Young e colaboradores (2012), todos os tipos de sementes expostos à solução antes do tratamento sofreram estimulação do alongamento radicular ( $ICR > 1,2$ ), enquanto as sementes expostas a SPT homogêneo não apresentaram efeitos significativos de toxicidade ( $0,8 \leq ICR \leq 1,2$ ), embora tenham exibidos valores inferiores ao controle. Avaliando e comparando os resultados da solução tratada com o processo homogêneo com os da SPT heterogêneo, pode-se afirmar que este último apresentou valores de ICR inferiores a 0,8 em três das espécies de sementes avaliadas. Isto indica um certo nível de inibição (principalmente para o agrião). A exceção foi verificada para as sementes de cenoura (*Daucus carota*), cujos resultados não indicaram influência negativa pelos subprodutos formados.

Nascimento e colaboradores (2020), avaliaram a toxicidade da mistura dos corantes alimentícios amarelo tartrazina e amarelo sunset antes e após aplicação do POA foto-Fenton/UV-C homogêneo usando sementes de alface (*Lactuca sativa*). Os autores verificaram uma redução na toxicidade da solução após o tratamento usando o processo foto-Fenton.

Gomes e colaboradores (2021) avaliaram a toxicidade da solução antes e após o tratamento foto-Fenton (radiação de LED, resíduos de ferro como catalisador) do corante preto direto 22, utilizando as sementes de cenoura (*Zanahoria Brasilia Irecê*) e agrião (*Nasturtium officinale*). Os resultados de toxicidade obtidos por estes autores demonstraram, que a solução tratada no processo heterogêneo apresentou formação de subprodutos que inibiram o crescimento das sementes. A análise destes trabalhos e dos resultados do presente estudo mostra a necessidade de avaliar a toxicidade frente a diferentes organismos da biota, dada a complexidade dos contaminantes em estudo.

Logo, após avaliar a toxicidade da matriz aquosa em sementes, prosseguiu-se com o estudo da toxicidade para o efluente sintético, antes e após o tratamento com os POAs homogêneo e heterogêneo (Tabela 6).

Tabela 6 - Valores de IG (%) e ICR para amostras de efluente sintético contendo a mistura de corantes em estudo antes e após o tratamento via foto-Fenton homogêneo e heterogêneo (CN = controle negativo; ESAT = efluente sintético antes do tratamento; ESPT = Efluente sintético pós-tratamento)

Amostra	<i>Lactuca sativa</i>		<i>Daucus carota</i>		<i>Eruca vesicaria</i>		<i>Nasturtium officinale</i>	
	ICR	IG (%)	ICR	IG (%)	ICR	IG (%)	ICR	IG (%)
Água (CN)	1,00	100,00	1,00	100,00	1,00	100,00	1,00	100,00
ESAT	1,47	123,68	1,13	105,25	1,11	119,05	1,08	110,30
ESPT Homogêneo	0,68	65,98	0,84	74,35	0,84	95,94	0,83	78,40
ESPT Heterogêneo	0,63	53,01	0,91	75,39	0,83	80,49	0,85	63,79

Fonte: O autor (2022).

Os resultados obtidos na Tabela 6 mostram que a amostra de ES antes do tratamento via POA contribuiu para o alongamento radicular e germinação das sementes, de modo análogo destacando-se nessas duas propriedades, a alface (*Lactuca sativa*). Enquanto, no pós-tratamento para ambos os processos (homogêneo e heterogêneo) a semente de alface (*Lactuca sativa*) apresenta os menores valores de ICR e IG, demonstrando que os nutrientes que lhe beneficiavam na solução não tratada passaram a formar subprodutos inibitórios ao seu crescimento após o POA. As outras três sementes avaliadas apresentaram resultados que comprovam que a solução tratada não apresenta efeitos tóxicos, mesmo com valores abaixo do controle negativo; demonstrando mais uma vez a necessidade de avaliar diferentes organismos.

Com isso, outra avaliação de toxicidade foi realizada com um segundo grupo de organismos, as cepas das bactérias *Escherichia coli* e *Salmonella enteritidis*. Na Tabela 7 estão apresentados os resultados do percentual de crescimento destes microrganismos inoculados e a densidade óptica a 600 nm (DO<sub>600</sub>). Vale ressaltar que devido a pandemia da COVID 19 não foi possível realizar as análises para o ES.

Tabela 7 - Resultados da DO<sub>600</sub> média e do percentual de crescimento das bactérias *Escherichia coli* e *Salmonella enteritidis* para avaliação da toxicidade da solução aquosa contendo a mistura dos corantes antes e após submissão ao processo foto-Fenton homogêneo e heterogêneo.

Amostra	<i>Escherichia coli</i>		<i>Salmonella enteritidis</i>	
	Média DO <sub>600</sub> ± σ	Crescimento (%)	Média DO <sub>600</sub> ± σ	Crescimento (%)
Controle	0,262 ± 0,011	100,00	0,238 ± 0,007	100,00
Solução Inicial	0,220 ± 0,026	83,96	0,252 ± 0,007	105,88
Foto-Fenton/UV-C (homogêneo)	0,193 ± 0,009	73,47	0,218 ± 0,007	91,38
Foto-Fenton/UV-C (heterogêneo)	0,227 ± 0,015	86,64	0,237 ± 0,002	99,57

Fonte: o autor (2022).

Com os resultados expostos na Tabela 7, percebe-se que houve uma certa inibição no crescimento das cepas de *Escherichia coli*, apresentado redução no crescimento superior a 14% para todas as soluções testadas. É possível observar ainda uma maior sensibilidade ao expor as bactérias à solução tratada com o processo homogêneo, evidenciando uma possível toxicidade inerente aos produtos obtidos após o tratamento realizado. Por outro lado, as cepas da *Salmonella enteritidis* expostas as soluções antes do tratamento apresentaram um crescimento superior ao do controle ( $\approx 6\%$ ). Os resultados indicam que as soluções tratadas apresentam pouca toxicidade frente a estes organismos.

## 5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A partir dos resultados obtidos no presente trabalho, pode se verificar a viabilidade da mistura dos corantes preto direto 22 (PD22), preto ácido 172 (PA172) e preto reativo 5 (PR5) serem tratados através do processo oxidativo avançado foto-Fenton sob radiação UV-C e futuras sugestões de estudos adicionais foram indicadas.

### 5.1 CONCLUSÕES

Através dos resultados adquiridos, foi possível tanto sistemas homogêneos (empregando sulfato ferroso) como heterogêneo (aplicando a magnetita comercial), o tratamento da mistura dos corantes. No que se refere ao tratamento em matriz aquosa, dentre os demais POA analisados, os reatores UV-C e *sunlight* apresentaram resultados eficientes para a degradação da mistura dos contaminantes empregados. Porém, o uso de radiação UV-C se destacou na degradação de ambos os comprimentos de onda avaliados (228 nm e 576 nm), enquanto a radiação *sunlight* demonstrou menor eficácia no tratamento dos grupos aromáticos. Ao testar os diferentes tipos de POA homogêneo, o sistema foto-Fenton utilizando radiação UV-C (FF/UV-C) apresentou melhor eficiência,

Confirmou-se através dos estudos cinéticos em ambas as matrizes avaliadas, que o sistema FF/UV-C se ajustou ao modelo proposto por Chan e Chu, modelo esse que segue uma cinética de pseudo-primeira ordem. Para este tratamento, obteve-se ajustes dos dados experimentais com valores de coeficiente de regressão linear ( $R^2 \geq 0,90$ ) para ambas as radiações utilizadas. De certa forma, a avaliação de toxicidade em um quadro geral indicou que não houve efeito de toxicidade para as 4 sementes testadas (alface, cenoura, rúcula e agrião) mesmo apresentando valores inferiores de índice de germinação e crescimento radicular após o tratamento. Para o efluente sintético apenas a semente de alface apresentou uma certa inibição. As cepas de bactérias apresentaram um grau maior de inibição para a solução aquosa tratada via POA homogêneo.

Com a utilização das técnicas de difração de raios-X (DRX); espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR), espectroscopia por energia dispersiva (EDS), microscopia eletrônica de varredura (MEV); Adsorção/Dessorção de  $N_2$  (BET), foi possível caracterizar a magnetita (comercial) gerando resultados que indicavam que o mineral catalisador não apresentava um nível de pureza demonstrado pelo composto em sua forma pura ( $Fe_3O_4$ ).

Ao avaliar o POA FF/UV-C com catalisador magnetita, avaliou-se o uso de diferentes granulometrias do catalisador e agitação no processo, não apresentavam diferença na eficiência durante o tratamento. Desta forma, com o planejamento fatorial  $2^3$  com as variáveis pH,  $[H_2O_2]$  e  $[magnetita]$  e a geração do gráfico de Pareto revelou-se a condição ótima de trabalho (pH = 3;  $[H_2O_2] = 40 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  e  $[magnetita] = 0,5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ). Também foi possível testar a reutilização deste mineral, constatando-se que em seus três primeiros ciclos havia uma elevada ampliação no poder degradativo no  $\lambda$  228 nm, enquanto após o terceiro uso observou-se um declínio da sua atividade catalítica na degradação dos cromóforos e aromáticos.

Desta forma, avaliou-se o comportamento cinético do sistema FF/UV-C/magnetita, que mais uma vez seguiu um modelo cinético de pseudo-primeira ordem, apresentando  $R^2 \geq 0,90$  para ambas as matrizes analisadas. No que diz respeito a toxicidade, os produtos formados após uso do POA heterogêneo apresentaram influência negativa apenas para as sementes de alface e para as cepas de bactérias, com maior sensibilidade para este último organismo.

Dentre todos os processos avaliados cineticamente o POA homogêneo FF/UV-C em solução aquosa foi o que apresentou a melhor degradação com valores acima de 90% em ambos os  $\lambda$ . Já o POA heterogêneo (FF/UV-C) demonstrou menor eficácia para degradar os cromóforos e grupos aromáticos presentes na mistura dos azo corantes estudados presentes no efluente sintético.

## 5.2 SUGESTÃO DE TRABALHOS FUTUROS

- Realizar tratamento dos contaminantes em estudo empregando outras fontes de ferro heterogêneas (pirita, hematita, dentre outros);
- Tratar efluentes oriundos de indústrias têxteis antes e após submissão aos tratamentos convencionais utilizados nas estações de tratamento de efluentes;
- Testar diferentes tipos de POA não avaliados no presente trabalho: sonoquímicos, eletroquímicos;
- Fazer *scale-up* para verificar a manutenção da eficácia dos tratamentos propostos;
- Sintetizar o catalisador empregado e comparar a eficiência com os dados do presente estudo.

## REFERÊNCIAS

- ABIT - Associação Brasileira da Indústria Têxtil e de Confecções. **Perfil do setor**. Disponível em: <<http://www.abit.org.br/cont/perfil-do-setor>> Acesso em: 19 ago. 2019.
- ALDERETE, B. L.; SILVA, J.; GODOI, R.; SILVA, F. R.; TAFFAREL, S. R.; SILVA, L. P.; GARCIA, A. L. H.; JÚNIOR, H.M.; 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.
- AL-MAMUN, M. R.; KADER, S.; ISLAM, M. S.; KHAN, M. Z. H. Photocatalytic activity improvement and application of UV Espectro do UV/Vis: (a) solução aquosa da mistura dos três corantes e (b) influência da variação do pH na solução in textile wastewater treatment: A review. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v.7, 2019.
- AMORIM, C. C.; LEÃO, M. M. D.; MOREIRA, R. F. P. M. Comparison of various advanced oxidation processes for azo dye degradation. **Engenharia Sanitaria E Ambiental**, v. 14, n. 4, p. 543-550, 2009.
- AMORIM, N. D. O.; NASCIMENTO, G. E.; CHARAMBA, L. V. C.; SANTANA, R. M. R.; SILVA, P. M.; NAPOLEÃO, T. H.; NAPOLEÃO, D. C. Direct red 83 textile dye degradation using photoperoxidation and photo-fenton: kinetic studies, toxicity and neural networks modeling. **Ciência e Natura**, v. 42, p. 41, 2020.
- ARAÚJO, K. S.; ANTONELLI, R.; GAYDECZKA, B.; GRANATO, A. C.; MALPASS, G. R. P. Processos oxidativos avançados: uma revisão de fundamentos e aplicações no tratamento de águas residuais urbanas e efluentes industriais. **Ambiente e Água**, v. 11, p. 387-401, 2016.
- BABU, D.; SRIVASTAVA, V.; NIDHEESH, P.V.; KUMAR, M. S. Detoxification of water and wastewater by advanced oxidation processes. **Science of the Total Environment**, v. 696, p. 2-20, 2018.
- BANCO DO NORDESTE. **Caderno setorial ETENE – Setor têxtil**, ano 2, n. 16, 2017.
- BASTURK, E.; KARATAS, M. Advanced oxidation of reactive blue 181 solution: A comparison between Fenton and sono-Fenton process. **Ultrasonics sonochemistry**, v. 21, n. 5, p. 1881-1885, 2014.
- BENSALAH, N.; DBIRA, S.; BEDOUI, A. Mechanistic and kinetic studies of the degradation of diethyl phthalate (DEP) by homogeneous and heterogeneous Fenton oxidation. **Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management**, v. 11, p. 100224, 2019.
- BILIŃSKA, L.; GMUREK, M. Novel trends in AOPs for textile wastewater treatment. Enhanced dye by-products removal by catalytic and synergistic actions. **Water Resources and Industry**, v. 26, p. 100160, 2021.
- BOCZKAJ, G.; FERNANDES, A. Wastewater treatment by means of advanced oxidation processes at basis pH conditions: A review. **Chemical Engineering Journal**, v. 320, p. 608-633, 2017.

- BOUR, A.; MOUCHET, F.; SILVESTRE, J.; GAUTHIER, L.; PINELLI, E. Environmentally relevant approaches to assess nanoparticles ecotoxicity: A review. **Journal of Hazardous Materials**, v. 283, p.764-777, 2015.
- BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. **Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011**. Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), Brasília, DF, 2011.
- CAI, Q. Q.; JOTHINATHAN, L.; DENG, S.H.; ONG, S.; NG, H. Y.; HU, J. Y. Processos AOP baseados em Fenton e ozônio para tratamento de efluentes industriais. In: **Processos Oxidativos Avançados para Estações de Tratamento de Efluentes**. Elsevier, 2021. p. 199-254.
- CAVALCANTI, Vanessa Oliveira Marques. **Fotodegradação dos fármacos atenolol e propranolol empregando processos oxidativos avançados com diferentes fontes de ferro**. 2021. Dissertação (Mestrado em Engenharia química) - Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 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.
- CHANGOTRA, R.; RAJPUT, H.; DHIR, A. Treatment of real pharmaceutical wastewater using combined approach of Fenton applications and aerobic biological treatment. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 376, p. 175-184, 2019.
- COLOUR INDEX. Definitions of a dye and a pigment, 2015. Disponível em: <<http://www.colour-index.com/definitions-of-a-dye-and-a-pigment>> Acesso em: 12 de outubro de 2019.
- CONCEIÇÃO, V. M.; FREIRE, F. B. Descoloração de efluente têxtil sintético em reator UASB seguido de adsorção em bagaço de cana-de-açúcar. **Revista Tecnológica**, v. 22, n. 1, p. 109-122, 2013.
- COSTA, G.; CANGERANA, F. Estudo do processo oxidativo avançado como uma alternativa tecnológica e eficaz no tratamento de efluentes. **Revista Eletrônica de Tecnologia e Cultura**. Ed.19, p. 63 – 84, 2016.
- DEWIL, R.; MANTZAVINOS, D.; POULIOS, I.; RODRIGO, M. A. New perspectives for Advanced Oxidation Processes. **Journal of Environmental Management**, v.195, p. 93-99, 2017.
- DEZOTTI, M. **Processos e técnicas para o controle ambiental de efluentes líquidos**. v. 5. Rio de Janeiro: E-papers, 2008. 360p.
- DHAOUFEI, Z.; TOLEDO-CERVANTES, A.; GHEDIRA, K.; CHEKIR-GHEDIRA, L.; MUÑOZ, R. Decolorization and phytotoxicity reduction in an innovative anaerobic/aerobic photobioreactor treating textile wastewater. **Chemosphere**, v. 234, p. 356-364, 2019.
- DIAO, Z. H.; LIU, J. J.; HU, Y. X.; KONG, L. J.; JIANG, D.; XU, X. R. Comparative study of Rhodamine B degradation by the systems pyrite/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and pyrite/persulfate: Reactivity, stability, products and mechanism. **Separation and Purification Technology**, v. 184, p. 374-383, 2017.

- DIAS, F. F. S.; CHIAVONE-FILHO, O.; LIRA, R. M.; CARVALHO, F. O.; PACHECO, J. G. Degradação de corante Reative Black 5 via processo foto-Fenton em reator PTC com modelagem e otimização utilizando RNA. **Scientia Plena**, v. 9, p. 1–12, 2013.
- DIAS, F. F. S.; SILVA, P. B. V.; SANTOS, A. F. M. S.; ANDRADE, J. G.; ALBUQUERQUE, I. L. Tratamento de efluente têxtil através de processo oxidativo avançado ( $H_2O_2/TiO_2/UV$ ). **Revista Geama**, v. 4, n. 3, p. 4-9, 2018.
- DOLEZ, P. I.; BENADDI, H. **Toxicity testing of textiles**. Advanced Characterization and Testing of Textiles. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100453-1.00008-8>, 2018.
- DUARTE, A. F. S.; KRAUSE, M. S.; MARTINS, A. L. C.; MIGUEL, M. D.; MIGUEL, O. G. Atividade fitotóxica de *Guettarda Uruguensis* (RUBIACEAE) sobre a germinação e crescimento de sementes de *Lactuca Sativa*. **Visão Acadêmica**, v. 18, n. 4, 2018.
- ELRIC, E. Advanced oxidation processes for treatment of leachate from hazardous waste landfill. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 2, p. 44, 2010.
- ERTUGAY, N.; ACAR, F. N. Removal of COD and color from Direct Blue 71 azo dye wastewater by Fenton's oxidation: Kinetic study. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 10, p. 1158-1163, 2017.
- ERTUGAY, N.; ACAR, F. N. Removal of COD and color from Direct Blue 71 azo dye wastewater by Fenton's oxidation: Kinetic study. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 10, p. S1158-S1163, 2017.
- IOREZE, M.; SANTOS, E. P.; SCHMACHTENBERG, N. Processos oxidativos avançados: fundamentos e aplicação ambiental. **Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Digital – REGET/UFMS**, v.18, p. 79-91, 2014.
- GALEANO, L. A.; GUERRERO-FLÓREZ, M.; SÁNCHEZ, C. A.; GIL, A.; VICENTE, M. Á. Disinfection by chemical oxidation methods. In: GIL, A.; GALEANO, L. A.; VICENTE, M. A. (Eds). Applications of Advanced Oxidation Processes (AOPs) in Drinking Water Treatment. **Switzerland Springer**, v. 67, p. 257-295, 2019.
- GANIYU, S. O.; ZHOU, M.; MARTINEZ-HUITLE, C. A. Heterogeneous electro-Fenton and photoelectro-Fenton processes: a critical review of fundamental principles and application for water/wastewater treatment. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 235, p. 103-129, 2018.
- GAUTAM, P.; KUMAR, S.; LOKHANDWALA, S. Advanced oxidation processes for treatment of leachate from hazardous waste landfill: A critical review. **Journal of Cleaner Production**, v. 237, p. 117639, 2019.
- GOMES, R. K.; SANTANA, R. M.R.; MORAES, N. F.; JÚNIOR, S. G. S.; LUCENA, A. L.; ZAIDAN, L. E.; ELIHIMAS, D.R.M.; NAPOLEÃO, D. C. Treatment of direct black 22 azo dye in led reactor using ferrous sulfate and iron waste for Fenton process: reaction kinetics, toxicity and degradation prediction by artificial neural networks. **Chemical Papers**, v. 75, n. 5, p. 1993-2005, 2021.
- GRCIC, I.; PAPIĆ, S.; MESEC, D.; KOPRIVANAC, N.; VUJEVIĆ, D. The kinetics and efficiency of UV assisted advanced oxidation of various types of commercial organic dyes in water. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 273, p. 49-58, 2014.

GUO, Y.; XUE, Q.; ZHANG, H.; WANG, N.; CHANG, S.; WANG, H.; PANG, H.; CHEN, H. Treatment of real benzene dye intermediates wastewater by the Fenton method: characteristics and multi-response optimization. **RSC advances**, v. 8, n. 1, p. 80-90, 2018.

HABIBI, N. Preparation of biocompatible magnetite – carboxymethyl cellulose nanocomposite: Characterization of nanocomposite by FTIR, XRD, FESEM and TEM. **Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 131, p. 55 – 5, 2014.

HASSAAN, M. A.; NEMR, A. E.; MADKOUR, F. F. Advanced oxidation processes of Mordant Violet 40 dye in freshwater and seawater. **Egyptian Journal of Aquatic Research**, v. 43, p. 1–9, 2017.

HASSAAN, M. A.; NEMR, A. E.; MADKOUR, F. F. Testing the advanced oxidation processes on the degradation of Direct Blue 86 dye in wastewater. **Egyptian Journal of Aquatic Research**, v.43, p.11–19, 2017.

HASSAN, A. K.; RAHMAN, M. M.; CHATTOPADHAY, G.; NAIDU, R. Kinetic of the degradation of sulfanilic acid azochromotrop (SPADNS) by Fenton process coupled with ultrasonic irradiation or L-cysteine acceleration. **Environmental Technology & Innovation**, v. 15, p. 100380, 2019.

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.

HONG, C. H.; KIM, M. W.; ZHANG, W. L.; MOON, I. J.; CHOI, H. J. (2016). Fabrication of smart magnetite/reduced graphene oxide composite nanoparticles and their magnetic stimuli-response. **Journal of colloid and interface science**, v. 481, p. 194-200, 2016.

HOSSAIN, L.; SARKER, S. K.; KHAN, M. S. Evaluation of present and future wastewater impacts of textile dyeing industries in Bangladesh. **Environmental Development**, v. 26, p.23-33, 2018.

HOU, B.; HAN, H.; JIA, S.; ZHUANG, H.; XU, P.; WANG, D. Heterogenous electron-Fenton oxidation of catechol catalyzed by nano-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>: kinetics with the Fermi's equation. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 56, p. 138-147, 2015.

HOU, X.; HOUNG, X.; JIA, F.; AI, Z.; ZHAO, J.; ZHANG, L. Hydroxylamine promoted goethite surface Fenton degradation of organic pollutants. **Environmental science & technology**, v. 51, n. 9, p. 5118-5126, 2017.

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

IEMI - Instituto de Estudos e Marketing Industrial. **O Brasil têxtil aos olhos do mundo**. Disponível em: < <http://www.iemi.com.br/o-brasil-textil-aos-olhos-do-mundo/>> Acesso em: 22 ago. 2019.

IVASHCHENKO, O.; JURGA-STOPA, J.; COY, E.; PEPLINSKA, B.; PIETRALIK, Z.; JURGA, S.; Fourier transform infrared and Raman spectroscopy studies on magnetite/Ag/antibiotic nanocomposites. **Applied Surface Science**, v. 364, p. 400-409, 2016.

- JAAFARZADEH, N.; TAKDASTAN, A.; JORFIS.; GHANBARI, F.; AHMADI, M.; BARZEGAR, G.; The performance study on ultrasonic/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> for degradation of azo dye and real textile wastewater treatment. **Journal of Molecular Liquids**, v. 256, p. 462-470, 2018.
- JANANI, S.; KUMAR, S. S. Performance analysis of different textile effluent treatment processes involving marine diatom *Odontellaaurit*. **Environmental Technology & innovation**. v. 11, p. 153- 164, 2018.
- KARCI, A. Degradation of chlorophenols and alkylphenol ethoxylates, two representative textile chemicals, in water by advanced oxidation processes: The state of the art on transformation products and toxicity. **Chemosphere**, v.99, p.1–18, 2014.
- KHATAEE, A.; GOHARI, S.; FATHINIA, M. Modification of magnetite ore as heterogeneous nanocatalyst for degradation of three textile dyes: Simultaneous determination using MCR-ALS, process optimization and intermediate identification. **Journal of the Taiwan Institute of chemical engineers**, v. 65, p. 172-184, 2016.
- KHUZWAYO, Z.; CHIRWA, E. M. N. Analysis of catalyst photo-oxidation selectivity in the degradation of polyorganochlorinated pollutants in batch systems using UV and UV/TiO<sub>2</sub>. **South African Journal of Chemical Engineering**. v. 23, p. 17-25, 2017.
- 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**, p. 105012, 2021.
- KODAVATIGANTI, S.; BHAT, A. P.; GOGATE, P. R. Intensified degradation of Acid Violet 7 dye using ultrasound combined with hydrogen peroxide, Fenton, and persulfate. **Separation and Purification Technology**, v. 279, p. 119673, 2021.
- KOLLIAS, K.; MYLONA, E.; ADAM, K.; CHRYSOCHOOU, M.; PAPASSIOPI, N.; XENIDIS, A. Characterization of phosphate coating formed on pyrite surface to prevent oxidation. **Applied Geochemistry**, v. 110, p. 104435, 2019.
- LI, G., WANG, C., YAN, Y., YAN, X., LI, W., FENG, X.; LI, J.; XIANG, Q.; TAN, W.; LIU, F.; YIN, H. Highly enhanced degradation of organic pollutants in hematite/sulfite/photo system. **Chemical Engineering Journal**, v. 386, p. 124007, 2020.
- LIANG, J; NING, X.; SUN, J.; SONG, J.; LU, J.; CAI, H.; HONG, Y. Toxicity evaluation of textile dyeing effluent and its possible relationship with chemical oxygen demand. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v.166, p.56-62, 2018.
- LITTER, M. I.; SLODOWICZ, M. An overview on heterogeneous Fenton and photoFenton reactions using zerovalent iron materials. **Journal of Advanced Oxidation Technologies**, v. 20, n. 1, 2017.
- MARTINS, L. M.; SILVA, C. E.; NEYO, J. M. M.; LIMA, A. S.; MOREIRA, R. F. P. M. Aplicação de Fenton, foto-Fenton e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> no tratamento de efluente têxtil sintético contendo o corante preto biozol UC. **Engenharia Sanitária Ambiental**, v.16, n.3, p.261-270, 2011.
- MENDES, B. D. O. J. A indústria têxtil no Nordeste, Norte de Minas e Norte do Espírito Santo: **contextualização e perspectivas**. 2019.

- MENDES, C. R.; DILARRI, G.; PELEGRINI, R. T. Aplicação da biomassa *Saccharomyces Cerevisiae* como agente adsorvente do corante Direct Orange 2GL e os possíveis mecanismos de interações adsorbato/adsorvente. **Matéria**, v. 20, n. 4, p. 898-908, 2015.
- MIKLOS, D. B. ; REMY, C.; JEKEL, M.; LINDEN, K. G.; DREWES, J. E. Evaluation of advanced oxidation processes for water and wastewater treatment - A critical review. **Water Research**, v. 139, p. 118-131, 2018.
- MIRALLES-CUEVA, S.; OLLER, I.; AGÜERA, A.; LLORCA, M.; SÁNCHEZ PÉREZ, J. A.; MALATO, S. Combination of nanofiltration and ozonation for the remediation of real municipal wastewater effluents: Acute and chronic toxicity assessment. **Journal of Hazardous Materials**, v. 323, p. 442-451, 2017.
- MOISSA, F. L.; MITTERSTEINER, M.; SAUGO, R.; FLORIANI, T. C.; JESUS, P. C. Kinetic behavior of CI Reactive Blue 182 towards oxidation with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/NaOH systems. **Journal of Molecular Liquids**, v. 264, p. 675-682, 2018.
- NAPOLEÃO, D. C.; BRANDÃO, Y. B.; BENACHOUR, M.; SILVA, V. L. Estudo do processo Foto-Fenton para tratamento de fármacos: otimização e modelagem cinética. **Scientia Plena**, v. 9, n. 9, p. 1-9, 2013.
- NASCIMENTO, G. E.; NAPOLEÃO, D. C.; AGUIAR SILVA, P. K.; SANTANA, R. M. R.; BASTOS, A. M. R.; ZAIDAN, L. E. M. C.; DUARTE, M. M. M. B. Photo-Assisted Degradation, Toxicological Assessment, and Modeling Using Artificial Neural Networks of Reactive Gray BF-2R Dye. **Water, Air, & Soil Pollution**, v.229, n.12, p. 379, 2018.
- NASCIMENTO, G. E.; NAPOLEÃO, D. C.; AGUIAR, S. P. K.; SANTANA, R. M. R.; BASTOS, A. M. R.; ZAIDAN, L. E. M. C.; MOURA, M. C.; COELHO, L.C.B.B.C.; DUARTE, M. M. M. B. Photo-assisted degradation, toxicological assessment, and modeling using artificial neural networks of reactive gray BF-2R dye. **Water, Air, & Soil Pollution**, v. 229, n. 12, p. 1-15, 2018.
- NASCIMENTO, G. E.; NAPOLEÃO, D. C.; ROCHA SANTANA, R. M.; CHARAMBA, L. V. C.; DE OLIVEIRA, J. G. C.; MOURA, M. C.; COELHO, L.C.B.B.C.; DUARTE, M. M. M. B. Degradation of a sunset yellow and tartrazine dye mixture: optimization using statistical design and empirical mathematical modeling. **Water, Air, & Soil Pollution**, v. 231, p. 1-17, 2020.
- NASCIMENTO, G. E.; NAPOLEÃO, D. C.; SANTANA, R. M.R.; CHARAMBA, L. V. V.; OLIVEIRA, J. G. C.; MOURA, M. C.; COELHO, L.C.B.B.C.; DUARTE, M. M. M. B. Degradation of textile dyes Remazol Yellow Gold and reactive Turquoise: optimization, toxicity and modeling by artificial neural networks. **Water Science and Technology**, v. 2017, n. 3, p. 812-823, 2017.
- NAVARRO, P.; GABALDÓN, J. A.; GÓMEZ-LÓPEZ, V. M. Degradation of an azo dye by a fast and innovative pulsed light/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> advanced oxidation process. **Dyes and Pigments**, v. 136, p. 887-892, 2017.
- NGULUBE, T.; GUMBO, J. R.; MASINDI, V.; MAITY, Q. An update on synthetic dyes adsorption onto clay-based minerals: A state-of-art review. **Journal of Environmental Management**, v. 191, p. 35-57, 2017.

- NIDHEESH, P. V.; GANDHIMATHI, R.; RAMESH, S. T. Degradação de corantes de solução aquosa por processos de Fenton: uma revisão. **Pesquisa em Ciência Ambiental e Poluição**, v. 20, n. 4, pág. 2099-2132, 2013.
- NIMKAR, U. Sustainable chemistry: A solution to the textile industry in a developing world. **Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry**, v.9, p.13-17, 2018.
- OLIVEIRA, G. A. R.; LEME, D. M.; LAPUENTE, J.; BRITO, L. B.; PORREDÓN, C.; RODRIGUES, L. B.; BRULL, N. SERRET, J. T.; BORRÀS, M.; DISNER, G. R.; CESTARI, M. M.; OLIVEIRA, D. P. A test battery for assessing the ecotoxic effects of textile dyes. **Chemical-Biological Interactions**, v.291, p.171-179, 2018
- OROZCO, S. L.; ARANCIBIA-BULNES, C. A.; SUÁREZ-PARRA, R. Radiation absorption and degradation of an azo dye in a hybrid photocatalytic reactor. **Chemical Engineering Science**, v. 64, n. 9, p. 2173-2185, 2009.
- PAULINO, T. R. S.; ARAÚJO, R. D. S.; SALGADO, B. C. B. Estudo de oxidação avançada de corantes básicos via reação Fenton ( $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ ). **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, v. 20, p. 347-352, 2015.
- PEIXOTO, F.; MARINHO, G.; RODRIGUES, K. Corantes Têxteis: Uma Revisão; **Holos**, v. 29, n. 5, p. 98-106, 2013.
- PERNAMBUCO. **Norma técnica nº 2.001, de 21 de fevereiro de 2000**. Agência Estadual do Meio Ambiente (CPRH), 2003.
- PRIAC, A.; BADOT, P-M.; CRINI, G.; Treated wastewater phytotoxicity assessment using *Lactuca sativa*: focus on germination and root elongation test parameters. **Comptes Rendus Biologies**. v. 340, n. 3, p. 188-194, 2017.
- RADOŃ, A.; ŁOŃSKI, S.; WARSKI, T.; BABILAS, R.; TAŃSKI, T.; DUDZIAK, M.; ŁUKOWIEC, D. Catalytic activity of non-spherical shaped magnetite nanoparticles in degradation of Sudan I, Rhodamine B and Methylene Blue dyes. **Applied Surface Science**, v. 487, p. 1018-1025, 2019.
- RAJPUT, S.; PITTMAN JR, C. U.; MOHAN, D. Magnetic magnetite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) nanoparticle synthesis and applications for lead ( $\text{Pb}^{2+}$ ) and chromium ( $\text{Cr}^{6+}$ ) removal from water. **Journal of colloid and interface science**, v. 468, p. 334-346, 2016.
- RAMOS, M. D. N.; SANTANA, C. S.; VELLOSO, C. C. V.; 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.
- RAWAT, D.; SHARMA, R. S.; KARMAKAR, S.; ARORA, L. S.; MISHRA, V. **Ecotoxic potential of a presumably non-toxic azo dye**. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, v. 148 p. 528–537, 2018.
- ROSA, J. M.; TAMBOURGI, E. B.; VANALLE, R. M.; GAMARRA, F. M. C.; SANTANA, J. C. C.; ARAÚJO, M. C. Application of continuous  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  advanced oxidative process as an option to reduce the consumption of inputs, costs and environmental impacts of textile effluents. **Journal of cleaner production**, v. 246, p. 119012, 2020.

- ROVIRA, J.; DOMINGO, J. L. Human health risks due to exposure to inorganic and organic chemicals from textiles: A review. **Environmental research**, v. 168, p. 62-69, 2019.
- SALEH, R.; TAUFIK, A. Photo-Fenton degradation of methylene blue in the presence of AuFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/graphene composites under UV and visible light at near neutral pH: Effect of coexisting inorganic anion. **Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management**, v. 11, 2019.
- SAMSAMI, S.; MOHAMADIZANIANI, M.; SARRAFZADEH, M. H.; RENE, E. R.; FIROOZBAHR, M. Recent advances in the treatment of dye-containing wastewater from textile industries: Overview and perspectives. **Process safety and environmental protection**, v. 143, p. 138-163, 2020.
- SANTANA, R. M. R.; NASCIMENTO, G. E.; NAPOLEÃO, D. C. DUARTE, M. M. B. Degradation and kinetic study of Reactive blue BF-5G and Remazol red RB 133% dyes using Fenton and photo-Fenton process. **Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental**, v. 21, n. 2, p. 104-118, 2017.
- SANTANA, R. M. R.; NASCIMENTO, G. E.; SILVA, P. K. A.; LUCENA, A. L. A.; PROCÓPIO, T. F.; NAPOLEÃO, T. H.; DUARTE, M. M. B.; NAPOLEÃO, D. C. Kinetic and ecotoxicological evaluation of the direct orange 26 dye degradation by Fenton and solar photo-Fenton processes. **Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental**, v. 22, n. 5, p. 1-20, 2018.
- SANTANA, R. M. R.; NASCIMENTO, G. E.; AGUIAR, P. K.; SILVA, A. L. A. D. L.; PROCÓPIO, T. F.; NAPOLEÃO, T. H.; DUARTE, M. M. B.; NAPOLEÃO, D. C. Kinetic and ecotoxicological evaluation of the direct orange 26 dye degradation by Fenton and solar photo-Fenton processes. **Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental**, v. 22, p. 5, 2018.
- SANTOS JR, 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. Tratamento de poluentes orgânicos persistentes em reator de led com sulfato ferroso e resíduos de ferro para processo fenton. **Revista Engenharia e Gestão Ambiental (EEMJ)**, v. 20, n. 6 de 2021.
- SANTOS, P. B.; SANTOS, H. F.; ANDRADE, G. F. Photodegradation mechanism of the RB5 dye: A theoretical and spectroscopic study. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 416, p. 113315, 2021.
- SARKAR, S.; BHATTACHARJEE, C.; CURCIO, S. Studies on adsorption, reaction mechanisms and kinetics for photocatalytic degradation of CHD, a pharmaceutical waste. **Ecotoxicology and Environmental Safety**. v. 121, p. 154-163, 2015.
- SHAHID, M. K.; CHOI, Y. Characterization and application of magnetite Particles, synthesized by reverse coprecipitation method in open air from mill scale. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v.495, p.165823, 2020.
- SHANMUGAM, B. K.; EASWARAN, S. N.; MOHANAKRISHNAN, A. S.; KALYANARAMAN, C.; MAHADEVAN, S. Biodegradation of tannery dye effluent using Fenton's reagent and bacterial consortium: a biocalorimetric investigation. **Journal of environmental management**, v. 242, p. 106-113, 2019.

SHI, X.; TIAN, A.; YOU, J.; YANG, H.; WANG, Y.; XUE, X. Degradation of organic dyes by a new heterogeneous Fenton reagent-Fe<sub>2</sub>GeS<sub>4</sub> nanoparticle. **Journal of Hazardous Materials**, v. 353, p. 182-189, 2018

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

SILVA, H. L. C.; SILVA, F. S.; GIMENES, R.; KONDO, M. M.; SILVA, M. R. A. Tratamento de efluente de indústria de processamento de batata por processo foto-Fenton heterogêneo utilizando ferrita de pilhas descartadas. **Eclética Química Journal**, v. 41, p. 101-111, 2016.

SILVA, M. P.; SOUZA, A. C. A.; LIMA FERREIRA, L. E.; NETO, L. M. P.; NASCIMENTO, B. F.; ARAÚJO, C. M. B.; FRAGA, T.J.M.; SOBRINHO, M. A. M.; GHISLANDI, M. G. Photodegradation of Reactive Black 5 and raw textile wastewater by heterogeneous photo-Fenton reaction using amino-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-functionalized graphene oxide as nanocatalyst. **Environmental Advances**, v. 4, p. 100064, 2021.

SINTEX – Sindicato das Indústrias de Fiação, Tecelagem e do Vestuário de Blumenau. **15 fatos alarmantes de como a indústria da moda desperdiça água**. Disponível em: <<http://www.sintex.org.br/noticia/2015/08/17/15-fatos-alarman-tes-de-como-a-industria-da-moda-desperdica-agua>> (2015). Acesso em: 19 ago. 2019.

SIVAGAMI, K.; SAKTHIVEL, K. P.; NAMBI, I. M. Advanced oxidation processes for the treatment of tannery wastewater. **Journal of environmental chemical engineering**, v. 6, n. 3, p. 3656-3663, 2018.

SPARLING, D. W.; Ecotoxicology Essentials – Environmental Contaminants and Their Biological Effects on Animals and Plants. ELSEVIER, 1ª Ed, Londres, UK, 2016. v. 114, p. 246-253, 2017.

SPERLING, M. V. **Princípios do tratamento biológico de água residuais: Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgoto**. v. 1, 4 ed. Belo Horizonte: Editora UFMG, 2014. 452p.

SWATI, S. S.; FARUQUI, A. N. Investigation on ecological parameters and COD minimization of textile effluent generated after dyeing with mono and bi-functional reactive dyes. **Environment Technology & Innovation**, v. 11, p. 165-173, 2018.

UNAL, B. O.; BILICI, Z.; ZELALISIK, N.U.; HARPUTLU, E.; DIZGE, N.; OCAKOGLU, K. Adsorption and Fenton oxidation of azo dyes by magnetite nanoparticles deposited on a glass substrate. **Journal of Water Process Engineering**, v. 32, 2019.

URBAS, K.; ALEKSANDRZAK, M.; JEDRZEJCZAK, M.; JEDRZEJCZAK, M.; RAKOCZY, R.; CHEN, X.; MIJOWSKA, E. Chemical and magnetic functionalization of graphene oxide as a route to enhance its biocompatibility. **Nanoscale Research Letters a SpringerOpen Journal**, v.9, p. 1- 12, 2014.

VERMA, M.; KUMAR, V.; EKKA, A.; GHOSH, P. Application of biological and advanced oxidation processes (AOPs) for the remediation of wastewater laden with toxic pollutants. In: **Removal of Toxic Pollutants Through Microbiological and Tertiary Treatment**. Elsevier, 2020. p. 101-138.

VORONTSOV, A. V. Advancing Fenton and photo-Fenton water treatment through the catalyst design. **Journal of Hazardous Materials**, v. 372, p. 103-112, 2019.

WANG, W. L.; WU, Q. Y.; HUANG, N.; XU, Z. B.; LEE, M. Y.; HU, H. Y. Potential risks from UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oxidation and UV photocatalysis: A review of toxic, assimilable, and sensory-unpleasant transformation products. **Water Research**, v.141, p. 109-125, 2018.

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 bio reactor treating cereal residues on *Lactuca sativa*. **Ecotoxicology and Environmental Safety**. v. 76, p. 182-186, 2012.

ZAIDAN, L. E. M. C.; SALES, R. V. L.; SALGADO, J. B. A.; SILVA, A. M. R. B.; NAPOLEÃO, D. C.; RODRÍGUEZ-DÍAZ, J. M.; MARQUES, O. M.; BENACHOUR, M.; SILVA, V. L. Photodegradation applied to the treatment of phenol and derived substances catalyzed by TiO<sub>2</sub>/BiPO<sub>4</sub> and biological toxicity analysis. **Environmental Science Pollution Research**, v. 24, p. 6002-6012, 2017.

ZANONI, M. V. B.; YAMANAKA, H. **Corantes: caracterização química, toxicológica, métodos de detecção e tratamento**. 1 ed. São Paulo: Cultura Acadêmica, 2016. 341p.

ZHOU, F.; LI, C.; ZHU, H.; LI, Y. Simultaneous determination of trace metal ions in industrial wastewater based on UV-vis spectrometry. **Optik**,v.176, p. 512-517, 2019.

ZHOU, Y.; LU, J.; ZHOU, Y.; LIU, Y. Recent advances for dyes removal using novel adsorbents: A review. **Environmental Pollution**, v. 252, part A, p. 352-365, 2019.

ZHU, H. Y.; FU Y. Q.; JIANG, R.; JIANG, J. H.; XIAO, L.; ZENG, G. M.; ZHAO, S. L.; WANG, Y. Adsorption removal of congo red onto magnetic cellulose/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ activated carbono composite: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. **Chemical Engineering Journal** , v. 173, p. 494 – 502, 2011.

ZHU, Y.; ZHU, R.; XI, T.; ZHU, J.; ZHU, G.; HE, H. Strategies for enhancing the heterogeneous Fenton catalytic reactivity: A Review. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 255, 2019.

ZORTÉA, T.; TESTA, M.; SILVA, A. W. L.; BARETTA, D. Toxicidade do cobre em função da correção do pH em dois solos naturais - Uma abordagem com plantas e organismos edáficos. **Revista Scientia Agraria**, v. 17, n. 1, p. 1-9, 2016.

**APÊNDICE A - ROTEIRO DE ENTREVISTA COM PROFISSIONAL DA ÁREA DE  
PRODUÇÃO DE CORANTES TÊXTEIS PARA ELABORAÇÃO DE DISSERTAÇÃO  
DE MESTRADO DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA  
QUÍMICA**

Mestrando: Marcos André Soares de Oliveira

Orientadora: Daniella Carla Napoleão / Co-orientador: Gilson Lima da Silva

**Caracterização da empresa (não necessariamente precisa informar o nome):**

Tempo no mercado: 20 ANOS

Localização: Av Recife 2996 IPSEP Recife -PE

Principais produtos: Corantes e Pigmentos

Produção diária: 500 kg

Quantos funcionários: 11

**Caracterização do entrevistado:**

Cargo: Sócio-Diretor

Tempo na função: 19 anos

Tempo de empresa: 19 anos

**Perguntas:**

- 1) Em uma escala de 1 a 5, em que 1 é produzido esporadicamente e 5 é produzido constantemente, pontue os corantes a seguir.

Amarelo aractive 4 GL 150	1	2	3	4	5
Amarelo araquel C 270	1	2	3	4	5
Azul marinho araqtive AR	1	2	3	4	5
Azul turquesa aractive A-B	1	2	3	4	5
Cinza reativo BF-2R	1	2	3	4	5
Escarlate araquel SE 150	1	2	3	4	5
Laranja CS araquel	1	2	3	4	5
Preto direto araquel 1800%	1	2	3	4	5
Rubinol araquel SFRGN	1	2	3	4	5
Vermelho aractive 5B	1	2	3	4	5
Vermelho araquel 7B	1	2	3	4	5

- 2) Que outros corantes são produzidos na empresa?

R.: Corantes dispersos e ácidos

- 3) Comparando os corantes do item 2 com os corantes mencionados no item 3), cite os 3 mais produzidos e mais vendidos pela empresa.

R.: Preto disperso Preto acido Preto NF 1800

- 4) A empresa produz algum produto diferente de corantes têxteis? Se sim, quais produtos?

R.: Auxiliares têxteis como fixadores, amaciantes, resinas de acabamento entre outros.

- 5) O efluente da indústria é tratado na própria indústria? Se sim, o efluente doméstico é tratado junto com o industrial ou é separado?

R.: Não.

6) Para caso afirmativo da questão anterior, poderia informar qual ou quais tipos de tratamentos são utilizados na estação de tratamento de efluentes?

- a) Físicos
- b) Químicos
- c) Biológicos
- d) Não poderia informar

7) Qual a relação entre litros de água e kg de corante produzido?

R.: 10 litros de água para cada 1 kg de corante.

8) Os produtos não-conformes são descartados separadamente ou em conjunto com o material que segue para estação de tratamento de efluentes? Na manutenção dos equipamentos as graxas/óleo são coletados ou vão para o efluente?

R.: Produtos não conforme, graxas e óleos são recolhidos corretamente para tratamento terceirizado.

9) É possível informar em média quantos litros de água são usados para lavar o maquinário entre a produção de um corante e outro?

R.: 700 litros diário

10) Com que frequência o maquinário é lavado?

R.: Semanalmente