



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

NAIANA SANTOS DA CRUZ SANTANA NEVES

**DEGRADAÇÃO DOS CORANTES UTILIZADOS EM INDÚSTRIA DE
SANITIZANTE EMPREGANDO PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS
CLÁSSICOS E ELETROQUÍMICOS**

Recife

2023

NAIANA SANTOS DA CRUZ SANTANA NEVES

**DEGRADAÇÃO DOS CORANTES UTILIZADOS EM INDÚSTRIA DE
SANITIZANTE EMPREGANDO PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS
CLÁSSICOS E ELETROQUÍMICOS**

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

Orientadora: Profa. Dra. Daniella Carla Napoleão

Orientador: Prof. Dr. Mohand Benachour

Recife

2023

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

- N518d Neves, Naiana Santos da Cruz Santana.
 Degradação dos corantes utilizados em indústria de sanitizante
 empregando processos oxidativos avançados clássicos e eletroquímicos /
 Naiana Santos da Cruz Santana Neves. – 2023.
 151 f.: il..
 Orientadora: Profa. Dra. Daniella Carla Napoleão.
 Orientador: Prof. Dr. Mohand Benachour.
 Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG.
 Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Recife, 2023.
 Inclui referências.
1. Engenharia química. 2. Ecotoxicidade. 3. Efluente de indústria
 sanitizante. 4. Eletrodo de grafite. 5. Sistema fovoltaico off-grid. I.
 Napoleão, Daniella Carla (Orientadora). II. Benachour, Mohand
 (Orientador). III. Título.

660 CDD (22. ed.)

UFPE

BCTG/2023 - 152

NAIANA SANTOS DA CRUZ SANTANA NEVES

**DEGRADAÇÃO DOS CORANTES UTILIZADOS EM INDÚSTRIA DE
SANITIZANTE EMPREGANDO PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS
CLÁSSICOS E ELETROQUÍMICOS**

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

Aprovado em: 30 / 05 / 2023.

BANCA EXAMINADORA

Participação por Videoconferência

Prof. Dr. Douglas do Nascimento Silva (Examinador Externo)
Universidade Federal do Rio Grande do Norte

Prof. Dr. Jorge Vinícius Fernandes Lima Cavalcanti (Examinador Interno)
Universidade Federal de Pernambuco

Profa. Dra. Lêda Cristina da Silva (Examinadora Externa)
Universidade de Pernambuco

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

Participação por Videoconferência

Profa. Dra. Patrícia Angélica Vieira (Examinadora Externa)
Universidade Federal de Uberlândia

A Adelino Filho, Valdeci Santana, Valdelice
Santana e Eziquiel Neto (*in memoriam*).

AGRADECIMENTOS

À DEUS pela certeza de sua presença de amor e por me confiar trilhar esse caminho. Sem Ti sei que nada posso fazer! À intercessão de Nossa Senhora das Graças, que com seu amor de mãe, sempre acolhe seus filhos.

Aos meus pais, Valdeci Santana e Adelino Filho, por sempre permitirem e acreditarem no potencial de seus filhos. Ao ofertarem com tanta responsabilidade e doação, o amor e a liberdade para sermos quem somos. Essa conquista está sendo possível porque vocês sempre existiram, confiando e orando por mim! À Victor Santana por seu amor fraterno que tanto me ensina e me faz seguir adiante.

À Eziquiel Neto (*in memoriam*), pela certeza do seu amor! Por acompanhar cada etapa da minha vida com tanto amor de pai antes mesmo de que eu existisse! Continuará sendo esse exemplo de humildade e de verdade. Sei que a sua torcida permanecerá se fazendo presente na conquista de mais essa etapa.

À Valdelice Santana (D. Liu) por toda sua sabedoria e seu amor que fortalece. Por fazer florescer tudo e todos aqueles que toca! À Clotildes da Cruz (D. Tide) pela sua doçura e tantas boas histórias afetivas construídas com seus netos. À minha família e aos amigos pelo carinho, torcida e o amor de sempre.

Ao meu esposo José Júnior por ser abrigo, cuidado e amor. Por acreditar, fortificar e confiar na minha capacidade! Por ser esse porto tão seguro! À José Neto por ser esse ensinamento vivo. Obrigada, meu filho, por me ensinar tanto! À Karen Neves por ser presença tão alegre e verdadeira.

Aos meus amigos do coração Josefa Alencar, Geórgia Oliveira, Nilda Oliveira (madrinha), Isis Ferreira, Liz Oliveira, Silvan Borborema e Cyntia Brasileiro, que se fazem presentes embora a distância e os caminhos trilhados. Por compartilharem a família, os ouvidos e o coração ao longo desses anos e serem abrigo verdadeiro. À toda família Alencar, Luíza, Edivânia, Evandro, Elisabete e Manuela por serem também minha família! Em especial, a Apolo Alencar por mostrar que o amor pode sempre multiplicar e trazer tanta alegria nesses últimos 2 anos!

À Ravi Oliveira, Ivete Galdino, Sophia Cabral, Aurora Nascimento e Zion Enzi, as crianças que vi nascer e crescer ao longo dos últimos anos e que sempre são motivos de alegria para mim.

Aos amigos conquistados pela UFPE, “Fatinha”, Ramon Aquino, Maressa Moura, Grazielle Nascimento e Alisson Nascimento, que permanecem presentes compartilhando as alegrias e as dificuldades da pós e da vida. A todos que fazem e fizeram parte do LEAQ ao longo dos últimos 4 anos. Todos fazem parte do caminho percorrido e contribuíram com suas experiências. Muito obrigada! Aos amigos do dia a dia que fazem a rotina, as produções acadêmicas e a vida mais felizes: Ingrid Santana, Marina Gomes, Fernanda Sobreira, Vanessa Oliveira, Alex Lucena (Celine Fagundes), Marcos Oliveira e Beatriz Galdino. A peculiaridade de cada um foi fortaleza para que chegasse até aqui, permitindo um caminho com muito boas lembranças!

Um agradecimento a todos os professores que passaram pela minha vida e em especial, aos que permaneceram até aqui. À “pró Rosa” (*in memoriam*) que me levou a minha primeira aula e sempre celebrou cada conquista. À Jeane Amaral, que conduziu o processo de alfabetização e foi instrumento propulsor para abrir meus horizontes. À Adriana Bullos, que alcançou meu interesse pela matemática e me possibilitou acessar um ensino de qualidade para que pudesse, assim, realizar sonhos até hoje. À Daniella Napoleão pela orientação tão de perto. Por conduzir meu aprimoramento como profissional, ofertando conhecimento e alternativas. Obrigada por tudo! À Mohand Benachour, que me acompanha desde o mestrado e se faz presente até então. Por confiar, acreditar e incentivar. Sou muito grata por todo cuidado e zelo! À Marta Duarte pela contribuição ao trabalho nos últimos anos. À Fernanda Honorato pelo acolhimento durante a realização estágio à docência.

Ao Laboratório de Bioquímica de Proteínas pelas análises de toxicidade e ao Centro Multiusuário de Pesquisa e Caracterização de Materiais (CEMUPEC) da UACSA/UFRPE pelas análises de caracterização.

À Baterias Moura pela concessão da bateria para realização deste trabalho.

Ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química (PPGEQ) por possibilitar a construção desse trabalho. À FADE/UFPE, ao NUQAAPE/FACEPE e a FACEPE (APQ-0947.3.06/22) pelo aporte financeiro.

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

A todos que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho e para a construção do aprendizado acadêmico ao longo destes 4 anos.

“... Para quem sabe o lugar de onde venho
É tão claro onde quero chegar...”

Música: Último trem.
Composição: Fausto Nilo / Raimundo Fagner.

RESUMO

A contaminação de matrizes aquáticas por contaminantes orgânicos coloridos é uma realidade nos ecossistemas em todo o mundo. A presença destes tipos de contaminantes nos corpos hídricos necessita de processos eficientes, visto que os tratamentos convencionais por vezes não são capazes de alcançar um tratamento completo. Assim, os processos oxidativos avançados (POA) foram empregados na degradação de corantes oriundos de indústria de sanitizantes como alternativas para tratar estes compostos. Desse modo, a mistura dos corantes, amarelo ácido 36 (AA36) e azul ácido 80 (AA80), a $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ cada, foi submetida aos POA clássicos sob radiação UV-C e *sunlight* e quantificada via espectrofotometria de ultravioleta/visível (UV/Vis) em 267, 436 e 624 nm, utilizando metodologia validada. Conforme estudo preliminar, os sistemas clássicos de fotoperoxidação (UV-C) e foto-Fenton (*sunlight*) conduziram aos melhores resultados de degradação, empregando $[\text{H}_2\text{O}_2]$ de $80 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ para ambos os sistemas e $[\text{Fe}]$ de $3 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ para o foto-Fenton. Para a fotoperoxidação (FP), verificou-se que os dados experimentais apresentaram ajustes satisfatórios aos modelos cinéticos de Chan; Chu e He *et al.* com coeficientes de regressão linear superiores a 0,98 e degradação completa para os 3 λ . A solução aquosa também foi submetida a processos eletroquímicos utilizando eletrodos de grafite e uma fonte de computador reutilizada (18,5 V) para abastecimento do sistema. Testes preliminares fizeram uso de diferentes eletrólitos (NaCl , KCl e Na_2SO_4) individualmente ou em combinação, sendo a configuração do sistema utilizada $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{KCl}$, a $0,05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ cada, sem agitação a mais adequada. Com as condições experimentais determinadas, investigou-se a influência de diferentes radiações no sistema. Foram utilizadas radiações UV-A e UV-C, de modo combinado e individual, constatando-se que o sistema fotoeletroquímico/UV-C (FEQ) alcançou 72% de degradação para $\lambda = 267 \text{ nm}$ e degradação total para os demais comprimentos de onda. O acompanhamento cinético do tratamento demonstrou bom ajuste aos modelos de pseudo-primeira ordem. O processo fotoeletro-Fenton na presença de FeCl_3 a uma concentração de $0,5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, também demonstrando eficiência na degradação do grupamento aromático (68%). Ainda com relação a este grupamento, evidenciou-se ajuste ao modelo de Nichela *et al.* com R^2 igual a 0,96, devido a formação expressiva de intermediários de reação nos primeiros minutos. Este comportamento, foi semelhante tanto para FP e FEQ frente o efluente sintético (ES). O efluente de indústria de sanitizante (EIS) foi tratado utilizando uma associação entre o processo foto-Fenton, com adição de peróxido de hidrogênio de modo fracionado, seguido do processo fotoeletro-Fenton alimentado energeticamente por sistema fotovoltaico *off-grid*. Avaliando-se a toxicidade frente a sementes de agrião, cenoura e tomilho, verificou-se inibição do crescimento das raízes, especialmente com o aumento da complexidade da matriz empregada. Para toxicidade frente as bactérias (*Escherichia coli* e *Salmonella enteritidis*), o EIS não demonstrou toxicidade após o tratamento para *Salmonella enteritidis*. Assim, pode-se afirmar que os diferentes tipos de POA aplicados para o tratamento de mistura dos corantes e em diferentes matrizes, demonstraram eficiência, além da utilização de um sistema sustentável. Sendo assim, os sistemas propostos demonstraram ser eficientes para a degradação de diferentes matrizes contendo os corantes AA36 e AA80 implementando sistema energético sustentável.

Palavras-chave: ecotoxicidade; efluente de indústria de sanitizante; eletrodo de grafite; sistema fotovoltaico *off-grid*.

ABSTRACT

The contamination of aquatic matrices by colored organic contaminants is a reality in ecosystems around the world. The presence of these types of contaminants in water bodies requires efficient processes, since conventional treatments sometimes are not able to achieve a complete treatment. Thus, advanced oxidative processes (AOP) have been employed in the degradation of dyes from the sanitizer industry as alternatives to treat these compounds. Thus, the mixture of the dyes, acid yellow 36 (AA36) and acid blue 80 (AA80), at $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ each, was subjected to the classical POA under UV-C and sunlight radiation and quantified via ultraviolet/visible spectrophotometry (UV/Vis) at 267, 436 and 624 nm, using validated methodology. As per preliminary study, the classical photoperoxidation (UV-C) and photo-Fenton (sunlight) systems led to the best degradation results, employing $[\text{H}_2\text{O}_2]$ of $80 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ for both systems and $[\text{Fe}]$ of $3 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ for photo-Fenton. For photoperoxidation (FP), it was found that the experimental data showed satisfactory fits to the kinetic models of Chan; Chu and He *et al.* with linear regression coefficients greater than 0.98 and complete degradation for all 3 λ . The aqueous solution was also subjected to electrochemical processes using graphite electrodes and a reused computer source (18.5 V) to supply the system. Preliminary tests made use of different electrolytes (NaCl, KCl, and Na_2SO_4) individually or in combination, with the system configuration used $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{KCl}$, at $0.05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ each, without stirring being the most suitable. With the experimental conditions determined, the influence of different radiations on the system was investigated. UV-A and UV-C radiations were used in combined and individual ways, and it was found that the photoelectrochemical/UV-C (FEQ) system achieved 72% degradation for $\lambda = 267 \text{ nm}$ and total degradation for the other wavelengths. Kinetic monitoring of the treatment showed good fit to pseudo-first-order models. The photoelectro-Fenton process in the presence of FeCl_3 at a concentration of $0.5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, also demonstrated efficiency in the degradation of the aromatic grouping (68%). Still with respect to this grouping, there was a fit to the model of Nichela *et al.* with R^2 equal to 0.96, due to the significant formation of reaction intermediates in the first minutes. This behavior was similar for both FP and FEQ against the synthetic effluent (ES). The effluent from the sanitizer industry (EIS) was treated using an association between the photo-Fenton process, with the addition of hydrogen peroxide in a fractional manner, followed by the photoelectro-Fenton process fed by an off-grid photovoltaic system. Evaluating the toxicity against watercress, carrot, and thyme seeds, root growth inhibition was verified, especially with increasing complexity of the matrix employed. For toxicity against bacteria (*Escherichia coli* and *Salmonella enteritidis*), the EIS showed no toxicity after treatment for *Salmonella enteritidis*. Thus, it can be stated that the different types of POA applied for the treatment of the mixture of dyes and in different matrices, demonstrated efficiency, in addition to the use of a sustainable system. Thus, the proposed systems proved to be efficient for the degradation of different matrices containing the dyes AA36 and AA80 implementing a sustainable energy system.

Keywords: ecotoxicity; sanitizer industry effluent; graphite electrode; off-grid photovoltaic system.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 -	Estrutura molecular do corante amarelo ácido 36.....	27
Figura 2 -	Estrutura molecular do corante azul ácido 80.....	28
Figura 3 -	Métodos para tratamento de corantes.....	30
Figura 4 -	Esquema representativo para o reator UV-C, com cotas em cm....	48
Figura 5 -	Esquema representativo para o sistema eletroquímico, com cotas em cm.....	50
Figura 6 -	Esquema representativo do aparato experimental utilizado para os ensaios fotoeletroquímicos, com cotas em cm.....	52
Figura 7 -	Esquema representativo para sistema fotovoltaico off-grid de alimentação dos processos de degradação dos corantes AA36 e AA80.....	54
Figura 8 -	Metodologia analítica utilizando indicador DPD para quantificação de cloro livre por espectrofotometria de absorção molecular no UV/Vis.....	57
Figura 9 -	Varredura espectral (a) da solução individual e da mistura dos corantes azul ácido 80 e amarelo ácido 36 e (b) mistura dos corantes azul ácido 80 e amarelo ácido 36 em diferentes pH.....	59
Figura 10 -	Tratamento da mistura dos corantes AA80 e AA36 utilizando fotoperoxidação sob UV-C: (a) Estudo da concentração de peróxido de hidrogênio e (b) Influência da variação do volume experimental. Condições operacionais: $[C_0] = 10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $t = 120 \text{ min}$, $p = 1 \text{ atm}$, $T = 40\pm 1^\circ\text{C}$	63
Figura 11 -	(a) Estudo da concentração de ferro para tratamento da mistura dos corantes AA80 e AA36 utilizando foto-Fenton sob radiação <i>sunlight</i> . (b) Estudo da concentração de H_2O_2 para tratamento da mistura dos corantes AA80 e AA36 utilizando foto-Fenton sob radiação <i>sunlight</i> para o comprimento de onda 267 nm com $[\text{Fe}] = 3 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Condições: $[C_0] = 10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $t = 120 \text{ min}$, $p = 1 \text{ atm}$, $T = 50\pm 1^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 3,5$	64
Figura 12 -	Influência da variação do volume experimental na degradação da mistura dos corantes AA80 e AA36 para processo foto-Fenton (<i>sunlight</i>). Condições operacionais: $[C_0] = 10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 80 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $[\text{Fe}] = 3 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $t = 120 \text{ min}$, $p = 1 \text{ atm}$, $T = 50\pm 1^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 3,5$	66
Figura 13 -	Variação da emissão de fótons para regiões do visível, UV-A/UV-B e UV-C para reator <i>sunlight</i> (A, B, C e D distam 10,75 cm do ponto E)	67
Figura 14 -	Microscopia eletrônica de varredura do eletrodo de grafite antes do tratamento para (a) superfície, imagens com ampliação de 20k e (b) corte, imagens com a ampliação de 20k; difratometria de raios-x (c).....	69

Figura 15 - Varredura espectral da mistura dos corantes azul ácido 80 e amarelo ácido 36 na presença dos eletrólitos NaCl, Na ₂ SO ₄ e KCl a 0,1 mol·L ⁻¹	70
Figura 16 - Avaliação da eficiência do processo eletroquímico na degradação da mistura dos corantes azul ácido 80 e amarelo ácido 36 na presença individual dos eletrólitos (a) sem agitação e (b) com agitação.....	70
Figura 17 - Avaliação da eficiência do processo eletroquímico na degradação da mistura dos corantes azul ácido 80 e amarelo ácido 36 na presença de mais de um eletrólito (a) sem agitação e (b) com agitação.....	72
Figura 18 - Varredura espectral da degradação dos corantes azul ácido 80 e amarelo ácido 36 na presença dos eletrólitos NaCl, Na ₂ SO ₄ e KCl a 0,1 mol·L ⁻¹ (a) individuais e (b) combinados.....	73
Figura 19 - Estudo da [Na ₂ SO ₄ /KCl] para tratamento da mistura dos corantes AA80 e AA36 via sistema eletroquímico.....	74
Figura 20 - Acompanhamento da degradação do 267 nm da mistura dos corantes amarelo ácido 36 e azul ácido 80 no sistema eletroquímico sob diferentes associações de radiação e de (a) 5,00 cm e (b) 2,50 cm a distância entre cátodo e ânodo.....	75
Figura 21 - Avaliação da degradação do $\lambda = 267$ nm para fotoeletro-Fenton sob radiação UV-C em 60 min.....	77
Figura 22 - Avaliação dos oxidantes [H ₂ O ₂] _{residual} e [Cl] _{livre} durante sistema combinado de degradação usando os sistemas foto-Fenton + eletro-Fenton. Condições experimentais: AA80 =10 mg·L ⁻¹ , AA36=10 mg·L ⁻¹ , [H ₂ O ₂] = 400 mg·L ⁻¹ , eletrólitos <i>in situ</i> , fonte= 180 W e 4,9 A, pH inicial = 7,00, T = 40 ± 1 °C, P= 1 atm.....	87
Figura 23 - Avaliação cinética da degradação da mistura dos corantes AA80 e AA36 via fotoperoxidação para os modelos cinéticos He <i>et al.</i> (2016) e Chan; Chu (2003) para: (a) 267 nm, (b) 436 nm, (c) 624 nm e (d) resíduos. Condições operacionais: [C ₀] = 10 mg·L ⁻¹ cada, [H ₂ O ₂] = 80 mg·L ⁻¹ , t = 180 min, p = 1 atm, T = 40 ± 1°C.....	92
Figura 24 - Avaliação cinética da degradação da mistura dos corantes AA80 e AA36 via processo fotoeletroquímico para os modelos cinéticos He <i>et al.</i> (2016) e Chan; Chu (2003) para: (a) 267 nm, (b) 436 nm, (c) 624 nm e (d) resíduos. Condições operacionais: [C ₀] = 10 mg·L ⁻¹ cada, [Na ₂ SO ₄] = 0,05 mol·L ⁻¹ , [KCl] = 0,05 mol·L ⁻¹ , t = 240 min, p= 1 atm, T= 40±1°C.....	93
Figura 25 - Avaliação cinética da degradação da mistura dos corantes AA80 e AA36 via processo fotoeletro-Fenton para os modelos cinéticos He <i>et al.</i> (2016) e Chan; Chu (2003) para: (a) 267 nm, (b) 436 nm, (c) 624 nm e (d) resíduos. Condições operacionais: pH = 3,5,	94

	[Fe] = 0,5 mg·L ⁻¹ (fonte de ferro: FeCl ₃), [Na ₂ SO ₄] = 0,05 mol·L ⁻¹ , [KCl] = 0,05 mol·L ⁻¹ T = 40 ± 1°C, p = 1 atm.....	
Figura 26 -	(a) Ajuste dos dados experimentais, em 267 nm, ao modelo de Nichela <i>et al.</i> (2010) e (b) avaliação dos valores residuais deixados pela degradação da mistura de corantes em estudo via fotoeletro-Fenton/FeCl ₃ . Condições operacionais: pH = 3,5, [Fe] = 0,5 mg·L ⁻¹ (fonte de ferro: FeCl ₃), [Na ₂ SO ₄] = 0,05 mol·L ⁻¹ , [KCl] = 0,05 mol·L ⁻¹ T = 40 ± 1°C, p = 1 atm.....	95
Figura 27 -	Acompanhamento da [H ₂ O ₂] _{residual} ao longo da cinética reacional da mistura dos corantes AA36 e AA80 para processo de fotoperoxidação. Condições operacionais: [C ₀] = 10 mg·L ⁻¹ cada, [H ₂ O ₂] = 80 mg·L ⁻¹ , t = 180 min, p = 1 atm, T = 40 ± 1°C.....	98
Figura 28-	Acompanhamento da [Cl] _{livre} ao longo da cinética reacional da mistura dos corantes AA36 e AA80 em solução aquosa para processo: a) fotoeletroquímico (Condições operacionais: [C ₀] = 10 mg·L ⁻¹ cada, [Na ₂ SO ₄] = 0,05 mol·L ⁻¹ , [KCl] = 0,05 mol·L ⁻¹ , t = 240 min, p = 1 atm, T = 40 ± 1°C) e b) fotoeletro-Fenton/FeCl ₃ (Condições operacionais: pH = 3,5, [Fe] = 0,5 mg·L ⁻¹ (fonte de ferro: FeCl ₃), [Na ₂ SO ₄] = 0,05 mol·L ⁻¹ , [KCl] = 0,05 mol·L ⁻¹ T = 40 ± 1°C, p = 1 atm).....	99
Figura 29-	Degradação para o processo fotoeletro-Fenton/FeCl ₃ da mistura dos corantes AA36 e AA80 com (a) acompanhamento até 240 min e (b) Varredura espectral da amostra da mistura em 210 min. (Condições operacionais: pH = 3,5, [Fe] = 0,5 mg·L ⁻¹ (fonte de ferro: FeCl ₃), [Na ₂ SO ₄] = 0,05 mol·L ⁻¹ , [KCl] = 0,05 mol·L ⁻¹ T = 40 ± 1°C, p = 1 atm).....	100
Figura 30-	Acompanhamento da [H ₂ O ₂] _{residual} ao longo da cinética reacional da mistura dos corantes AA36 e AA80 em efluente sintético para processo de fotoperoxidação. Condições operacionais: [C ₀] = 10 mg·L ⁻¹ cada, [H ₂ O ₂] = 80 mg·L ⁻¹ , t = 420 min, p = 1 atm, T = 40 ± 1°C.....	102
Figura 31-	Ajuste dos dados experimentais para DQO (a) He <i>et al.</i> (2016) e Chan; Chu (2003) e ao modelo de (c) Nichela <i>et al.</i> (2010) e (d) e (e) avaliação dos valores residuais deixados pela degradação da mistura de corantes no efluente sintético em estudo via fotoperoxidação. Condições: [C ₀] = 10 mg·L ⁻¹ cada, [H ₂ O ₂] = 80 mg·L ⁻¹ , t = 420 min, p = 1 atm, T = 40 ± 1°C.....	103
Figura 32-	Acompanhamento da [Cl] _{livre} ao longo da cinética reacional para degradação da mistura dos corantes AA36 e AA80 em efluente sintético via processo fotoeletroquímico. Condições operacionais: [C ₀] = 10 mg·L ⁻¹ cada, [Na ₂ SO ₄] = 0,05 mol·L ⁻¹ , [KCl] = 0,05 mol·L ⁻¹ , t = 240 min, p = 1 atm, T = 40 ± 1°C.....	106
Figura 33-	Microscopia eletrônica de varredura do eletrodo de grafite imagens com a ampliação de 20000x após tratamento fotoeletroquímico em SA para (a) superfície e (b) corte; fotoeletro-Fenton em SA para (c) superfície, e (d) corte; fotoeletroquímico em ES para (e) superfície, (f) corte; para	108

	tratamento combinado foto-Fenton*+eletro-Fenton em EIS (g) superfície e (h) corte.....	
Figura 34-	Possíveis intermediários formados após tratamento da solução da mistura de corantes AA36 e AA80 para processos eletroquímicos.....	115

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 -	Composição efluente sintético simulando efluente de indústria de sanitizante.....	46
Tabela 2 -	Descrição dos eletrólitos (todos a $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) e ausência/presença de agitação para os diferentes ensaios.....	51
Tabela 3 -	Equações, coeficientes de correlação, limites de quantificação e detecção das curvas analíticas via espectrofotometria de absorção molecular no UV/Visível.....	60
Tabela 4 -	Resultado do estudo preliminar para degradação da mistura aquosa dos corantes utilizando os POA fotoperoxidação, Fenton e foto-Fenton sob radiação UV-C e <i>sunlight</i> . Condições operacionais: $[C_0] = 10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $[\text{Fe}] = 3 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $t = 120 \text{ min}$, $p = 1 \text{ atm}$, $T = 25\pm 1 - 50\pm 1^\circ\text{C}$	61
Tabela 5 -	Estudo $[\text{H}_2\text{O}_2]$ para degradação da mistura dos corantes AA80 e AA36 em efluente sintético utilizando fotoperoxidação sob UV-C após 120 min.....	79
Tabela 6 -	Estudo da concentração de eletrólitos $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{KCl}$ para degradação da mistura dos corantes AA80 e AA36 utilizando oxidação eletroquímica após 60 min.....	80
Tabela 7-	Parâmetros físico-químicos do efluente industrial coletado em indústria de sanitizante.....	81
Tabela 8-	Resultados de degradação obtidos para diferentes $[\text{H}_2\text{O}_2]$ ao utilizar o processo fotoperoxidação durante 120 min para tratamento de efluente de indústria de sanitizante.....	83
Tabela 9-	Condutividade da mistura dos corantes AA36 e AA80 em diferentes matrizes.....	84
Tabela 10 -	Resultados de degradação obtidos para diferentes configurações de sistemas eletroquímicos durante 60 min para tratamento de efluente de indústria de sanitizante.....	85
Tabela 11 -	Resultados de degradação obtidos para diferentes associações de sistemas de degradação durante 240 min de tratamento de efluente de indústria de sanitizante.....	86
Tabela 12 -	Parâmetros físico-químicos do efluente industrial dopado após submissão ao tratamento combinado ($\text{FF}^* + \text{EF}$)	88
Tabela 13 -	Custo associados a reagentes e materiais para tratamento em bancada utilizado ao tratamento da mistura dos corantes AA36 e AA80.....	90
Tabela 14 -	Custo energético para tratar os corantes AA36 e AA80 em EIS empregando sistema para tratamento de 6 toneladas de efluente líquido.....	91
Tabela 15 -	Parâmetros cinéticos relativos à degradação da mistura AA80 e AA36 em solução aquosa via fotoperoxidação (Condições	96

operacionais: $[C_0] = 10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ cada, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 80 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $t = 180 \text{ min}$, $p = 1 \text{ atm}$, $T = 40 \pm 1^\circ\text{C}$), fotoeletroquímico (Condições operacionais: $[C_0] = 10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ cada, $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0,05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $[\text{KCl}] = 0,05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $t = 240 \text{ min}$, $p = 1 \text{ atm}$, $T = 40 \pm 1^\circ\text{C}$) e fotoeletro-Fenton/ FeCl_3 (Condições operacionais: $\text{pH} = 3,5$, $[\text{Fe}] = 0,5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (fonte de ferro: FeCl_3), $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0,05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $[\text{KCl}] = 0,05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $T = 40 \pm 1^\circ\text{C}$, $p = 1 \text{ atm}$).....

Tabela 16 - Parâmetros cinéticos relativos à degradação da mistura AA80 e AA36 em efluente sintético via processo de fotoperoxidação. Condições operacionais: $[C_0] = 10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ cada, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 80 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $t = 420 \text{ min}$, $p = 1 \text{ atm}$, $T = 40 \pm 1^\circ\text{C}$	101
Tabela 17 - Parâmetros cinéticos relativos à degradação da mistura AA80 e AA36 via DQO em efluente sintético via processo de fotoperoxidação. Condições operacionais: $[C_0] = 10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ cada, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 80 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $t = 420 \text{ min}$, $p = 1 \text{ atm}$, $T = 40 \pm 1^\circ\text{C}$	104
Tabela 18 - Parâmetros cinéticos relativos à degradação da mistura AA80 e AA36 em efluente sintético via processo fotoeletroquímico. Condições operacionais: $[C_0] = 10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ cada, $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0,05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $[\text{KCl}] = 0,05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $t = 240 \text{ min}$, $p = 1 \text{ atm}$, $T = 40 \pm 1^\circ\text{C}$	105
Tabela 19 - Parâmetros cinéticos durante sistema combinado de degradação usando os sistemas FF*+EF. Condições experimentais: AA80=10 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ AA36=10 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 400 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, eletrólitos <i>in situ</i> , fonte= 180 W e 4,9 A, pH inicial = 7,00, $T = 40 \pm 1^\circ\text{C}$, $P = 1 \text{ atm}$	107
Tabela 20 - Análise dos valores de IG (%) e ICR para as diferentes matrizes contendo a mistura dos corantes AA36 e AA80, após submissão aos tratamentos clássicos e eletroquímicos, frente as sementes (a) agrião, (b) cenoura e (c) tomilho.....	110
Tabela 21 - Percentual de crescimento e viabilidade celular de <i>Escherichia coli</i> antes e após tratamento via POA clássicos e POAE.....	113
Tabela 22 - Percentual de crescimento e viabilidade celular de <i>Escherichia coli</i> antes e após tratamento via POA clássicos e POAE.....	114

LISTA DE ABREVIATURA E SIGLAS

ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
AGIT	Agitação
AA36	Amarelo ácido 36
ADE	Ânodo dimensionalmente estável
ABIQUM	Associação Brasileira da Indústria Química
AA80	Azul ácido 80
CV	Coeficiente de variância
CI	<i>Colour Index</i>
CELPE	Companhia Energética de Pernambuco
CRA	Comprimento da raiz total na amostra
CRC	Comprimento da raiz total no controle negativo
[KCl]	Concentração de cloreto de potássio
[Fe]	Concentração de ferro
[H ₂ O ₂]	Concentração de peróxido de hidrogênio
[Na ₂ SO ₄]	Concentração de sulfato de sódio
DBO	Demanda bioquímica de oxigênio
DQO	Demanda Química de Oxigênio
DO600	Densidade óptica a 600 nm
DDB	Diamante dopado com boro
DPD	Dietil-fenilenodiamina
DRX	Difração de raio-X
EIS	Efluente de indústria de sanitizante
ES	Efluente sintético
EF	Eletro-Fenton
ETE	Estações de tratamento de efluentes
FEF	Fotoeletro-Fenton
FEQ	Fotoeletroquímico
FF	Foto-Fenton
FP	Fotoperoxidação
ICR	Índice de crescimento radicular
IG	Índice de germinação
LD	Limite de detecção

LQ	Limite de quantificação
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
SGA	Número de sementes germinadas da amostra
SGC	Número de sementes germinadas do controle negativo
POP	Poluentes orgânicos persistentes
pH	Potencial hidrogeniônico
POA	Processos oxidativos avançados
POAE	Processos oxidativos avançados eletroquímicos
SD	Sem degradação
SA	Solução Aquosa
SUN	<i>Sunlight</i>
UV	Ultravioleta
VIS	Visível

LISTA DE SÍMBOLOS

R^2	Coeficiente de regressão linear	adimensional
λ	Comprimento de onda	nm
C	Concentração	$\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$
C_0	Concentração inicial	$\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$
ρ	Constante da cinética de reação	min
σ	Constante de capacidade de oxidação	adimensional
$h\nu$	Fóton	adimensional
C	Inclinação média durante a fase rápida	adimensional
b	Meia-vida aparente	min
p	Pressão	atm
k	Taxa da reação de pseudo-primeira ordem	min^{-1}
a	Taxa média de oxidação (Taxa inicial aparente)	min^{-1}
T	Temperatura	$^{\circ}\text{C}$
t	Tempo	min
D	Valor residual final	adimensional
V	Volume	mL

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	22
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	25
2.1	CORANTES.....	25
2.1.1	Amarelo ácido 36.....	27
2.1.2	Azul ácido 80.....	28
2.2	PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS.....	31
2.2.1	Fenton.....	31
2.2.2	Fotoperoxidação.....	32
2.2.3	Foto-Fenton.....	33
2.3	PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS ELETROQUÍMICOS.....	35
2.3.1	Tipos de eletrodo.....	37
2.3.2	Eletrólitos.....	38
2.3.3	Outros parâmetros operacionais.....	39
2.4	USO DE FONTES RENOVÁVEIS DE ALIMENTAÇÃO ENERGÉTICA.....	40
2.5	EFLUENTE DE INDÚSTRIA DE SANITIZANTE.....	41
2.5.1	Legislação ambiental.....	42
2.6	MODELAGEM CINÉTICA.....	42
2.7	TOXICIDADE.....	44
3	METODOLOGIA.....	46
3.1	MATRIZES DE TRABALHO.....	46
3.2	QUANTIFICAÇÃO DOS CORANTES VIA ESPECTROFOTOMETRIA DE ABSORÇÃO MOLECULAR NO UV/VIS.....	47
3.3	PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS CLÁSSICOS.....	47
3.3.1	Determinação das condições de trabalho e ajuste de variáveis.....	47
3.4	PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS ELETROQUÍMICOS.....	49
3.4.1	Caracterização dos eletrodos.....	49
3.4.2	Confecção do aparato eletroquímico.....	49
3.4.3	Ensaio preliminares.....	50
3.4.4	Ensaio fotoeletroquímico.....	51
3.5	EFLUENTE SINTÉTICO.....	52
3.6	EFLUENTE DE INDÚSTRIA DE SANITIZANTE.....	53
3.6.1	Montagem e dimensionamento do sistema fotovoltaico off-grid....	54
3.6.2	Degradação de efluente de indústria de sanitizante.....	55
3.6.3	Análise de custo para o tratamento proposto para efluente de indústria de sanitizante.....	55
3.7	ACOMPANHAMENTO CINÉTICO DOS POA CLÁSSICOS E POAE.....	56
3.7.1	Peróxido de hidrogênio residual.....	56
3.7.2	Cloro livre.....	57
3.8	TOXICIDADE.....	57
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	59

4.1	ANÁLISE DOS CORANTES VIA ESPECTROFOTOMETRIA DE ABSORÇÃO MOLECULAR NO UV/VIS.....	59
4.2	PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS HOMOGÊNEOS.....	61
4.2.1	Estudo preliminar sobre a eficiência dos processos de fotoperoxidação, Fenton e foto-Fenton.....	61
4.2.2	Determinação das melhores condições operacionais para sistema de fotoperoxidação/UV-C.....	63
4.2.3	Determinação das melhores condições operacionais para sistema de foto-Fenton/sunlight.....	64
4.3	PROCESSOS OXIDATIVOS ELETROQUÍMICOS.....	68
4.3.1	Caracterização eletrodos.....	68
4.3.2	Estudo preliminar dos processos oxidativos avançados eletroquímicos.....	69
4.3.3	Avaliação das concentrações de eletrólito para o POAE selecionado.....	74
4.3.4	Investigação da oxidação eletroquímica empregando diferentes tipos de radiação.....	75
4.3.5	Processo fotoeletro-Fenton.....	77
4.3.6	Tratamento de efluente sintético contendo a mistura de corantes em estudo via POA.....	78
4.3.6.1	<i>Testes preliminares para degradação do efluente sintético via POA clássico e eletroquímico.....</i>	<i>79</i>
4.3.7	Tratamento de efluente de indústria de sanitizante contendo a mistura de corantes em estudo.....	80
4.3.7.1	<i>Ensaio empregando POA clássico e eletroquímico.....</i>	<i>82</i>
4.3.7.2	<i>Ensaio combinados.....</i>	<i>85</i>
4.3.7.3	<i>Custo associado ao tratamento combinado proposto para o efluente da indústria de sanitizante.....</i>	<i>89</i>
4.4	ACOMPANHAMENTO CINÉTICO DOS POA CLÁSSICOS E POAE.....	91
4.4.1	Solução aquosa.....	92
4.4.2	Efluente sintético.....	100
4.4.2	Efluente de indústria de sanitizante.....	107
4.5	CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA DOS ELETRODOS PÓS-TRATAMENTO DA MISTURA DOS CORANTES EM DIFERENTES MATRIZES.....	107
4.6	TOXICIDADE.....	109
5	CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	116
5.1	CONCLUSÃO.....	116
5.2	PERSPECTIVAS.....	118
	REFERÊNCIAS.....	120
	APÊNDICE A - VARREDURA ESPECTRAL EM ESPECTROFOTÔMETRO DE ABSORÇÃO MOLECULAR NO UV/VIS DO EFLUENTE DE SANITIZANTE.....	137
	APÊNDICE B - AVALIAÇÃO CINÉTICA DA DEGRADAÇÃO DO EFLUENTE SINTÉTICO CONTENDO CORANTES AA80 E AA36 PARA FOTOPEROXIDAÇÃO PARA OS MODELOS CINÉTICOS HE <i>et al.</i> (2016) E CHAN; CHU (2003) PARA (a) 267 nm, (b) 436 nm, (c) 624 nm E (d)	138

RESÍDUOS. CONDIÇÕES: $[C_0] = 10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ CADA, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 80 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $t = 420 \text{ min}$, $p = 1 \text{ atm}$, $T = 40 \pm 1^\circ\text{C}$	
APÊNDICE C – (a) AJUSTE DOS DADOS EXPERIMENTAIS, EM 267 nm, AO MODELO DE NICHELA <i>et al.</i> (2010) E (b) AVALIAÇÃO DOS VALORES RESIDUAIS DEIXADOS PELA DEGRADAÇÃO DA MISTURA DE CORANTES NO EFLUENTE SINTÉTICO EM ESTUDO VIA FP. CONDIÇÕES: $[C_0] = 10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ CADA, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 80 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $t = 420 \text{ min}$, $p = 1 \text{ atm}$, $T = 40 \pm 1^\circ\text{C}$	139
APÊNDICE D – AVALIAÇÃO CINÉTICA DA DEGRADAÇÃO DO EFLUENTE SINTÉTICO CONTENDO CORANTES AA80 E AA36 PARA PROCESSO FOTOELETROQUÍMICO PARA OS MODELOS CINÉTICOS HE <i>et al.</i> (2016) E CHAN; CHU (2003) PARA (a) 267 NM, (b) 436 NM, (c) 624 nm E (d) RESÍDUOS. CONDIÇÕES: $[C_0] = 10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ CADA, $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0,05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $[\text{KCl}] = 0,05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $t = 180 \text{ min}$, $p = 1 \text{ atm}$, $T = 40 \pm 1^\circ\text{C}$	140
APÊNDICE E –(a) AJUSTE DOS DADOS EXPERIMENTAIS, EM 267 nm, AO MODELO DE NICHELA <i>et al.</i> (2010) E (b) AVALIAÇÃO DOS VALORES RESIDUAIS DEIXADOS PELA DEGRADAÇÃO DA MISTURA DE CORANTES NO EFLUENTE SINTÉTICO EM ESTUDO VIA PROCESSO FOTOELETROQUÍMICO. CONDIÇÕES: $[C_0] = 10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ CADA, $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0,05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $[\text{KCl}] = 0,05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $t = 180 \text{ min}$, $p = 1 \text{ atm}$, $T = 40 \pm 1^\circ\text{C}$	141
APÊNDICE F–AVALIAÇÃO CINÉTICA DA DEGRADAÇÃO DO EFLUENTE DE INDÚSTRIA DE SANITIZANTE CONTENDO CORANTES AA80 E AA36 PARA SISTEMA COMBINADO DE DEGRADAÇÃO FF*+EF PARA OS MODELOS CINÉTICOS HE <i>et al.</i> (2016) E CHAN; CHU (2003) PARA (a) 436 nm, (b) 624 nm E (c) RESÍDUOS. CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS: AA80 = $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ AA36 = $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 400 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, ELETRÓLITOS <i>IN SITU</i> , FONTE= 180 W E 4,9 A, pH INICIAL = 7,00, $T = 40 \pm 1^\circ\text{C}$, $p = 1 \text{ atm}$	142
APÊNDICE G – ARTIGO PUBLICADO EM 2022.....	143
APÊNDICE H – ARTIGO PUBLICADO EM 2023.....	144

1 INTRODUÇÃO

A contaminação de matrizes aquáticas tem aumentado devido à inserção de poluentes antropogênicos ao meio ambiente sobretudo por fontes industriais. Dentre esses contaminantes, encontram-se diversos tipos de pesticidas, fármacos, hormônios, plastificantes, aditivos alimentares, conservantes de madeira, detergentes, surfactantes, desinfetantes, retardantes de chamas e corantes. Esses e outros compostos orgânicos são muitas vezes lançados diretamente na natureza (SOPHIA; LIMA, 2018; CORONA *et al.* 2021; LIMA; TABELINI; AGUIAR, 2023).

Contaminantes como os corantes, utilizados em variadas topologias industriais, podem afetar a fauna e a flora aquática, visto que sua presença acarreta a redução da penetração de luz solar e, conseqüentemente, interfere no processo fotossintético do ecossistema. Como apresentam estrutura molecular complexa e estável pela presença de grupamentos aromáticos, os compostos coloridos são caracterizados ainda por apresentar resistência a biodegradação (SAEED; SHARIF; IQBAL, 2010; HASSAAN *et al.* 2017)

Sendo assim, quando presentes no meio ambiente, estes contaminantes promovem alterações dos parâmetros físico-químicos dos mananciais, como aumento da carga orgânica, alcalinidade/acidez, cor e outras substâncias solúveis. Além disso, tais substâncias apresentam, por vezes, efeitos tóxicos, mutagênicos e/ou carcinogênicos quando em contato com organismos vivos (NADEEM; GUYER; DIZGE, 2017).

Algumas técnicas convencionais de tratamento de efluentes são utilizadas, sem completa eficiência, na degradação de corantes e outros poluentes orgânicos persistentes (POP). Dentre elas estão os métodos químicos, físicos e biológicos (NATARAJAN; BAJAJ; TAYADE, 2016). Uma vez que estes métodos convencionais não conseguem tratar completamente os POP, técnicas alternativas vêm sendo empregadas (TEMESGEN; GABBIYE; SAHU, 2018; MANSOUR *et al.* 2023).

Desta maneira, os processos oxidativos avançados (POA) vêm sendo usados como uma técnica alternativa para o tratamento de componentes orgânicos. O uso de radical hidroxila para degradação de moléculas complexas gerando CO₂, H₂O e íons inorgânicos é o fundamento para este tipo de técnica. Os POA incluem fotocatalise heterogênea e homogênea, reações de Fenton, ozonização, processos eletroquímicos e

de oxidação úmida; os quais podem ocorrer ou não em presença de ultrassom, micro-ondas e irradiação. A técnica eletroquímica encontrou ampla aceitação na recuperação de águas contaminadas por poluentes orgânicos, pois permite a prevenção da poluição, além de ser versátil, compatível ambientalmente e boa relação custo-benefício (SHETTI *et al.* 2019; HAN *et al.* 2023.).

A eficiência de degradação de compostos orgânicos ao utilizar processos oxidativos eletroquímicos (POAE) pode ser influenciado pelas características do eletrodo aplicado. Conforme levantamento realizado por Qiao; Xiong (2021), houve um aumento expressivo ao longo do século XX na diversificação dos ânodos aplicados para águas residuais, a exemplo eletrodos de diamante dopado com boro (DDB), ânodo dimensionalmente estável (ADE), e eletrodo de óxido de titânio. No entanto, embora venham sendo amplamente investigados, para fins práticos e econômicos, estes eletrodos apresentam alto custo para implantação em estações de tratamento de efluentes (SURUCU *et al.* 2016).

Diante do exposto, materiais carbonáceos com essa finalidade devem ser avaliados, visto que possuem alta disponibilidade, viabilidade econômica, além de se mostrarem eficientes no tratamento de poluentes orgânicos via POAE (FLORENZA *et al.* 2014; FAJARDO *et al.* 2019). Estes materiais apresentam elevada área superficial, baixa resistividade, inércia química, resistividade térmica e atoxicidade, além de exibir alto potencial de geração de radicais ativos (MOREIRA *et al.* 2017).

Os POAE, assim como os POA clássicos, podem ser subdivididos em vários tipos, como oxidação eletroquímica, oxidação anódica, eletro-Fenton, fotoeletro-Fenton (GANIYU *et al.* 2019; THOR *et al.* 2021). Dentre os tipos citados, aqueles que fazem uso de radiação ou de íons de Fe podem ter a eficiência do processo de degradação de compostos orgânicos intensificada. Isto ocorre devido ao favorecimento da geração de radicais que atuam promovendo o tratamento via oxidação indireta. Deste modo, o uso de parâmetros operacionais adicionais ao tratamento, resulta em um melhor tratamento dos contaminantes, reduzindo o tempo reacional e possibilitando também uma maior regeneração dos eletrodos (BEDOLLA- GUZMAN *et al.* 2016; NIDHEESH; ZHOU; OTURAN 2018).

No entanto, assim como nos demais POA, compostos químicos provenientes da eletro-oxidação das espécies orgânicas podem ser gerados, sendo necessária a avaliação da toxicidade dos intermediários formados (BRIENZA *et al.* 2016; FENG *et al.* 2023). De modo a avaliar se os subprodutos formados foram mais ou menos tóxicos

que a solução com a presença de contaminantes, costuma-se realizar testes com as soluções antes e após o tratamento por meio de exposição a diversos organismos para tal avaliação. É de comum conhecimento, o uso de sementes (BARBOSA *et al.* 2019), no entanto, nos últimos anos, bactérias, e crustáceos, por exemplo, também vem sendo utilizado para testes de toxicidade (LEITE *et al.* 2016; CHARAMBA *et al.* 2019).

Assim, o presente trabalho teve como objetivo geral a avaliação da eficiência dos processos oxidativos avançados clássicos e eletroquímicos no tratamento de diferentes matrizes aquosas contendo corantes de sanitizantes, através de um sistema mais limpo e sustentável empregando painel solar. Deste modo, foram avaliados os objetivos específicos seguintes:

- Testar a eficiência da degradação da mistura aquosa contendo os corantes amarelo ácido 36 e azul ácido 80 utilizando reatores de bancada com radiação UV-C e *sunlight*;
- Avaliar a influência das variáveis envolvidas nos POA clássicos: concentração de H_2O_2 , presença/ausência de ferro e sua concentração;
- Verificar o comportamento dos parâmetros envolvidos nos processos eletroquímicos, sendo eles: eletrólito (tipo, composição e concentração), distância entre os eletrodos e o uso de diferentes radiações (UV-A, UV-C e UV-A/UV-C);
- Avaliar a eficiência dos POA clássicos e eletroquímicos para tratamento de mistura aquosa (SA), efluente sintético (ES) e efluente de indústria de sanitizantes (EIS);
- Montar aparato experimental para alimentação energética utilizando sistema *off grid* com painel fotovoltaico dos processos clássicos e eletroquímicos e determinar o custo associado a montagem do sistema e operacionalização do tratamento do efluente industrial;
- Estudar as cinéticas de degradação das diferentes matrizes para os sistemas que apresentarem melhor eficiência (processos clássicos e eletroquímicos), bem como o acompanhamento de agentes oxidantes;
- Caracterizar o eletrodo de grafite pelas técnicas de difração de raio-X (DRX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV);
- Investigar a toxicidade frente a diferentes organismos (sementes e bactérias) nas melhores condições para cada tratamento selecionado.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Estima-se que mais de 100.000 corantes são comercializados, sendo 7.105 toneladas produzidas sinteticamente para as mais diversas aplicações industriais (têxteis, alimentos, couro, de tinta, farmacêuticas, cosméticos e impressão) (TKACZYK, MITROWSKA, POSYNIK, 2020; SHABIR *et al.* 2022; NIDHEESH *et al.* 2022). A necessidade de utilização desses compostos em diferentes tipos de indústria aumenta, não só o consumo, como o descarte inadequado em corpos hídricos. Uma vez em contato com seres vivos, as moléculas de corantes podem conferir mutagenicidade, carcinogenicidade, além de problemas como disfunção dos rins, fígado, cérebro, bem como dos sistemas nervoso central e reprodutivo (ZHOU *et al.* 2019). Desse modo, é de fundamental importância que se compreenda como os corantes atuam, bem como a estrutura molecular que cada um apresenta, levando em consideração os grupamentos funcionais presentes nas moléculas.

2.1 CORANTES

A Associação Ecológica e Toxicológica de Fabricantes de Corantes e Pigmentos Orgânicos classifica como corantes “... apenas substâncias orgânicas intensamente coloridas ou fluorescentes, que conferem cor a um substrato por absorção seletiva de luz” (COLOUR INDEX, 2023). Essas substâncias possuem alta absortividade uma vez que possuem centros cromóforos e apresentam grupamentos funcionais diversos (azo, antraquinona, polimetino, nitro, nitroso, arilmetano, xanteno e cumarino, por exemplo) (ZANONI; YANAMAKA, 2016; OSAGIE *et al.* 2021).

O grupamento auxocromo, por sua vez, faz parte da estrutura cromogênica são grupos ionizantes ($-\text{NH}_3$, $-\text{COOH}$, $-\text{HSO}_3$ e $-\text{OH}$), ligados ao cromóforo. São responsáveis não só pelo aumento considerável na absorção máxima do composto, mas também pela afinidade de ligação, tornando a molécula solúvel em água. Nota-se, portanto, que a cor do corante é dada pelos grupamentos cromóforos, enquanto a sua intensidade é controlada pela presença de auxocromos (IQBAL *et al.* 2023). Desta forma, a classificação dos corantes pode se dar pela avaliação da sua estrutura química.

Outras formas de classificar os se dão pela coloração, aplicação ou por sua concentração em solução. Podem, ainda, ser subdivididos em naturais, se extraído de animais ou minerais, ou sintéticos, quando produzidos de forma industrial. Os corantes sintéticos podem ser

classificados de acordo com o seu caráter em: não-iônicos, subdivididos em cuba ou dispersos; e iônicos, os quais podem ser catiônicos ou aniônicos. Os corantes aniônicos, por sua vez, são divididos em ácidos, reativos e diretos, enquanto os catiônicos apresentam um caráter básico (YAGUB *et al.* 2014; GRČIĆ *et al.* 2014).

Segundo a Associação Brasileira da Indústria Química (ABIQUIM), conforme sua aplicação e características químicas os corantes e pigmentos podem ser agrupados e, assim, classificados (ABIQUIM, 2023). No Quadro 1 estão listadas as principais classes e suas respectivas aplicações.

Quadro 1- Classificação dos corantes conforme características químicas.

Classe	Classificação por características químicas
Acridina	Básicos, pigmentos orgânicos
Aminocetona	À tina, mordentes
Antraquinona	Ácidos, mordentes, à tina, dispersos, azoicos, básicos, diretos, reativos, pigmentos orgânicos
Ao enxofre	Enxofre, à cuba
Azina	Ácidos, básicos, solventes, pigmentos orgânicos
Azo	Ácidos, diretos, dispersos, básicos, mordentes, reativos
Azóicos	Básicos, naftois
Bases de oxidação	Corantes especiais para tingimento de pelo, pelegos, cabelos
Difenilmetano	Ácidos, básicos, mordentes
Estilbeno	Diretos, reativos, branqueadores ópticos
Ftalocianina	Pigmentos orgânicos, ácidos, diretos, azoicos, à cuba, reativos, solventes
Indamina e Indofenol	Básicos, solventes
Indigóide	À tina, pigmentos orgânicos
Metina e Polimetina	Básicos, dispersos
Nitro e Nitroso	Ácidos, dispersos, mordentes
Oxazina	Básicos, mordentes, pigmentos orgânicos
Quinolina	Ácidos, básicos
Tiazina	Básicos, mordentes
Tiazol	Branqueadores ópticos, básicos, diretos.
Triarilmetano	Ácidos, básicos, mordentes
Xanteno	Ácidos, básicos, mordentes, branqueadores ópticos, solventes

Fonte: ABIQUIM (2023).

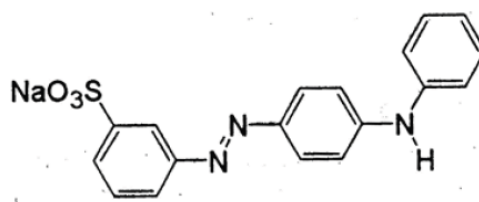
Conforme Quadro 1, observa-se que, de acordo com o grupo a que pertencem, os corantes apresentam uma alteração de sua característica química. Desse modo, há uma variação também em suas respectivas aplicações. As indústrias têxtil, alimentícia e de sanitizantes destacam-se pelo uso dos corantes sintéticos. Conforme Iqbal *et al.* (2023), o uso comercial de corantes sintéticos classificados como azo e antraquinona correspondem a 70% e 15% de todas as categorias de cor, respectivamente. Dentre destes grupos encontram-se os corantes amarelo ácido 36 e azul ácido 80 utilizados em indústrias de sanitizantes. Ambos são classificados como corantes ácidos, no entanto, apresentam espécies químicas distintas, com grupos azo, antraquinona e xanteno (GUARATINI; ZANONI, 1999).

Conforme Resolução RDC nº 44, de 9 de agosto de 2012, da Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), os corantes são classificados de acordo com o campo de aplicação. O grupo 1 engloba as substâncias permitidas para todos os tipos de produtos; o grupo 2 para todos os tipos de produtos, exceto aqueles que são aplicados na área dos olhos. O grupo 3 é relativo as substâncias utilizadas em produtos que não entram em contato com mucosas nas condições normais ou previsíveis de uso. O grupo 4, por fim, é utilizado exclusivamente em produtos que tenham breve tempo de contato com a pele e cabelos. O corante azul ácido 80 segundo a resolução está presente no grupo 4, enquanto o amarelo ácido 36 não foi enquadrado em nenhuma dessas classificações nesta resolução (BRASIL, 2012).

2.1.1 Amarelo ácido 36

O corante amarelo ácido 36 (*Colour Index* (CI) 13065), possui fórmula molecular $C_{18}H_{16}N_3NaO_3S$ (377,4 g.mol⁻¹). Sua fórmula estrutural (Figura 1) é marcada pela presença de uma ligação azoica (-N=N-).

Figura 1- Estrutura molecular do corante amarelo ácido 36.



Fonte: Aguilar *et al.* (2017).

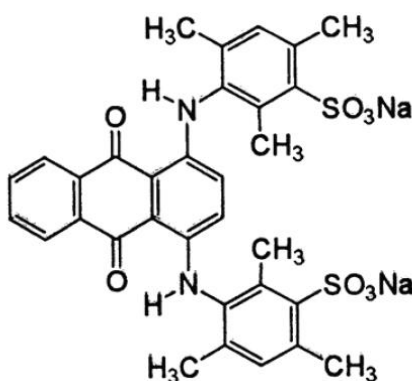
Os corantes azoicos, conforme exemplo apresentado na Figura 1, são geralmente obtidos via diazotização, que é uma síntese de fácil ocorrência. A partir desta rota é possível obter

compostos com estruturas conjugadas que possibilitam a obtenção de longa faixa espectral de tonalidades, além de compostos com propriedades físico-químicas desejadas (ZANONI, YANAMAKA, 2016, KHANUM *et al.*, 2023). Seu uso extensivo pode ser verificado em indústrias de alimentos, cosméticos, produtos farmacêuticos, têxtil, como também em indústrias de desinfetantes e produtos de limpeza. O contato direto com esse composto pode causar problemas de saúde que variam desde asma, urticária e até mesmo angioedema. Além disso, este composto também pode possuir efeito fitotóxico. Ele apresenta alta estabilidade à biodegradação e a procedimentos convencionais de tratamento de águas residuais, por isso requer o uso de técnicas alternativas de tratamento (CHEKIR *et al.* 2017; ZAFAR *et al.* 2022).

2.1.2 Azul ácido 80

O corante azul ácido 80 (CI 61585) é responsável pela coloração em uma ampla variedade de produtos, incluindo tintas de impressão e produtos de limpeza (TEE *et al.* 2011). É da classe das antraquinonas, apresenta massa molar de 678,7 g.mol⁻¹ e fórmula molecular C₃₂H₂₈N₂Na₂O₈S₂. A presença de ressonância em seu anel aromático e nos grupos carbonílicos provê a característica de grupamentos cromóforos dessa classe, com comprimento de onda característico ($\lambda_{\text{máx}}$) em torno de 622 nm. Na Figura 2 é possível observar a fórmula estrutural desse corante.

Figura 2- Estrutura molecular do corante azul ácido 80.



Fonte: AMBATI; GOGATE (2017).

Na Figura 2 verifica-se também a estrutura 9,10-antraquinona, que é caracterizada por ser essencialmente sem cor, no entanto, uma variedade em sua coloração pode ser obtida pela incorporação de grupos auxocromos (doadores de elétrons) à estrutura básica. Nesse caso, ocorre um deslocamento batocrômico, ou seja, para uma energia mais baixa ou um comprimento de onda maior do que o $\lambda_{\text{máx}}$ observado no espectro de absorção. Desse modo, são

produzidas diversas cores para essa classe de corantes. Se comparado aos corantes azo, os da classe das antraquinonas não apresentam versatilidade sintética tão significativa, visto que os corantes azoicos dispõem de mais centros para substituição. Sendo assim, necessitam de sínteses mais caras do ponto de vista econômico quando se compara a síntese dos antraquinonas (ZANONI; YANAMAKA, 2016).

Além disso, segundo Ambati; Gogate (2017) , os corantes da classe antraquinona caracterizam-se pela resistência à degradação pelo caráter tóxico, carcinogênico e mutagênico. Blanco *et al.* (2023) relatam que o volume estimado do corante azul ácido 80 na Europa encontra-se na faixa de 10 a 100 toneladas por ano. No Canadá, conforme estudo realizado por Tee *et al.* (2011), o ministério de Meio Ambiente e Saúde classificou o azul ácido 80 (*Acid Blue 80*) como uma substância prioritária para tratamento devido a sua resistência à biodegradação e potencial de bioacumulação para diferentes organismos.

A escolha do melhor método de tratamento para espécies resistentes, como os corantes, exige uma avaliação de diversos critérios como: as características iniciais do efluente gerado e os tipos de tratamentos convencionais utilizados. Além disso, é avaliada com que capacidade, eficiência e viabilidade econômica se dão o sistema de tratamento (OLLER; MALATO; SÁNCHEZ-PÉREZ, 2011; NIDHEESH *et al.* 2020). Desta maneira, os sistemas convencionais, empregados em estações de tratamento de efluentes (ETE), como coagulação, floculação, bioacumulação e biodegradação, garantem apenas a redução de alguns parâmetros físico-químicos, mas não o tratamento de espécies químicas recalcitrantes (SAEED; SHARIF; IQBAL, 2010; AKTI, 2018; KYERE-YEBOAH *et al.* 2023).

Na Figura 3, estão apresentados os métodos mais usuais para tratamento de corantes orgânicos. Estas metodologias podem ser classificadas como não destrutivas, físicas ou destrutivas (englobando os tratamentos químicos e biológicos). Dentre os métodos destrutivos, observam-se 3 grandes classes, os processos referentes a biodegradação, os processos oxidativos avançados (POA) e a oxidação química. Nesta figura é possível observar ainda que os POA, podem ser classificados quanto ao uso ou não de radiação (NIDHEESH; ZHOU; OTURAN, 2018; TITCHOU *et al.* 2021; TAOUFIK *et al.* (2021).

Figura 3- Métodos para tratamento de corantes.



Fonte: Adaptado de FERNÁNDEZ; LARRECHI; CALLAO (2010); NIDHEESH; ZHOU; OTURAN (2018); TAOUFIK *et al.* (2021).

Conforme disposto na Figura 3, observa-se que os tratamentos não destrutivos são mais conhecidos para contaminantes orgânicos. No entanto, sabe-se que para concentrações elevadas, estes métodos não são completamente eficazes (PAZ *et al.* 2017; ARAÚJO *et al.* 2020; SUHAN *et al.* 2021). Desta forma, os métodos destrutivos têm sido alvo de vários estudos, em especial, os POA, tanto na presença de radiação quanto os não irradiados, que se destacam por tratar os poluentes orgânicos persistentes mesmo quando detectados na forma de traços (VERMA *et al.* 2012; CHATURVEDI *et al.* 2020; MÁRQUEZ; COREÑO; NAVA, 2023). Um dos processos mais conhecidos e aplicados é o Fenton (FARSHCHI *et al.* 2018; KININGE *et al.* 2023).

2.2 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS

Os processos oxidativos avançados caracterizam-se pela geração de radicais ativos para a degradação de diferentes tipos de contaminantes. Radicais ativos não seletivos, como hidroxila, são investigados em diferentes condições e tipos de sistemas. Um exemplo disso é a reação de Fenton (LIU *et al.* 2024).

2.2.1 Fenton

A metodologia desenvolvida por Fenton, há mais de um século, baseia-se fundamentalmente no uso combinado de peróxido de hidrogênio e íons de ferro, na forma de sal ou óxido, como catalisador. Nesse processo, há formação de radicais reativos, especialmente hidroxila, conforme descrito na Equação 1 (NOGUEIRA *et al.* 2007; PANDIS *et al.* 2022).



Após a evolução inicial da degradação, os íons Fe^{3+} formados reagem com o peróxido de hidrogênio levando a regeneração de íons Fe^{2+} . No entanto, a taxa da reação para redução do ferro é de ordem menor que a de oxidação (Equações de 2 a 7). Desta maneira, há a formação de lodo devido a menor solubilidade do íon Fe^{3+} (NEYENS; BAEYENS, 2003).

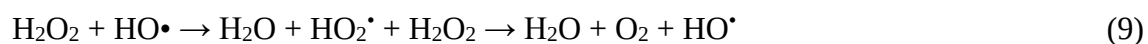


Observa-se nas Equações de 4 a 7 que durante o processo de degradação tem-se também a formação de radicais hidropéroxil ($\text{HO}_2^\bullet$), que são responsáveis pelo auto inibição do radical hidroxila. Quando em excesso, os radicais $\text{HO}^\bullet$ tendem a formar $\text{HO}_2^\bullet$ que os sequestram, desfavorecendo o processo de degradação (BENSALAH; DBIRA; BEDOUI, 2019; NIDHEESH *et al.* 2022).

Um outro método aplicado para tratamento de moléculas orgânicas também com a presença de agentes oxidantes combinado com uso de radiação é o processo de fotoperoxidação (SERPONE *et al.* 2017, ROSA *et al.* 2020).

2.2.2 Fotoperoxidação

Um dos POA mais utilizados, consiste em combinar a radiação com o uso do agente oxidante peróxido de hidrogênio, por isso, é conhecido como fotoperoxidação (Equação 8). Esse processo consiste na produção de radicais hidroxila através da quebra homolítica da molécula de H_2O_2 pela absorção de radiação (Equações de 8 a 13). Esta quebra se dá de forma mais efetiva em comprimentos de onda (λ) mais energéticos, (LÉON *et al.* 2021). Por isso, encontra-se na literatura o uso extensivo da radiação UV-C com faixa de λ entre 100 e 280 nm (DING; HU; *et al.* 2020).



Como pode-se observar nas Equações 8 e 9, o aumento da concentração de H_2O_2 ($[\text{H}_2\text{O}_2]$) desloca a reação no sentido dos produtos, favorecendo a eficiência do processo (EBRAHIEM *et al.* 2017, PAZ *et al.* 2017, PANDIS *et al.* 2022). No entanto, a quantidade de oxidante deve ser avaliada, visto que em excesso há o consumo de radicais hidroxila que pode acarretar a elevação da demanda química de oxigênio do sistema (BABUPONNUSAMI; MUTUKUMAR, 2014). De modo semelhante ao processo de Fenton, percebe-se nas Equação de 8 a 13, que durante o processo também há formação de radicais $\text{HO}_2^\bullet$, que conforme já mencionado reduzem a eficiência do processo com o sequestro do $^\bullet\text{OH}$. Este fato se dá visto que estes apresentam menor potencial de redução ($E^0 = 1,7 \text{ V}$) que a hidroxila ($E^0 = 2,8 \text{ V}$) (LOURES *et al.*, 2013; GANIYU; MARTÍNEZ-HUITLE, 2020). Neste intuito, como forma de avaliar a eficiência de degradação, tem sido reportado o uso de íons férricos e agentes oxidantes associados ao uso de uma fonte luminosa (processo foto-Fenton).

2.2.3 Foto-Fenton

O processo foto-Fenton consiste basicamente nas reações que envolvem uma fonte de íon Fe^{2+} em presença de radicais hidroxila e radiação seja ultravioleta (UV) ou visível (Vis). Esta associação auxilia no aumento da taxa de degradação da matéria orgânica alvo, conforme pode ser observado nas Equações 14 e 15. O processo ocorre devido à redução fotoquímica do Fe^{3+} a Fe^{2+} , possibilitando a reação com moléculas de H_2O_2 presentes no sistema (NIDHEESH; ZHOU; OTURAN, 2018, PRIYADARSHINI *et al.* 2022).



A escolha do pH neste tipo de processo é de fundamental importância visto que em pH ácidos há o favorecimento da reação, além da prevenção da precipitação dos íons ferrosos. Em solução aquosa, os íons férricos podem se apresentar como aquo-complexos, a exemplo do ($[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$). O aumento do pH da solução aquosa, propicia o processo de hidrólise com formação de espécies hidroxiladas (Equação 16). Com a atuação da radiação nos complexos de íons Fe^{3+} há a conversão a Fe^{2+} (Equação 17) (NOGUEIRA *et al.* 2007).



A adição de uma quantidade catalítica de um sal ferroso (para produzir íons Fe^{2+}) na solução leva à produção de $\bullet\text{OH}$ livre de acordo com a reação de Fenton (Equação 1) (ALCOCER *et al.* 2018). Santana *et al.* (2019) realizaram estudos com corantes têxteis reativo vermelho 195 e preto direto 22 ($25 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) utilizando processo foto-Fenton sob luz solar atingindo uma degradação acima de 99% para os grupos cromóforos após 150 min ao utilizar $60 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de H_2O_2 e $1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de Fe com pH do meio entre 3 e 4. Anteriormente, Santana e colaboradores (2018) avaliaram a degradação do corante têxtil laranja direto 26 via processos Fenton e foto-Fenton utilizando radiação solar natural. As melhores condições de trabalho, encontradas pelos autores foram: $[\text{H}_2\text{O}_2] = 100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ e pH 3-4, para ambos os POA e concentração de ferro ($[\text{Fe}]$) iguais a 1 e $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, para o foto-Fenton e o Fenton, respectivamente. Sob essas condições, os processos levaram a degradação total e de 99,46%, respectivamente, para o corante estudado após 120 min de experimento.

Nascimento *et al.* (2018a) investigaram a degradação da solução aquosa contendo $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ do corante cinza reativo BF-2R (mistura dos corantes: amarelo reativo 145, laranja reativo 122 e preto reativo 5) usando POA (UV/ H_2O_2 , Fenton e foto-Fenton) com luz solar artificial e UV-C. O processo foto-Fenton empregando radiação UV-C foi o mais eficiente nas condições estudadas. As condições ideais para a degradação do corante foram $[\text{H}_2\text{O}_2]$ de $40 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $[\text{Fe}]$ de $1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ e pH entre 3 e 4. Os autores conseguiram obter degradações de 98% e 68% para grupamentos cromóforos e aromáticos, respectivamente, após 60 min.

Leite *et al.* (2016) estudaram a degradação por foto-Fenton, com radiação UV-A, do corante vermelho dispersivo 1 com concentração inicial da solução aquosa igual a $20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Os autores utilizaram um pH igual a 2,5 na presença de nitrato de ferro e obtiveram 98% de degradação do corante, com mineralização de 55% após 45 min de tratamento.

Uma classe de POA que vem sendo cada vez mais estudada é a que envolve sistemas eletroquímicos, que se sucede pelo uso de células eletrolíticas para degradação

de compostos orgânicos. Estes tratamentos são denominados processos oxidativos avançados eletroquímicos (POAE) (LIU *et al.* 2020).

2.3 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS ELETROQUÍMICOS

Este tipo de processo se baseia no uso de eletrodos com diferença de potencial para geração de radicais ativos. Como a grande maioria dos processos acontecem em solução aquosa, tem-se a oxidação da água na superfície do ânodo (M), conforme Equação 18 (SALAZAR *et al.* 2018).



A taxa de produção de radical hidroxila no caso dos processos que se baseiam na Equação 18 depende do tipo de material utilizado para o ânodo, da taxa de difusividade do poluente orgânico, bem como da densidade de corrente aplicada ao sistema (LTAÏEF *et al.* 2017; NIDHEESH; ZHOU; OTURAN 2018). A oxidação anódica apresenta-se como sendo de fácil operação e dispensa a necessidade de reagentes adicionais à solução aquosa para acontecer. Desta maneira, o mecanismo de degradação pode ser descrito pelas Equações de 19 a 24, conforme descrito por Nidheesh; Zhou; Oturan (2018). Vale ressaltar que nas Equações 23 e 24, R é o radical orgânico.



Além dos processos diretos, como a oxidação anódica, há também os métodos indiretos em que a produção de radicais reativos se dá pela produção *in situ* ou adição externa de reagentes. Os POAE baseados na reação de Fenton estão entre os processos eletroquímicos indiretos mais aplicados (NIDHEESH; ZHOU; OTURAN, 2018).

Ainda segundo os mesmos autores, o processo eletro-Fenton é uma técnica vantajosa, tendo em vista a baixa formação de lodo e geração local de peróxido de hidrogênio. Esta última acontece devido a redução do oxigênio dissolvido no cátodo em meio ácido, conforme Equação 25.



A geração de H_2O_2 a partir do oxigênio dissolvido (Equação 25) na presença do reagente de Fenton, faz com que haja regeneração dos íons de ferro pela via eletroquímica, sendo um dos pontos favoráveis quando comparado com o processo Fenton. Esta regeneração ocorre conforme descrito nas Equações de 26 a 29 (NIDHEESH; ZHOU; OTURAN 2018).



Percebe-se nas Equações de 26 a 29 que além de ocorrer a regeneração dos íons de ferro, há também a formação de radicais hidroperoxila. Estes podem apresentar influência negativa na degradação dos compostos de modo semelhante ao que foi apresentado nos itens 2.2.1.e 2.2.3. Estudo realizado por Reis *et al.* (2022) e Han *et al.* (2023) demonstraram que o uso da radiação pode interferir favoravelmente na eficiência dos POAE para diferentes compostos orgânicos. Conforme levantamento feito por Nidheesh; Zhou; Oturan (2018), o uso da combinação de processos eletroquímicos com o foto-Fenton, também denominado fotoeletro-Fenton, propicia uma maior geração de radicais oxidativos. Esse fato se dá pela possibilidade de geração de radicais nos eletrodos, além da possibilidade de maior regeneração resultando no aumento do potencial de degradação de contaminantes. No entanto, essa metodologia de tratamento depende diretamente do comportamento dos contaminantes frente ao tipo de radiação aplicada ao sistema (BRILLAS, 2020; HAN *et al.* 2023).

Alguns fatores devem ser observados na eficiência dos processos como o tipo do material de confecção do eletrodo e o tipo e concentração de eletrólitos utilizados na

solução de trabalho dos sistemas eletroquímicos (OTURAN *et al.* 2021; KUMAR; GUPTA *et al.* 2022; HAN *et al.* 2023).

2.3.1 Tipos de eletrodo

Dentre os eletrodos mais conhecidos para degradação de moléculas orgânicas encontram-se os materiais porosos, em sua maioria compostos por carbono, óxidos metálicos e suas combinações (TiO_2 , RuO_2 e IrO_2) (FAJARDO *et al.* 2019; FERREIRA *et al.* 2020). Além desses também são empregados metais como Pt e Ti, bem como ligas metálicas de aço inox e aço carbono (PAZDZIOR *et al.* 2018).

Materiais carbonáceos destacam-se pela viabilidade econômica, disponibilidade e eficiência de tratamento para degradação de corantes via POAE (FLORENZA *et al.* 2014; FAJARDO *et al.* 2019; HILLIER; YONG; BEEBY, 2020). Sabe-se que esses materiais apresentam elevada área superficial e porosidade, baixa resistividade, inércia química e atoxicidade, além de baixa atividade catalítica para decomposição de H_2O_2 . Os cátodos carbonáceos têm sido amplamente empregados para obtenção de alta eficiência na eletrogeração de H_2O_2 (MOREIRA *et al.* 2017). Além disso, tais características tornam esses materiais favoráveis a utilização não só como eletrodos, mas como substratos para possíveis modificações de superfície. É por isso, que algumas vezes são aplicados de outras maneiras, a exemplo de sensores eletroquímicos a base de carvão ativado, conforme trabalho de Arroyo-Gómez *et al.* (2018).

Desta maneira, diferentes tipologias de eletrodos a base de carbono já foram reportadas na literatura. Brillas; Martínez-Huitl (2015), Moreira *et al.* (2017), Chen *et al.* (2019) assim como Lu *et al.* (2021) apresentaram em seus trabalhos diferentes materiais utilizados à base de carbono como: grafite não modificada e modificada, papel de carbono modificado por platina-bismuto bimetálico, esponja de carbono, nanotubo de carbono, fibra de carbono ativada, além de carvão ativado granular comercial e óxido de grafeno como eletrodo tridimensional. Por exemplo, Lu *et al.* (2021) evidenciam o uso de diferentes tipos de materiais carbonáceos como cátodo (placa de grafite, feltro de grafite, feltro de carbono, feltro de carbono ativado e feltro de fibra de carbono) na degradação eletroquímica do vermelho reativo X-3B.

Como esses materiais porosos apresentam área superficial irregular, é importante a determinação da sua área superficial. Faz-se necessário realizar caracterizações tanto da

área superficial, a partir de análises das isotermas de adsorção/dessorção de gás (BET), quanto para caracterização morfológica das estruturas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) (LAI *et al.* 2018).

Além do tipo de material empregado, a eficiência dos processos eletrocatalíticos perpassa pela condutividade da solução. Desta maneira, a investigação do eletrólito a ser utilizado nos processos de degradação é um outro ponto decisivo na determinação da eficiência do processo eletroquímico.

2.3.2 Eletrólitos

A avaliação do processo eletroquímico de degradação sofre também influência do eletrólito utilizado na solução de tratamento. O tipo de íon presente na solução interfere na eficiência de degradação, principalmente na produção de agentes oxidantes nos processos indiretos. Desse modo, o oxidante produzido dependerá dos íons utilizados, sendo verificado o uso de sais que contêm íons cloreto e sulfato para o tratamento de corantes (BADDUOH *et al.* 2018; ZHANG *et al.* 2019).

Tratamentos eletroquímicos realizados com íons SO_4^{2-} têm apresentado bons resultados, uma vez que essa espécie se caracteriza pela sua boa condutividade, propriedades não halogenadas e relativa abundância (GANIYU; MARTÍNEZ-HUITLE 2020; HASSANI *et al.* 2022). Durante o processo, verifica-se a formação de espécies reativas de sulfato, $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ e $\bullet\text{SO}_4^-$ conforme pode ser observado nas Equações de 30 a 36.

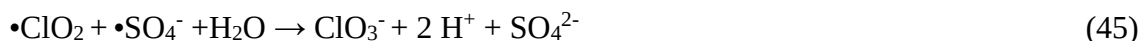


Os oxidantes secundários, $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ e $\bullet\text{SO}_4^-$, presentes nos produtos das Equações de 30 a 36, podem elevar a eficiência do processo, visto que essas espécies intermediárias participam na eletro-oxidação de poluentes orgânicos (BRITO *et al.* 2018; FAJARDO *et*

al. 2019). No tocante aos eletrólitos contendo íons de cloro, a decomposição se dá conforme demonstrado nas Equações de 37 a 43.



Nota-se na Equação 37 a formação de gás cloro que se decompõe em um ácido fraco (HClO). Este se transforma em oxidantes intermediários, de modo semelhante ao íon sulfato, favorecendo o processo de oxidação de compostos orgânicos, como os corantes (GUANIYU; MARTÍNEZ-HUITLE, 2019). Uma outra possibilidade, é a presença de mais de um eletrólito na solução de tratamento. Para o caso da presença sinérgica de $\bullet\text{SO}_4^-$ e Cl^- no seio da solução de tratamento, tem-se as Equações 44 e 45.



A presença de mais de um eletrólito, possibilita conforme as Equações 44 e 45 um aumento do potencial de oxidação do sistema eletroquímico. Sendo assim, ao determinar a escolha do eletrólito para a degradação de diferentes compostos orgânicos, outros parâmetros experimentais merecem ser avaliados para definir melhores condições operacionais aos POAE.

2.3.3 Outros parâmetros operacionais

Além da escolha do eletrodo bem como do eletrólito adicionado à solução para tratamento, alguns outros fatores são mencionados na literatura como parâmetros importantes no desenvolvimento de POAE, tais como: distância entre os eletrodos de trabalho, geometria do sistema, a concentração de eletrólitos na solução, a corrente

aplicada, o pH de trabalho, bem como o uso de diferentes tipos de radiação (MONTEIL *et al.* 2019, SILVA; RODRIGO; SANTOS, 2021, QIAO; XIONG, 2021; NEVES *et al.* 2023). Estes fatores conduzem tanto o tipo de oxidação do processo, se direta ou indireta, e se indireta o tipo de espécie reativa presente no tratamento dos contaminantes, conforme mencionado no item 2.3.2. Além disso, estas condições podem direcionar o tratamento para a degradação dos contaminantes com geração de subprodutos ou a processos de eletrocoagulação.

Desta maneira, Yadav; Kamsonlian (2022) mencionam que os custos associados aos processos eletroquímicos podem ser reduzidos ao interrelacionar a entrada de energia, a distância entre os eletrodos e a disponibilidade da área de superficial do eletrodo na solução de trabalho. Do ponto de vista energético, os processos eletroquímicos não requerem elevadas temperaturas, e ainda se faz atrativo do ponto de vista da automação, eficiência energética e custo-benefício (THAMARAISELVAN *et al.* 2021).

2.4 USO DE FONTES RENOVÁVEIS DE ALIMENTAÇÃO ENERGÉTICA

A maioria dos sistemas propostos para tratamento de contaminantes em matrizes aquosas utilizam a energia elétrica como fonte de alimentação de seus processos. Do ponto de vista dos processos oxidativos avançados, sejam eles os que utilizam diferentes fontes de radiação (UV-A, UV-C, LED, *sunlight*), ultrassom ou fontes de alimentação (eletroquímico) como pressuposto básico para o tratamento de matrizes orgânicas, exigem energia elétrica para pleno funcionamento (CAVALCANTI *et al.* 2021; RIWZAN *et al.* 2023; NEVES *et al.* 2023).

O uso de energia limpa na alimentação energética em tratamento de efluentes permite, portanto, o estabelecimento de sistemas sustentáveis e verdes. O Brasil destaca-se pela produção de energia elétrica de diversas fontes sendo elas composta por 61,02% de natureza hidrelétrica, 16,06% fóssil, 10,83% eólica, 8,83% biomassa, 2,14% solar e 1,11% nuclear (NADALETI; SOUZA; SOUZA, 2022). Dada a sua extensão territorial e clima tropical, as energias eólicas e solar encontram-se no país em potencial expansão. No tocante a exposição à radiação solar, a região nordeste, em especial, destaca-se pela disponibilidade solar ao longo das quatro estações do ano (ASSIREU *et al.* 2022). Por isso, a energia gerada por painéis fotovoltaicos é considerada uma energia verde, de elevada disponibilidade, confiabilidade e que garante baixo custo operacional, além de

exigir baixa manutenção. Assim, o emprego desta fonte energética auxilia na manutenção das demandas energéticas da população e da indústria mundial. Portanto, diante da sua natureza invariável tenta minimizar os impactos ambientais gerados pela ação antropogênica advindos do uso de combustíveis fósseis (ALAAEDDIN *et al.* 2019, GANIYU *et al.* 2019).

Tendo em vista a inovação associada a implementação desses sistemas, alguns desafios podem ser apontados como a adequação dos sistemas fotovoltaicos a aplicações específicas, alto custo inicial associado, área de implantação, condições climáticas, irradiação solar e disponibilidade de tecnologia (ALAAEDDIN *et al.* 2019). Mais uma vez, ratifica-se que o uso de energia solar é uma área aberta a grandes avanços.

Contudo, sabe-se que a energia fotovoltaica apresenta limitações quanto a sua produção, visto que depende da estabilidade do clima, isto é, alterações climáticas interferem diretamente na intensidade da irradiação solar a ser convertida em eletricidade. Para isso, o uso de arranjos intermediários na instalação de energia, a exemplo de baterias estacionárias possibilitam a estabilização da alimentação do sistema, bem como garantem o armazenamento de toda a energia gerada (GANIYU *et al.* 2020). Desta maneira, é possível garantir a alimentação continua por energia plenamente renovável.

Estudos desenvolvidos por Oliveira *et al.* (2023) e Oliveira *et al.* (2022) relatam o uso de painéis fotovoltaicos na geração de eletricidade para alimentação de áreas rurais. Neste caminho, é importante pensar a aplicação de painel fotovoltaico a tratamentos de efluentes de diferentes tipologias industriais, como forma de torna o processo sustentável. Esta via permite a aplicação de energia renovável aos processos possibilitando uma alternativa sustentável ao tratamento de poluentes orgânicos seja em escala laboratorial como ao final de diferentes tipos de processos de industriais, como exemplo no tratamento de efluentes oriundos de indústria de sanitizante.

2.5 EFLUENTE DE INDÚSTRIA DE SANITIZANTE

A indústria de sanitizantes caracteriza-se pela produção de diferentes tipos de produtos destinados a higienização pessoal e de uso geral. A variedade de sanitizantes produzidos como desinfetantes, sabões, desengordurantes e desengraxantes, conferem ao efluente deste tipo de indústria uma composição heterogênea e com elevada carga orgânica. A presença de surfactantes faz com que neste tipo de seja observada a formação

de espuma. Quando descartados sem tratamento prévio ao meio ambiente, esses tensoativos acabam por formar camadas superficiais nos mananciais reduzindo a quantidade de oxigênio dissolvido. Além disso, sabe-se que alguns surfactantes se acumulam ao longo do tempo, sendo resistentes a degradação (SELAMBAKKANNU *et al.* 2021).

Além desses componentes, sais e outros compostos orgânicos estão presentes na fabricação de saneantes para garantir a coloração desejada e estabilização dos produtos. Nesse contexto, a caracterização do efluente deve ser realizada avaliando parâmetros físico-químicos como potencial de hidrogênio (pH), sólidos suspensos totais (SST), sólidos dissolvidos totais (SDT), óleos e graxas (OG), demanda bioquímica de oxigênio (DBO) e demanda química de oxigênio (DQO) (JANA *et al.* 2022).

No tocante ao descarte de efluente industrial em corpos hídricos, sabe-se que não há uma legislação que especifique a concentração limite para diferentes tipos contaminantes orgânicos. No entanto, algumas normas presentes no país estabelecem a redução de alguns parâmetros para controle do lançamento de rejeitos líquidos.

2.5.1 Legislação ambiental

A legislação que abrange o território brasileiro disposta pelo Conselho Regional do Meio Ambiente (CONAMA), por meio da Resolução de nº 430 de 13 de maio de 2011, estabelece sobre as diretrizes para gerenciamento do lançamento de efluentes industriais em corpos hídricos. Por meio desta resolução, os rejeitos líquidos podem ser descartados em mananciais desde que passem por tratamentos prévios de modo a garantir que apresentem redução acima de 60% para matéria orgânica utilizando como parâmetro a análise de DBO (BRASIL, 2011).

De modo mais restritivo, o estado de Pernambuco, por meio da Agência Estadual de Meio Ambiente (CPRH) estabelece uma redução mínima que varia entre 70 e 90% da DBO de acordo com a carga orgânica gerada pela atividade industrial. Além disso, o efluente deve apresentar pH próximo a neutralidade variando entre 5 e 9, temperatura abaixo 40°C e coloração ausente a olho nu. (PERNAMBUCO, 2003).

Desta forma, é de fundamental importância o controle dos padrões dos efluentes industriais a serem lançados aos corpos hídricos de modo a garantir que os processos de tratamento a que sejam submetidos sejam adequados. Sendo assim, faz-se necessário

também o acompanhamento da degradação dos contaminantes quando submetidos a tratamentos como os POA e os POAE pode ser realizado a partir de modelagens cinéticas.

2.6 MODELAGEM CINÉTICA

A cinética da descoloração ou clivagem inicial da molécula de corante pode ser descrita por um modelo cinético abrangente que inclui a interação com o radical, conforme descrito na Equação 45. Além disso, autores afirmam que os processos de degradação de corantes podem ser descritos por equação cinética de pseudo primeira ordem, conforme exposto na Equação 46 (GRČIĆ *et al.* 2014; AOUDJIT *et al.* 2018; SANTOS *et al.* 2018).



$$\frac{[C]}{[C]_0} = e^{-k_{app}t} \quad (46)$$

Em que, k_{app} é a constante aparente da taxa de reação considerada de pseudo-primeira ordem (min^{-1}), C_0 é a concentração inicial e C é a concentração de contaminante no tempo t (min). Os processos oxidativos avançados, de maneira geral, são expressos pela cinética de Langmuir-Hinshelwood, visto que a relação $\ln(C.C_0^{-1})$ em função do tempo se configura de maneira linear, ou seja, este modelo sugere que a taxa de reação depende diretamente da concentração do contaminante (SANTOS *et al.* 2018). Sendo assim, He *et al.* (2016) apresentaram uma simplificação deste modelo pseudo-primeira ordem de Langmuir-Hinshelwood, conforme a Equação 47.

$$-\ln\left(\frac{[C]}{[C]_0}\right) = kt \quad (47)$$

Sendo k dado pela taxa da reação de pseudo-primeira ordem (min^{-1}).

Chan; Chu (2003) propuseram um modelo, descrito pela Equação 48, que pode ser aplicado para descrever os tratamentos via POA. Este modelo se baseia no acompanhamento da concentração do contaminante em estudo.

$$\frac{[C]}{[C]_0} = 1 - \frac{t}{(\rho + \sigma t)} \quad (48)$$

Sendo, ρ a cinética reacional (min) e σ a capacidade oxidativa (adimensional) do sistema. Os valores de ρ e σ correspondem aos coeficientes linear e angular da curva, respectivamente, obtidos a partir da linearização da Equação 48 (Equação 49).

$$\frac{t}{1 - \frac{[C]}{[C]_0}} = \rho + \sigma t \quad (49)$$

Nascimento *et al.* (2018b) afirmam que quanto maior a razão $1/\rho$, mais rápida é a taxa de degradação do composto estudado. Além disso, os autores relatam que quando t tende ao infinito, o valor da constante $1/\sigma$ é igual à capacidade máxima de oxidação do processo no final da reação.

Em alguns sistemas, o decaimento cinético pode ocorrer com perfil na forma de S invertido. Nota-se, uma etapa inicial de decaimento lenta seguida de etapa mais rápida de degradação. Assim, uma equação empírica foi proposta por Nichela *et al.* (2010) para ajuste dos perfis de decaimento com este comportamento e requer apenas alguns dados experimentais para obter a curva de ajuste que descreve estes perfis mais complexos de degradação (Equação 50).

$$\frac{[C]}{[C]_0} = \frac{1 - a \cdot t - D}{1 + (\frac{t}{b})^c} + D \quad (50)$$

O parâmetro a (min^{-1}) indica a taxa de oxidação média (taxa inicial aparente), b (min) o tempo de meia-vida aparente, C (adimensional) a inclinação obtida para a fase rápida e D (adimensional) referente ao residual final.

É importante pontuar que ao fazer uso de POA se tem uma possível formação de compostos intermediários, além da formação de CO_2 e H_2O . Deste modo, a toxicidade pós submissão a esses tipos de tratamento deve ser avaliada. Além da geração de radicais hidroxilas, os diferentes POA podem produzir também oxidantes secundários por reações colaterais, que podem afetar a toxicidade da solução após o tratamento (PHILLIPS *et al.* 2020).

2.7 TOXICIDADE

A realização de testes de toxicidade frente a diversos organismos é feita para avaliar o potencial tóxico dos contaminantes ao meio ambiente, especialmente, após serem submetidos a diferentes tipos de tratamento. Desta maneira, é possível simular experimentalmente os efeitos dos compostos químicos sobre os seres vivos observando de que forma a exposição pode promover alterações na reprodução e/ou crescimento, assim como na germinação (KAUR *et al.* 2016).

A avaliação de toxicidade frente à semente de alface (*Lactuca Sativa*) é uma das mais utilizadas, visto a grande disponibilidade e fácil avaliação da germinação e do crescimento de raízes desta espécie (BARBOSA *et al.* 2019; NASCIMENTO *et al.* 2018; SANTOS *et al.* 2018). No entanto, outros seres vivos da fauna e flora também vêm sendo utilizados, dentre eles estão bactérias (CHARAMBA *et al.* 2019) e microcrustáceos (LEITE *et al.* 2016).

Dória *et al.* (2020) investigaram a toxicidade de sementes para tratamentos eletroquímicos na degradação do corante azul indanteno utilizando diferentes eletrólitos e densidades de corrente. Os autores constataram que a toxicidade das amostras após tratamento dependia de variações de pH independente da remoção da cor para *Lactuca sativa*. Para *Raphidocelis subcapitata* a inibição das sementes aumentou em 20% após o tratamento sugerindo que os subprodutos gerados são mais tóxicos para este organismo específico.

O uso de mais de uma espécie de seres vivos é importante devido à diversidade dos ecossistemas, além das diferentes formas de manifestação da toxicidade apresentada pelos diferentes organismos. Desta maneira, Peng *et al.* (2019) avaliaram a toxicidade aguda e crônica para peixes, crustáceos (*Daphnia*) e algas verdes antes e após tratamento de composto aromático policlorado triclosan. A estimativa da ecotoxicidade avaliada pelo programa ECOSAR revelou que a toxicidade ecológica do triclosan poderia ser reduzida pelo tratamento. Utzig *et al.* (2019) estudaram a degradação de pesticida organofosfato (*Chlorpyrifos*) pelo processo de fotoperoxidação e radiação UV-C e avaliaram a toxicidade frente a larvas de *Aedes aegypti* e sementes de *Lactuca sativa*. Os autores constataram que as amostras tratadas pelo processo de fotoperoxidação demonstraram um aumento da toxicidade, levando à mortalidade superior a 90% para as larvas, além de apresentar efeitos inibitórios no crescimento radicular das sementes analisadas.

Santana *et al.* (2018) realizaram um estudo frente a sementes *Lactuca Sativa*, *Brassica juncea*, *Cichorium intybus* e *Portulaca grandiflora* e as bactérias *Escherichia coli* e *Proteus mirabilis* para degradação de corante de laranja direto 26 pelos processos Fenton e foto-Fenton solar. Os autores constataram que para as três sementes houve um retardo de crescimento ao empregar o processo de Fenton; enquanto o processo foto-Fenton influenciou apenas na diminuição da taxa de crescimento relativo para *Lactuca sativa*. Frente as bactérias, os processos empregados não interferiram no desenvolvimento das cepas utilizadas.

Luna *et al.* (2014) realizaram testes de toxicidade aguda com *Daphnia similis* e testes crônicos com *Ceriodaphnia dubia* e *Pseudokirchneriella subcapitata* para degradação dos corantes têxteis laranja ácido 7, verde cuba 3 e preto reativo 5, e para os corantes alimentícios amarelo 3 e vermelho 17 por foto-Fenton. Estes pesquisadores observaram que houve aumento da toxicidade ao comparar a solução contendo os corantes originais (verde cuba 3 e preto reativo 5) com a solução tratada desses corantes. No caso do laranja ácido 7 e do vermelho alimentar 17, foi evidenciada uma maior toxicidade da solução tratada do que da solução inicial. Os autores observaram ainda, que somente para o corante amarelo 3 não houve aumento da toxicidade da solução tratada via POA.

3 METODOLOGIA

Neste capítulo, estão descritos o aparato experimental e métodos utilizados e desenvolvidos para tratamento da mistura dos corantes ácidos empregados em indústria de sanitizantes amarelo ácido 36 (AA36) e azul ácido 80 (AA80). Para isso, três matrizes contendo a mistura dos corantes foi submetida a diferentes tipos de processos oxidativos avançados sendo eles homogêneos e eletroquímicos.

3.1 MATRIZES DE TRABALHO

A condução inicial dos estudos se deu para solução aquosa contendo a mistura dos corantes amarelo ácido 36 (classe: azo, CI 13065) (Polycrom Química) e azul ácido 80 (classe: antraquinona, CI 61585) (Polycrom Química). Vale ressaltar que estes corantes são utilizados na fabricação de saneantes em indústria situada no estado de Pernambuco, preparou-se uma solução estoque com concentração de $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de cada corante.

De modo a investigar a capacidade de degradação dos processos de tratamento propostos neste trabalho, preparou-se também uma matriz sintética contendo os corantes na mesma concentração da solução aquosa. O efluente sintético foi simulado fazendo uso de sais inorgânicos e componentes orgânicos encontrados nos mais diversos tipos industriais e nesta tipologia industrial em questão (HO *et al.* 2021; TANVEER *et al.* 2022) (Tabela 1).

Tabela 1- Composição efluente sintético simulando efluente de indústria de sanitizante.

Composto	Concentração ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	Composto	Concentração ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)
Na_2SO_4	25	$(\text{NH}_2)_2\text{CO}$	20
MgSO_4	15	$\text{NaC}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4^*$	25
CaCO_3	15	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_8^{**}$	10

*: Sódio sulfonato de dodecilbenzeno; **: Ácido etilenodiaminotetraacético

(EDTA).

Fonte: a autora (2023).

Dando prosseguimento aos estudos, investigou-se a degradação da mistura dos corantes já mencionados em matriz real. O efluente de indústria de sanitizante foi coletado em sua forma bruta utilizando recipientes estéreis, preservadas sob refrigeração e em

ausência de luzem uma indústria de sanitizantes do Estado de Pernambuco/Brasil. É importante destacar que a empresa em questão não trata seu efluente internamente, uma vez que não possui ETE, terceirizando o tratamento de seus rejeitos. De modo a analisar de forma mais efetiva os contaminantes em estudo, os corantes AA36 e AA80 ($10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ cada corante) foram adicionados a amostra do efluente, tendo em vista que estes.

3.2 QUANTIFICAÇÃO DOS CORANTES VIA ESPECTROFOTOMETRIA DE ABSORÇÃO MOLECULAR NO UV/VIS

A partir da solução aquosa foram determinados os comprimentos de onda (λ) característicos de cada corante isoladamente e em mistura através de varredura espectral de 200 a 750 nm, utilizando espectrofotômetro de ultravioleta/visível (UV/Vis) (modelo ThermoScientific). Para cada λ foi construída uma curva analítica com faixa linear de trabalho de 2 a $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ sendo determinados o coeficiente de correlação (r); o coeficiente de variância (CV) e os limites de detecção (LD) e de quantificação (LQ). Estes dois últimos foram estimados levando em consideração o desvio padrão do menor nível e a inclinação da curva analítica (Nascimento *et al.* 2018a).

Para garantir a confiabilidade dos resultados obtidos através dessa metodologia, para mistura de corantes foi realizada ainda uma varredura espectral em diferentes pH. Desse modo, pôde-se avaliar se a mudança desse parâmetro promovia deslocamentos dos λ característicos. Após etapa de avaliação via método analítico, passou-se à fase inicial dos estudos sobre a determinação das condições operacionais dos processos oxidativos avançados (POA) para tratamento da mistura dos corantes supracitados.

3.3 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS CLÁSSICOS

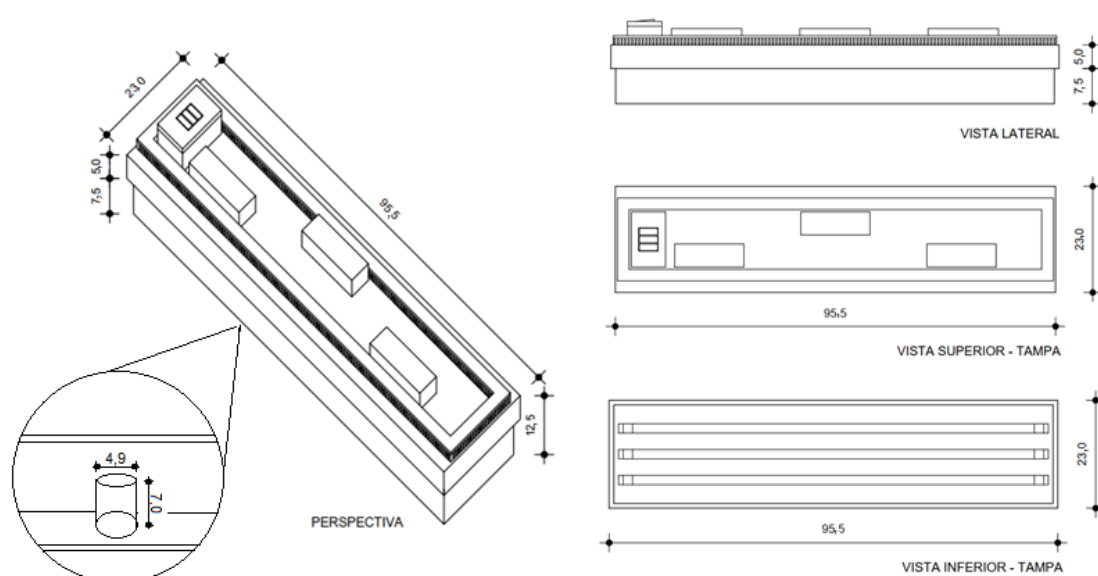
Nesta etapa, testes preliminares foram realizados envolvendo os POA homogêneos (Fenton, foto-Fenton e fotoperoxidação) sob diferentes tipos de radiação.

3.3.1 Determinação das condições de trabalho e ajuste de variáveis

Os ensaios preliminares se deram utilizando 50 mL de solução aquosa da mistura dos corantes a uma concentração de $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ de cada composto (solução de trabalho),

por um período de 120 min. Para estes estudos, utilizou-se as radiações UV-C (Figura 4) e *sunlight* (SANTANA *et al.* 2017) fazendo uso da concentração dos reagentes fixadas em $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ para H_2O_2 previamente padronizado (35%, Êxodo científica) e $3 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ para Fe na forma de $\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (99%, F. Maia). Esses valores foram estabelecidos conforme estudos já realizados no Laboratório de Engenharia Ambiental e da Qualidade (LEAQ) (SANTANA *et al.* 2017; ZAIDAN *et al.* 2017; NAPOLEÃO; ZAIDAN; SANTANA, 2018).

Figura 4- Esquema representativo para o reator UV-C, com cotas em cm.



Fonte: a autora (2023).

Após a definição dos dois melhores processos para a degradação da solução de trabalho, seguiu-se para a análise univariada dos parâmetros operacionais, com variação de 50 a $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ para a concentração de H_2O_2 ($[\text{H}_2\text{O}_2]$) (mantendo a concentração de ferro ($[\text{Fe}]$) fixa em $3 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) e, em seguida, fixou-se a melhor concentração do oxidante variando de 1 a $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ a $[\text{Fe}]$. Os ensaios foram conduzidos por um período de 120 min de degradação e monitorado para todos os λ previamente determinados. Para os testes de Fenton, a solução inicial de tratamento passou por ajuste de pH para 3-4 de acordo com estudos evidenciados por Nascimento *et al.* (2018a). Já o tratamento via fotoperoxidação foi realizado com a solução em pH natural (5-6). Em seguida, realizou-se avaliação da área superficial, expondo diferentes volumes (50, 250, 500, 750 e 1000 mL) da solução de trabalho aos dois tratamentos.

3.4 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS ELETROQUÍMICOS

Tendo em vista que os eletrodos utilizados para tratamento da mistura dos corantes foram barras de grafite comercial inicialmente diferentes caracterizações do material aplicado foram necessárias.

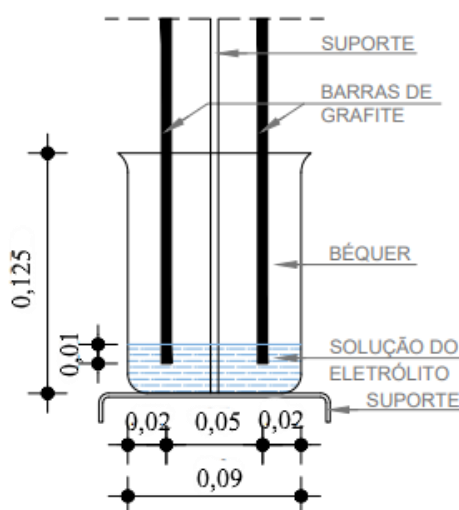
3.4.1 Caracterização dos eletrodos

A caracterização de imagem do eletrodo de grafite utilizado foi realizada por microscopia eletrônica de varredura (SEM model TESCAN VEGA3) em um sistema de emissão termiônica de tungstênio fabricado pela Oxford Instruments. O eletrodo também foi analisado por difração de raios-X (BRUKER model D8 ADVANCE) por meio de uma fonte de radiação de Cu-K α com voltagem de 30 kV e corrente de 30 mA. Os dados foram adquiridos na faixa de 2θ de 15° a 100° com passo angular de 0,02° e passo no tempo de 1,5 s. De posse destas informações, seguiu-se com a montagem do sistema eletroquímico de tratamento.

3.4.2 Confecção do aparato eletroquímico

O sistema de tratamento eletroquímico proposto para os POAE foi montado utilizando um béquer com capacidade para 600 mL e bastões de grafite. Esses últimos foram utilizados como ânodo e cátodo do sistema (Figura 5).

Figura 5- Esquema representativo para o sistema eletroquímico, com cotas em cm.



Fonte: a autora (2023).

Conforme Figura 5, a fonte de energia utilizada para abastecimento do sistema foi uma fonte de corrente contínua reutilizada adquirida do descarte de eletrônicos da UFPE (18,5 V) com corrente de saída igual a 4,9 A. Além disso, adotou-se uma distância inicial entre os eletrodos igual a 5 cm.

3.4.3 Ensaios preliminares

Os testes iniciais dos POAE utilizaram 250 mL da solução aquosa de trabalho, emergindo 0,1 cm de altura do eletrodo ($0,5 \text{ cm}^3$ de área superficial submersa). Para este estudo inicial, utilizou-se diferentes eletrólitos (NaCl, KCl e Na_2SO_4) individualmente ou em combinação, todos a $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ durante 60 min. Além disso, avaliou-se a influência da agitação no sistema, que foi realizada com auxílio de bastão magnético. A Tabela 2, apresenta a descrição de todos os ensaios, no que diz respeito ao tipo de eletrólito empregado e o uso ou não de agitação no sistema.

Tabela 2- Descrição dos eletrólitos (todos a $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) e ausência/presença de agitação para os diferentes ensaios.

Agitação	Ensaio	NaCl	KCl	Na ₂ SO ₄
Sem	1	X		
	2		X	
	3			X
	4	X	X	
	5	X		X
	6		X	X
	7	X	X	X
Com	8	X		
	9		X	
	10			X
	11	X	X	
	12	X		X
	13		X	X
	14	X	X	X

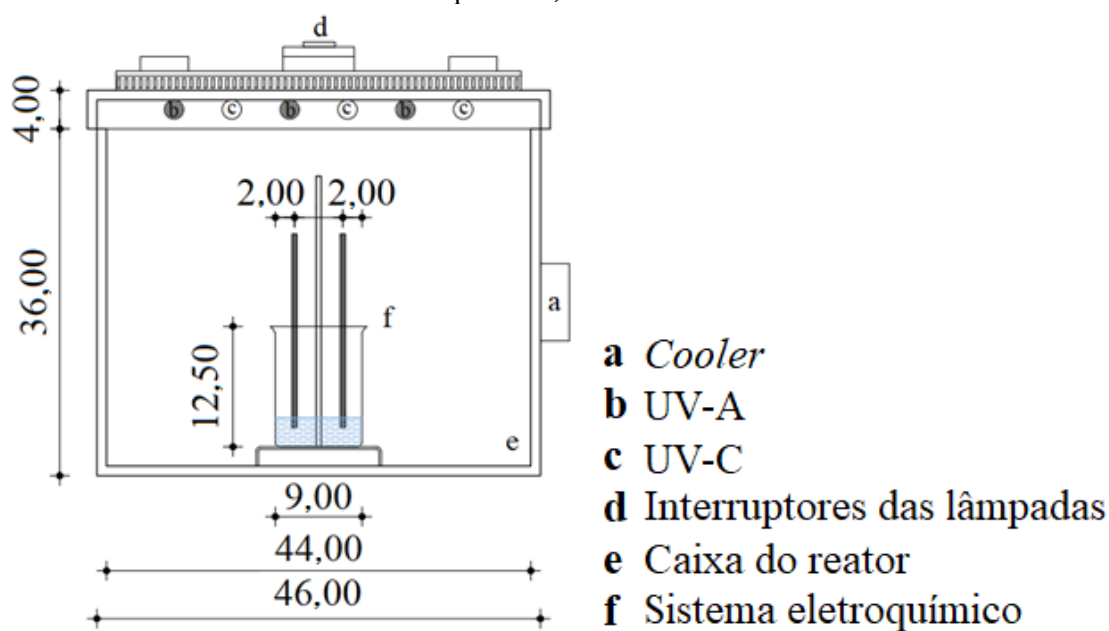
Fonte: a autora (2023).

Após condições operacionais definidas os ensaios eletroquímicos foram assistidos por diferentes tipos de radiação (UV-A e UV-C isoladamente e em conjunto).

3.4.4 Ensaio fotoeletroquímico

Os processos eletroquímicos foram realizados na ausência de radiação (para fins comparativos), somente com radiação UV-C, somente com radiação UV-A e associando as radiações UV-A e UV-C (LUCENA *et al.* 2021) (Figura 6). A distância entre o cátodo e o ânodo também foi investigada (5,00; 2,50 e 1,25 cm). A condutividade do sistema foi garantida pela presença de NaSO₄ (Química Moderna) e KCl (Dinâmica) ambos a $0,05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, que foram empregados como eletrólitos. O esquema representativo do sistema operacional encontra-se apresentado na Figura 6.

Figura 6 - Esquema representativo do aparato experimental utilizado para os ensaios fotoeletroquímicos, com cotas em cm.



Fonte: a autora (2023).

Após determinação dos parâmetros operacionais para a oxidação fotoeletroquímica (tipo de radiação e distância entre eletrodos), investigou-se a influência da [Fe] na eficiência do sistema eletroquímico. Em seguida, partiu-se para etapa de verificação das condições experimentais para o processo fotoeletro-Fenton, onde a [Fe] foi variada de 0,5 a 3,0 mg·L⁻¹ para as duas fontes de ferro empregadas (FeSO₄·7H₂O (Vetec); FeCl₃ (Dinâmica)). Os estudos foram conduzidos em meio reacional com pH igual a 3,5.

Findados os estudos com a primeira matriz, passou-se a avaliação da eficiência dos processos que se mostraram eficientes no tratamento do efluente sintético descrito no item 3.1.

3.5 EFLUENTE SINTÉTICO

Com base nos ensaios realizados para solução aquosa, deu-se prosseguimento as investigações frente a matrizes mais complexas. A avaliação da [H₂O₂] para os estudos de degradação do efluente sintético utilizando a fotoperoxidação/UV-C foi realizada a partir do resultado preliminar obtido para a solução aquosa.

Para os ensaios eletroquímicos, inicialmente foi realizado uma avaliação preliminar via oxidação eletroquímica para determinar as concentrações dos eletrólitos

Na_2SO_4 e KCl necessárias para esta matriz. Dando continuidade à investigação da degradação da mistura dos corantes AA36 e AA80 frente a matrizes complexas, no item seguinte, foi estudado a degradação da mistura dos corantes em efluente de indústria de sanitizante.

3.6 EFLUENTE DE INDÚSTRIA DE SANITIZANTE

Os corantes utilizados em indústria de sanitizantes, AA36 e AA80, foram avaliados quando presentes EIS. Vale ressaltar que para esta matriz foi realizada dopagem com os corantes AA36 e AA80, a uma concentração de $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ cada. Esta dopagem foi feita de modo a garantir que pudesse ser realizada uma avaliação da degradação destes compostos em uma matriz mais complexa, onde se verifica a presença de sais inorgânicos, corantes e estabilizantes, formados por anéis aromáticos. Estes compostos repercutem na intensidade da absorbância próximo a região de 200 nm (vide Apêndice A), extrapolando a regra de Lambert-Beer com absorbância superior a 3. Desse modo, optou-se pela avaliação da degradação via espectrofotometria molecular de UV-Vis somente para os grupamentos cromóforos (436 e 624 nm).

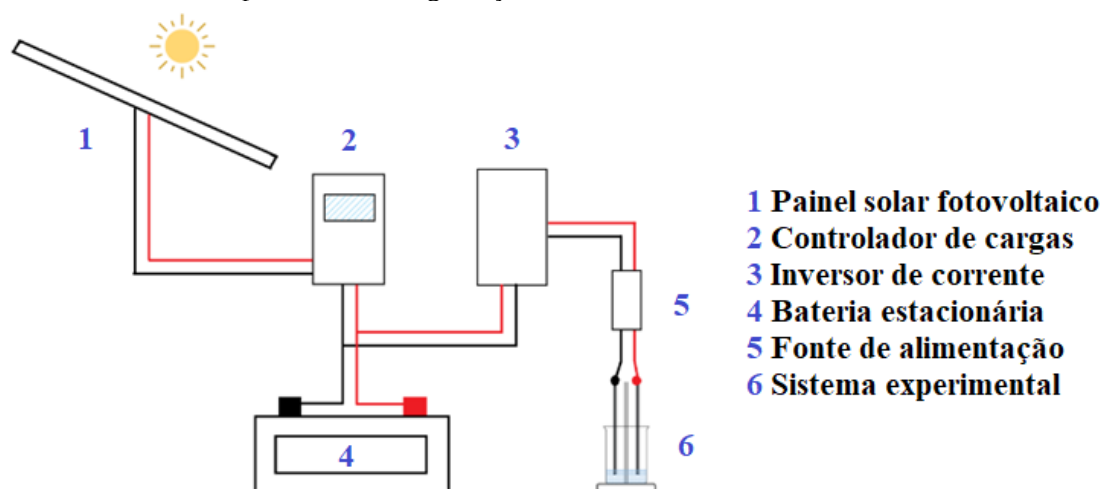
O efluente tratado neste trabalho foi caracterizado conforme parâmetros físico-químicos (condutividade (Método 2510), turbidez (Método 2130B), óleos e graxas, cloretos (Método 4500D), pH, demanda química de oxigênio (DQO) (Método 5220D), demanda bioquímica de oxigênio (DBO) (Método 5210B), série de sólidos (Métodos 2540B, D, E e F) e metais (adaptado do método 3111B) com metodologias descritas pelo *Standard Methods for Examination of Water and Wastewater* (BAIRD; EATON; RICE, 2017). É importante destacar que a empresa em questão não trata seu efluente internamente, uma vez que não possui ETE, terceirizando o tratamento de seus rejeitos.

Para tratamento desta matriz, foi utilizado um sistema de alimentação energética sustentável empregando painel solar. O aparato experimental utilizado encontra-se descrito a seguir.

3.6.1 Montagem e dimensionamento do sistema fotovoltaico *off-grid*

A câmara de irradiação e o aparato eletroquímico foram alimentados energeticamente por sistema fotovoltaico *off-grid* montado conforme a Figura 7. O sistema é constituído por um painel solar fotovoltaico, um controlador de carga, um inversor e uma bateria estacionária.

Figura 7- Esquema representativo para sistema fotovoltaico *off-grid* de alimentação dos processos de degradação dos corantes AA36 e AA80.



Fonte: a autora (2023).

Conforme o sistema exposto na Figura 7, o sistema fotovoltaico é formado por uma placa solar (BYD 335-PHK-36 Poli (335Wp)) que capta a energia solar transformando-a em corrente contínua. Para que esta seja transformada em corrente alternada e possibilite a alimentação energética de equipamentos faz-se necessário o uso de um inversor de corrente (Hayonik - 750W / 12Vcc / 220Vac / 60Hz Onda Modificada). Em sistemas que contam com armazenamento, denominado *off-grid*, utiliza-se uma bateria estacionária (Moura 12MN105) cuja tipologia é confeccionada com o objetivo de ofertar constância de corrente por longos períodos de tempo. Outro fator importante é a possibilidade de descarregamento por inúmeras vezes, garantindo um ciclo de vida longo.

O controlador de carga selecionado (MPPT Epever 30A 12/24V (XTRA3210N-XDS2)), por sua vez, permite preservar a vida útil deste tipo de bateria, protegendo-as dos efeitos ocasionados pela sobrecarga ou descarga abrupta, além de reduzir as perdas energéticas do sistema como um todo. Outra função importante do controlador é regular

a temperatura e a pressão do sistema prevenindo superaquecimentos e acidentes com o funcionamento de todo o sistema. Por isso, nota-se que este é conectado aos 3 elementos placa, bateria e inversor. A partir do inversor é possível conectar os equipamentos desejados. Conforme o esquema representado na Figura 7, observa-se que a fonte de alimentação para o sistema eletroquímico é conectada ao inversor.

Com o sistema de alimentação energética montado, deu-se prosseguimento aos tratamentos para o efluente da indústria de sanitizante.

3.6.2 Degradação de efluente de indústria de sanitizante

Os ensaios de degradação para matriz mais complexa, foram realizados com base em estudo prévio realizado por Neves *et al.* (2022). Para tal, ensaios preliminares para o efluente de indústria de sanitizantes permitiram investigar a eficiência dos processos de modo isolado e combinado (POA clássico e eletroquímicos). Os ensaios clássicos foram avaliados conforme os resultados obtidos para a SA e o ES, variando a $[H_2O_2]$ de 80 a 720 $mg \cdot L^{-1}$. Os ensaios eletroquímicos, foram investigados com uso ou não dos eletrólitos (Na_2SO_4 e KCl , ambos a $0,05 \text{ mol} \cdot L^{-1}$), sob radiação UV-C. Além disso, nos ensaios combinados, os tratamentos foram realizados em série por tempo experimental total de 240 min. Na condição de associação, a adição do peróxido de hidrogênio ($400 \text{ mg} \cdot L^{-1}$) de modo fracionado (0, 30, 60 e 90 min, com adições de $100 \text{ mg} \cdot L^{-1}$) também foi investigada.

3.6.3 Análise de custo para o tratamento proposto para efluente de indústria de sanitizante

Para o tratamento da mistura dos corantes AA36 e AA80 em efluente de indústria de sanitizante, foram utilizados processos clássicos e eletroquímicos. Para o POA clássico empregou-se um reator fotocatalítico de bancada com radiação do tipo UV-C (Figura 6) e para o processo eletroquímico (Figura 5). Para alimentação energética utilizou-se o sistema fotovoltaico *off-grid* cujo esquema está apresentado na Figura 7. Sendo assim, realizou-se uma análise de custo para a construção dos sistemas de tratamento, considerando-se o valor associado a materiais, equipamentos e acessórios utilizados. Vale ressaltar, que o custo de aquisição da fonte utilizada não foi computado, pois esta foi adquirida junto ao depósito de descarte de eletrônicos da Universidade Federal de

Pernambuco (UFPE) onde a pesquisa foi desenvolvida. Dando-se prosseguimento a este estudo, determinou-se o custo operacional de cada processo, considerando os reagentes utilizados, potência das lâmpadas, fonte utilizadas e custo associado a energia elétrica.

3.7 ACOMPANHAMENTO CINÉTICO DOS POA CLÁSSICOS E POAE

Após verificação das melhores condições experimentais para as três matrizes avaliadas para os POA clássicos e eletroquímicos foi realizado o monitoramento cinético da degradação da mistura de corantes em estudo. Para tal, as alíquotas foram coletadas em intervalos de tempo (0, 2, 5, 7, 10, 15, 20, 30, 45, 60, 90, 120, 150, 180, 210, 240, 300, 360 e 420 min) determinados previamente e quantificadas em seguida. Os modelos cinéticos propostos por Chan; Chu (2003), Nichela *et al.* (2010) e He *et al.* (2016) foram utilizados para avaliar os dados experimentais com auxílio do *software Origin 8.0*.

Além disso, foi feito um monitoramento através dos ensaios cinéticos para realizar quantificação dos agentes oxidantes envolvidos no processo.

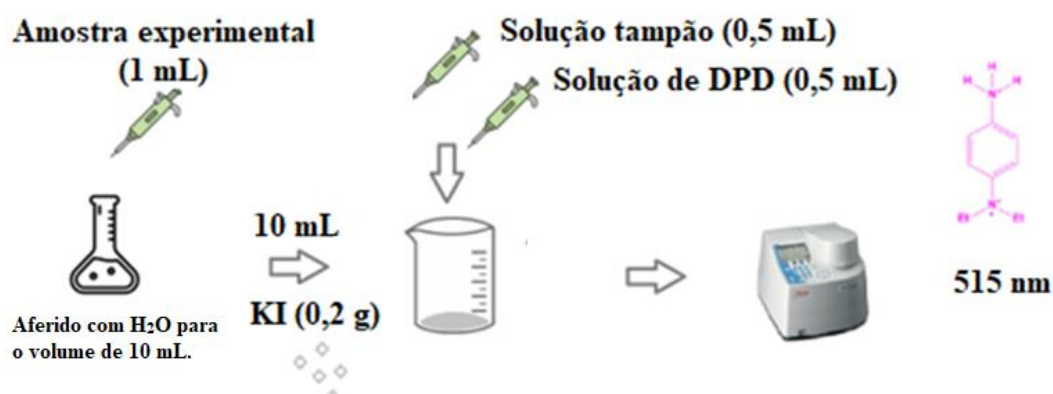
3.7.1. Peróxido de hidrogênio residual

A concentração de peróxido de hidrogênio residual na solução, após o final do tratamento foi realizada empregando duas metodologias. A primeira delas utilizou método colorimétrico semi-quantitativo empregando fitas MQuant (Merck), com faixa de H_2O_2 entre 0 e 25 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$. A segunda metodologia tomou por base os estudos de Santana *et al.* (2021) que investigaram as melhores condições experimentais para solução de metavanadato de amônio na quantificação do H_2O_2 após os ensaios de degradação de água residual têxtil sintética. Para realização da quantificação do agente oxidante foram utilizados 10 mL de uma solução preparada com 4 mL da solução de corantes (após o tratamento), 1,6 mL de solução acidificada de metavanadato de amônio (0,05 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de NH_4VO_3 e 0,3 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ H_2SO_4) e 4,4 mL de água destilada. O comprimento de onda monitorado foi de 442 nm, sendo a quantificação realizada em espectrofotômetro de UV/Vis através de curvas analíticas com as seguintes faixas lineares: a) 0 – 10, b) 10- 100 e c) 100-800 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

3.7.2 Cloro livre

A produção de cloro livre foi determinada pela quantificação do composto Würster formado utilizando N, N-dietil-p-fenilenodiamina (DPD) como indicador, pela metodologia adaptada de *Standard Methods* 4500-Cl G e ISO 7393/2 (Figura 8).

Figura 8 - Metodologia analítica utilizando indicador DPD para quantificação de cloro livre por espectrofotometria de absorção molecular no UV/Vis.



Fonte: a autora (2023).

A metodologia descrita na Figura 8 utilizou como soluções de trabalho para o método de quantificação mencionadas foram a solução tampão (100 mL) preparada contendo 2,4 g de Na₂HPO₄, 4,6 g de KH₂PO₄ e 10 mL de EDTA (0,8%) e a solução indicadora DPD acidificada (100 mL) contendo 0,1 g de DPD e 2,5 mL de EDTA (0,8%). O comprimento de onda monitorado foi de 515 nm em curvas analíticas de 0 – 10, 10-100 mg·L⁻¹.

Terminada a avaliação das cinéticas reacional, assim como dos agentes oxidantes presentes nos processos avaliados, passou-se a etapa de avaliação da toxicidade das matrizes antes e após os tratamentos propostos.

3.8 TOXICIDADE

A avaliação da toxicidade das amostras antes e após o tratamento se deu utilizando diferentes organismos como sementes e bactérias. Para sementes, a avaliação da toxicidade da solução tratada, da solução antes do tratamento, os controles positivo (Ácido Bórico, H₃BO₃, 3% m/m) e negativo (água destilada) foi realizada umedecendo o

papel de filtro com 4 mL das soluções utilizados como suportes em placas de Petri. Nestas placas, foram dispostas 20 sementes de agrião (*Nasturtium officinale*), cenoura (*Daucus carota subsp. Sativus*) e tomilho (*Thymus vulgaris*). O período de incubação foi de 120 h à temperatura ambiente ($27 \pm 2^\circ \text{C}$) e sem exposição a qualquer tipo de radiação. O procedimento foi realizado com 5 replicatas, sendo selecionadas as 3 que apresentaram os resultados mais próximos entre si. Os índices de crescimento relativo (ICR) e de germinação (IG), foram determinados conforme Equações 51 e 52 (YOUNG *et al.* 2012).

$$\text{ICR} = \frac{\text{CRA}}{\text{CRC}} \quad (51)$$

$$\text{IG} = \text{ICR} \frac{(\text{SGA})}{(\text{SGC})} \quad (52)$$

Sendo CRA, o comprimento da raiz total na amostra; CRC o comprimento da raiz total no controle negativo; SGA o número de sementes germinadas da amostra e SGC o número de sementes.

Os testes com bactérias foram desenvolvidos em parceria com o Departamento de Bioquímica da Universidade Federal de Pernambuco (UFPE). Desse modo, bactérias patogênicas do tipo *Escherichia coli* (UFPEDA224) e *Salmonella enteritidis* (UFPEDA 414) da Coleção de Culturas do Departamento de Antibióticos da UFPE foram utilizadas para ensaios de biotoxicidade. As cepas bacterianas foram mantidas a $-20 \pm 1^\circ \text{C}$ em meio contendo leite desnatado em pó estéril contendo 10% (v/v) de glicerol. Para reativação, as bactérias foram adicionadas em meio Agar *Mueller Hinton* durante a noite ($36 \pm 1^\circ \text{C}$) e ressuspensas em solução salina estéril ($\text{NaCl } 0,15 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$). Por fim, foi determinada a densidade óptica a 600 nm (DO600) da suspensão.

As bactérias em estudo foram expostas a solução, antes e após o tratamento, avaliando o crescimento bacteriano logo após o período de incubação. Para tal, foram utilizadas placas de microtitulação de 96 poços, que foram incubadas a $36 \pm 1^\circ \text{C}$, por um período de 24 h. O percentual de crescimento para as amostras foi obtido em comparação ao controle negativo (água ultrapura estéril).

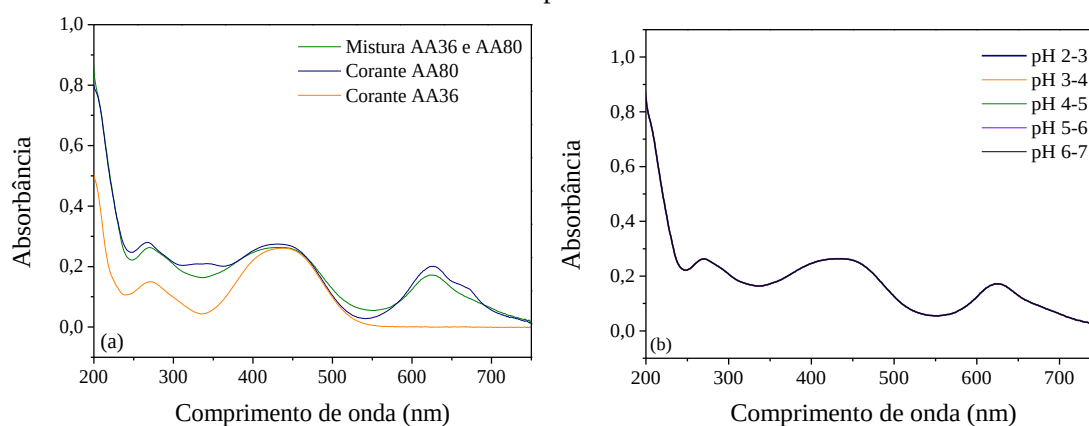
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A necessidade de aplicação de métodos eficientes para tratamento de contaminantes orgânicos presentes em águas residuárias, a exemplo de corantes aplicados em indústria de sanitizantes, fez desse trabalho uma proposta para redução de impactos causados ao meio ambiente. Neste tópico, estão descritos os resultados obtidos para o tratamento da mistura dos corantes amarelo ácido 36 (AA36) e azul ácido 80 (AA80) por processos oxidativos avançados homogêneos e eletroquímicos.

4.1 ANÁLISE DOS CORANTES VIA ESPECTROFOTOMETRIA DE ABSORÇÃO MOLECULAR NO UV/VIS

As soluções aquosas contendo os corantes ($10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ de cada) individualmente e em mistura foram submetidas à análise de varredura espectral de 200 a 750 nm. Os espectros dos corantes AA36, AA80 e da mistura deles estão apresentados na Figura 9 (a). Na sequência, foram realizadas varreduras espectrais para avaliar o comportamento da mistura dos corantes conforme alteração dos pH da solução (Figura 9 (b)).

Figura 9 - Varredura espectral (a) da solução individual e da mistura dos corantes azul ácido 80 e amarelo ácido 36 e (b) mistura dos corantes azul ácido 80 e amarelo ácido 36 em diferentes pH.



Fonte: a autora (2023).

Conforme pode ser observado na Figura 9(a), as soluções monocomponentes dos corantes AA80 e AA36, além de sua mistura, evidenciaram que os comprimentos de onda característicos (λ) são 267, 436 e 624 nm. O menor λ refere-se à presença do grupamento aromático, enquanto os λ de 436 e 624 nm referem-se, respectivamente, aos grupos

cromóforos dos corantes AA36 e AA80. Relatos na literatura corroboram o comportamento obtido tanto para os corantes individuais quanto em mistura. Kuchtová *et al.* (2020) avaliaram o comportamento espectral para o corante azul ácido 80 em pH 6,2 na faixa de 400 a 800 nm e constataram a presença do grupo cromóforo em 627 nm. Garg *et al.* (2019) evidenciaram o pico de 434 nm para o corante AA36.

Pela Figura 9(b), observa-se que a mistura aquosa dos corantes em estudo possui o mesmo comportamento espectral independentemente dentro da faixa de pH experimentada (2-7), visto que não foi verificado deslocamento dos picos pela sobreposição dos espectros. Sendo assim, pode-se empregar o pH natural da mistura de corantes (4-5) para construção das curvas analíticas, sem prejudicar a confiabilidade de quantificação das soluções antes e após a submissão aos tratamentos. Štastná *et al.* (2005) avaliaram o comportamento espectral de alguns corantes do tipo azo com faixa de pH abaixo de 5 e constataram que embora tenha ocorrido uma pequena redução no valor de absorvância, não houve deslocamento dos comprimentos de onda analisados.

De posse de uma metodologia capaz de identificar os corantes em análise, seguiu-se para a etapa de determinação dos parâmetros de linearidade, precisão, LD e LQ, conforme exposto na Tabela 3.

Tabela 3 - Equações, coeficientes de correlação, limites de quantificação e detecção das curvas analíticas via espectrofotometria de absorção molecular no UV/Visível

λ (nm)	Equação da curva	r	LQ (mg·L ⁻¹)	LD (mg·L ⁻¹)	CV (%)
267	$y = 0,0267x + 0,0126$	0,99	0,98	0,32	3,25
436	$y = 0,0243x + 0,0158$	0,99	0,94	0,31	3,43
624	$y = 0,0195x + 0,0215$	0,99	0,86	0,28	3,08

Fonte: a autora (2023).

As equações das curvas, nos λ de 267, 436 e 624 nm, apresentaram r iguais a 0,99 estando em concordância com o mínimo exigido pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) para métodos com linearidade (BRASIL, 2017). Além disso, os valores obtidos para CV relativo a menor concentração de cada curva apresentou valores menores que 5%, tanto para a menor concentração quanto para as demais concentrações avaliadas, evidenciando a precisão da metodologia empregada (PEREZ, 2010). Deste

modo, pôde-se passar para etapa de tratamento dos corantes.

4.2 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS HOMOGÊNEOS

Em sequência a avaliação do método analítico, deu-se início as análises preliminares de degradação dos corantes utilizando diferentes tipos de POA clássicos.

4.2.1 Estudo preliminar sobre a eficiência dos processos de fotoperoxidação, Fenton e foto-Fenton

Os processos oxidativos avançados homogêneos foram avaliados durante 120 min conforme descrito no item 3.3.1. Os resultados destes ensaios estão apresentados na Tabela 4.

Tabela 4 – Resultado do estudo preliminar para degradação da mistura aquosa dos corantes utilizando os POA fotoperoxidação, Fenton e foto-Fenton sob radiação UV-C e *sunlight*. Condições operacionais: $[C_0] = 10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $[\text{Fe}] = 3 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $t = 120 \text{ min}$, $p = 1 \text{ atm}$.

Radiação	Processo	Degradação (%)		
		Comprimento de onda (nm)		
		267	436	624
-	Fenton	31,57	100,00	97,87
	Peroxidação	SD	SD	SD
	Foto-Fenton	57,71	100,00	97,23
	Fotoperoxidação	100,00	100,00	100,00
Sunlight	Foto-Fenton	81,64	100,00	100,00
	Fotoperoxidação	SD	54,27	8,18

*SD: sem degradação.

Fonte: a autora (2023).

A análise dos resultados dispostos na Tabela 5 evidenciam que os processos sem o uso de radiação (peroxidação e Fenton) demonstraram ser ineficientes no tratamento dos corantes, com degradação nula no processo de peroxidação. Embora o processo

Fenton consiga uma remoção quase completa da mistura em λ acima dos 400 nm, associado à região visível e responsável pela absorção dos grupos cromóforos dos corantes, em λ mais baixos obteve-se uma baixa eficiência. Este fato é justificado pelo reagente Fenton ser capaz de promover a quebra das ligações de baixa energia dos grupos cromóforos (436 e 624 nm) e, conseqüentemente, uma fácil degradação desta parte da molécula. No entanto, este tipo de POA apresenta limitações para promover a degradação das estruturas aromáticas das moléculas (267 nm), que apresentam ligações conjugadas de maior energia. Desta maneira, nota-se que o peróxido de hidrogênio, por si só, não é capaz de promover a degradação dos corantes e que a combinação de $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}$ auxilia apenas no tratamento dos grupos cromóforos, exigindo assim a presença de radiação.

Aliado a isto, o uso do reagente de Fenton com associação da radiação *sunlight* permitiu um aumento na degradação da mistura para os λ de 267 nm (81,64%) e 624 nm (100%) quando comparado aos dados do mesmo processo sob radiação UV-C (57,71% e 97,23% para 267 nm e 624 nm, respectivamente). Neste caso, o sistema foto-Fenton/UV-C pode ter levado à formação de radicais de menor reatividade, considerando que estes podem sequestrar os radicais hidroxila quando presentes em excesso (NASCIMENTO *et al.* 2020; OLIVEIRA *et al.* 2021).

Ainda na análise da Tabela 4, verifica-se que o sistema de fotoperoxidação empregando radiação *sunlight* foi ineficiente, visto que não houve degradação para o λ de 267 nm. Este processo ainda apresentou resultados baixos para os comprimentos de onda de 436 e 624 nm, degradando apenas 54,27 e 8,18%, respectivamente. Isso está relacionado possivelmente ao fato de que a radiação *sunlight* emite com menor intensidade energética na faixa de comprimento de onda dos corantes, conforme descrito por Barbosa *et al.* (2019). Nesta faixa, outras radiações a exemplo da UV-C apresentam uma maior emissão de fótons, que auxiliam na degradação dos corantes em estudo, principalmente na quebra homolítica do agente oxidante (H_2O_2) (MOREIRA *et al.* 2017). Isso permite explicar por que a fotoperoxidação utilizando a radiação UV-C promoveu a degradação completa para os 3 comprimentos de onda.

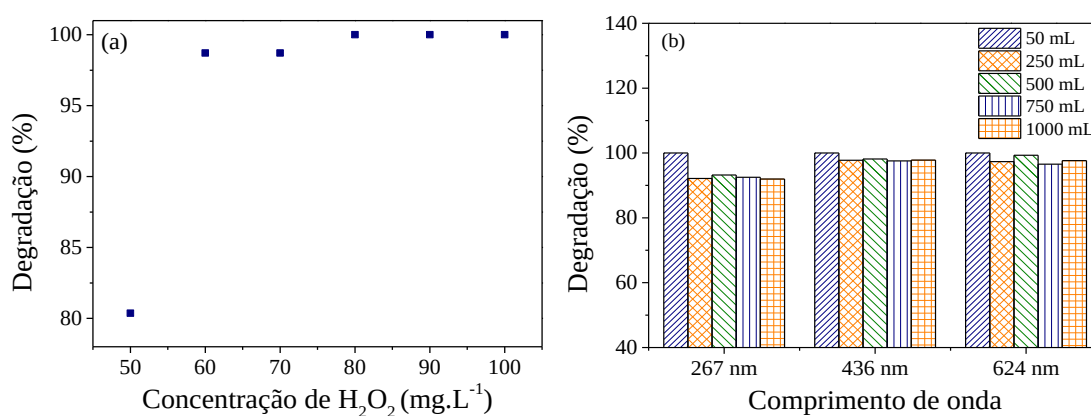
Resultado semelhante foi obtido por Charamba *et al.* (2019) ao tratar a mistura de corantes verde folha e roxo açaí a $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ via POA. O sistema fotoperoxidação sob radiação UV-C se apresentou no estudo preliminar como o mais eficiente com degradações de 17,94% (215 nm), 43,24% (248 nm), 91,05% (523 nm) e 92,06% (627 nm). Desta maneira, optou-se por avaliar melhor os sistemas fotoperoxidação sob

radiação UV-C (FP) e foto-Fenton sob *sunlight* (FF/SUN). Estes seguiram para análise univariada dos parâmetros do processo para determinação das melhores condições operacionais.

4.2.2 Determinação das melhores condições operacionais para sistema de fotoperoxidação/UV-C

A análise univariada do processo de fotoperoxidação empregando radiação UV-C se deu a partir da variação da concentração de H_2O_2 (de 50 a $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) do sistema. Os resultados obtidos apenas para o λ de 267 nm estão dispostos na Figura 10 (a), visto que para os demais comprimentos foi observada degradação total para todas as concentrações do agente oxidante avaliadas. Em seguida, seguiu-se avaliando a influência da variação do volume de solução de trabalho (Figura 10 (b)).

Figura 10- Tratamento da mistura dos corantes AA80 e AA36 utilizando fotoperoxidação sob UV-C: (a) Estudo da concentração de peróxido de hidrogênio e (b) Influência da variação do volume experimental. Condições operacionais: $[\text{C}_0] = 10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $t = 120 \text{ min}$, $p = 1 \text{ atm}$, $T = 40 \pm 1^\circ\text{C}$.



Fonte: a autora (2023).

A partir da análise da Figura 10 (a) observa-se que com o aumento da concentração de H_2O_2 de 50 para $60 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, o percentual de degradação sofreu acréscimo em torno de 21%. Entretanto, foi apenas ao fazer uso de $80 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de H_2O_2 que se observou degradação total para o $\lambda = 267 \text{ nm}$, indicando que esta deve ser a concentração limite de peróxido de hidrogênio para o processo de FP. Por isso, adotou-se esta concentração para realização dos procedimentos seguintes, que levou em consideração a associação de maior eficiência e menor uso de reagentes. Comportamento semelhante ao obtido neste estudo, foi observado por Moraes *et al.* (2020) ao variar a concentração de

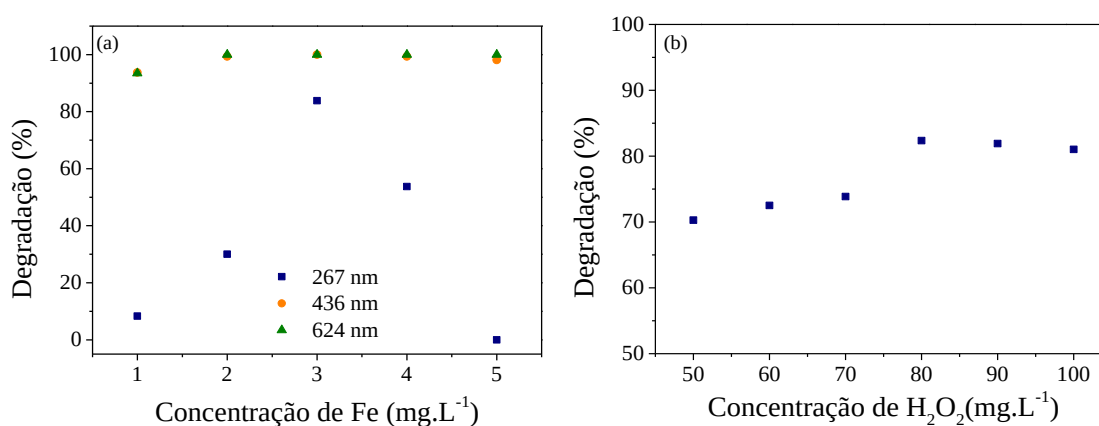
H₂O₂ de 40 a 100 mg·L⁻¹ no sistema de fotoperoxidação/UV-C para tratamento do corante violeta ácido 17, especialmente para os comprimentos de onda de 254 e 307 nm.

Na Figura 10 (b), verifica-se que o aumento progressivo do volume em 5, 10, 15 e 20 vezes conduziu a diferenças de degradação menores que 10% para os λ estudados. Desta forma, pode-se afirmar que o aumento da área de exposição ao tratamento não influenciou negativamente no tratamento dos corantes AA36 e AA80, principalmente quando se analisa os grupos cromóforos. Este fato pode ser justificado pelo aumento do volume da solução de trabalho que eleva, por conseguinte, a área superficial de exposição (18,86; 63,62; 122,72; 330,06 e 363,05 cm²). Vale ressaltar, que este comportamento degradativo comparando-se a variação da área de exposição da solução de tratamento foi semelhante ao estudo desenvolvido por Nascimento *et al.* (2020) para mistura de corantes alimentícios, amarelo pôr do sol e tartrazina, sob radiação UV-C. Ratifica-se, portanto, o uso de 1000 mL de solução da mistura dos corantes AA36 e AA80 para estudo cinético.

4.2.3 Determinação das melhores condições operacionais para sistema de foto-Fenton/sunlight

A otimização do sistema foto-Fenton com radiação *sunlight* (FF/SUN), que apresentou melhor eficiência após o processo FP, iniciou-se com o estudo univariado da concentração de Fe (Figura 11(a)).

Figura 11- (a) Estudo da concentração de ferro para tratamento da mistura dos corantes AA80 e AA36 utilizando foto-Fenton sob radiação *sunlight*. (b) Estudo da concentração de H₂O₂ para tratamento da mistura dos corantes AA80 e AA36 utilizando foto-Fenton sob radiação *sunlight* para o comprimento de onda 267 nm com [Fe]= 3 mg·L⁻¹. Condições: [C₀] = 10 mg·L⁻¹, t = 120 min, p= 1 atm, T = 50±1°C, pH = 3,5.



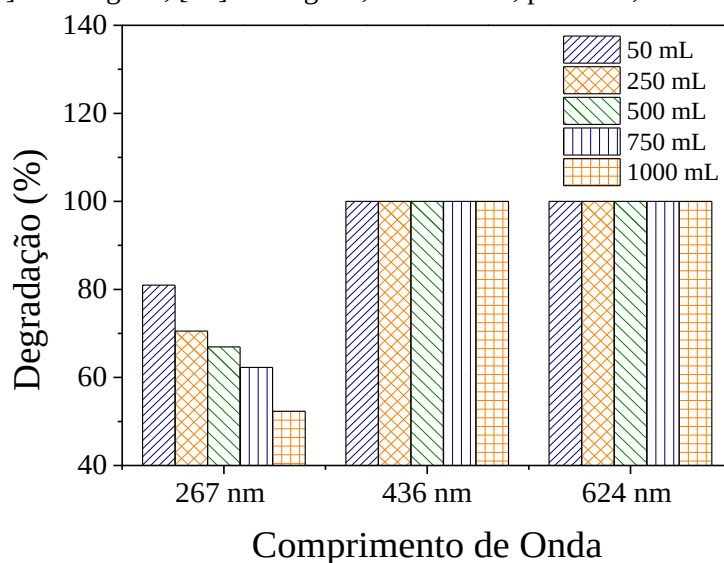
Fonte: a autora (2023).

Observa-se na Figura 11 (a) que a maior degradação para os 3 λ analisados foi evidenciada para a concentração intermediária de Fe, ou seja, igual a 3 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Este comportamento foi semelhante ao obtido no estudo desenvolvido por Ertugay; Acar (2017), para a degradação do corante azul direto 71 (100 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) por reação de Fenton quando variaram a concentração de Fe entre 0 e 6 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, obtendo 32,5% de redução da demanda química de oxigênio (DQO) e 73% de degradação para a cor.

Além do exposto, nota-se que o aumento da concentração de Fe também influencia no decaimento da degradação para os três λ , sendo o 267 nm o mais sensível a variação do catalisador (FeSO_4). Este fato pode ser explicado pela inibição do próprio oxidante que transforma em íons hidroperoxila os radicais hidroxilas devido ao excesso de íons de Fe presente na solução durante o tratamento (BENSALAH; DBIRA; BEDOUI, 2019).

De posse destes resultados, deu-se continuidade a investigação da eficiência dos sistemas com a avaliação da influência da variação da $[\text{H}_2\text{O}_2]$, conforme (Figura 11(b)). Observa-se que quanto maior a concentração do agente oxidante na faixa de 50 a 80 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ mais alto o percentual de degradação do $\lambda = 267 \text{ nm}$ para o sistema FF/SUN. Para as demais concentrações estudadas, 90 e 100 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, observou-se uma estabilização no percentual degradativo. O estudo da concentração do H_2O_2 na degradação dos corantes remazol amarelo e reativo turquesa realizado por Nascimento *et al.* (2018b), evidenciou um aumento na eficiência de degradação à medida que a concentração de agente oxidante variou de 40 a 100 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ para o sistema foto-Fenton sob radiação *sunlight* para menor comprimento de onda (239 nm). Após essa faixa, observa-se uma pequena redução na eficiência do tratamento de modo semelhante ao presente estudo. Desta maneira, seguiu-se para o estudo da variação do volume utilizando as condições experimentais de $[\text{Fe}] = 3 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ e $[\text{H}_2\text{O}_2] = 80 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (Figura 12 (a)).

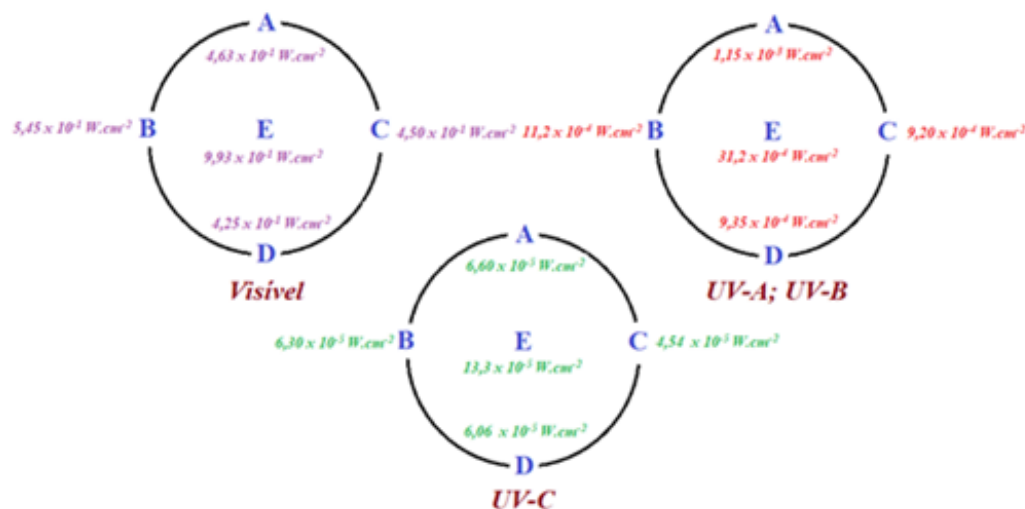
Figura 12- Influência da variação do volume experimental na degradação da mistura dos corantes AA80 e AA36 para processo foto-Fenton (*sunlight*). Condições operacionais: $[C_0] = 10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 80 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $[\text{Fe}] = 3 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $t = 120 \text{ min}$, $p = 1 \text{ atm}$, $T = 50 \pm 1^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 3,5$.



Fonte: a autora (2023).

O estudo da degradação da solução de corantes em estudo empregando diferentes volumes pelo processo foto-Fenton sob radiação *sunlight* (Figura 12), permitiu verificar que o aumento da área superficial para o λ de 267 nm conduziu a uma redução gradativa da eficiência do tratamento (cerca de 55%) do menor para o maior volume. Esta queda na eficiência pode ser justificada pela dispersão dos fótons emitidos quando houve um aumento do diâmetro do reator utilizado. Deste modo, foi realizada a medição da emissão de fótons, com auxílio de radiômetro (*Instrutherm*) em três faixas de comprimento de onda (UV-A/UV-B; UV-C e visível) em cinco pontos do reator de modo a entender a distribuição da fonte luminosa (Figura 13).

Figura 13- Variação da emissão de fótons para regiões do visível, UV-A/UV-B e UV-C para reator *sunlight* (A, B, C e D distam 10,75 cm do ponto E).



Fonte: a autora (2023).

Na Figura 13, observa-se que para as três faixas analisadas, o centro do reator sinalizado pela letra E, apresentou maiores valores para a emissão de fótons. Ao se avaliar esta emissão para um raio de 10,75 cm em 4 pontos distintos (A, B, C e D), nota-se a redução da emissão de fótons para as regiões avaliadas se comparado ao centro do reator. Desta maneira, a redução na eficiência de tratamento para o comprimento de onda de 267 nm para o maior volume (1L) de tratamento é justificada por essa diminuição dos fótons que atingem a solução a ser tratada.

Coenen *et al.* (2013) relatam que a otimização na construção de reatores para uso de POA leva em conta diversos fatores como o coeficiente de absorção da água, a taxa de reação, o número de lâmpadas e a quantidade de fótons que estas emitem. No tocante apenas as fontes de radiação estas podem ser classificadas quanto aos tipos de emissão. Considera-se uma lâmpada com emissão do tipo linha, quando se pressupõe que a lâmpada tenha um volume zero e que esta emita uma sequência de feixes de radiação em planos paralelos perpendiculares ao eixo da lâmpada. Podem ser ainda classificadas ainda como esféricas quando estas emitem feixes concêntricos ou ainda como difusa quando se presume que a lâmpada seja um cilindro com um certo volume e a emissão de feixes se dá de forma difusa, o que interfere diretamente na cinética de reação. Já, a lâmpada *sunlight* utilizada neste trabalho configura-se como uma radiação do tipo difusa e apresenta, portanto, maior complexidade no quesito da emissão de fótons, fato este justificado pelos resultados dispostos na Figura 13.

Tendo em vista que este sistema (FF/SUN) utilizou a mesma $[H_2O_2]$ além de $3\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de Fe e não apresentou eficiência próxima ou maior que o sistema FP após otimização das variáveis. Optou-se, portanto, pela não continuidade do estudo cinético para este sistema e seguir a avaliação da toxicidade dos tratamentos homogêneos apenas para a fotoperoxidação sob radiação UV-C e o tratamento eletroquímico selecionado na sequência.

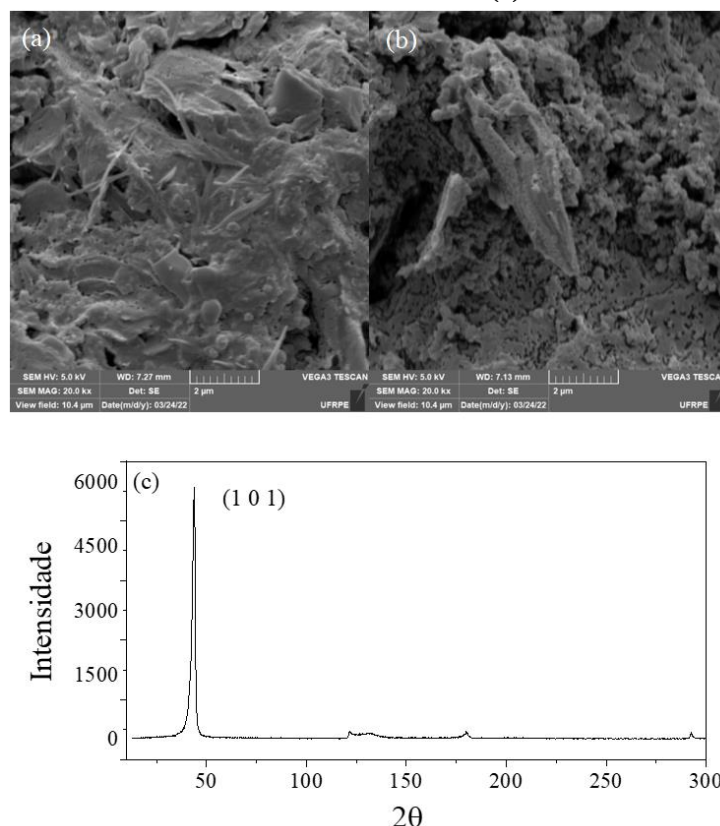
4.3 PROCESSOS OXIDATIVOS ELETROQUÍMICOS

Antes do início das discussões acerca da degradação via processos oxidativos eletroquímicos, foram realizadas as caracterizações dos eletrodos de grafite empregados neste estudo.

4.3.1 Caracterização eletrodos

De modo a verificar a morfologia e constituição dos eletrodos de grafite, foram realizadas análises de caracterização. Os resultados obtidos neste estudo estão dispostos na Figura 14.

Figura 14- Microscopia eletrônica de varredura do eletrodo de grafite antes do tratamento para (a) superfície, imagens com ampliação de 20k e (b) corte, imagens com a ampliação de 20k; difratometria de raios-x (c).



Fonte: a autora (2023).

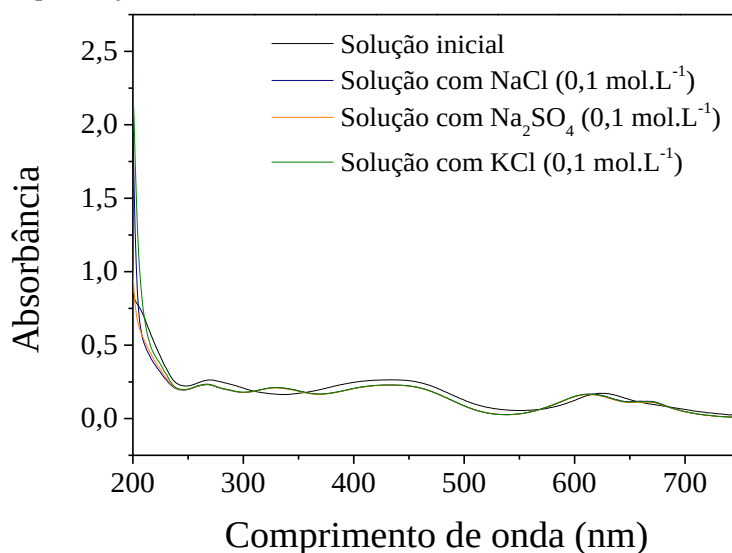
Por meio da análise de MEV, na Figura 14(a) e 14(b) observa-se que o eletrodo antes do tratamento apresenta superfície levemente heterogênea, rugosa e com ausência de poros definidos. A análise cristalográfica feita pelos resultados da difratometria de raios-x (Figura 14 (c)) evidencia a presença de um pico em torno de 44°. Conforme Popova (2017), o pico do difratograma corresponde ao plano basal (1 0 1) e determina a dimensão longitudinal dos elementos estruturais do grafite. Este pico se encontra presente em grafites do tipo C-1, referente a material usado em sistemas elétricos a vácuo e na indústria de engenharia elétrica. De posse das caracterizações, iniciou-se os estudos operacionais para tratamento dos contaminantes.

4.3.2 Estudo preliminar dos processos oxidativos avançados eletroquímicos

O acompanhamento espectral das soluções de corantes, individualmente e nos diferentes eletrólitos testados, foi realizado de modo a verificar o comportamento da

mistura de corantes mediante a presença dos eletrólitos (NaCl, Na₂SO₄ e KCl) no processo de degradação. O resultado obtido está disposto na Figura 15.

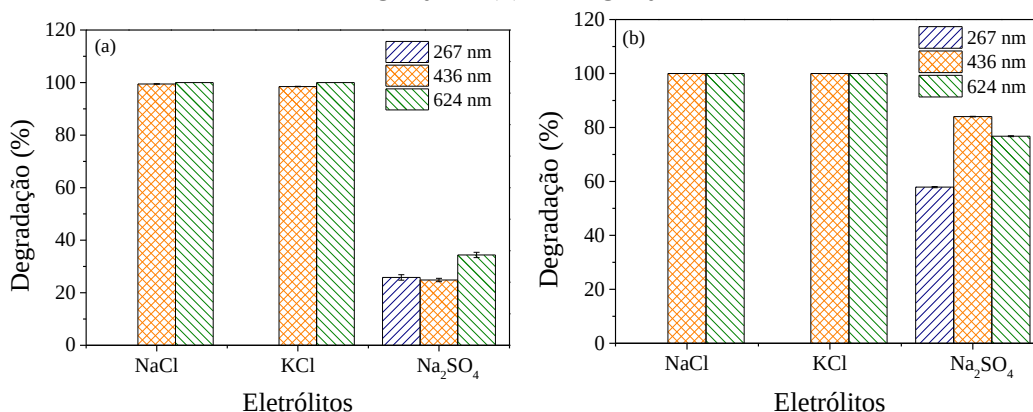
Figura 15 - Varredura espectral da mistura dos corantes azul ácido 80 e amarelo ácido 36 na presença dos eletrólitos NaCl, Na₂SO₄ e KCl a 0,1 mol·L⁻¹.



Fonte: a autora (2023).

Verifica-se na Figura 15 que a presença dos eletrólitos na solução da mistura dos corantes estudados não promoveu deslocamentos nos picos característicos de modo a interferir na quantificação da solução durante o tratamento. Deste modo, seguiu-se a avaliação dos processos eletroquímicos avaliando a eficiência dos eletrólitos, bem como a ausência/presença de agitação do sistema (Figura 16).

Figura 16- Avaliação da eficiência do processo eletroquímico na degradação da mistura dos corantes azul ácido 80 e amarelo ácido 36 na presença individual dos eletrólitos (a) sem agitação e (b) com agitação.



Fonte: a autora (2023).

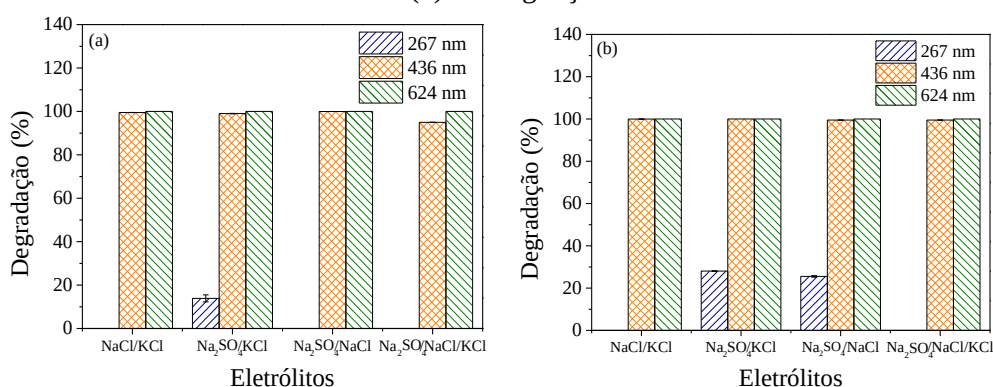
Conforme pode ser observado na Figura 16(a), o sistema de oxidação eletroquímica com uso de eletrólitos individuais apresentou eficiência de 100% para a degradação dos grupamentos cromóforos para os eletrólitos contendo íons cloreto. No entanto, no tocante ao grupamento aromático (267 nm), tanto o NaCl quanto o KCl não demonstraram eficiência para este λ avaliado, seja fazendo uso ou não de agitação. Também é importante notar que a presença de íons cloreto interfere na quantificação dos grupos aromáticos pela formação de radicais ativos que agem de forma semelhante aos íons sulfato, promovendo a degradação dos contaminantes ao serem utilizados para degradação. Desta maneira, verifica-se que a presença de apenas íons sulfato leva a uma maior degradação de $\lambda = 267$ nm. Sobre o uso de agitação (Figura 16(b)), observa-se que seu emprego de forma conjunta com o Na_2SO_4 foi o único caso em que foi possível conseguiu degradar os grupamentos observados em 267 nm, alcançando 57,88% de degradação. No entanto, este sistema (Na_2SO_4 /agitação) não demonstrou ser efetivo para o tratamento dos outros dois λ .

No tocante a presença de cloro no meio, a quantificação para os aromáticos pode sofrer interferência devido à alta geração de ClO^- . Durante o processo são geradas diferentes espécies de cloro ativo que se comportam como agentes oxidantes indiretos. O ânodo é responsável pela produção de cloro (Cl_2) que se difunde na solução para formar ácido hipocloroso (HClO). Sob condições de pH próximas à neutralidade, este ácido se dissocia para formar o íon hipoclorito (OCl^-). Espécies capazes de degradar grupos cromóforos não são eficientes para a degradação de grupos aromáticos conforme apresentado nas Equações 37 a 43 (item 2.3.2).

Corroborando os resultados obtidos, Solano *et al.* (2013) verificaram que o uso de diferentes eletrólitos influencia no desempenho de degradação dos sistemas eletroquímicos. Para meios clorados, há um favorecimento na eliminação da cor, pois essas espécies oxidantes fortes geradas, atacam rapidamente o grupo cromóforo. Além disso, os autores ressaltam que diferentes dosagens de NaCl, por exemplo, podem conduzir a formação de diferentes concentrações de clorofórmio, assim como de subprodutos indesejáveis, como compostos organoclorados.

Diante dos resultados expostos e objetivando uma degradação conjunta dos 3 λ em estudo, foram realizados ensaios empregando de forma combinada ao menos, 2 eletrólitos no sistema. Assim como feito para o estudo com eletrólitos individuais, foi também avaliado o efeito da agitação para os sistemas (Figura 17).

Figura 17- Avaliação da eficiência do processo eletroquímico na degradação da mistura dos corantes azul ácido 80 e amarelo ácido 36 na presença de mais de um eletrólito (a) sem agitação e (b) com agitação.



Fonte: a autora (2023).

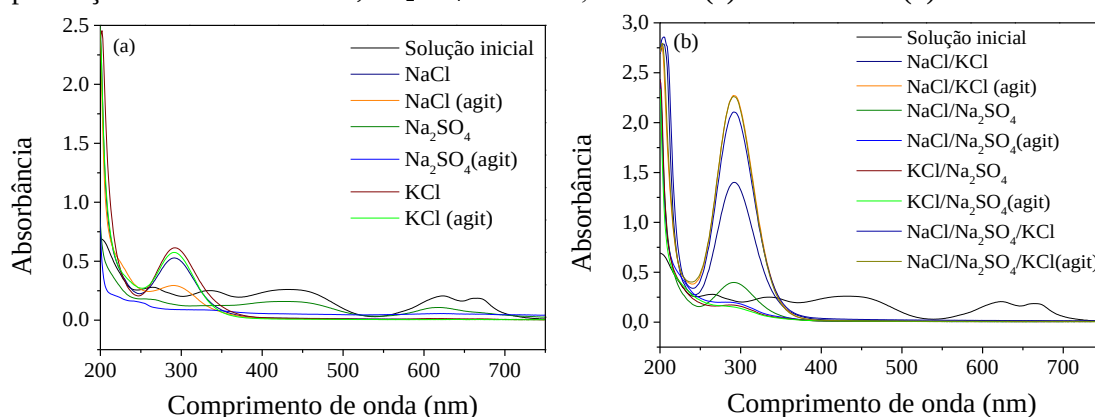
A partir do resultado apresentado na Figura 17 foi possível verificar que a combinação dos eletrólitos Na₂SO₄/KCl tanto para o sistema sem agitação quanto para o processo agitado promoveu uma maior degradação referente ao λ de 267 nm em comparação aos demais ensaios investigados. Observou-se ainda que a presença de agitação no sistema (Figura 17 (b)) promoveu um aumento na degradação dos cromóforos para as 4 combinações dos eletrólitos, atingindo degradações superiores a 99,49%. Este fato ocorreu possivelmente pela redução das camadas limite nos eletrodos, aumentando a difusão dos íons sulfato (SO_4^{2-}) e cloreto (Cl^-) e aumentando a transferência de massa entre o eletrólito e os eletrodos, favorecendo consequentemente as reações de redução de óxidos. Além disso, foi descoberto que o uso de sais de cloreto não conduziu à degradação dos aromáticos; assim como o uso combinado dos três eletrólitos testados. Além disso, constatou-se que a combinação de eletrólitos com sais de cloro não conduziu a degradação dos aromáticos, assim como o uso combinado dos 3 eletrólitos testados.

Zhang *et al.* (2014) estudaram a degradação do corante laranja ácido II utilizando eletrodo de diamante dopado com boro. Neste trabalho, investigou-se de que modo o uso combinado dos eletrólitos Na₂SO₄/NaCl afetava o processo de degradação eletroquímica da solução do corante em questão. Os autores constataram que a presença de íons sulfato favorecia a oxidação anódica do corante mediada, principalmente, por radicais hidroxila livres próximo à superfície do eletrodo.

Além disso, sabe-se que a presença de cloretos no processo de oxidação eletroquímica de compostos orgânicos na superfície do ânodo pode ser parcialmente substituída pela reação homogênea de formação de cloro ativo. Isto ocorre uma vez que

este quando eletrogerado no seio da solução promove uma intensificação na degradação dos componentes orgânicos. Por outro lado, os íons cloretos podem ser oxidados por transferência direta de elétrons na superfície do eletrodo (AGUILLAR *et al.* 2017). Portanto, parte dos radicais hidroxila gerados eletricamente podem ser consumidos para produzir cloro ativo, reduzindo assim a capacidade de oxidação de certos compostos no meio. Isto justifica a degradação dos grupos cromóforos e a não-degradação dos grupos aromáticos. Sendo assim, para uma melhor investigação do processo degradativo dos corantes AA36 e AA80, varreduras espectrais foram realizadas (Figura 18).

Figura 18- Varredura espectral da degradação dos corantes azul ácido 80 e amarelo ácido 36 na presença dos eletrólitos NaCl, Na₂SO₄ e KCl a 0,1 mol·L⁻¹ (a) individuais e (b) combinados.



Fonte: a autora (2023).

Conforme apresentado na Figura 18, os perfis de degradação da solução dos corantes AA36 e AA80 demonstraram a eficiência do tratamento para os grupamentos cromóforos (436 e 624 nm). No entanto, observa-se que a presença de íons Cl⁻ conduziu a formação de um pico em 291 nm. Além disso, tanto a agitação quanto o uso de mais de um eletrólito combinado com a presença dos cloretos elevou a intensidade deste pico (Figura 18(b)). Deste modo, pode-se sugerir a formação de subprodutos provenientes da degradação de componentes orgânicos, quantificados na faixa de 200 a 300 nm (AQUINO *et al.* 2019; BEDOLLA-GUZMAN *et al.* 2016). Além disso, sabe-se que a interação dos eletrodos em meio aquoso pode gerar H₂O₂, que também é identificado na faixa de comprimento de onda mencionada (SANTOS *et al.* 2018, FILIP *et al.* 2020).

No estudo realizado por Zhang *et al.* (2014) foi observado um comportamento espectral semelhante ao obtido neste estudo para faixa 250 a 350 nm para degradação do corante laranja ácido II utilizando 20% Na₂SO₄ e 80% NaCl. Os autores verificaram que a intensidade dos picos absorptivos, principalmente em torno de 300 nm aumenta com o

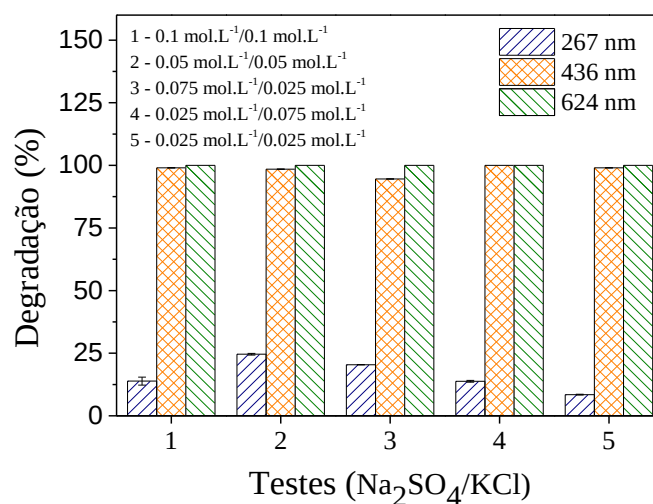
prosseguimento da eletrólise, em especial para $\lambda = 255$ nm. Já para o comprimento de 490 nm, observa-se uma redução de absorvidade gradativa ao longo do tempo. Os dados obtidos por estes pesquisadores mostram o complexo mecanismo de degradação envolvido no caso de eletrólito misto. Vale ressaltar ainda, que os intermediários cíclicos são comumente gerados por meio de transferência eletrônica direta, ocasionando, dessa maneira, o aumento da intensidade na região abaixo de 300 nm.

De posse desses resultados, seguiu-se a avaliação da eficiência do POAE com a variação da concentração dos eletrólitos Na_2SO_4 e KCl no meio reacional.

4.3.3 Avaliação das concentrações de eletrólito para o POAE selecionado

A partir dos testes preliminares nota-se que o uso do eletrólito combinado $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{KCl}$ teve a influência das concentrações de reagente (de 0,025 a 0,100 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$) sem uso de agitação avaliada. Neste estudo, verificou-se que a degradação para os λ dos cromóforos apresentou variação menor que 10% (Figura 19).

Figura 19 - Estudo da $[\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{KCl}]$ para tratamento da mistura dos corantes AA80 e AA36 via sistema eletroquímico.



Fonte: a autora (2023).

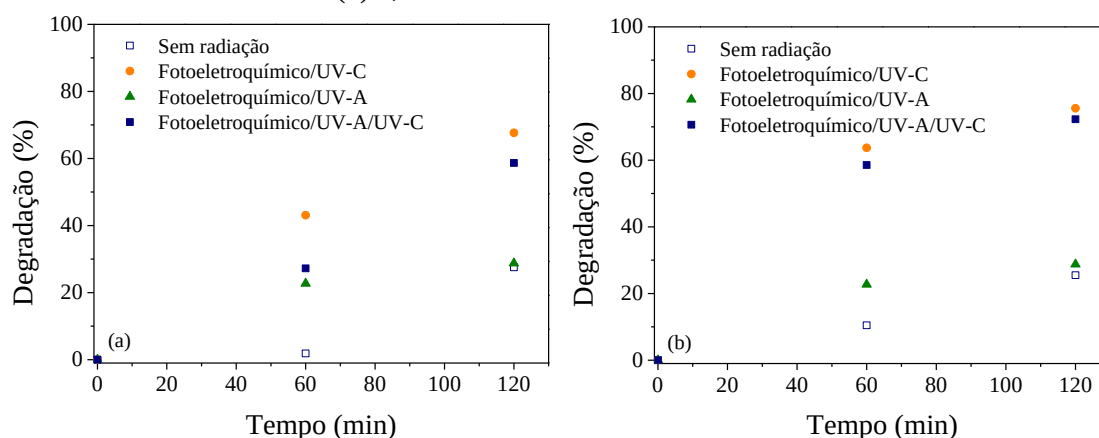
Analisando a Figura 19, verifica-se que uma maior degradação foi atingida ao fazer uso de 0,05 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ dos eletrólitos estudados. Logo, é possível inferir que o aumento da capacidade de degradação, especialmente quando se observa o $\lambda = 267$ nm, ocorre principalmente devido à oxidação indireta por meio da sinergia entre as espécies ativas geradas pelos diferentes eletrólitos utilizados. Santos *et al.* (2020) afirmam que embora a espécie $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ tenha maior potencial de oxidação ($E^\circ = 2,01$ V) em comparação com o

HClO ($E^\circ = 1,5 \text{ V}$) e ClO^- ($E^\circ = 0,89 \text{ V}$), espécies cloradas são geradas em maior quantidade dependendo da propriedade eletrocatalítica dos eletrodos aplicados ao sistema para reação de desprendimento de cloro. Com base neste estudo foi possível dar prosseguimento a investigações sobre a influência de diferentes radiações no tratamento da mistura dos corantes AA36 e AA80.

4.3.4 Investigação da oxidação eletroquímica empregando diferentes tipos de radiação

Inicialmente, foi avaliada a eficiência do processo de degradação eletroquímica na presença e ausência de radiação (UV-A e UV-C). A Figura 20, apresenta os resultados obtidos para os tratamentos propostos avaliando a degradação da mistura de corantes ao longo do tempo.

Figura 20 - Acompanhamento da degradação do 267 nm da mistura dos corantes amarelo ácido 36 e azul ácido 80 no sistema eletroquímico sob diferentes associações de radiação e de (a) 5,00 cm e (b) 2,50 cm a distância entre cátodo e ânodo.



Fonte: a autora (2023).

Analisando a Figura 20 (a), verifica-se que empregando o processo eletroquímico obtém-se uma maior eficiência ao fazer uso da radiação UV-C (fotoeletroquímico (FEQ)), quando se alcançou 43% de degradação dos grupos aromáticos aos 60 min. Observa-se ainda, que ao estender o tempo experimental até 120 min o uso combinado das radiações UV-C e UV-A atingiu 59% de degradação, não conseguindo elevar a eficiência do processo quando comparado ao uso isolado da radiação UV-C (68% de degradação). Este resultado pode ser explicado uma vez que a radiação UV-C compreende sua emissão de fótons na faixa de 200 a 280 nm, enquanto a UV-A vai de 315 nm a 400 nm. Além disso,

os valores correspondentes as emissões de fótons do sistema para as radiações medidas de forma individual foram iguais a $3,32 \cdot 10^3 \text{ W} \cdot \text{cm}^2$ (UV-C) e $1,39 \cdot 10^3 \text{ W} \cdot \text{cm}^2$ (UV-A).

Com base nesses dados, o uso dessas radiações de modo combinado aumenta disponibilidade de fótons no sistema. No entanto, a taxa relativa aos fótons que são absorvidos por um composto é diretamente proporcional a intensidade da radiação emitida dentro do sistema avaliado (CRITTENDEN *et al.* 2012). Além disso, sabe-se que o rendimento quântico $\Phi(\lambda)$ é dado pela relação entre a taxa de ocorrência da reação fotolítica pela taxa de absorção de fótons, ou seja, quanto menor o comprimento de onda, mais fótons são absorvidos pelo sistema. Desta maneira, com o emprego isolado de lâmpadas germicidas (UV-C), dada sua maior intensidade na região de abrangência no espectro eletromagnético, há maior absorção de fótons no sistema e, consequentemente, ativa-se mais facilmente os oxidantes presentes no meio, ou seja, o H_2O_2 e OCl^- que absorvem na faixa de 200 a 300 nm (DING *et al.* (2020).

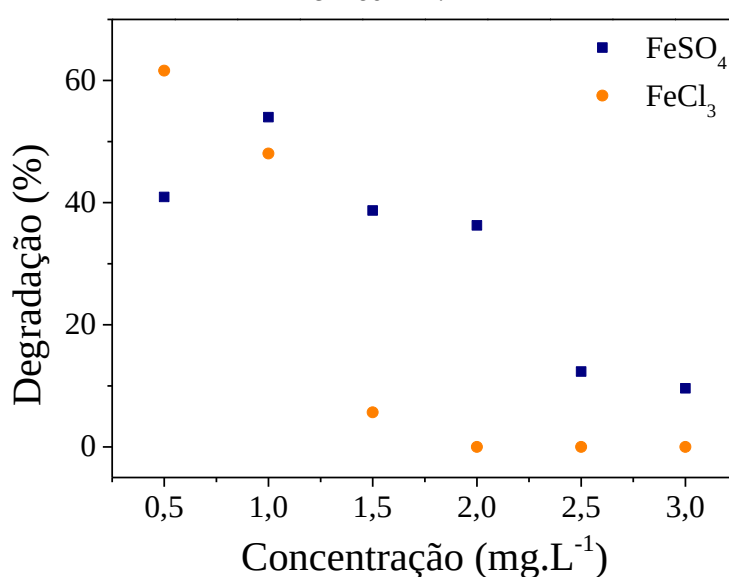
Ao analisar a Figura 20(b), cujo tratamento foi realizado após reduzir a distância entre os eletrodos de 5,00 para 2,50 cm, verificou-se um aumento na degradação referente aos grupamentos monitorados em 267 nm, especificamente para o sistema FEQ, após 60 min. Passou-se de 24,56% (5,00 cm), para 42,43% (2,50 cm) de degradação. De posse destes resultados, dobrou-se o tempo de tratamento para 120 min empregando a menor distância entre os eletrodos, atingindo uma degradação de 76% dos grupos aromáticos.

Ao reduzir ainda mais a distância entre os eletrodos para 1,25 cm verificou-se que após 60 min a degradação destes grupamentos foi de apenas 32,41%. Diante do exposto, pode-se admitir que ao diminuir a distância entre o cátodo e o ânodo para 1,25 cm, provavelmente houve uma fusão da camada limite de cada eletrodo formando uma única e maior camada limite afetando a eficiência da transferência de massa entre os contaminantes e o anodo. Por outro lado, se a distância for maior (5,00 cm), há uma redução no fluxo das espécies ativas entre os eletrodos ocasionando maior resistência interna no sistema. Com a disponibilidade mais lenta das espécies diminui-se, consequentemente, a eficiência do processo. Constata-se assim, que a distância intermediária de 2,5 cm apresentou uma maior eficiência na degradação dos corantes AA36 e AA80 já que esta condição possibilita uma maior concentração de espécies reativas durante o processo tendo em vista o fluxo efetivo de corrente e espécies entre os eletrodos. Além da oxidação eletroquímica sob radiação, investigou-se também a aplicação do processo fotoeletro-Fenton como tratamento.

4.3.5 Processo fotoeletro-Fenton

Após avaliar a eficiência da oxidação eletroquímica na degradação da mistura dos corantes em estudo, passou-se a investigação do tratamento via processo fotoeletro-Fenton. Para isso, a presença de íons Fe (fonte do catalisador e concentração) no sistema eletroquímico foi avaliada (Figura 21).

Figura 21 - Avaliação da degradação do $\lambda = 267$ nm para fotoeletro-Fenton sob radiação UV-C em 60 min.



Fonte: a autora (2023).

Verifica-se, conforme Figura 21, que há uma redução na eficiência do tratamento ao fazer uso de concentrações de íons de ferro $\geq 1,5$ mg·L⁻¹, independente da fonte de catalisador utilizada. Sabe-se que em sistemas Fenton, o excesso de íons de Fe promove o sequestro dos radicais hidroxilas formadas, diminuindo a eficiência dos sistemas. Isso se dá devido a formação de outros radicais, como os hidroperoxilas, que possuem menor potencial de oxidação (PINHEIRO *et al.* 2019). No tocante a tipologia de íon de ferro empregada, observa-se que ao utilizar como fonte de ferro o FeSO₄, necessita-se de 1 mg·L⁻¹ do metal para obter 54% de degradação da mistura de corantes, enquanto ao empregar FeCl₃ é necessário apenas 0,5 mg·L⁻¹ de ferro para se alcançar 62% de eficiência para o tratamento proposto. A melhor resposta do tratamento a esta fonte de ferro pode estar associada a liberação de íons cloreto que ao ser oxidado gera espécies ativas de cloro. Estas espécies, por sua vez são também produzidas anodicamente e agem como

oxidante atuando durante ao processo eletroquímico, conforme descrito por Titchou *et al.* (2021).

Segundo Ennouri *et al.* (2021), ácido hipocloroso e íon hipoclorito são formados pela interação entre os eletrodos de grafite e os sais de cloro sob radiação UV-C (254 nm), potencializando a degradação das espécies orgânicas. Desta maneira, tanto a presença dos íons de Fe quanto de cloretos no sistema irradiado propiciou uma melhoria no tratamento da mistura de corantes em estudo frente ao tratamento sem radiação.

4.3.6 Tratamento de efluente sintético contendo a mistura de corantes em estudo via POA

Dentre os principais componentes utilizados pela indústria de saneantes na confecção de produtos detergentes encontram-se surfactantes, polímeros, enzimas, cargas, estabilizantes, agentes espumantes e perfumantes, branqueadores ópticos, corantes e agentes bactericidas (JOSEPH *et al.* 2022). A presença de sais inorgânicos e da ureia na confecção deste efluente simulado garantem a estabilidade dos corantes e manutenção do pH na faixa do neutro ao básico também com auxílio de estabilizantes como o EDTA.

Com relação aos componentes orgânicos, o uso de sódio sulfonato de dodecilbenzeno é justificado pela formação expressiva de espumas nos efluentes tanto de indústria de saneantes quanto de lavanderias. Conforme Najim; Ismail; Hummadi (2022), águas residuais de lavagem apresentam concentração de surfactantes na faixa de 17 a 1024 mg·L⁻¹, justificando o uso da concentração de 25 mg·L⁻¹ para o efluente proposto.

Diante do exposto, foi realizada uma varredura espectral em espectrofotômetro de absorção molecular no UV/Vis na faixa de 200 a 700 nm e verificou-se que não houve deslocamento dos comprimentos de onda característicos da mistura dos corantes identificados frente a solução aquosa. Assim, com base nos estudos prévios realizados para solução aquosa, o efluente sintético foi inicialmente submetido ao sistema de fotoperoxidação/UV-C.

4.3.6.1 Testes preliminares para degradação do efluente sintético via POA clássico e eletroquímico

Sabendo-se que a $[H_2O_2]$ ideal obtida para degradação dos corantes AA36 e AA80 via FP em solução aquosa foi de $80 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, valor foi utilizado para tratamento do ES contendo a mistura de corantes em estudo. Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 5.

Tabela 5- Estudo $[H_2O_2]$ para degradação da mistura dos corantes AA80 e AA36 em efluente sintético utilizando fotoperoxidação sob UV-C após 120 min.

Concentração	Degradação (%)		
H_2O_2	Comprimento de onda (nm)		
$(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	267	436	624
70,00	17,77	100,00	100,00
80,00	57,81	100,00	100,00
90,00	56,37	100,00	100,00
100,00	56,82	100,00	100,00

Fonte: a autora (2023).

Conforme dados expostos na Tabela 5, a melhor eficiência de tratamento para os λ avaliados foi evidenciada para a mesma concentração de agente oxidante ($80 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) estimada para matriz aquosa. No entanto, especialmente para o $\lambda = 267 \text{ nm}$, o sistema alcançou apenas 57,81% de degradação para o ES, que é uma matriz mais complexa. Este fato pode ser justificado, tendo em vista a presença de outros componentes orgânicos, como a ureia e sódio sulfonato de dodecilbenzeno, cuja presença conduz há um aumento da concentração de compostos aromáticos no sistema. Isto interfere no tratamento proposto, conduzindo a um menor percentual de degradação para o mesmo tempo experimental (120 min). Estudos da literatura, como os demonstrados por Mostafazadeh *et al.* (2020) e Selambakkannu *et al.* (2021) reforçam a natureza refratária de surfactantes presentes em águas residuais das mais diversas indústrias que fazem uso de detergentes durante seu processo produtivo.

Dando prosseguimento a investigação preliminar, o efluente sintético foi submetido ao tratamento via oxidação eletroquímica, empregando diferentes concentrações de eletrólitos (Tabela 6).

Tabela 6- Estudo da concentração de eletrólitos $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{KCl}$ para degradação da mistura dos corantes AA80 e AA36 utilizando oxidação eletroquímica após 60 min.

Concentração	Degradação (%)		
$\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{KCl}$	Comprimento de onda (nm)		
($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	267	436	624
0,050/0,050	6,06	97,08	98,30
0,025/0,075	0,00	27,01	21,62
0,075/0,025	SD	SD	SD
0,100/0,100	SD	SD	SD

SD = Sem degradação.

Fonte: a autora (2023).

Pela análise da Tabela 6, nota-se que a concentração ideal para a degradação efetiva dos corantes AA36 e AA80 é a de $0,05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ para ambos os eletrólitos. Ensaios com concentrações de Na_2SO_4 acima de $0,05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ocasionaram desprendimento do eletrodo de grafite, resultando no aumento da turbidez dos sistemas e consequente interferência nas análises de espectrofotometria de absorção molecular no UV/Vis (técnica não seletiva) nos comprimentos de onda investigados. Sugere-se ainda, que este desprendimento esteja relacionado ao aumento da condutividade da solução pela presença dos sais inorgânicos na formulação do efluente sintético. A solução aquosa contendo os dois corantes analisados neste trabalho apresentou condutividade igual a $25,23 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$; enquanto o efluente sintético apresentou valor 2,73 vezes maior ($68,86 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$). Dando prosseguimento a análise dos tratamentos propostos para o ES, seguiu-se para avaliação da aplicação dos POA no tratamento dos corantes AA36 e AA80 presentes em uma matriz ainda mais complexa (efluente oriundo de uma indústria de sanitizantes).

4.3.7 Tratamento de efluente de indústria de sanitizante contendo a mistura de corantes em estudo

Estudos apresentados na literatura discorrem sobre as mais diversas aplicações para a alimentação energética via painel fotovoltaico (PANDEY *et al.* 2016, GANYIU *et al.* 2020, MILLÁN *et al.* 2021). No tocante ao uso de sistemas *offgrid* para o tratamento de corantes orgânicos, estudo desenvolvido por Ganyiu *et al.* 2019 utilizaram sistema alimentado por energia solar para tratamento do corante *Brilliant Blue* FCF em matriz aquosa. Neste trabalho, no entanto, foi possível explorar o tratamento de mais de um

corante orgânico em o efluente de indústria de sanitizantes, utilizando a combinação de processos oxidativos avançados alimentados por painel fotovoltaico em sistema *off-grid*. Este tipo de sistema garante pleno funcionamento do tratamento independente das condições climáticas, bem como possíveis interrupções de fornecimento da companhia elétrica.

Assim, empregando os tratamentos descrito no item 3.6.2, pôde-se avaliar a eficiência destes para um efluente de indústria de sanitizante dopado com os corantes AA36 e AA80. Por se tratar de amostra de um efluente industrial foi realizada a caracterização dos parâmetros físico-químicos conforme disposto na Tabela 7.

Tabela 7- Parâmetros físico-químicos do efluente industrial coletado em indústria de sanitizante.

Parâmetros	Valor	Parâmetros	Valor
Ni ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	0,07	Condutividade ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)	1146,30
Fe ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	3,58	Óleos e graxas ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	1981,40
Pb ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	< 0,01	DQO ($\text{mg O}_2\cdot\text{L}^{-1}$)	2354,63
Cu ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	0,08	DBO ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	711,76
Mg ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	0,24	Sólidos sedimentáveis ($\text{mL}\cdot\text{L}^{-1}$)	0,20
Cd ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	< 0,05	Sólidos totais ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	1589,50
pH	7,00	Sólidos totais voláteis ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	538,00
Turbidez (NTU)	83,50	Sólidos totais fixos ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	1051,50
Cloretos ($\text{mg Cl}^{-}\cdot\text{L}^{-1}$)	181,44	Sólidos suspensos totais ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	12,50

Fonte: a autora (2023).

Os valores obtidos na Tabela 7 para condutividade, turbidez, óleos e graxas e cloretos indicam a ausência de qualquer tipo de tratamento dentro da própria indústria onde o efluente foi coletado. A variedade de sanitizantes produzidos por ela (desinfetantes, diferentes tipos de sabões, desengordurantes e desengraxantes) justifica os altos valores obtidos para estes parâmetros e, portanto, evidencia-se a complexidade do efluente do processo produtivo da indústria.

Ainda na Tabela 7, observa-se a presença de metais pesados, no entanto, a concentração dos elementos analisados encontra-se dentro dos limites máximos determinados pela legislação vigente no país conforme Resolução Nº 430/2011 do CONAMA (BRASIL, 2011). O índice de biodegradabilidade dado pela relação DBO/DQO para o efluente é de 0,31. Para valores acima de 0,3 considera-se um efluente com capacidade de ser degradado biologicamente ao ser lançado em corpos hídricos (SARAVANATHAMIZHAN; PERARASU, 2021). Outro fator relevante a ser discutido, é a presença de Fe no sistema oriundo do processo produtivo (endógeno) que pode contribuir para realização de um tratamento que empregue a reação de Fenton. A presença de ferro em excesso no processo pode sequestrar radicais ativos e reduzir, portanto, o percentual de degradação dos compostos presentes na matriz investigada. Além disso, a alta quantidade sólidos encontrados no efluente coletado se deu pela ausência de qualquer tipo de tratamento, como a submissão ao gradeamento, por exemplo. Desta forma, faz-se necessário que o efluente gerado passe por tratamento adequado para garantir os padrões de descarte.

4.3.7.1 Ensaaios empregando POA clássico e eletroquímico

A matriz efluente dopada com os corantes AA36 e AA80 foi inicialmente submetida ao processo foto Fenton empregando radiação UV-C. É importante ressaltar, que embora para as matrizes anteriores (SA e ES) o POA clássico com maior eficiência foi a fotoperoxidação, contudo como mencionado na Tabela 5 (item 4.2.1), o efluente em estudo apresenta ferro endógeno ($3,58 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$). Deste modo, empregou-se o sistema FF/UV-C analisando diferentes concentrações de peróxido de hidrogênio ($[\text{H}_2\text{O}_2]$) (80 a $720 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) (Tabela 8).

Tabela 8- Resultados de degradação obtidos para diferentes $[H_2O_2]$ ao utilizar o processo fotoperoxidação durante 120 min para tratamento de efluente de indústria de sanitizante.

$[H_2O_2]$ inicial ($mg \cdot L^{-1}$)	Percentual de degradação (%)		$[H_2O_2]$ residual ($mg \cdot L^{-1}$)
	436 nm	624 nm	
80	47,96	64,89	29,09
160	52,13	65,85	56,45
240	58,46	67,19	70,62
320	55,29	68,52	95,90
400	65,78	80,19	117,90
480	67,47	80,20	174,85
560	65,79	77,72	176,53
640	64,58	76,19	179,12
720	58,29	68,67	201,39

Fonte: a autora (2023).

Observa-se na Tabela 8, que o aumento da concentração do agente oxidante, de 80 para $480 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, elevou o percentual de degradação para os dois λ acompanhados após 120 min de tratamento. Este fato é esperado, tendo em vista uma maior formação de radicais ativos (especialmente os radicais hidroxilas) formados pela quebra homolítica do agente oxidante na presença da radiação UV-C. A partir da concentração de $560 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, verifica-se uma redução nos percentuais de degradação. Este efeito ocorre pelo excesso de H_2O_2 no meio reacional que possibilita a formação de radicais com menor potencial de oxidação. Por outro lado, o excesso de radicais hidroxila no sistema pode também conduzir a sua recombinação formando radicais como superóxido e hidroperoxila, reduzindo assim o poder de oxidação de radicais ativos presentes no efluente a tratar. Um outro fator que pode ter contribuído para a geração de uma grande quantidade de radicais hidroxilas é a presença de íons de ferro, em uma concentração relativamente elevada, dado que os dados deste mostram que a fotoperoxidação apresenta bons resultados para os corantes em estudo.

Ainda analisando a Tabela 8, tem-se que a maior degradação dos corantes no efluente foi verificada ao empregar uma $[H_2O_2]$ de $480 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ alcançando reduções iguais a 67,47 e 80,20% para os λ de 436 e 624 nm, respectivamente. No entanto, do ponto de

vista da $[H_2O_2]_{\text{residual}}$, sua concentração ao final dos 120 min foi de $174,85 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, enquanto para a $400 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de agente oxidante obteve-se um residual de $117,90 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, com degradações de 65,78 e 80,19%, nesta ordem.

Em seguida, avaliou-se a aplicação dos processos eletroquímicos, que têm como princípio básico a presença de condutividade do meio para que ocorra adequadamente a transferência de elétrons durante o processo. Por isso, fez-se necessário investigar a condutividade das soluções para adequação dos ensaios (Tabela 9).

Tabela 9- Condutividade da mistura dos corantes AA36 e AA80 em diferentes matrizes.

Matriz	Condutividade ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)
Solução Aquosa	25,23
Efluente Sintético	68,86
Efluente de Indústria de Sanitizante	1149,70

Fonte: a autora (2023).

Realizando uma análise comparativa das três matrizes utilizadas neste trabalho, nota-se que o efluente industrial apresenta um valor elevado para condutividade. Desta maneira, optou-se por realizar os ensaios iniciais de degradação desta matriz via POAE com e sem a presença da combinação dos eletrólitos KCl e Na_2SO_4 , ambos a $0,05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Adicionalmente, buscou-se verificar a contribuição da radiação UV-C no percentual de degradação dos λ (Tabela 10), dado que ao aplicar o POA clássico constatou-se um alto residual do H_2O_2 .

Tabela 10- Resultados de degradação obtidos para diferentes configurações de sistemas eletroquímicos durante 60 min para tratamento de efluente de indústria de sanitizante.

Ensaio	Percentual de degradação (%)	
	436 nm	624 nm
Com adição de eletrólitos (KCl e Na₂SO₄ a 0,05 mol·L⁻¹ cada)		
Eletro-Fenton	25,31	41,16
Fotoeletro-Fenton	17,99	36,80
Sem eletrólitos (<i>in situ</i>)		
Eletro-Fenton	20,34	23,26
Fotoeletro-Fenton	5,29	9,11

Fonte: a autora (2023).

Na Tabela 10, nota-se que os ensaios com adição dos eletrólitos e ausência de radiação apresentaram um maior percentual de degradação para ambos λ analisados. No entanto, para estas condições experimentais, observou-se um grande desprendimento do eletrodo de grafite com o avanço do tempo experimental, fato este, que pode ser justificado pelo elevado valor de condutividade elétrica do efluente industrial (1146,30 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$). Vale ressaltar que valores elevados desse parâmetro no meio, pode ocasionar o sequestro de radicais ativos gerando subprodutos indesejados durante o tratamento (TITCHOU *et al.* 2021). Isto interfere, portanto, na eficiência de degradação obtida nos tratamentos descritos na Tabela 10 para os corantes analisados.

Estudos realizados na literatura ressaltam a necessidade de mais de um método de tratamento para efluentes provenientes de diversos tipos de indústria. Isto porque a sua natureza complexa e recalcitrante exige a aplicação de mais de um método de tratamento, sendo os processos que fazem a integração de múltiplas técnicas mais efetivos para matrizes complexas (SU *et al.* 2016; MCYOTTO *et al.* 2022). Desta maneira, deu-se prosseguimento a investigação do uso sequencial de POA clássico e eletroquímico.

4.3.7.2 Ensaio combinado

De modo a investigar a combinação de diferentes tipos de processos oxidativos avançados, determinou-se que seriam utilizados os seguintes processos: eletro-Fenton

(sem adição de eletrólitos (*in situ*)) e foto-Fenton (empregando $[H_2O_2]$ de $400 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ e radiação UV-C). Assim, estabeleceu-se o uso do mesmo tempo experimental para ambos os processos (120 min para cada), estando os resultados obtidos dispostos na Tabela 11.

Tabela 11- Resultados de degradação obtidos para diferentes associações de sistemas de degradação durante 240 min de tratamento de efluente de indústria de sanitizante.

Ensaio combinados	Percentual de degradação (%)		$[H_2O_2]$ residual ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	[Cl] livre ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)
	436 nm	624 nm		
FF+EF	67,77	82,59	81,94	56,30
FF*+EF	71,47	85,64	60,97	62,19
FF+FEF	65,52	75,44	53,88	58,68
EF+FF	73,54	88,07	163,24	14,03
EF+FF*	60,79	76,65	165,74	10,02
FEF+FF	60,88	77,47	176,53	51,71

FF: Foto-Fenton; EF: Eletro-Fenton; FEF: Fotoeletro-Fenton; *: H_2O_2 fracionado.

Fonte: a autora (2023).

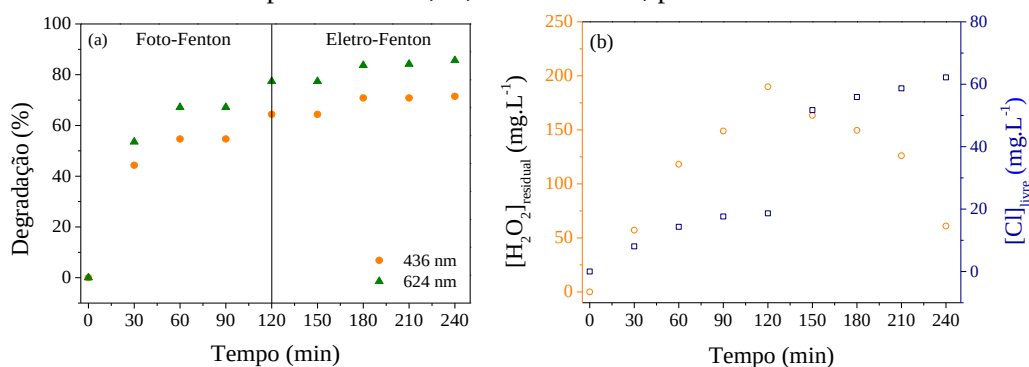
Analisando os diferentes ensaios (Tabela 11), nota-se que a combinação dos sistemas (EF+FF) e (FF*+EF) apresentaram degradação superior a 71% para $\lambda = 436 \text{ nm}$ e a 85% para $\lambda = 624 \text{ nm}$, aumentando a eficiência frente aos processos eletro-Fenton e fotoeletro-Fenton estudados isoladamente nos ensaios preliminares desta matriz. Tendo em vista que a diferença entre as combinações sequenciais dos dois melhores sistemas de tratamento foi menor que 5% submeteram-se as amostras às análises de cloro livre e peróxido de hidrogênio residual, após os 240 min.

Foi demonstrado que o cloro livre e o $H_2O_{2\text{residual}}$, para o sistema FF*+EF, alcançaram concentrações iguais a 62,19 e 60,97 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, respectivamente., enquanto para os sistemas EF+FF, os valores foram de 14,03 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ e 163,04 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, nesta ordem. De posse destes dados, pode-se observar que embora o valor obtido para o cloro residual apresentado para o tratamento EF+FF fosse inferior ao obtido para FF*+EF, a concentração residual para H_2O_2 foi 2,67 vezes maior. Assim, pode-se inferir que o uso do processo eletro-Fenton após o foto-Fenton com adição fracionada de oxidante permitiu o consumo contínuo de H_2O_2 após os 120 min iniciais do tratamento, melhorando a

qualidade final do efluente tratado, indicando que o uso de radiação deve ser feito no primeiro momento.

Verifica-se na Tabela 11, que os valores residuais para os oxidantes para a associação FF+FEF apresentaram valores iguais a 53,88 e 58,68 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ para H_2O_2 e cloro livre, respectivamente. É importante ressaltar que a presença de radiação UV-C durante os dois processos possibilitou menores valores associados aos oxidantes avaliados. Este fato também influenciou na redução do percentual de degradação para os comprimentos de onda característicos. Tal fato pode ser justificado pela geração de outros radicais no meio reacional influenciados pela composição heterogênea do efluente como Cl_2 , HClO , ClO^- , $\text{HO}^\bullet$, $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, $\text{C}_2\text{O}_8^{2-}$, $\text{P}_2\text{O}_8^{4-}$ (MARTÍNEZ-SÁNCHEZ; ROBLES; GODÍNEZ, 2022). Desta forma, a depender da associação dos tratamentos, os valores obtidos para a $[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{residual}}$ e $[\text{Cl}]_{\text{livre}}$ variaram de forma significativa. Por este motivo, a combinação de (FF*+EF) foi escolhida para continuidade das investigações, através do acompanhamento da concentração dos agentes oxidantes no meio da avaliação da degradação (%) (Figura 22(a)).

Figura 22- Avaliação dos oxidantes $[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{residual}}$ e $[\text{Cl}]_{\text{livre}}$ durante sistema combinado de degradação usando os sistemas foto-Fenton + eletro-Fenton. Condições experimentais: AA80 = 10 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ AA36 = 10 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 400 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, eletrólitos *in situ*, fonte = 180 W e 4,9 A, pH inicial = 7,00, $T = 40 \pm 1^\circ\text{C}$, $p = 1 \text{ atm}$.



Fonte: a autora (2023).

Na Figura 22(a), os 30 min iniciais de degradação, promoveram tratamento de mais de 40% dos grupamentos monitorados. Ao final dos 120 min de do processo foto-Fenton foi possível alcançar 64,36% e 77,37% para os λ 436 e 624 nm, respectivamente, atingindo ao final do processo eletroquímico (após 240 min de tempo total de tratamento) níveis de degradação iguais a 71,47% e 85,64%, nesta ordem. Embora o aumento percentual tenha sido em torno de 7% para ambos os λ , dos 120 aos 240 min, com a análise dos oxidantes presentes ao longo da reação, a concentração de H_2O_2 residual

chegou a $189,91 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ao final dos primeiros 120 min de tratamento. Tendo em vista que o valor total de oxidante adicionado foi de $400 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, com adição fracionada ao longo do tempo, não permitiu uma sobrecarga de oxidante no sistema. Desta maneira, é possível reduzir as reações de competições de consumo do oxidante, além de evitar a formação tanto de $\text{HO}_2\cdot$ quanto de $\text{HO}\cdot$ em excesso fato que reduz, portanto, reações secundárias durante o processo de oxidação (RIBEIRO; NUNES, 2021).

Com relação ao cloro livre ao longo do tratamento, verifica-se na Figura 22(b) que o oxidante alcançou $18,63 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ao final do processo foto-Fenton. Este fato pode ser justificado pela elevada concentração inicial de cloretos presente no efluente industrial (vide Tabela 7). Ao passar para o processo eletro-Fenton, nos primeiros 30 min de tratamento, o sistema atingiu $51,71 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Isto porque a elevada condutividade, associada a presença de eletrólitos no meio permite a geração de espécies eletroativas por meio de oxidação indireta nos eletrodos (MARTÍNEZ-HUITLE; PANIZZA, 2018). Assim ao final dos 240 min, a concentração final para cloro livre foi de $62,19 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Dando continuidade à avaliação das condições finais do efluente tratado via FF*+EF, seguiu-se para a determinação de parâmetro físico-químicos da amostra ao final dos 240 min experimentais (Tabela 12).

Tabela 12- Parâmetros físico-químicos do efluente industrial dopado após submissão ao tratamento combinado (FF*+EF).

Parâmetros	Valor
pH	5,50
Turbidez (NTU)	1455,00
Cloretos ($\text{mg Cl}^{-}\cdot\text{L}^{-1}$)	414,90
Condutividade ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)	1154,30
DQO ($\text{mgO}_2\cdot\text{L}^{-1}$)	2121,00
DBO ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	330,56

Fonte: a autora (2023).

Nota-se na Tabela 12 que houve ao final do tratamento uma redução no pH inicial do efluente passando de 7 para 5,5. Este fato pode estar associado a formação de subprodutos de natureza ácida que possibilitaram a alteração deste parâmetro, favorecendo a reação de Fenton. Sugere-se, portanto, a formação de ácidos carboxílicos provenientes da degradação de compostos orgânicos. Conforme López *et al.* (2017), a presença de ácidos carboxílicos no meio reacional, além de ocasionar a redução do pH, na presença de ferro pode favorecer a formação de complexos. Desta maneira, pode-se

afirmar que a presença de ferro endógeno no efluente pode ter possibilitado a associação destes ácidos na formação de complexos tendo em vista que o pH, embora reduzido, permaneceu acima de 3. Este fato pode ter resultado também no aumento da turbidez do meio reacional ao final do tratamento combinado, dada a presença de fragmentos de grafite desprendidos devido a elevada condutividade da matriz avaliada.

Ainda na Tabela 12, pode-se verificar que o valor final para DBO foi de 330,56 mg·L⁻¹ enquanto o inicial foi de 711,76 mg·L⁻¹ (Tabela 7) uma redução de 53,56% deste parâmetro após submissão do efluente ao processo combinado. Com relação a DQO, obteve-se uma diminuição de apenas 9,90%. Este último resultado pode estar associado a concentração de 62,19 mg·L⁻¹ de H₂O₂ residual encontrada, tendo em vista que a presença deste oxidante pode ter interferido positivamente no valor obtido para DQO pela reação de oxidação do hipoclorito, segundo afirma Cavalcanti (2009).

Em tempo, observa-se ainda na Tabela 5 o aumento na concentração dos cloretos analisados via precipitação de AgCl (BAIRD; EATON; RICE, 2017). Este método que faz uso de dicromato de potássio (K₂CrO₄) para indicação do ponto de viragem da titulação, quando na presença de elevadas concentrações de compostos nitrogenados, provoca um aumento no consumo do íon Cr⁺⁴, interferindo na quantificação por essa metodologia (KOLB *et al.* 2017). Desta maneira, infere-se que reações intermediárias em série com retorno cíclico do cloro a forma de cloreto em decorrência da reação intermediária à cloramina, ocorre durante a análise conduzindo ao aumento dos valores obtidos na concentração amostral para cloretos frente a matriz complexa.

Vale salientar que o tratamento do efluente de indústria de sanitizante proposto fez uso de sistema verde de alimentação energética. Sendo assim, um breve estudo associado ao custo associado ao tratamento foi realizado.

4.3.7.3 Custo associado ao tratamento combinado proposto para o efluente da indústria de sanitizante

A partir do tratamento evidenciado para o efluente de indústria de sanitizantes foi realizado um estudo da viabilidade econômica para operacionalização dos sistemas empregados. Para isso, estimou-se custos associados a reagentes e materiais para construção do sistema de tratamento empregado (Tabela 13).

Tabela 13 - Custo associado a reagentes e materiais para tratamento em bancada utilizando processo foto-Fenton + fotoeletro-Fenton para tratamento da mistura dos corantes AA36 e AA80.

Reagente/Material	Valor unitário (R\$)	Quantidade	Valor total (R\$)
Peróxido de hidrogênio (H ₂ O ₂)	116,00	1 L	116,00
Lâmpada UV-C (30 W)	98,05	3	294,15
Aparato eletroquímico (suporte, garras e béquer)	125,00	1	125,00
Barra de grafite	26,40	4	105,6
Madeira para construção do reator	130,00	1	130,00
Cabos e conectores (reator)	9,92	1	50,00
Serviço de instalação (reator)	75,00	1	75,00
Controlador de carga	602,00	1	602,00
Painel fotovoltaico	698,00	1	698,00
Inversor de corrente	506,44	1	506,44
Bateria estacionária	699,99	1	699,99
Cabos e conectores (painel solar)	1000,00	1	1000,00
Serviço de instalação (painel solar)	620,00	1	620
Total			5022,18

Fonte: a autora (2023).

Na Tabela 13, constam as quantidades necessárias de materiais e reagentes para realização do tratamento combinado (FF*+EF) proposto para o EIS. O investimento inicial para operacionalizar o processo FF*+EF estima-se em R\$ 5022,18. Deste valor 97,69% correspondem a construção do sistema operacional, portanto é considerado um investimento inicial. Assumindo-se o consumo energético associado ao tratamento, caso este estivesse vinculado à rede convencional de alimentação, estimou-se o custo

energético. Para tal, levou-se em consideração o tempo de uso do sistema (horas), a potência das lâmpadas e da fonte bem como o valor de kW·h determinado pela Companhia Energética de Pernambuco (CELPE) em unidade B3 enquadramento referente a Universidade Federal de Pernambuco (UFPE), igual a 0,60 R\$.kW·h⁻¹. Os valores associados ao custo energético do sistema (Tabela 14).

Tabela 14 – Custo energético para tratar os corantes AA36 e AA80 em efluente de indústria de sanitizante empregando processo foto-Fenton + fotoeletro-Fenton para tratamento de efluente líquido.

Sistema	Potência individual (W·h)	Potência (kW·h)	Custo individual por hora (R\$)
Foto-Fenton (equipado com 3 lâmpadas UV-C)	90	0,09	0,06
Eletro-Fenton (Fonte)	90	0,09	0,06
Sistema FF*+EF (240 min)			0,24

Fonte: a autora (2023).

Conforme Tabela 14, observa-se que o sistema proposto geraria um consumo energético estimado em R\$ 0,24 para o tratamento de 0,5 L do efluente industrial. Considerando o tratamento realizado por 8 h diárias (2 tratamentos), durante os dias úteis, o custo mensal para operação deste volume é igual a R\$ 9,60. Desta maneira, do ponto de vista econômico e ambiental, o uso de processos oxidativos avançados associados a implementação de painel fotovoltaico para geração de energia podem ser considerados alternativas viáveis no tratamento de efluentes industriais.

Dando continuidade as investigações, deu-se prosseguimento a análise do perfil cinético para os diferentes processos oxidativos avançados empregados no tratamento da mistura dos corantes AA36 e AA80 frente as diferentes matrizes.

4.4 ACOMPANHAMENTO CINÉTICO DOS POA CLÁSSICOS E POAE

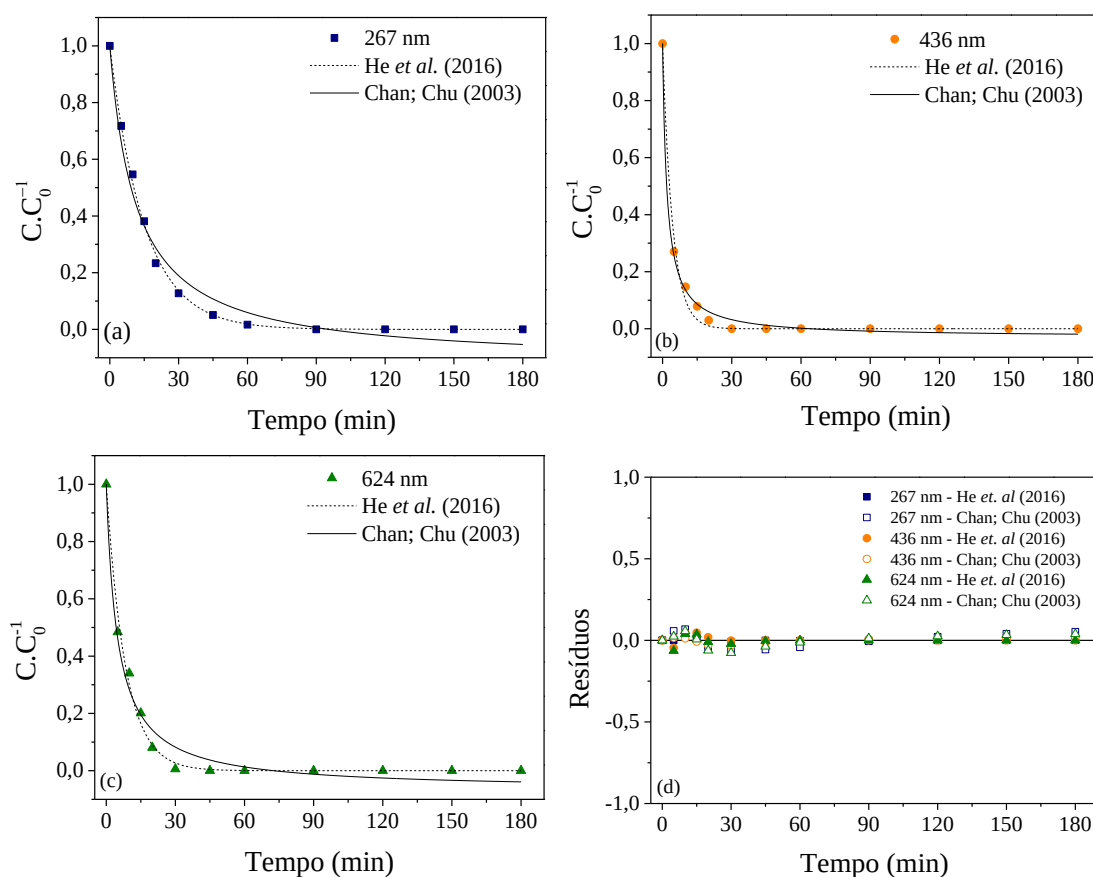
Uma vez otimizados todos os sistemas dos processos selecionados sob radiação UV-C (fotoperoxidação (FP), fotoeletroquímico (FEQ) e fotoeletro-Fenton (FEF/FeCl₃)) foram investigadas as cinéticas reacionais das matrizes em estudo: mistura aquosa e

efluente sintético. Para fins do ajuste dos dados experimentais aos modelos cinéticos foi realizada extrapolação das concentrações finais obtidas via método UV/Vis sendo considerados, portanto, valores abaixo do LQ para as curvas analíticas construídas. Desse modo, os dados experimentais foram avaliados frente a dois modelos disponíveis na literatura: Chan; Chu (2003) e He *et al.* (2016). Para um melhor entendimento dos resultados e discussão destes, optou-se por apresentar os dados da matriz aquosa e disponibilizar nos Apêndices B e C os resultados referentes ao acompanhamento cinético do efluente sintético e do efluente industrial, respectivamente.

4.4.1 Solução aquosa

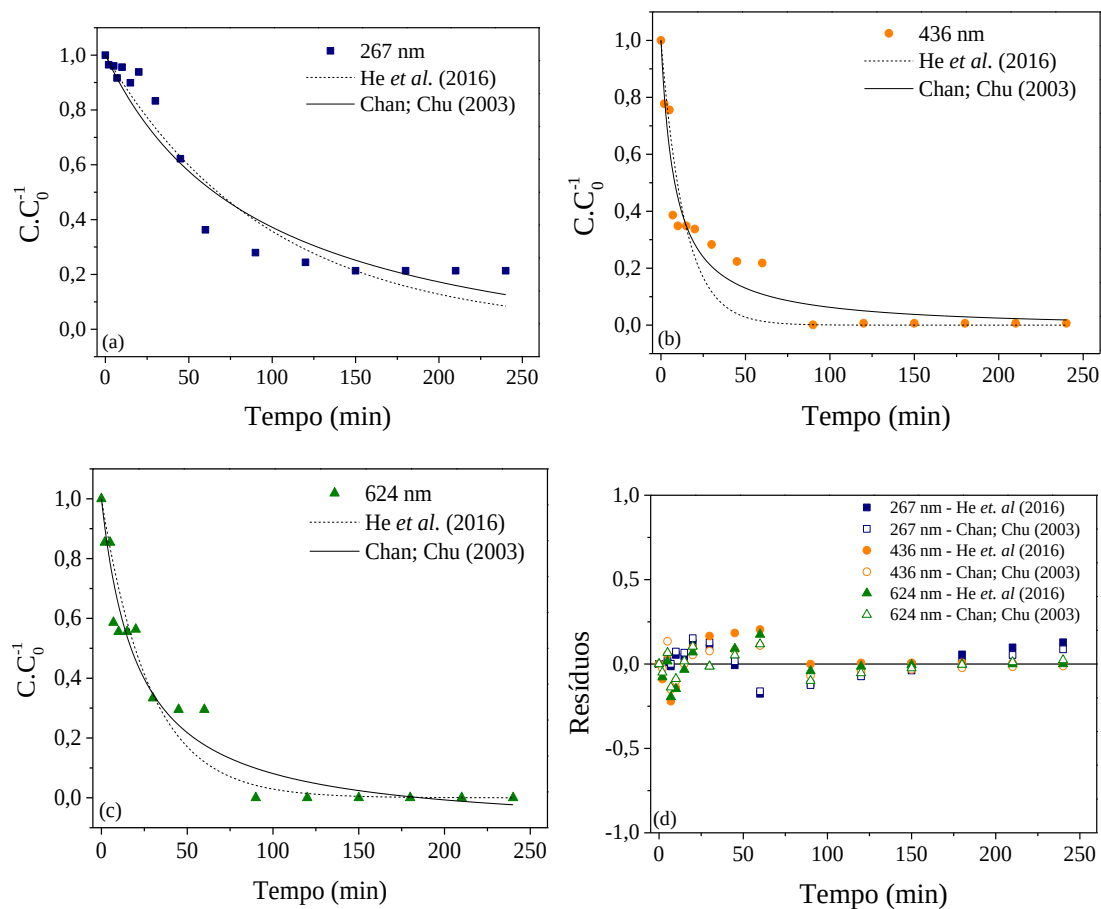
Nas Figuras 23, 24 e 25 estão apresentados os dados de monitoramento da degradação da mistura aquosa dos corantes AA36 e AA80 frente aos processos de FP, FEQ e FEF/FeCl₃, nesta ordem.

Figura 23 – Avaliação cinética da degradação da mistura dos corantes AA80 e AA36 via fotoperoxidação para os modelos cinéticos He *et al.* (2016) e Chan; Chu (2003) para: (a) 267 nm, (b) 436 nm, (c) 624 nm e (d) resíduos. Condições operacionais: $[C_0] = 10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ cada, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 80 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $t = 180 \text{ min}$, $p = 1 \text{ atm}$, $T = 40 \pm 1^\circ\text{C}$.



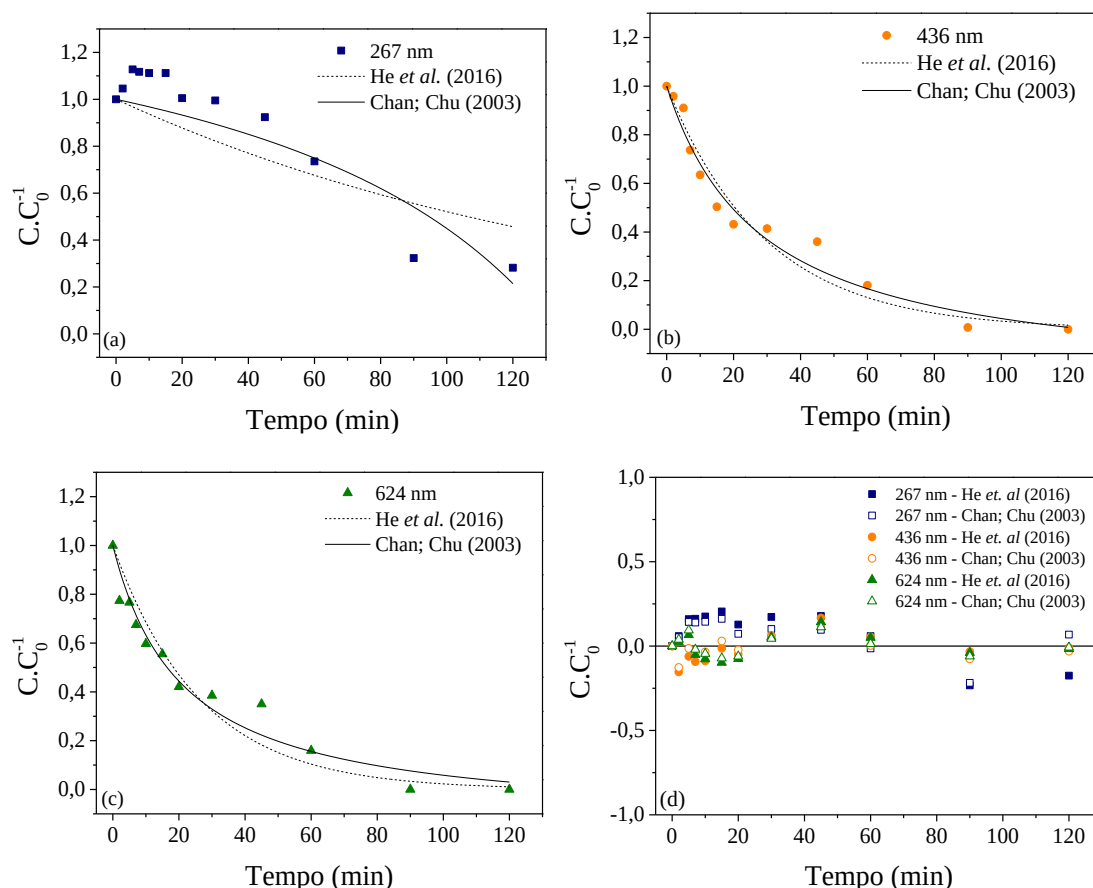
Fonte: a autora (2023).

Figura 24- Avaliação cinética da degradação da mistura dos corantes AA80 e AA36 via processo fotoeletroquímico para os modelos cinéticos He *et al.* (2016) e Chan; Chu (2003) para: (a) 267 nm, (b) 436 nm, (c) 624 nm e (d) resíduos. Condições operacionais: $[C_0] = 10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ cada, $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0,05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $[\text{KCl}] = 0,05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $t = 240 \text{ min}$, $p = 1 \text{ atm}$, $T = 40 \pm 1^\circ\text{C}$.



Fonte: a autora (2023).

Figura 25- Avaliação cinética da degradação da mistura dos corantes AA80 e AA36 via processo fotoeletro-Fenton para os modelos cinéticos He *et al.* (2016) e Chan; Chu (2003) para: (a) 267 nm, (b) 436 nm, (c) 624 nm e (d) resíduos. Condições operacionais: pH = 3,5, [Fe] = 0,5 mg·L⁻¹ (fonte de ferro: FeCl₃), [Na₂SO₄] = 0,05 mol·L⁻¹, [KCl] = 0,05 mol·L⁻¹ T = 40 ± 1°C, p = 1 atm.



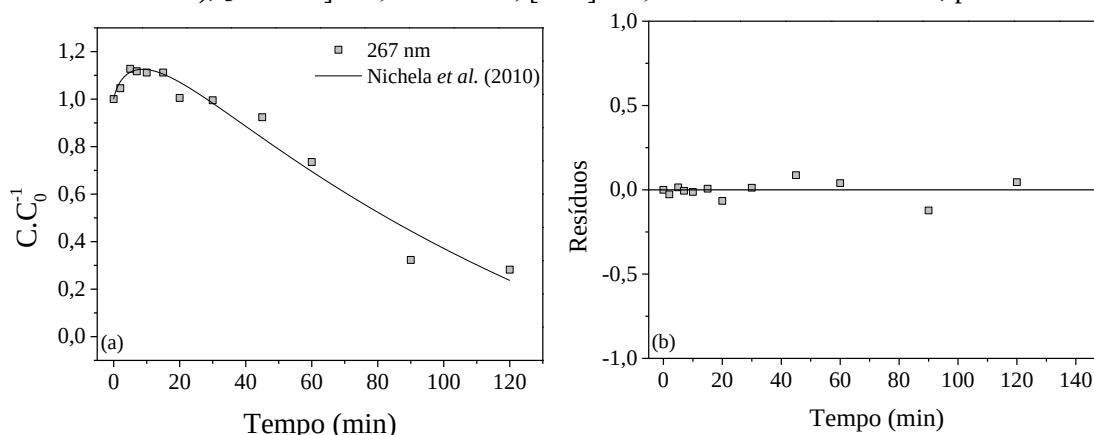
Fonte: a autora (2023).

É possível verificar na Figura 23, que após os 60 min iniciais de tratamento, os grupamentos monitorados nos 3 λ analisados apresentaram degradação superior a 90% via fotoperoxidação, entrando em equilíbrio em 90 min. Na Figura 24 é possível constatar que houve uma degradação completa dos grupamentos analisados em 436 e 624 nm após 90 min de exposição ao tratamento fotoeletroquímico. Contudo, para os grupamentos aromáticos monitorados em 267 nm, atingiu-se 72% de degradação ao tratar a solução com o processo FEQ, fato que pode estar associado a recalcitrância destes compostos. Na Figura 25, constata-se que o sistema FEF/FeCl₃ apresentou degradação dos aromáticos em torno de 68% após 90 min de tratamento. No entanto, quando se avalia os grupamentos cromóforas foram 82 e 85% de degradação, para 436 e 624 nm respectivamente, após 60 min de reação; entrando em equilíbrio após 90 min.

Uma ressalva deve ser feita com relação ao comportamento cinético do grupamento aromático (267 nm) quando submetido ao processo FEF/FeCl₃. Verifica-se inicialmente um aumento da concentração que pode estar relacionado a dois fatores: a maior presença de íons Cl⁻ e a possível geração de radicais ativos provenientes da reação de Fenton. Por conseguinte, uma maior geração de ácidos carboxílicos como subprodutos da transformação de estruturas aromáticas mais complexas. Sendo assim, mais adiante foi monitorada a concentração de Cl⁻ ao longo do processo e foi verificado para este λ o ajuste dos dados experimentais frente a um terceiro modelo proposto por Nichela *et al.* (2010).

Do ponto de vista dos resíduos gerados, verifica-se nas Figuras 23, 24 e 25 uma pequena flutuação de valores em torno de $y = 0$, especialmente na região de regime transiente inicial. A exceção fica por conta do λ de 267 nm para o sistema FEF/FeCl₃, que foi analisado frente ao modelo cinético proposto por Nichela *et al.* (2010) (Figura 26).

Figura 26- (a) Ajuste dos dados experimentais, em 267 nm, ao modelo de Nichela *et al.* (2010) e (b) avaliação dos valores residuais deixados pela degradação da mistura de corantes em estudo via fotoeletro-Fenton/FeCl₃. Condições operacionais: pH = 3,5, [Fe] = 0,5 mg·L⁻¹ (fonte de ferro: FeCl₃), [Na₂SO₄] = 0,05 mol·L⁻¹, [KCl] = 0,05 mol·L⁻¹ T = 40 ± 1°C, p = 1 atm.



Fonte: a autora (2023).

Analisando a Figura 25(a) observa-se um aumento da concentração nos minutos iniciais, com perfil cinético da degradação em forma de S. Desta forma, testou-se o terceiro modelo (Figura 26) onde verifica-se que os dados experimentais monitorados em 267 nm são melhor representados pelo modelo de Nichela *et al.* (2010), com valores de resíduos muito próximos a $y = 0$.

De modo a confirmar as análises descritas até aqui, no que se refere a cinética reacional dos processos estudados pode-se afirmar que as cinéticas avaliadas seguem um modelo de pseudo primeira ordem com bom ajuste dos dados experimentais a pelo menos

um dos modelos testados. Os resultados obtidos para os parâmetros de cada modelo e R^2 estão apresentados na Tabela 15.

Tabela 15- Parâmetros cinéticos relativos à degradação da mistura AA80 e AA36 em solução aquosa via fotoperoxidação (Condições operacionais: $[C_0] = 10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ cada, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 80 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $t = 180 \text{ min}$, $p = 1 \text{ atm}$, $T = 40 \pm 1^\circ\text{C}$), fotoeletroquímico (Condições operacionais: $[C_0] = 10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ cada, $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0,05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $[\text{KCl}] = 0,05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $t = 240 \text{ min}$, $p = 1 \text{ atm}$, $T = 40 \pm 1^\circ\text{C}$) e fotoeletro-Fenton/ FeCl_3 (Condições operacionais: $\text{pH} = 3,5$, $[\text{Fe}] = 0,5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (fonte de ferro: FeCl_3), $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0,05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $[\text{KCl}] = 0,05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $T = 40 \pm 1^\circ\text{C}$, $p = 1 \text{ atm}$).

Modelos	Parâmetro	Comprimento de onda (nm)		
		267	436	624
FOTOPEROXIDAÇÃO (FP)				
He <i>et al.</i> (2016)	R ²	0,99	0,99	0,99
	k	0,07±0,01	0,12±0,01	0,23±0,01
	R ²	0,98	0,99	0,98
Chan; Chu (2003)	ρ (min)	10,23±1,08	1,85±0,15	4,58±0,53
	σ	0,89±0,02	0,97±0,01	0,93±0,02
FOTOELETROQUÍMICO (FEQ)				
He <i>et al.</i> (2016)	R ²	0,94	0,87	0,94
	k	0,01±0,00	0,07±0,01	0,04±0,00
	R ²	0,93	0,94	0,96
Chan; Chu (2003)	ρ (min)	0,82±0,11	0,98±0,04	0,90±0,03
	σ	76,85±14,97	8,27±1,28	19,05±2,48
FOTOELETROFENTON (FEF/FeCl ₃)				
He <i>et al.</i> (2016)	R ²	0,70	0,96	0,92
	k	0,01±0,00	0,03±0,00	0,04±0,00
	R ²	0,81	0,97	0,95
Chan; Chu (2003)	ρ (min)	326,33±13,95	0,82±0,06	0,88±0,06
	σ	-1,44±0,12	23,13±2,93	18,42±2,56
Nichela <i>et al.</i> (2010)	R ²	0,96	-	-
	a (min ⁻¹)	4,47±1,92	-	-
	b (min)	53,31±8,86	-	-
	c	0,99±0,13	-	-
	d	238,62±10,26	-	-

Fonte: a autora (2023).

Analisando a Tabela 16 tem-se que para a fotoperoxidação os dados experimentais são bem representados tanto para o modelo de He *et al.* (2016) quanto para o modelo de Chan; Chu (2003), com taxa reacional do primeiro modelo maior para o λ de 624 nm. Quanto a avaliação da capacidade oxidativa máxima (σ) do modelo proposto por Chan; Chu, é possível inferir que quanto mais rápida a redução da concentração do grupamento monitorado, maior a capacidade oxidativa do processo para os λ avaliados. Por isso, os λ de 436 e 624 nm apresentaram maiores valores de σ , 0,97 e 0,93, respectivamente. Além disso, quanto menor o valor de ρ , maior a degradação inicial, fato que justifica uma maior resistência a degradação para o menor comprimento avaliado.

Este comportamento cinético foi semelhante ao obtido no estudo desenvolvido por Silva *et al.* (2020) para mistura dos corantes têxteis vermelho direto 23, vermelho direto 227 e laranja direto 26 na degradação dos λ de 240, 306 e 510 nm após submissão a processos oxidativos avançados homogêneos. Neste trabalho, os autores constataram uma rápida degradação para os grupos cromóforos, enquanto para o comprimento de onda de 240 nm foi verificada uma menor capacidade oxidativa máxima se comparado aos demais comprimentos avaliados.

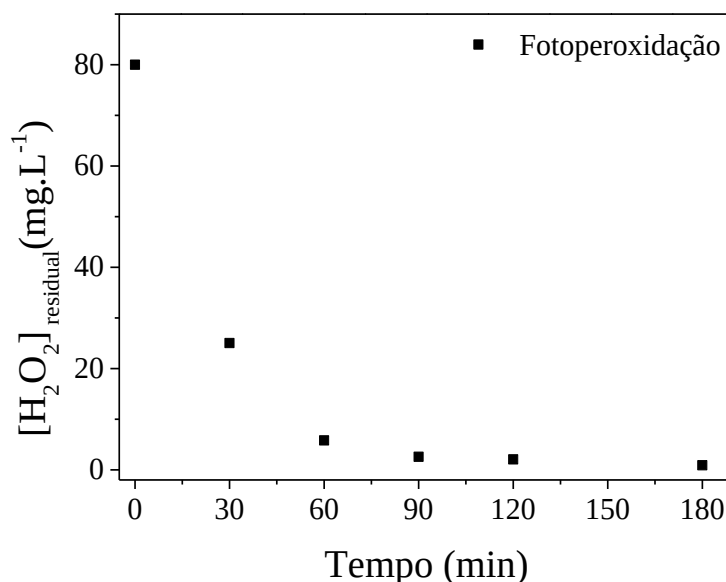
Ainda analisando a Tabela 16, no tocante ao processo fotoeletroquímico, verifica-se que os dados experimentais melhor se ajustaram ao modelo proposto por Chan; Chu, com valores de $R^2 > 0,93$. Para o modelo de He *et al.*, os dados experimentais se ajustaram bem apenas para dois dos λ monitorados (267 e 624 nm), com valores de R^2 iguais a 0,94. Contudo, para 436 nm, o coeficiente de regressão linear foi de apenas 0,87. u para todos os λ monitorados.

Por fim, nesta mesma tabela constata-se que para o sistema FEF/FeCl₃ os dados experimentais referentes ao λ de 267 nm se adequaram melhor ao modelo de Nichela *et al.* (2010). A presença de Fe no sistema aumentou, portanto, a atividade catalítica do processo eletroquímico, justificando a etapa inicial com intensificação na formação de possíveis subprodutos reacionais na etapa mais rápida da degradação. Para os demais comprimentos de onda, observa-se que tanto o modelo de He *et al.* (2016) quanto o de Chan; Chu (2003) permitem descrever o comportamento cinético da degradação da mistura dos corantes.

De modo a complementar a avaliação cinética dos processos/sistemas analisados, foram feitos acompanhamentos dos agentes oxidantes reacionais, sendo realizado dois

estudos. O primeiro deles refere-se ao estudo da concentração do H_2O_2 residual durante o tratamento via fotoperoxidação (Figura 27).

Figura 27- Acompanhamento da $[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{residual}}$ ao longo da cinética reacional da mistura dos corantes AA36 e AA80 para processo de fotoperoxidação. Condições operacionais: $[\text{C}_0] = 10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ cada, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 80 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $t = 180 \text{ min}$, $p = 1 \text{ atm}$, $T = 40 \pm 1^\circ\text{C}$.

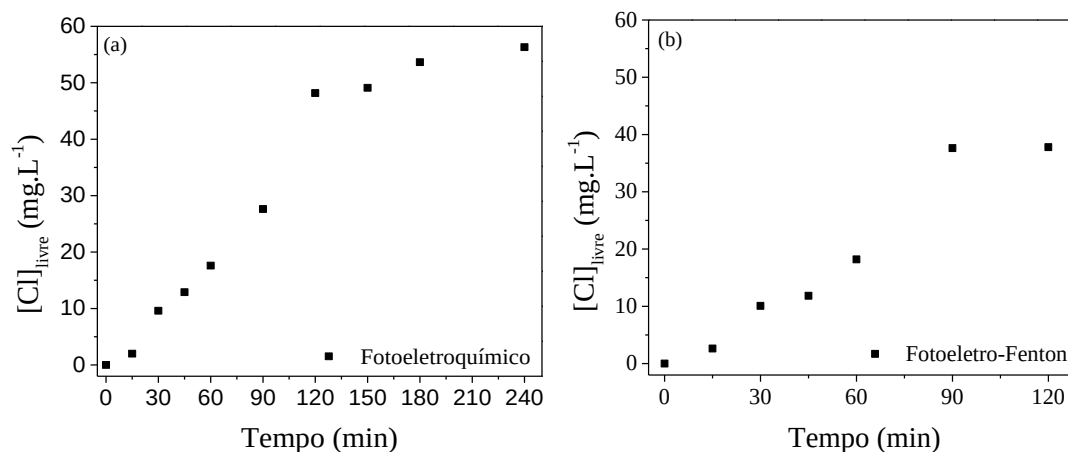


Fonte: a autora (2023).

Conforme a Figura 27, nota-se que o consumo do agente oxidante se dá de forma acentuada nos primeiros 60 min experimentais, assim como o observado para a redução da concentração dos λ na Figura 23. Desta maneira, corrobora-se os resultados da cinética com a indicação da geração dos radicais hidroxila pela quebra homolítica do H_2O_2 fotoassistido pela radiação UV-C. A análise da Figura 27 permite constatar um consumo final de 98,88% do agente oxidante adicionado no início do processo.

O segundo acompanhamento realizado de modo complementar a investigação da degradação se deu através do monitoramento do cloro livre nos sistemas: a) utilizando o processo fototoeletroquímico e b) empregando o processo fotoeletro-Fenton. Os resultados obtidos estão dispostos na Figura 28.

Figura 28- Acompanhamento da $[Cl]_{livre}$ ao longo da cinética reacional da mistura dos corantes AA36 e AA80 em solução aquosa para processo: a) fotoeletroquímico (Condições operacionais: $[C_0] = 10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ cada, $[Na_2SO_4] = 0,05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $[KCl] = 0,05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $t = 240 \text{ min}$, $p = 1 \text{ atm}$, $T = 40 \pm 1^\circ\text{C}$) e b) fotoeletro-Fenton/ $FeCl_3$ (Condições operacionais: $pH = 3,5$, $[Fe] = 0,5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (fonte de ferro: $FeCl_3$), $[Na_2SO_4] = 0,05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $[KCl] = 0,05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $T = 40 \pm 1^\circ\text{C}$, $p = 1 \text{ atm}$).

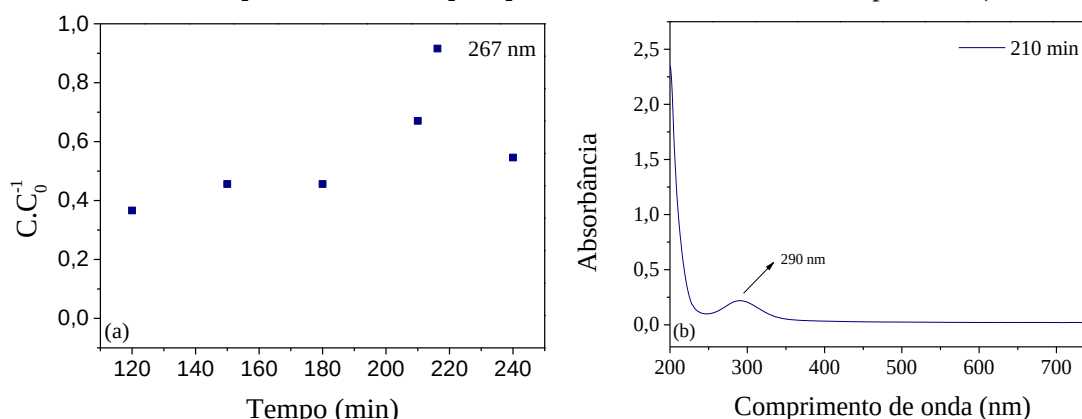


Fonte: a autora (2023).

Analisando a Figura 28 observa-se que há a formação contínua de cloro livre para os dois POAE avaliados. Oliveira *et al.* (2018) observaram a formação de cloro durante tratamento de compostos fenólicos na presença de eletrodos mais estruturados (Ti/RuO₂-TiO₂ e DSA/BDD). No entanto, neste estudo, os autores constataram que dependendo da corrente empregada a formação de cloro decrescia ou estabilizava sua produção nos primeiros min experimentais. Com isso, ressalta-se que o sistema empregado no presente estudo apresenta como diferencial a formação contínua da espécie oxidante, havendo estabilização da geração deste ativo após 240 e 120 min de exposição da mistura aquosa dos corantes AA36 e AA80 aos POAE fotoeletroquímico e fotoeletro-Fenton, respectivamente.

Dando continuidade à investigação, estendeu-se o tempo experimental para o sistema fotoeletro-Fenton por mais 120 min (Figura 29 (a)). Notou-se aumento da concentração do grupamento aromático (267 nm) e, por esse fato, foi realizado um acompanhamento espectral da amostra de 210 min em que maior concentração para o λ monitorado (Figura 29 (b)).

Figura 29 – Degradação para o processo fotoeletro-Fenton/ FeCl_3 da mistura dos corantes AA36 e AA80 com (a) acompanhamento até 240 min e (b) Varredura espectral da amostra da mistura em 210 min. (Condições operacionais: $\text{pH} = 3,5$, $[\text{Fe}] = 0,5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (fonte de ferro: FeCl_3), $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0,05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $[\text{KCl}] = 0,05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ $T = 40 \pm 1^\circ\text{C}$, $p = 1 \text{ atm}$).



Fonte: a autora (2023).

Verifica-se no espectro apresentado a presença de um pico de absorbância máxima em 290 nm, justificando o aumento da concentração em 267 nm obtido. Conforme estudo realizado por Panizza e Cerisola (2009), ao degradar o corante *alizarin red* via processo eletro-Fenton ($0,05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de Na_2SO_4 e $1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ de Fe) após 120 min de tratamento, também foi observada formação de um pico no comprimento de onda mencionado. Essa constatação indica, portanto, a formação de intermediários gerados pelos sistemas eletroquímicos na presença de íons de Fe. Dentre os possíveis subprodutos formados, pode ser citada a presença do OCl^- que também absorve nesta região.

4.4.2 Efluente sintético

Findada a avaliação com a mistura aquosa dos corantes AA36 e AA80, passou-se a etapa de acompanhamento da cinética de degradação do efluente sintético, cujos gráficos estão apresentados no Apêndice B, C, D e E. Para o sistema Fotoperoxidação/UV-C, ao final dos 420 min experimentais, foi possível alcançar a degradação completa para os λ avaliados. Os perfis cinéticos confirmam uma degradação rápida para os grupamentos cromóforos especialmente para essa matriz mais complexa (Apêndice B (b) e B(c)). Para o 267 nm, a degradação inicia após os 30 min de tratamento dada a formação de subprodutos aromáticos justificada pela presença de outros componentes orgânicos formados por anéis aromáticos. Do ponto de vista residual, a distribuição dos resíduos observa-se que o comportamento referente ao $\lambda=267 \text{ nm}$

apresenta comportamento diferente dos demais comprimentos de onda (Apêndice B (d)). Deste modo, investigou-se a modelagem cinética proposto por Nichela *et al.* (2010) no (Apêndice C). Os dados dos parâmetros de cada modelo avaliado na Tabela 16.

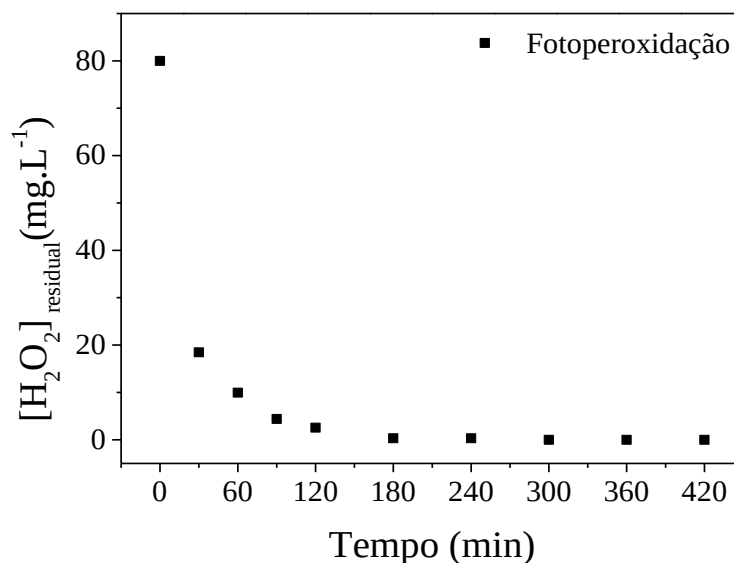
Tabela 16- Parâmetros cinéticos relativos à degradação da mistura AA80 e AA36 em efluente sintético via processo de fotoperoxidação. Condições operacionais: $[C_0] = 10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ cada, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 80 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $t = 420 \text{ min}$, $p = 1 \text{ atm}$, $T = 40 \pm 1^\circ\text{C}$.

Modelos	Parâmetro	Comprimento de onda (nm)		
		267	436	624
He <i>et al.</i> (2016)	R^2	0,85	0,99	0,96
	k	0,01 $\pm$ 0,00	0,21 $\pm$ 0,01	0,10 $\pm$ 0,01
Chan; Chu (2003)	R^2	0,89	0,98	0,93
	ρ (min)	331,43 $\pm$ 95,95	2,00 $\pm$ 0,29	4,59 $\pm$ 0,07
	σ	0,14 $\pm$ 0,01	0,97 $\pm$ 0,01	0,97 $\pm$ 0,01
Nichela <i>et al.</i> (2010)	R^2	0,97	-	-
	a (min^{-1})	0,06 $\pm$ 0,01	-	-
	b(min)	15,73 $\pm$ 12,69	-	-
	c	0,71 $\pm$ 0,00	-	-
	d	2,19 $\pm$ 0,17	-	-

Fonte: a autora (2023).

Tanto o perfil cinético obtido no Apêndice C quantos os parâmetros da Tabela 17, confirmam um melhor ajuste para o modelo de Nichela *et al.* (2010), tendo em vista a degradação lenta na etapa inicial de tratamento para o 267 nm. Além disso, os valores residuais obtidos se encontram próximo a 0 no eixo y. Com base nos valores do coeficiente de regressão linear (R^2), os coeficientes obtidos para os melhores ajustes foram superiores a 0,93 para os modelos investigados. De forma complementar, a investigação da degradação para a matriz simulada, estudou-se a concentração de agente oxidante ao longo do tratamento (Figura 30).

Figura 30- Acompanhamento da $[H_2O_2]_{\text{residual}}$ ao longo da cinética reacional da mistura dos corantes AA36 e AA80 em efluente sintético para processo de fotoperoxidação. Condições operacionais: $[C_0] = 10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ cada, $[H_2O_2] = 80 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $t = 420 \text{ min}$, $p = 1 \text{ atm}$, $T = 40 \pm 1^\circ\text{C}$.

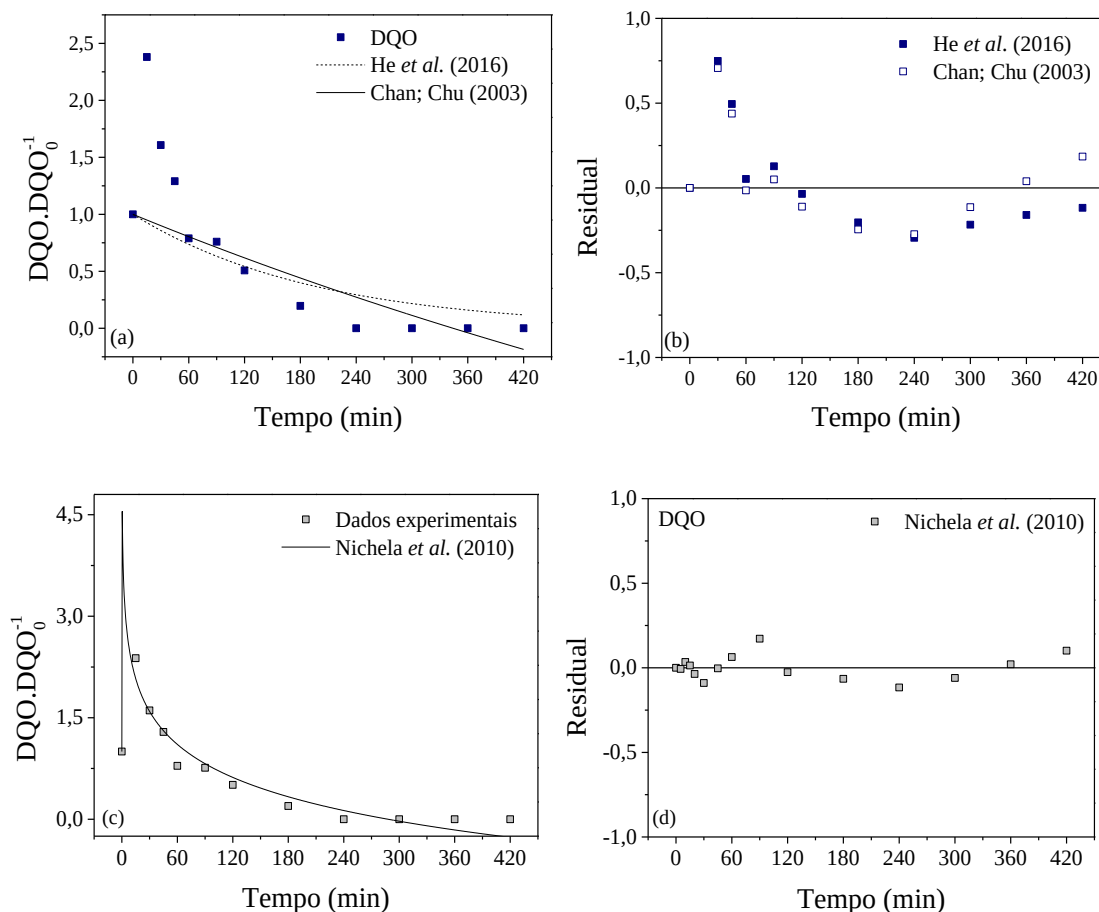


Fonte: a autora (2023).

Embora a $[H_2O_2]$ tenha chegado a zero após os 180 min de degradação, como é possível notar na Figura 30, verifica-se que a eficiência de degradação dos compostos aromáticos se deu até o final dos 420 min (Apêndice B). Tal fato pode ser justificado pela quebra homolítica do agente oxidante até os 180 min experimentais, havendo a presença de radicais hidroxila no sistema proporcionando a continuidade do tratamento dos compostos aromáticos do sistema até o final do processo.

Dando continuidade aos estudos, o processo foi avaliado via demanda química de oxigênio ao longo da cinética de degradação do ES. Os resultados obtidos e ajustes realizados aos modelos escolhidos são apresentados e discutidos a seguir (Figura 31).

Figura 31 - Ajuste dos dados experimentais para DQO (a) He *et al.* (2016) e Chan; Chu (2003) e ao modelo de (c) Nichela *et al.* (2010) e (d) e (e) avaliação dos valores residuais deixados pela degradação da mistura de corantes no efluente sintético em estudo via processo de fotoperoxidação. Condições operacionais: $[C_0] = 10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ cada, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 80 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $t = 420$ min, $p = 1 \text{ atm}$, $T = 40 \pm 1^\circ\text{C}$.



Fonte: a autora (2023).

Na Figura 31, observou-se como acompanhamento dos dados experimentais perfil semelhante ao apresentado pelo 267 nm ao longo da primeira hora de tratamento (Apêndice B). Esse aumento expressivo da demanda química de oxigênio nos primeiros min experimentais pode estar associado a $[\text{H}_2\text{O}_2]$ adicionada no início do processo de fotoperoxidação (CAVALCANTI, 2009). Este fato é ratificado pela DQO próxima a zero (180 min), quando o valor obtido para $[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{residual}}$ é nula. Do ponto de vista dos ajustes cinéticos, foi confirmado que os modelos de Chan; Chu (2003) e He *et al.* (2016) não apresentaram um bom ajuste dos dados experimentais. Os gráficos residuais demonstram menores variações quando se optou pelo ajuste ao modelo de Nichela *et al.* (2010) com $R^2 = 0,97$. Deste modo, demais parâmetros estão apresentados na Tabela 17.

Tabela 17- Parâmetros cinéticos relativos à degradação da mistura AA80 e AA36 via DQO em efluente sintético via processo de fotoperoxidação. Condições operacionais: $[C_0] = 10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ cada, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 80 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $t = 420 \text{ min}$, $p = 1 \text{ atm}$, $T = 40 \pm 1^\circ\text{C}$.

Modelos	Parâmetro	DQO
He <i>et al.</i> (2016)	R^2	0,50
	k	$0,01 \pm 0,00$
Chan; Chu (2003)	R^2	0,49
	$\rho \text{ (min)}$	$298,03 \pm 29,19$
	σ	$0,13 \pm 0,08$
Nichela <i>et al.</i> (2010)	R^2	0,92
	a	$3,06 \pm 0,16$
	b	$4,31 \pm 1,24$
	c	$0,99 \pm 0,06$
	d	$142,58 \pm 4,30$

Fonte: a autora (2023).

Conforme é possível verificar na Tabela 17, somente o modelo de Nichela *et al.* (2010) representou adequadamente o ajuste dos dados obtidos pelo monitoramento cinético via DQO, alcançando assim uma regressão linear igual a R^2 a 0,92. Na sequência, estudou-se a degradação da mistura dos corantes em ES utilizando POAE.

De modo preliminar, verificou-se a degradação cinética para ambos os sistemas eletroquímicos: FEQ e FEF/ FeCl_3 , nos primeiros 60 min cinéticos para as mesmas condições evidenciadas para a solução aquosa. Notou-se que o sistema FEF/ FeCl_3 exibiu degradação de 1,18, 76,73 e 84,04% para 267, 436 e 624 nm, respectivamente. Já o sistema FEQ, os resultados obtidos foram 8,85%, 90,74 e 93,38% para o mesmo tempo experimental. Neste sentido, o acompanhamento cinético e ajustes aos modelos propostos foram realizados para o sistema de maior eficiência (FEQ) (Tabela 18).

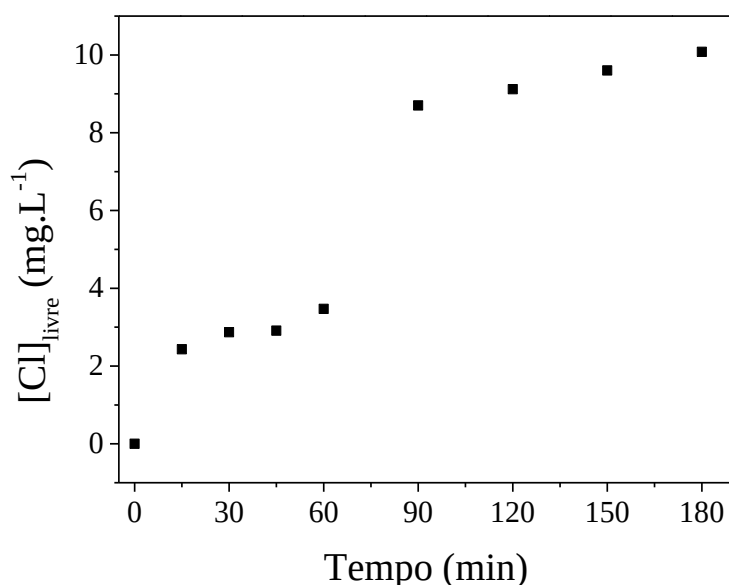
Tabela 18- Parâmetros cinéticos relativos à degradação da mistura AA80 e AA36 em efluente sintético via processo fotoeletroquímico. Condições operacionais: $[C_0] = 10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ cada, $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0,05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $[\text{KCl}] = 0,05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $t = 240 \text{ min}$, $p = 1 \text{ atm}$, $T = 40 \pm 1^\circ\text{C}$.

Modelos	Parâmetro	Comprimento de onda (nm)		
		267	436	624
He <i>et al.</i> (2016)	R^2	0,88	0,96	0,98
	k	0,01 $\pm$ 0,00	0,05 $\pm$ 0,01	0,04 $\pm$ 0,01
Chan; Chu (2003)	R^2	0,87	0,92	0,97
	ρ (min)	781,78 $\pm$ 25,26	15,19 $\pm$ 3,09	17,40 $\pm$ 2,11
	σ	0,37 $\pm$ 0,02	0,91 $\pm$ 0,01	0,89 $\pm$ 0,04
Nichela <i>et al.</i> (2010)	R^2	0,96	-	-
	a (min^{-1})	0,67 $\pm$ 0,09	-	-
	b(min)	22,64 $\pm$ 1,47	-	-
	c	0,99 $\pm$ 0,06	-	-
	d	16,11 $\pm$ 2,22	-	-

Fonte: a autora (2023).

Assim como ocorreu para solução aquosa, no ES, o $\lambda=267 \text{ nm}$ demonstrou a formação de intermediários reacionais especialmente nos primeiros minutos experimentais (Apêndice D). Por isso, o modelo proposto por Nichela *et al.* (2010) demonstrou melhor adequação para este λ (Apêndice E). Para os demais λ , ambos os modelos apresentaram ajustes satisfatórios ($R^2 > 0,92$). Verificou-se a estabilização da cinética de degradação para os 3 comprimentos de onda após 90 min analisados. Tendo em vista, a presença de estabilizantes como o EDTA, e outros compostos orgânicos na composição do ES os percentuais de degradação para tratamento FEQ (180 min) foram 18,89% (267 nm), 91,96% (436 nm) e 94,94% (624 nm). Na sequência monitorou-se a geração de cloro livre ao longo da cinética reacional (Figura 32).

Figura 32- Acompanhamento da $[Cl]_{\text{livre}}$ ao longo da cinética reacional para degradação da mistura dos corantes AA36 e AA80 em efluente sintético via processo fotoeletroquímico. Condições operacionais: $[C_0] = 10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ cada, $[Na_2SO_4] = 0,05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $[KCl] = 0,05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $t = 240 \text{ min}$, $p = 1 \text{ atm}$, $T = 40 \pm 1^\circ\text{C}$.



Fonte: a autora (2023).

Conforme exposto na Figura 32, observa-se a geração contínua do agente oxidante durante o processo. Entre os 60 e 90 min, observa-se um aumento expressivo na $[Cl]_{\text{livre}}$ no seio da solução. Este comportamento coincide com o aumento dos valores percentuais obtidos para a degradação dos λ analisados. Entretanto, comparado aos valores obtidos para a SA, nota-se que o valor máximo obtido ($10,08 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) para FEQ(ES) foi obtido em torno dos 30 min iniciais nos sistemas FEQ SA) e FEF/ $FeCl_3$ (SA). Este fato sugere a resistência de degradação da mistura dos corantes AA36 e AA80 devido à inibição da eletro-oxidação de íons Cl^- presente na solução para a produção *in-situ* de cloro (Cl_2) no ânodo e então à formação de espécies de cloro livre dissolvidas reduzindo, assim, a eficiência na degradação tanto de corantes quanto de outras substâncias orgânicas (BADDOUH *et al.* 2018)

Concluído o acompanhamento cinético dos tratamentos propostos para efluente sintético, conduziu-se os estudos para a cinética de degradação para o tratamento do efluente industrial.

4.4.2 Efluente de indústria de sanitizante

Para uma melhor análise do tratamento combinado, realizou-se a avaliação cinética para a degradação do 436 nm e 624 nm conforme Apêndice F e Tabela 19.

Tabela 19- Parâmetros cinéticos durante sistema combinado de degradação usando os sistemas FF*+EF. Condições experimentais: AA80 = 10 mg·L⁻¹, AA36 = 10 mg·L⁻¹, [H₂O₂] = 400 mg·L⁻¹, eletrólitos *in situ*, fonte = 180 W e 4,9 A, pH inicial = 7,00, T = 40 ± 1 °C, P = 1 atm.

Modelos	Parâmetro	Comprimentos de onda (nm)	
		436	624
He <i>et al.</i> (2016)	R ²	0,84	0,92
	k	0,01±0,00	0,01±0,00
Chan; Chu (2003)	R ²	0,97	0,96
	ρ (min)	47,54±6,53	42,36±7,31
	σ	1,18±0,06	0,97±0,06

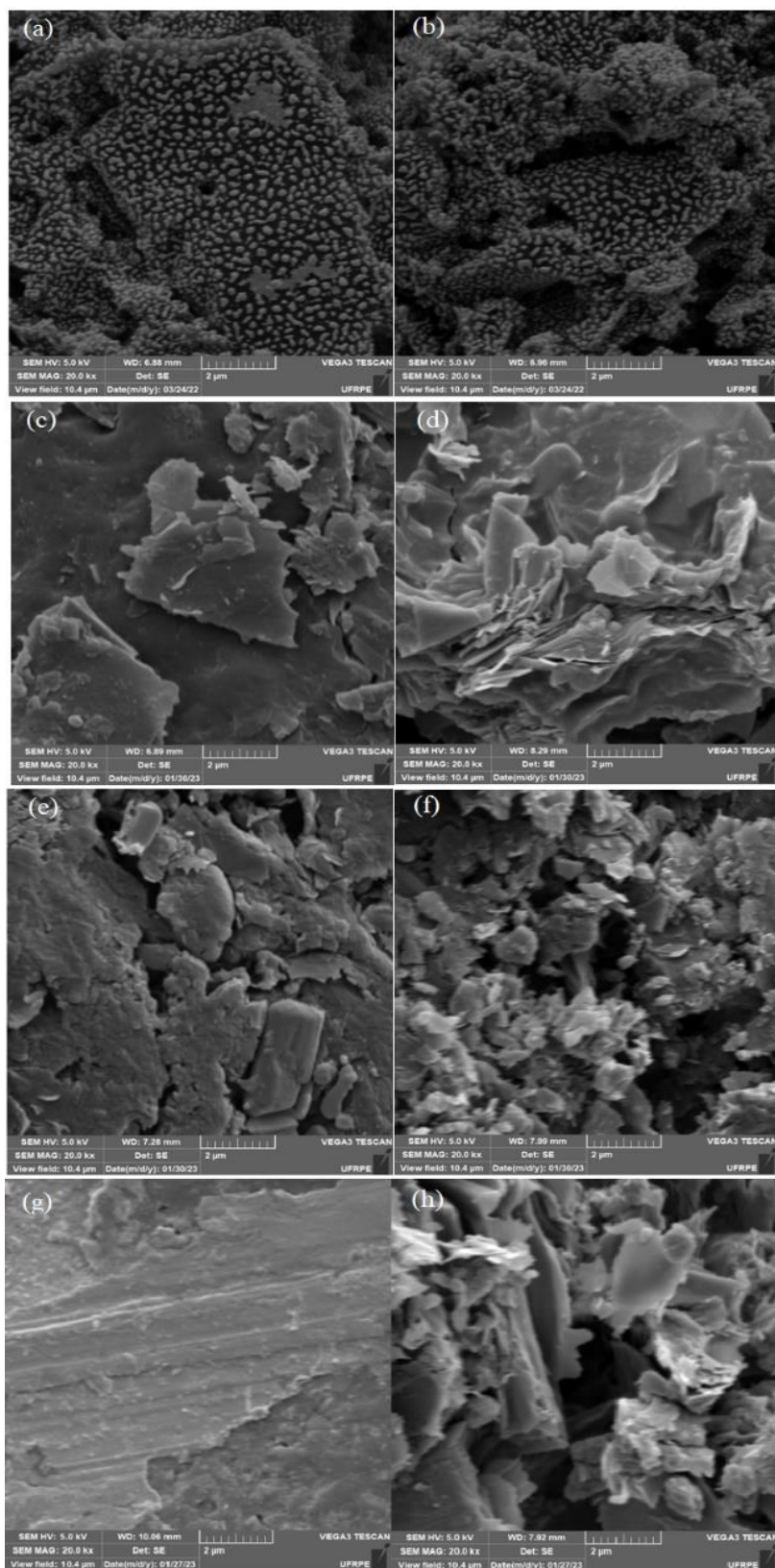
Fonte: a autora (2023).

Conforme exposto na Tabela 19, nota-se que o sistema FF*+EF apresentou melhor ajuste para o modelo proposto por Chan; Chu (2003) com coeficiente de regressão igual ou superior a 0,96. Finalizada a avaliação cinética para as diferentes matrizes e processos, partiu-se para a análise pós-tratamento para o eletrodo de grafite.

4.5 CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA DOS ELETRODOS PÓS-TRATAMENTO DA MISTURA DOS CORANTES EM DIFERENTES MATRIZES

Investigadas as cinéticas reacionais das matrizes em estudo (mistura aquosa, efluente sintético e efluente industrial) para os sistemas eletroquímicos, foram avaliadas a caracterização morfológica do eletrodo após os tratamentos. Sendo assim, na Figura 33, estão apresentadas as imagens referentes a microscopia eletrônica de varredura para o ânodo na superfície lateral e na seção inferior.

Figura 33- Microscopia eletrônica de varredura do eletrodo de grafite imagens com a ampliação de 20000x após tratamento fotoeletroquímico em SA para (a) superfície e (b) corte; fotoeletro-Fenton em SA para (c) superfície, e (d) corte; fotoeletroquímico em ES para (e) superfície, (f) corte; para tratamento combinado foto-Fenton*+eletro-Fenton em EIS (g) superfície e (h) corte.



Fonte: a autora (2023).

Verifica-se na Figura 33 (a) e 33 (b) a permanência da rugosidade e ausência de poros no eletrodo após o processo FEQ. No entanto, vale ressaltar a presença de deposição superficial no eletrodo semelhante a “bolhas” com bordas bem definidas, após final do tratamento. Este fato pode ser justificado pela transferência de massa que ocorre na camada limite do eletrodo de grafite durante o processo de adsorção/dessorção dos compostos orgânicos em solução aquosa, bem como pelas reações de transferência de elétrons e de oxidação dos compostos a serem tratados. Nota-se a presença de rugosidades lamelares especialmente na região inferior do eletrodo (Figura 33 (c)) e flocos dispersos na superfície lateral (Figura 33 (d)). Essa alteração visual do eletrodo, ao comparar-se as Figuras 33 de (a) a (d), ambas associadas a degradação dos corantes em SA, pode estar associada aos diferentes mecanismos de degradação, tendo em vista o uso de íons de Fe no processo fotoeletro-Fenton.

Para o efluente sintético (Figura 33 (e) e (f)), percebe-se o aumento da corrosão superficial pelo aumento da rugosidade do eletrodo. Este comportamento rugoso de eletrodos de grafite foi semelhante ao obtido por Abdalrhman *et al.* (2019) ao degradar ácidos naftênicos. Vale salientar que esta matriz potencializa esse efeito dada a complexidade de sua composição e a formação de subprodutos. Para o EIS (Figura 33 (g) e (h)), a exfoliação do grafite foi mais notável para a região de corte. No entanto, a área de superfície lateral se apresentou ainda mais plana do que o eletrodo antes da exposição ao tratamento dos corantes. Vale salientar, que para o tratamento da matriz mais complexa não houve a adição de eletrólitos para o tratamento sequencial FF*+EF, mas a condutividade do meio apresentou valor expressivo devido a presença de diversos componentes.

4.6 TOXICIDADE

Neste item, as amostras tratadas foram avaliadas quanto ao efeito toxicológico quando expostas a três diferentes sementes: agrião (*Nasturtium officinale*), cenoura (*Daucus carota subsp. Sativus*) e tomilho (*Thymus vulgaris*). Os resultados obtidos estão expostos na Tabela 20.

Tabela 20 - Análise dos valores de IG (%) e ICR para as diferentes matrizes contendo a mistura dos corantes AA36 e AA80, após submissão aos tratamentos clássicos e eletroquímicos, frente as sementes (a) agrião, (b) cenoura e (c) tomilho.

Amostra	Agrião		Cenoura		Tomilho	
	(<i>Nasturtium officinale</i>)		(<i>Daucus carota subsp. Sativus</i>)		(<i>Thymus vulgaris</i>)	
Solução Aquosa						
Parâmetros	IG (%)	ICR	IG (%)	ICR	IG (%)	ICR
Controle Negativo	100,00	1,00	100,00	1,00	100,00	1,00
Solução Aquosa	89,43	0,85	134,13	0,94	108,37	0,95
[H ₂ O ₂] = 0,5 mg·L ⁻¹	84,91	0,85	109,92	1,15	123,13	1,03
Fotoperoxidação (FP)	77,44	0,76	75,95	0,73	98,15	0,85
Eletrólise (240 min)	5,82	0,13	2,78	0,05	18,57	0,25
Eletrólitos	20,49	0,29	27,39	0,28	26,91	0,33
Fotoeletroquímico (FEQ)	10,76	0,19	66,07	0,64	30,70	0,41
Fotoeletro-Fenton/FeCl ₃ (FEF)	9,62	0,15	18,25	0,28	26,82	0,27
Efluente sintético						
Parâmetros	IG (%)	ICR	IG (%)	ICR	IG (%)	ICR
Controle Negativo	100,00	1,00	100,00	1,00	100,00	1,00
Efluente sintético	42,45	0,42	34,28	0,35	45,68	0,40
FP	8,72	0,13	28,74	0,40	22,66	0,25
FEQ	3,74	0,07	11,59	0,18	19,58	0,24
Efluente de indústria de sanitizante						
Parâmetros	IG (%)	ICR	IG (%)	ICR	IG (%)	ICR
Controle Negativo	100,00	1,00	100,00	1,00	100,00	1,00
Efluente industrial	0,00	0,00	5,96	0,13	0,00	0,00
Efluente dopado (AA36 e AA80)	0,00	0,00	7,81	0,19	0,00	0,00
Foto-Fenton* (120 min)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Foto-Fenton* + eletro-Fenton	0,64	0,06	11,46	0,23	0,00	0,00

Fonte: a autora (2023).

Observa-se na Tabela 20, que os valores de ICR para as amostras pós-tratamento da mistura dos corantes AA36 e AA80 de todas as espécies foram inferiores ao valor obtido para o controle negativo (CN), demonstrando que as diversas soluções analisadas apresentaram certa toxicidade. Diante desses resultados, realizou-se ainda a exposição das sementes a uma solução de $0,5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de H_2O_2 , e ainda a solução inicial contendo apenas os eletrólitos Na_2SO_4 e KCl a $0,05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ambos, antes e após a eletrólise por 240 min. Estes ensaios foram realizados de modo a verificar se a presença destes reagentes afetou os resultados obtidos. Desta forma, ainda conforme a Tabela 21, é possível verificar que os valores de ICR e IG para a concentração de H_2O_2 residual analisada foram acima dos valores obtidos para as soluções após os diversos tratamentos.

Diante do exposto, evidencia-se que não houve interferência negativa do agente oxidante no crescimento e na germinação das sementes, indicando assim que a toxicidade apresentada pelas sementes para o processo de fotoperoxidação ocorreu pela formação de possíveis intermediários durante o processo degradativo. No entanto, com relação aos eletrólitos, verificou-se que estes foram responsáveis por aumentar o nível de toxicidade da solução de tratamento, visto que somente na presença destes em solução aquosa e após a eletrólise da água houve uma redução expressiva nos valores de IG (%) e ICR frente a esses sistemas. Young *et al.* (2012) afirmam que ICR acima de 0,8 implica em sistemas considerados não tóxicos. O processo FP apresentou a menor toxicidade sob esta perspectiva, tanto para a solução aquosa quanto para o efluente sintético. Constatou-se ainda que, além dos possíveis subprodutos gerados, os eletrólitos presentes no sistema eletroquímico interferiram negativamente nos resultados da toxicidade para as três sementes avaliadas.

Devido a presença de outros compostos em solução, notou-se aumento da toxicidade para as 3 sementes ao empregar a fotoperoxidação e o processo fotoeletroquímico na degradação do efluente sintético. Este aumento foi ainda mais expressivo para o efluente da indústria de sanitizantes dada a sua composição. Vale ressaltar que embora as sementes de agrião e tomilho não tenham apresentado crescimento das radículas, conforme exposto na Tabela 21, com valores nulos para ICR e IG, observou-se germinação das sementes, tanto para as amostras do efluente bruto quanto para a o efluente dopado com os corantes em estudo. Para a espécie *Daucus carota subsp. Sativus*, o efluente dopado apresentou valor maior que o obtido para o efluente bruto tanto para IG quanto para ICR. Este comportamento foi semelhante ao controle

negativo e a solução aquosa contendo os corantes AA36 e AA80 para esta mesma semente.

Santos *et al.* (2020) avaliaram a toxicidade da degradação da mistura dos corantes *blue 19 (RB19)*, *red 195 (RR195)* e *yellow 145 (RY145)* e de efluente industrial têxtil via oxidação eletroquímica utilizando DSA®. Estes constataram que não houve crescimento radicular para *Lactuca Sativa* após o tratamento para as duas matrizes investigadas. Este comportamento foi semelhante ao obtido para a semente de Tomilho para o efluente industrial de sanitizante após o tratamento combinado proposto.

Observando-se a interferência negativa dos subprodutos formados na degradação da mistura dos corantes AA36 e AA80 na análise de fitotoxicidade, faz-se necessária a investigação da toxicidade das amostras frente a outros organismos, como bactérias. Na Tabela 21 encontram-se os resultados para este tipo de organismo.

Tabela 21-Percentual de crescimento e viabilidade celular de *Escherichia coli* antes e após tratamento via POA clássicos e POAE.

Amostras	Média $\pm \sigma$ (DO ₆₀₀)	Crescimento (%)	Viabilidade
Solução Aquosa			
Controle negativo	0,27 $\pm$ 0,03	100,0	+++
Solução Aquosa	0,36 $\pm$ 0,02	131,01	++++
Eletrólitos	0,24 $\pm$ 0,03	89,49	++
Fotoperoxidação	0,42 $\pm$ 0,02	153,60	++++
Fotoeletroquímico	0,35 $\pm$ 0,02	128,93	++++
Fotoeletro-Fenton/FeCl ₃	0,268 $\pm$ 0,042	94,69	++
Efluente sintético			
Controle negativo	0,28 $\pm$ 0,02	100,00	+++
Efluente sintético	0,39 $\pm$ 0,05	141,51	++++
Fotoperoxidação	0,29 $\pm$ 0,02	105,61	+++
Fotoeletroquímico	0,21 $\pm$ 0,02	78,14	++
Efluente de indústria de sanitizante			
Controle negativo	0,28 $\pm$ 0,02	100,00	+++
Efluente industrial	0,11 $\pm$ 0,01	38,69	+
Efluente dopado (AA36 e AA80)	0,00 $\pm$ 0,00	0,17	--
Foto-Fenton* (120 min)	0,00 $\pm$ 0,00	0,17	--
Foto-Fenton* + eletro-Fenton	0,01 $\pm$ 0,00	4,94	+

Fonte: a autora (2023).

Analisando a Tabela 21, para a bactéria *Escherichia coli* nota-se que para a SA e ES, houve crescimentos 31,01% e 41,51 % maiores que o obtido para o controle negativo (água destilada). Para este organismo a presença dos corantes estudados neste trabalho não indicaram inibição de crescimento, enquanto a presença de sais e de outros componentes do efluente sintético reduziram ainda mais esta inibição. No entanto, como esperado, o efluente industrial inibiu o crescimento da bactéria, sendo esta inibição ainda mais expressiva com a adição dos corantes AA36 e AA80 a 10 mg·L⁻¹, cada.

Assim como para as sementes a presença dos eletrólitos no meio, reduziram o crescimento dos organismos. Sendo assim, avaliando-se as amostras pós-tratamento para a solução aquosa evidenciaram melhores valores associados ao processo FEQ com valor próximo ao obtido para a solução aquosa de corantes (128,93%). Para o EIS, após o primeiro processo obteve-se o mesmo valor da amostra inicial demonstrando que a redução da toxicidade do pós-tratamento se deu ao final do segundo processo. Feng *et al.* (2023) relatam em seus estudos que a biotoxicidade do cloro ativo produzido via POAE é o principal gargalo na aplicação deste tipo de tratamento em águas residuais reais. O cloro ativo poderia se decompor espontaneamente em um nível aceitável, desde que seja utilizado tanque intermediário com tratamento biológico, por exemplo.

Especialmente para o efluente industrial, submeteu-se os estudos a uma segunda bactéria (*Salmonella enteritidis*) de modo a verificar o comportamento desta matriz a mais um organismo dada a sua complexidade (Tabela 22).

Tabela 22 - Percentual de crescimento e viabilidade celular de *Salmonella enteritidis* antes e após tratamento via POA clássicos e POAE.

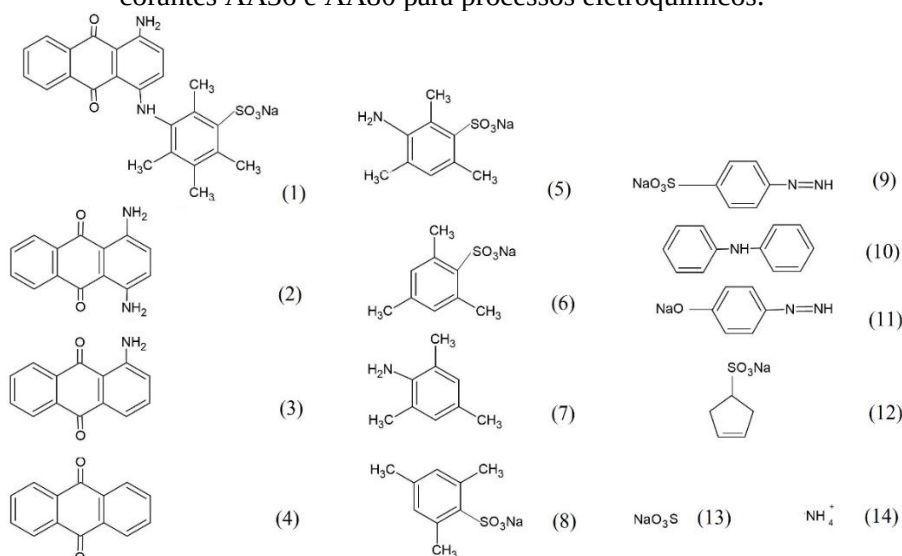
Amostras	Média $\pm \sigma$ (DO ₆₀₀)	Crescimento (%)	Viabilidade
Efluente de indústria de sanitizante			
Controle negativo	0,15 $\pm$ 0,01	100,00	+++
Efluente industrial	0,09 $\pm$ 0,00	60,19	++
Efluente dopado (AA36 e AA80)	0,00 $\pm$ 0,00	0,00	----
Foto-Fenton* (120 min)	0,35 $\pm$ 0,27	228,61	++++
Foto-Fenton* + eletro-Fenton	0,38 $\pm$ 0,14	247,03	++++

Fonte: a autora (2023).

Pelos dados da Tabela 22, para a *Salmonella enteritidis* o sistema FF*+EF demonstrou redução de toxicidade, apresentando crescimento superior ao controle negativo igual a 2,47 vezes. Sendo assim, para este organismo, o tratamento proposto para a matriz mais complexa permitiu redução da toxicidade, aumento da viabilidade e, portanto, efetividade do tratamento.

Sendo assim, os processos de oxidação avançada, sejam eles clássicos ou eletroquímicos, podem ser considerados uma alternativa de tratamento para matrizes contendo corantes, mas seu estudo deve ser acompanhado de análises toxicológicas dos intermediários e dos produtos formados para mais de um nível trófico. Por isso, foi realizado um levantamento na literatura para verificar os possíveis intermediários formados a partir de compostos que apresentam estruturas moleculares semelhantes aos corantes amarelo ácido 36 e azul ácido 80 especialmente para os processos eletroquímicos com base nos dados toxicológicos presentes neste trabalho. Os possíveis subprodutos listados na Figura 34 foram sugeridos com base nos estudos desenvolvidos por Bansal *et al.* (2010), Hinsaindee *et al.* (2013) e Arshad *et al.* (2020).

Figura 34- Possíveis intermediários formados após tratamento da solução da mistura de corantes AA36 e AA80 para processos eletroquímicos.



Fonte: a autora (2023).

Analisando a Figura 34, pode-se verificar a possibilidade de formação de intermediários na forma de ácidos carboxílicos, o que justifica a obtenção de certa toxicidade das sementes e para *Escherichia coli* analisadas da solução após tratamento (GILPAVAS; DOBROSZ-GÓMEZ; GÓMEZ-GARCÍA *et al.* 2020). Prevot *et al.* (2001), observaram que na degradação do azul ácido 80 via POA vários produtos alifáticos provenientes da abertura de anel estavam presentes simultaneamente como subprodutos da degradação destes. Os autores relatam ainda que alguns destes intermediários estão presentes em baixos níveis de concentração, evidenciando por vezes a dificuldade de detecção por métodos analíticos como a espectrofotometria de UV/Vis.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste item, estão descritos os resultados obtidos a partir da investigação da degradação da mistura dos corantes amarelo ácido 36 e azul ácido 80 ao empregar diferentes tipos de POA.

5.1 CONCLUSÃO

Os sistemas de fotoperoxidação (UV-C) e foto-Fenton (*sunlight*) apresentaram os melhores resultados de degradação para a mistura dos corantes amarelo ácido 36 e azul ácido 80 em solução aquosa para os POA clássicos. A análise da influência da variação do volume na eficiência de degradação dos corantes não apresentou alterações para fotoperoxidação (UV-C). No entanto, o aumento da área superficial da amostra a ser tratada reduziu a eficiência quando se fez uso da radiação *sunlight*. Deste modo, o estudo cinético se deu somente para fotoperoxidação, em que se verificou que os modelos cinéticos de Chan; Chu (2003) e He *et al.* (2016) apresentaram ajuste satisfatório.

No tocante aos sistemas eletroquímicos, os testes preliminares utilizando diferentes eletrólitos (NaCl, KCl e Na₂SO₄) individualmente ou em combinação, com e sem agitação, indicaram que o sistema combinado Na₂SO₄/KCl (0,05 mol·L⁻¹ cada) com agitação apresentou maior eficiência na degradação dos λ avaliados. No entanto, para este sistema houve uma elevada formação de intermediários clorados com formação de pico em 291 nm, além de um aumento do gasto energético com o uso de agitação. Sendo assim, investigou-se a degradação da solução aquosa via fotoeletroquímico (FEQ) e fotoeletro-Fenton (FEF).

O presente estudo permitiu verificar que os melhores desempenhos para os sistemas eletroquímicos se deram sob a radiação UV-C, com os sistemas FEQ e FEF promovendo a degradação completa dos. Observou-se após testar diferentes modelos cinéticos, que independente do comprimento de onda, a cinética reacional segue um modelo de pseudo primeira ordem para 436 e 624 nm, com formação de intermediários nos primeiros minutos para 267 nm. Por isso, o modelo proposto por Nichela *et al.* (2010) demonstrou melhor adequação aos dados experimentais.

Para o efluente sintético, devido a sua composição o tempo de tratamento foi estendido. Especialmente para essa matriz, notou-se a formação expressiva de

intermediários no início da reação notada para o menor comprimento de onda. Por isso, para este λ e para ambos os sistemas houve melhor ajuste do modelo proposto por Nichela *et al.* (2010) aos dados.

O melhor sistema de degradação para o efluente de indústria de sanitizante contendo os corantes AA80 e AA36 foi dado pela associação do processo FF, com uso de H₂O₂ fracionado, seguido da EF, com eletrólitos *in situ*. Além disso, o sistema proposto permitiu a redução de parâmetros físico-químicos como DBO. A principal vantagem do tratamento apresentado se deu ao propor um sistema de alimentação energética sustentável, com uso de painel solar fotovoltaico e bateria para armazenamento energético. Com isso, pôde-se garantir a viabilidade e sustentabilidade do tratamento de efluentes de indústria de sanitizantes. Além da eficiência de tratamento evidenciada, a análise de custo operacional permite considerar o processo oxidativo avançado eletroquímico para promover a degradação da mistura de corantes de sanitizantes.

A caracterização do eletrodo de grafite comprovou a natureza do material via difração de raio-X e a heterogeneidade da superfície antes do tratamento via microscopia eletrônica de varredura. Após o tratamento, a análise de imagem forneceu evidências de esfoliação do grafite após o tratamento, especialmente, quando exposto a matrizes mais complexas como o efluente sintético e o efluente de indústria de sanitizante.

A análise da ecotoxicidade frente as sementes de agrião, cenoura e tomilho, evidenciou-se inibição do crescimento das raízes sugerindo formação de intermediários após os sistemas empregados, especialmente para o efluente industrial. O comportamento das amostras para bactéria *Escherichia coli* demonstrou redução do crescimento bacteriano ao aumentar a complexidade da matriz a que foram expostas. Por isso, especialmente para o efluente industrial, a exposição à *Salmonella enteritidis* das amostras não apresentou toxicidade pós-tratamento.

Desse modo, evidenciou-se a eficiência dos processos oxidativos avançados clássicos e eletroquímicos na degradação dos corantes AA36 e AA80, presentes nas três matrizes estudadas: solução aquosa, efluente sintético e efluente de indústria de sanitizante. A montagem do sistema fotovoltaico *off-grid* garante a possibilidade da aplicação de sistemas verdes aos tratamentos de efluente. Sendo assim, uma alternativa sustentável para tratamento.

5.2 PERSPECTIVAS

Conforme resultados encontrados no presente trabalho pôde-se propor a continuidade dos estudos para:

- Avaliar a aplicação outros eletrodos na degradação dos corantes AA36 e AA80;
- Identificar e quantificar os corantes AA36 e AA80 empregando cromatografia líquida de alta eficiência acoplada (ou não) a espectrometria de massas (LC/MS);
- Realizar acompanhamento da degradação via técnica de carbono orgânico total;
- Propor modelo cinético de acordo com os dados experimentais obtidos;
- Prever a rota de degradação dos compostos via LC/MS, e assim, identificar quais os intermediários de reação;
- Avaliar a toxicidade dos intermediários formados na reação frente a outros organismos como microcrustáceos e moluscos;
- Expandir a escala de tratamentos para *scale up* com montagem de ETE em escala piloto.

REFERÊNCIAS

ABDALRHMAN, A. S.; GANIYU, S. O.; GAMAL EL-DIN, M. Degradation kinetics and structure-reactivity relation of naphthenic acids during anodic oxidation on graphite electrodes. **Chemical Engineering Journal**, v. 370, n. January, p. 997–1007, 2019.

ABIQUIM, Associação Brasileira de Química. **Disponível em:** <http://www.abiquim.org.br>, acessado em: abril de 2023.

AGUILAR, Z. G.; BRILLAS, E.; SALAZAR, M.; NAVA, J. L.; SIRÉS, I. Evidence of Fenton-like reaction with active chlorine during the electrocatalytic oxidation of Acid Yellow 36 azo dye with Ir-Sn-Sb oxide anode in the presence of iron ion. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 206, p. 44–52, 2017.

AKTI, F. Photocatalytic degradation of remazol yellow using polyaniline-doped tin oxide hybrid photocatalysts with diatomite support. **Applied Surface Science**, v. 455, p. 931–939, 2018.

ALAAEDDIN, M. H.; SAPUAN, S. M.; ZUHRI, M. Y. M.; ZAINUDIN, E. S.; AL-OQLA, F. M. Photovoltaic applications: Status and manufacturing prospects. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 102, n. December 2018, p. 318–332, 2019.

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

AMBATI, R.; GOGATE, P. R. Photocatalytic degradation of Acid Blue 80 using iron doped TiO₂ catalyst: Understanding the effect of operating parameters and combinations for synergism. **Journal of Water Process Engineering**, v. 20, n. November, p. 217–225, 2017.

AOUDJIT, L.; MARTINS, P. M.; MADJENE, F.; PETROVYKH, D. Y.; LANCEROS-MENDEZ, S. Photocatalytic reusable membranes for the effective degradation of tartrazine with a solar photoreactor. **Journal of Hazardous Materials**, v. 344, p. 408–416, 2018.

AQUINO, R. V. S.; BARBOSA, A. A.; RIBEIRO, L. B.; OLIVEIRA, A. F. B.; SILVA, J. P.; AZOUBEL, P. M.; ROCHA, O. R. S. Degradation of leaf green food dye by heterogeneous photocatalysis with TiO₂ over a polyethylene terephthalate plate. **Chemical Papers**, v. 73, n. 10, p. 2501–2512, 2019.

ARAÚJO, C. M. B. DE; OLIVEIRA DO NASCIMENTO, G. F.; BEZERRA DA COSTA, G. R.; BAPTISTELLA, A. M. S.; FRAGA, T. J. M.; ASSIS FILHO, R. B. DE; GHISLANDI, M. G.; MOTTA SOBRINHO, M. A. DA. Real textile wastewater treatment using nano graphene-based materials: Optimum pH, dosage, and kinetics for colour and turbidity removal. **Canadian Journal of Chemical Engineering**, 2020.

ARROYO-GÓMEZ, J. J.; VILLARROEL-ROCHA, D.; FREITAS-ARAÚJO, K. C. DE; MARTÍNEZ-HUITLE, C. A.; SAPAG, K. Applicability of activated carbon obtained from peach stone as an electrochemical sensor for detecting caffeine. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 822, p. 171–176, 2018.

ARSHAD, R.; BOKHARI, T. H.; KHOSA, K. K.; BHATTI, I. A.; MUNIR, M.; IQBAL, MAZHAR; IQBAL, D. N.; KHAN, M. I.; IQBAL, MUNAWAR; NAZIR, A. Gamma radiation induced degradation of anthraquinone Reactive Blue-19 dye using hydrogen peroxide as oxidizing agent. **Radiation Physics and Chemistry**, v. 168, n. December 2019, p. 108637, 2020.

ASSIREU, A. T.; PIMENTA, F. M.; FREITAS, R. M.; SAAVEDRA, O. R.; NETO, F. L. A.; TORRES JÚNIOR, A. R.; OLIVEIRA, C. B. M.; LOPES, D. C. P.; LIMA, S. L.; VERAS, R. B. S.; SARAIVA, N. P.; MARCONDES, L. P. G.; OLIVEIRA, D. Q. EOSOLAR Project: Assessment of Wind Resources of a Coastal Equatorial Region of Brazil—Overview and Preliminary Results. **Energies**, v. 15, n. 7, p. 1–22, 2022.

BABUPONNUSAMI, A.; MUTHUKUMAR, K. A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 2, n. 1, p. 557–572, 2014.

BADDOUH, A.; BESSEGATO, G. G.; RGUITI, M. M.; IBRAHIMI, B. EL; BAZZI, L.; HILALI, M.; ZANONI, M. V. B. Electrochemical decolorization of Rhodamine B dye: Influence of anode material, chloride concentration and current density. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 6, n. 2, p. 2041–2047, 2018.

BAIRD, R. B., EATON, A. D., RICE, E. W. (2017). Standard Methods for the examination of water and wastewater (23rd ed., pp. 3-11). **American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation**.

BANSAL, P.; SINGH, D.; SUD, D. Photocatalytic degradation of azo dye in aqueous TiO₂ suspension: Reaction pathway and identification of intermediates products by LC/MS. **Separation and Purification Technology**, v. 72, n. 3, p. 357–365, 2010.

BARBOSA, A. A.; AQUINO, R. V. S. DE; FLÁVIA, A.; OLIVEIRA, B.; DANTAS, R. F.; SILVA, J. P.; DUARTE, M. M. M. B.; OTIDENE, R. S. Development of a new photocatalytic reactor built from recyclable material for the treatment of textile industry effluents. **Desalination and Water Treatment**, v. 151, p. 23905, 2019.

BEDOLLA-GUZMAN, A.; SIRÉS, I.; THIAM, A.; PERALTA-HERNÁNDEZ, J. M.; GUTIÉRREZ-GRANADOS, S.; BRILLAS, E. Application of anodic oxidation, electro-Fenton and UVA photoelectro-Fenton to decolorize and mineralize acidic solutions of Reactive Yellow 160 azo dye. **Electrochimica Acta**, v. 206, p. 307–316, 2016.

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 and Management**, v. 11, n. March, p. 100224, 2019.

BLANCO, Lucía et al. Removal of Acid Blue 80 from aqueous solutions using chitosan-based beads modified with choline chloride: urea Deep Eutectic Solvent and FeO. **Water Resources and Industry**, v. 29, p. 100195, 2023.

BRASIL. Ministério da Saúde. **Resolução nº 166, de 24 de julho de 2017**. Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), Brasília, DF, 2017.

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

BRASIL. Ministério da Saúde. **Resolução nº 44, de 09 de agosto de 2012**. Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), Brasília, DF, 2012.

BRIENZA, M.; MAHDI AHMED, M.; ESCANDE, A.; PLANTARD, G.; SCRANO, L.; CHIRON, S.; BUFO, S. A.; GOETZ, V. Use of solar advanced oxidation processes for wastewater treatment: Follow-up on degradation products, acute toxicity, genotoxicity and estrogenicity. **Chemosphere**, v. 148, p. 473–480, 2016.

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

BRILLAS, E.; MARTÍNEZ-HUITLE, C. A. Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods. An updated review. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 166–167, p. 603–643, 2015.

BRITO, C. N.; FERREIRA, M. B.; O. MARCIONILIO, S. M. L. DE; MOURA SANTOS, E. C. M. DE; LÉON, J. J. L.; GANIYU, S. O.; MARTÍNEZ-HUITLE, C. A. Electrochemical Oxidation of Acid Violet 7 Dye by Using Si/BDD and Nb/BDD Electrodes. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 165, n. 5, p. E250–E255, 2018.

CAVALCANTI, J. E. W. A. **Manual de tratamento de efluentes industriais**. 2ª ed. Engenho Editora Técnica Ltda. São Paulo, 2012.

CAVALCANTI, V. DE O. M.; SANTANA, R. M. R.; NEVES, N. S. D. C. S.; LUCENA, A. L. A. DE; OLIVEIRA, M. A. S. DE; NASCIMENTO, G. E. DO; NAPOLEÃO, D. C. Treatment of the drugs atenolol and propranolol by advanced oxidation processes, a kinetic approach, toxicity effects on seeds, and chromatographic analysis. **Chemical Papers**, v. 75, n. 8, p. 4391–4403, 2021.

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

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

CHATURVEDI, A.; RAI, B. N.; SINGH, R. S.; JAISWAL, R. P. A comprehensive review on the integration of advanced oxidation processes with biodegradation for the treatment of textile wastewater containing azo dyes. **Reviews in Chemical Engineering**, 2021.

CHEKIR, N.; TASSALIT, D.; BENHABILES, O.; KASBADJI MERZOUK, N.; GHENNA, M.; ABDESSEMED, A.; ISSAADI, R. A comparative study of tartrazine degradation using UV and solar fixed bed reactors. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 42, n. 13, p. 8948–8954, 2017.

CHEN, S.; TANG, L.; FENG, H.; ZHOU, Y.; ZENG, G.; LU, Y.; YU, J.; REN, X.; PENG, B.; LIU, X. Carbon felt cathodes for electro-Fenton process to remove tetracycline via synergistic adsorption and degradation. **Science of the Total Environment**, v. 670, p. 921–931, 2019.

COENEN, T.; MOORTELE, W. VAN DE; LOGIST, F.; LUYTEN, J.; IMPE, J. F. M. VAN; DEGRÈVE, J. Modeling and geometry optimization of photochemical reactors: Single- and multi-lamp reactors for UV-H₂O₂ AOP systems. **Chemical Engineering Science**, v. 96, p. 174–189, 2013.

COLOUR INDEX. **Disponível em:** <https://colour-index.com>, acessado em abril de 2023.

CORONA, R. R. B.; SAD, C. M. S.; SILVA, M. DA; LOPES, D. L.; LEITE, J. S. D.; GLÓRIA, G. M.; GONÇALVES, G. R.; FILGUEIRAS, P. R.; CASTRO, E. V. R. DE. Adsorption of anionic surfactant in graphite oxide: A study for treatment of laundry wastewater. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, n. 6, 2021.

CORONA-BAUTISTA, M.; PICOS-BENÍTEZ, A.; VILLASEÑOR-BASULTO, D.; BANDALA, E.; PERALTA-HERNÁNDEZ, J. M. Discoloration of azo dye Brown HT using different advanced oxidation processes. **Chemosphere**, v. 267, 1 mar. 2021.

CRITTENDEN, J. C., TRUSSELL, R. R., HAND, D. W., HOWE, K. J., TCHOBANOGLOUS, G. (2012). *MWH's water treatment: principles and design*. John Wiley & Sons.

DING, H.; HU, J. Degradation of ibuprofen by UVA-LED/TiO₂/persulfate process: Kinetics, mechanism, water matrix effects, intermediates and energy consumption. **Chemical Engineering Journal**, v. 397, n. January, 2020.

DÓRIA, A. R.; PUPO, M.; SANTOS, G. DE O. S.; VILAR, D. DA S.; TORRES, N. H.; ROMANHOLO FERREIRA, L. F.; CAVALCANTI, E. B.; EGUILUZ, K. I. B.; SALAZAR-BANDA, G. R. Electrochemical oxidation of indanthrene blue dye in a filter-press flow reactor and toxicity analyses with *Raphidocelis subcapitata* and *Lactuca sativa*. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 198, n. January, p. 110659, 2020.

EBRAHIEM, E. E.; AL-MAGHRABI, M. N.; MOBARKI, A. R. Removal of organic pollutants from industrial wastewater by applying photo-Fenton oxidation technology. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 10, p. S1674–S1679, 2017.

ENNOURI, R.; LAVECCHIA, R.; ZUORRO, A.; ELAoud, S. C.; PETRUCCI, E. Degradation of chloramphenicol in water by oxidation on a boron-doped diamond electrode under UV irradiation. **Journal of Water Process Engineering**, v. 41, n. February, p. 101995, 2021.

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.

FAJARDO, A. S.; SANTOS, A. J. DOS; ARAÚJO COSTA, E. C. T. DE; SILVA, D. R. DA; MARTÍNEZ-HUITLE, C. A. Effect of anodic materials on solar photoelectro-Fenton process using a diazo dye as a model contaminant. **Chemosphere**, v. 225, p. 880–889, 2019.

FARSHCHI, M. E.; AGHDASINIA, H.; KHATAEE, A. Modeling of heterogeneous Fenton process for dye degradation in a fluidized-bed reactor: Kinetics and mass transfer. **Journal of Cleaner Production**, v. 182, p. 644–653, 2018.

FENG, H.; LIAO, X.; YANG, R.; CHEN, S.; ZHANG, Z.; TONG, J.; LIU, J.; WANG, X. Generation, toxicity, and reduction of chlorinated byproducts: Overcome bottlenecks of electrochemical advanced oxidation technology to treat high chloride wastewater. **Water Research**, v. 230, n. December 2022, p. 119531, 2023.

FERNÁNDEZ, C.; LARRECHI, M. S.; CALLAO, M. P. An analytical overview of processes for removing organic dyes from wastewater effluents. **TrAC - Trends in Analytical Chemistry**, v. 29, n. 10, p. 1202–1211, 2010.

FERREIRA, M. B.; MUÑOZ-MORALES, M.; SÁEZ, C.; CAÑIZARES, P.; MARTÍNEZ-HUITLE, C. A.; RODRIGO, M. A. Improving biotreatability of hazardous effluents combining ZVI, electrolysis and photolysis. **Science of the Total Environment**, v. 713, p. 136647, 2020.

FILIP, J.; NAJMANOVÁ, P. Advanced Nano-Bio Technologies for Water and Soil Treatment. New York, NY, USA: Springer. p. 656, 2020.

FLORENZA, X.; SOLANO, A. M. S.; CENTELLAS, F.; MARTÍNEZ-HUITLE, C. A.; BRILLAS, E.; GARCIA-SEGURA, S. Degradation of the azo dye Acid Red 1 by anodic oxidation and indirect electrochemical processes based on Fenton's reaction chemistry. Relationship between decolorization, mineralization and products. **Electrochimica Acta**, v. 142, p. 276–288, 2014.

GANIYU, S. O.; BRITO, L. R. D.; ARAÚJO COSTA, E. C. T. DE; SANTOS, E. V. DOS; MARTÍNEZ-HUITLE, C. A. Solar photovoltaic-battery system as a green energy for driven electrochemical wastewater treatment technologies: Application to elimination of Brilliant Blue FCF dye solution. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 7, n. 1, p. 102924, 2019.

GANIYU, S. O.; MARTÍNEZ-HUITLE, C. A.; RODRIGO, M. A. Renewable energies driven electrochemical wastewater/soil decontamination technologies: A critical review of fundamental concepts and applications. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 270, n. October 2019, p. 118857, 2020.

GARG, D.; KUMAR, S.; SHARMA, K.; MAJUMDER, C. B. Application of waste peanut shells to form activated carbon and its utilization for the removal of Acid Yellow 36 from wastewater. **Groundwater for Sustainable Development**, v. 8, n. January, p. 512–519, 2019.

GILPAVAS, E.; DOBROSZ-GÓMEZ, I.; GÓMEZ-GARCÍA, M. Á. Efficient treatment for textile wastewater through sequential electrocoagulation, electrochemical oxidation and adsorption processes: Optimization and toxicity assessment. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 878, 2020.

GRČIĆ, 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.

GUARATINI, C. C. I.; ZANONI, V. B. Fixação do Corante A forma de fixação da molécula do corante a essas fibras geralmente é feita em solução aquosa e pode envolver basicamente. **Química Nova**, v. 23, n. 1, p. 71–78, 1999.

HAN, G. H.; BANG, J.; PARK, G.; CHOE, S.; JANG, Y. J.; JANG, H. W.; KIM, S. Y.; AHN, S. H. Recent Advances in Electrochemical, Photochemical, and Photoelectrochemical Reduction of CO₂ to C²⁺ Products. **Small**, 2023.

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

HASSANI, A.; MALHOTRA, M.; KARIM, A. V.; KRISHNAN, S.; NIDHEESH, P. V. Recent progress on ultrasound-assisted electrochemical processes: A review on mechanism, reactor strategies, and applications for wastewater treatment. **Environmental Research**, v. 205, n. November 2021, p. 112463, 2022.

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

HILLIER, N.; YONG, S.; BEEBY, S. The good, the bad and the porous: A review of carbonaceous materials for flexible supercapacitor applications. **Energy Reports**, v. 6, p. 148–156, 2020.

HISAINDEE S., MEETANI M.A., RAUF M.A. (2013) Application of LC-MS to the analysis of advanced oxidation process (AOP) degradation of dye products and reaction mechanisms. **TrAC - Trends Anal Chem** 49:31– 44.

HO, K. C.; TEOW, Y. H.; SUM, J. Y.; NG, Z. J.; MOHAMMAD, A. W. Water pathways through the ages: Integrated laundry wastewater treatment for pollution prevention. **Science of the Total Environment**, v. 760, p. 143966, 2021.

IQBAL, A.; YUSAF, A.; USMAN, M.; BOKHARI, T. H. Insight into the degradation of different classes of dyes by advanced oxidation processes; a detailed review.

International Journal of Environmental Analytical Chemistry, v. 00, n. 00, p. 1–35, 2023.

ISO, D. (2019). **Water Quality-Determination of Free Chlorine and Total Chlorine-Part 2: Colorimetric Method Using N, N-Dialkyl-1, 4-Phenylenediamine, for Routine Control Purposes** (ISO 7393-2: 2017); German

JANA, D. K.; BHUNIA, P.; ADHIKARY, S. DAS; BEJ, B. Optimization of Effluents Using Artificial Neural Network and Support Vector Regression in Detergent Industrial Wastewater Treatment. **Cleaner Chemical Engineering**, v. 3, n. April, p. 100039, 2022.

JOSEPH, C. G.; TAUFIQ-YAP, Y. H.; AFFANDI, N. A.; NGA, J. L. H.; VIJAYAN, V. Photocatalytic treatment of detergent-contaminated wastewater: A short review on current progress. **Korean Journal of Chemical Engineering**, v. 39, n. 3, p. 484–498, 2022.

KAUR, J.; GUPTA, K.; KUMAR, V.; BANSAL, S.; SINGHAL, S. Synergic effect of Ag decoration onto ZnO nanoparticles for the remediation of synthetic dye wastewater. **Ceramics International**, v. 42, n. 2, p. 2378–2385, 2016.

KHANUM, R., R. A., S. A., RANGASWAMY, H. R., KUMAR, S. S., KUMAR, A. P., JAGADISHA, A. S. (2023). Recent Review on Synthesis, Spectral Studies, Versatile Applications of Azo Dyes and its Metal Complexes. **Results in Chemistry**, 100890.

KININGE, M. M.; GUJAR, S. K.; GOGATE, P. R.; SHARMA, A.; MISHRA, B. R.; SINGH, D. Treatment of methylamine containing wastewater using combined processes based on ultrasound. **Journal of Water Process Engineering**, v. 51, n. December 2022, p. 103420, 2023.

KOLB, M.; BAHADIR, M.; TEICHGRÄBER, B. Determination of chemical oxygen demand (COD) using an alternative wet chemical method free of mercury and dichromate. **Water Research**, v. 122, p. 645–654, 2017.

KUCHTOVÁ, G.; CHÝLKOVÁ, J.; VÁŇA, J.; VOJS, M.; DUŠEK, L. Electro-oxidative decolorization and treatment of model wastewater containing Acid Blue 80 on boron doped diamond and platinum anodes. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 863, 2020.

KUMAR, D.; GUPTA, S. K. Electrochemical oxidation of direct blue 86 dye using MMO coated Ti anode: modelling, kinetics and degradation pathway. **Chemical Engineering and Processing - Process Intensification**, v. 181, n. August, p. 109127, 2022.

KYERE-YEBOAH, K.; BIQUE, I. K.; QIAO, X. CHEN. Advances of non-thermal plasma discharge technology in degrading recalcitrant wastewater pollutants. A comprehensive review. **Chemosphere**, v. 320, n. February, p. 138061, 2023.

KYERE-YEBOAH, K.; BIQUE, I. K.; QIAO, X. CHEN. Advances of non-thermal plasma discharge technology in degrading recalcitrant wastewater pollutants. A comprehensive review. **Chemosphere**, v. 320, n. February, p. 138061, 2023.

LAI, J.; NSABIMANA, A.; LUQUE, R.; XU, G. 3D Porous Carbonaceous Electrodes for Electrocatalytic Applications. *Joule*, v. 2, n. 1, p. 76–93, 2018.

LE, G.; MIGUEL, B.; MANZANARES, L. Kinetic Study of the Ultrasound Effect on Acid Brown 83 Dye Degradation by Hydrogen Peroxide Oxidation Processes. 2021.

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

LIMA, J. P. P.; TABELINI, C. H.; B.; AGUIAR, A. Degrading Emerging Pollutants and Dyes. 2023.

LIU, L.; HE, D.; PAN, F.; HUANG, R.; LIN, H. Chemosphere Comparative study on treatment of methylene blue dye wastewater by different internal electrolysis systems and COD removal kinetics, thermodynamics and mechanism. **Chemosphere**, v. 238, p. 124671, 2020.

LIU, R.; DAI, Y.; FENG, Y.; SUN, S.; ZHANG, X.; AN, C.; ZHAO, S. Hydroxyl radical production by abiotic oxidation of pyrite under estuarine conditions: The effects of aging, seawater anions and illumination. **Journal of Environmental Sciences**, v. 135, p. 715–727, 2024.

LÓPEZ, N.; PLAZA, S.; AFKHAMI, A.; MARCO, P.; GIMÉNEZ, J.; ESPLUGAS, S. Treatment of Diphenhydramine with different AOPs including photo-Fenton at circumneutral pH. **Chemical Engineering Journal**, v. 318, p. 112–120, 2017.

LOURES, C.; ALCÂNTARA, M.; FILHO, H. Advanced Oxidative Degradation Processes: Fundamentals and Applications. **International Review of Chemical Engineering**, v. 5, n. March, p. 102–120, 2013.

LTAÏEF, A. H.; D'ANGELO, A.; AMMAR, S.; GADRI, A.; GALIA, A.; SCIALDONE, O. Electrochemical treatment of aqueous solutions of catechol by various electrochemical advanced oxidation processes: Effect of the process and of operating parameters. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 796, p. 1–8, 2017.

LU, J.; AYELE, B. A.; LIU, X.; CHEN, Q. Electrochemical removal of RRX-3B in residual dyeing liquid with typical engineered carbonaceous cathodes. **Journal of Environmental Management**, v. 280, n. August 2020, p. 111669, 2021.

LUCENA, A. L. A.; SANTANA, R. M. R.; OLIVEIRA, M. A. S.; ALMEIDA, L. C.; DUARTE, M. M. B.; NAPOLEÃO, D. C. Evaluation of Combined Radiation for the Treatment of Lamivudine and Zidovudine Via Aop. **Chemical Industry and Chemical Engineering Quarterly**, v. 28, n. 3, p. 179–190, 2022.

LUNA, L. A. V. DE; SILVA, T. H. G. DA; NOGUEIRA, R. F. P.; KUMMROW, F.; UMBUZEIRO, G. A. Aquatic toxicity of dyes before and after photo-Fenton treatment. **Journal of Hazardous Materials**, v. 276, p. 332–338, 2014.

MANSOUR, M. S.; FARID, Y.; NOSIER, S. A.; ADLI, O.; ABDEL-AZIZ, M. H. Removal of Eosin Yellow dye from industrial wastewater using UV/H₂O₂ and

photoelectro-Fenton techniques. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 436, n. September 2022, p. 114411, 2023.

MÁRQUEZ, A. A.; COREÑO, O.; NAVA, J. L. Abatement of a complex mixture of dyes in the presence of chlorides by electrocoagulation and active chlorine-based photoelectro-Fenton-like processes. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 169, n. September 2022, p. 579–591, 2023.

MARTÍNEZ-HUITLE, C. A.; PANIZZA, M. Electrochemical oxidation of organic pollutants for wastewater treatment. **Current Opinion in Electrochemistry** Elsevier B.V.2018.

MARTÍNEZ-SÁNCHEZ, C.; ROBLES, I.; GODÍNEZ, L. A. Review of recent developments in electrochemical advanced oxidation processes: application to remove dyes, pharmaceuticals, and pesticides. [s.l.] Springer Berlin Heidelberg, 2022.

MCYOTTO, F.; WEI, Q.; MACHARIA, D. K.; HUANG, M.; SHEN, C.; CHOW, C. W. K. Effect of dye structure on color removal efficiency by coagulation. **Chemical Engineering Journal**, v. 405, 2021.

MILLÁN, M., GARCÍA-OROZCO, V. M., LOBATO, J., FERNÁNDEZ-MARCHANTE, C. M., ROA-MORALES, G., LINARES-HERNÁNDEZ, I., NATIVIDAD, R., RODRIGO, M. A. (2021). Toward more sustainable photovoltaic solar electrochemical oxidation treatments: Influence of hydraulic and electrical distribution. **Journal of Environmental Management**, 285, 112064.

MONTEIL, H.; PÉCHAUD, Y.; OTURAN, N.; OTURAN, M. A. A review on efficiency and cost effectiveness of electro- and bio-electro-Fenton processes: Application to the treatment of pharmaceutical pollutants in water. **Chemical Engineering Journal**, v. 376, 2019.

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

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

MOSTAFAZADEH, A. K.; BENGUIT, A. T.; CARABIN, A.; DROGUI, P.; BRIEN, E. Development of combined membrane filtration, electrochemical technologies, and adsorption processes for treatment and reuse of laundry wastewater and removal of nonylphenol ethoxylates as surfactants. **Journal of Water Process Engineering**, v. 28, n. September 2018, p. 277–292, 2019.

NADALETI, W. C.; SOUZA, E. G.; SOUZA, S. N. M. The potential of hydrogen production from high and low-temperature electrolysis methods using solar and nuclear

energy sources: The transition to a hydrogen economy in Brazil. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 47, n. 82, p. 34727-34738, 2022.

NADEEM, K.; GUYER, G. T.; DIZGE, N. Polishing of biologically treated textile wastewater through AOPs and recycling for wet processing. **Journal of Water Process Engineering**, v. 20, n. August, p. 29–39, 2017.

NAJIM, A. A.; ISMAIL, Z. Z.; HUMMADI, K. K. Biodegradation potential of sodium dodecyl sulphate (SDS) by mixed cells in domestic and non-domestic actual wastewaters: Experimental and kinetic studies. **Biochemical Engineering Journal**, v. 180, n. February, p. 108374, 2022.

NAPOLEÃO, D. C.; ZAIDAN, L. E. M. C.; SANTANA, R. M. R. Use of the photo-Fenton process to discover the degradation of drugs present in water from the Wastewater Treatment Plants of the pharmaceutical industry. **Afinidad**, v. 75, n. 581, p. 23–31, 2018.

NASCIMENTO, G. E. DO; CAVALCANTI, V. O. M.; SANTANA, R. M. R.; SALES, D. C. S.; RODRÍGUEZ-DÍAZ, J. M.; NAPOLEÃO, D. 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, n. 5, 2020.

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

NASCIMENTO, G. E. DO; NAPOLEÃO, D. C.; ROCHA SANTANA, R. M. DA; CHARAMBA, L. V. C.; OLIVEIRA, J. G. C. DE; MOURA, M. C. DE; COELHO, L. C. B. B.; 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, 2018b.

NATARAJAN, S.; BAJAJ, H. C.; TAYADE, R. J. Recent advances based on the synergetic effect of adsorption for removal of dyes from wastewater using photocatalytic process. **Journal of Environmental Sciences (China)**, p. 1–22, 2016.

NEVES, N. S. C. S.; CAVALCANTI, V. O. M.; SANTANA, I. L. S.; MOURA, M. M. S.; FERREIRA, I. H. R.; RODRIGUEZ-DIAZ, J. M.; BENACHOUR, M.; NAPOLEÃO, D. C. Degradation of Pollutants from Sanitizer Industries via Advanced Oxidation Processes : Comparison Between Classical and Electrochemical Systems. **Water, Air, & Soil Pollution**, 2022.

NEVES, N. S. S. C.; SILVA SANTANA, I. L. DA; NASCIMENTO, A. C. DO; ZAIDAN, L. E. M. C.; LUCENA, A. L. A. DE; SILVA, F. S.; BENACHOUR, M.; NAPOLEÃO, D. C. Optimization of Photo-electrochemical Treatments for the Degradation of Complex Organic Compounds and Prediction of Degradation via Artificial Neural Networks. **Water, Air, & Soil Pollution**, v. 234, n. 1, p. 7, 19 jan. 2023.

NEYENS, E.; BAEYENS, J. A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique. **Journal of Hazardous Materials**, v. 98, n. 1–3, p. 33–50, 2003.

NICHELA, D.; HADDOU, M.; BENOIT-MARQUIÉ, F.; MAURETTE, M. T.; OLIVEROS, E.; GARCÍA EINSCHLAG, F. S. Degradation kinetics of hydroxy and hydroxynitro derivatives of benzoic acid by fenton-like and photo-fenton techniques: A comparative study. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 98, n. 3–4, p. 171–179, 2010.

NIDHEESH, P. V.; BEHERA, B.; BABU, D. S.; SCARIA, J.; KUMAR, M. S. Mixed industrial wastewater treatment by the combination of heterogeneous electro-Fenton and electrocoagulation processes. **Chemosphere**, v. 290, n. October 2021, p. 133348, 2022.

NIDHEESH, P. V.; COURAS, C.; KARIM, A. V.; NADAIS, H. A review of integrated advanced oxidation processes and biological processes for organic pollutant removal. **Chemical Engineering Communications**, v. 0, n. 0, p. 1–43, 2020.

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

NIDHEESH, P. V.; DIVYAPRIYA, G.; EZZAHRA, F.; HAMDANI, M. Treatment of textile wastewater by sulfate radical based advanced oxidation processes. **Separation and Purification Technology**, v. 293, n. February, p. 121115, 2022.

NOGUEIRA, R. F. P.; TROVÓ, A. G.; SILVA, M. R. A. DA; VILLA, R. D.; OLIVEIRA, M. C. DE. Fundaments and environmental applications of Fenton and photo-Fenton processes. **Química Nova**, v. 30, n. 2, p. 400–408, 2007.

OLIVEIRA, A. C. L.; FERNANDES, O. R.; SANTOS RENATO, N.; BORGES, A. C. (2022). Feasibility of using different renewable energy sources in Brazilian swine farmings. **Journal of Cleaner Production**, 333, 130040.

OLIVEIRA, A. C. L.; RENATO, N. S., MARTINS, M. A., MENDONÇA, I. M., MORAES, C. A., LAGO, L. F. R. (2023). Renewable energy solutions based on artificial intelligence for farms in the state of Minas Gerais, Brazil: Analysis and proposition. **Renewable Energy**, 204, 24-38.

OLIVEIRA, E. M. S.; SILVA, F. R.; MORAIS, C. C. O.; OLIVEIRA, T. M. B. F.; MARTÍNEZ-HUITLE, C. A.; MOTHEO, A. J.; ALBUQUERQUE, C. C.; CASTRO, S. S. L. Performance of (in)active anodic materials for the electrooxidation of phenolic wastewaters from cashew-nut processing industry. **Chemosphere**, v. 201, p. 740–748, 2018.

OLIVEIRA, E.; SILVA, É. DA; SIMÕES, T.; DANTAS, É.; RIBEIRO, A.; LUCENA, A.; NAPOLEÃO, D.; PEÑA-GARCIA, R.; DARIVA, S.; ALMEIDA, L. Development of a semiconductor tree branch-like photoreactor for textile industry effluent treatment. **Environmental Science and Pollution Research**, 2021.

OLIVEIRA, M. C.; NOGUEIRA, R. F. P.; GOMES NETO, J. A.; JARDIM, W. F.; ROHWEDDER, J. J. R. Flow injection spectrophotometric system for hydrogen

peroxide monitoring in photo-Fenton degradation processes. **Quimica Nova**, v. 24, n. 2, p. 188–190, 2001.

OLLER, I.; MALATO, S.; SÁNCHEZ-PÉREZ, J. A. Combination of Advanced Oxidation Processes and biological treatments for wastewater decontamination-A review. **Science of the Total Environment**, v. 409, n. 20, p. 4141–4166, 2011.

OSAGIE, C.; OTHMANI, A.; GHOSH, S.; MALLOUM, A.; KASHITARASH ESFAHANI, Z.; AHMADI, S. Dyes adsorption from aqueous media through the nanotechnology: A review. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 14, p. 2195–2218, 2021.

OTURAN, N.; BO, J.; TRELLU, C.; OTURAN, M. A. Comparative Performance of Ten Electrodes in Electro-Fenton Process for Removal of Organic Pollutants from Water. **ChemElectroChem**, v. 8, n. 17, p. 3294–3303, 2021.

PANDEY, A. K.; TYAGI, V. V.; SELVARAJ, J. A. L.; RAHIM, N. A.; TYAGI, S. K. Recent advances in solar photovoltaic systems for emerging trends and advanced applications. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 53, p. 859–884, 2016.

PANDIS, P. K.; KALOGIROU, C.; KANELLOU, E.; VAITSIS, C.; SAVVIDOU, M. G.; SOURKOUNI, G.; ZORPAS, A. A.; ARGIRUSIS, C. Key Points of Advanced Oxidation Processes (AOPs) for Wastewater, Organic Pollutants and Pharmaceutical Waste Treatment: A Mini Review. **ChemEngineering**, v. 6, n. 1, 2022.

PANIZZA, M.; CERISOLA, G. Electrochemical generation of H₂O₂ in low ionic strength media on gas diffusion cathode fed with air. **Electrochimica Acta**, v. 54, n. 2, p. 876–878, 2008.

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

PAŹDZIOR, K.; BILIŃSKA, L.; LEDAKOWICZ, S. A review of the existing and emerging technologies in the combination of AOPs and biological processes in industrial textile wastewater treatment. **Chemical Engineering Journal**, 2018.

PENG, J.; ZHANG, Y.; ZHANG, C.; MIAO, D.; LI, J.; LIU, H.; WANG, L.; GAO, S. Removal of triclosan in a Fenton-like system mediated by graphene oxide: Reaction kinetics and ecotoxicity evaluation. **Science of the Total Environment**, v. 673, p. 726–733, 2019.

PEREZ, M. Â. F. Validação De Métodos Analíticos: Como Fazer? Por Que Ela É Importante? Por Que Ela É Importante. **Boletim de Tecnologia e Desenvolvimento de Embalagens**, v. 22, p. 3, 2010.

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

PHILLIPS, R. B.; JAMES, R. R.; MAGNUSON, M. L. Functional categories of microbial toxicity resulting from three advanced oxidation process treatments during

management and disposal of contaminated water. **Chemosphere**, v. 238, p. 124550, 2020.

PINHEIRO, A. C. N.; BERNARDINO, T. S.; JUNIOR, F. E. B.; LANZA, M. R. V.; BARROS, W. R. P. Enhanced electrodegradation of the Sunset Yellow dye in acid media by heterogeneous Photoelectro-Fenton process using Fe₃O₄ nanoparticles as a catalyst. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 8, n. 1, p. 103621, 2019.

PRASHANTHA, A. G.; JAGADISHA, A. S. dyes and its metal complexes Cu. **Results in Chemistry**, v. 5, n. March, p. 100890, 2023.

PREVOT, A. B.; BAIOCCHI, C.; BRUSSINO, M. C.; PRAMAURO, E.; SAVARINO, P.; AUGUGLIARO, V.; MARCI, G.; PALMISANO, L. Photocatalytic degradation of Acid Blue 80 in aqueous solutions containing TiO₂ suspensions. **Environmental Science and Technology**, v. 35, n. 5, p. 971–976, 2001.

PRIYADARSHINI, M.; DAS, I.; GHANGREKAR, M. M.; BLANEY, L. Advanced oxidation processes: Performance, advantages, and scale-up of emerging technologies. **Journal of Environmental Management**, v. 316, n. May, p. 115295, 2022.

QIAO, J.; XIONG, Y. Electrochemical oxidation technology: A review of its application in high-efficiency treatment of wastewater containing persistent organic pollutants. **Journal of Water Process Engineering**, v. 44, n. June, p. 102308, 2021.

REIS, R. Y. N.; GOULART, L. A.; MASCARO, L. H.; ALVES, S. A. A critical view of the contributions of photoelectrochemical technology to pharmaceutical degradation. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 10, n. 3, p. 107859, 2022.

RIBEIRO, J. P.; NUNES, M. I. Recent trends and developments in Fenton processes for industrial wastewater treatment – A critical review. **Environmental Research Academic Press Inc.**, 1 jun. 2021.

RIZWAN, K., BILAL, M., SLIMANI, Y., SHOW, P. L., RTIMI, S., ROY, A., & IQBAL, H. M. (2023). Hydrogen-based sono-hybrid catalytic degradation and mitigation of industrially-originated dye-based pollutants. **International Journal of Hydrogen Energy**, 48(17), 6597-6612.

ROSA, J. M.; TAMBOURGI, E. B.; VANALLE, R. M.; CARBAJAL GAMARRA, F. M.; CURVELO SANTANA, J. C.; ARAÚJO, M. C. Application of continuous H₂O₂/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, 2020.

SAEED, A.; SHARIF, M.; IQBAL, M. Application potential of grapefruit peel as dye sorbent: Kinetics, equilibrium and mechanism of crystal violet adsorption. **Journal of Hazardous Materials**, v. 179, n. 1–3, p. 564–572, 2010.

SALAZAR, R.; URETA-ZAÑARTU, M. S.; GONZÁLEZ-VARGAS, C.; BRITO, C. DO N.; MARTINEZ-HUITLE, C. A. Electrochemical degradation of industrial textile dye disperse yellow 3: Role of electrocatalytic material and experimental conditions on

the catalytic production of oxidants and oxidation pathway. **Chemosphere**, v. 198, p. 21–29, 2018.

SANTANA, R. M. R.; CHARAMBA, L. C. V.; NASCIMENTO, G. E.; OLIVEIRA, J. G. C.; SALES, D. C. S.; DUARTE, M. M. M. B.; NAPOLEÃO, D. C. Degradation of Textile Dyes Employing Advanced Oxidative Processes: Kinetic, Equilibrium Modeling, and Toxicity Study of Seeds and Bacteria. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 230, n. 6, p. 1–13, 2019.

SANTANA, R. M. R.; NAPOLEÃO, D. C.; SANTOS JÚNIOR, S. G. DOS; GOMES, R. K. M.; MORAES, N. F. S. DE; ZAIDAN, L. E. M. C.; ELIHIMAS, D. R. M.; NASCIMENTO, G. E. DO; DUARTE, M. M. M. B. Photo-Fenton process under sunlight irradiation for textile wastewater degradation: monitoring of residual hydrogen peroxide by spectrophotometric method and modeling artificial neural network models to predict treatment. **Chemical Papers**, n. 0123456789, 2021.

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 Avaliação cinética e ecotoxicológica da degradação do corante têxtil direct orange 26 por processos Fenton e foto-Fenton / solar. **Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental**, v. 996, p. 1–20, 2018.

SANTANA, R.; SANTANA, R. M. DA R.; NASCIMENTO, G. E. DO; NAPOLEÃO, D. C.; DUARTE, M. M. M. B. Degradation and Kinetic Study of Reactive Blue Bf-5G and Remazol Red Rb 133% Dyes Using Fenton and Photo-Fenton Process. **Electronic Journal of Management, Education and Environmental Technology (REGET)**, v. 21, n. 2, p. 104–118, 2017.

SANTOS, D. H. S.; DUARTE, J. L. S.; TAVARES, M. G. R.; TAVARES, M. G.; FRIEDRICH, L. C.; MEILI, L.; PIMENTEL, W. R. O.; TONHOLO, J.; ZANTA, C. L. P. S. Electrochemical degradation and toxicity evaluation of reactive dyes mixture and real textile effluent over DSA® electrodes. **Chemical Engineering and Processing - Process Intensification**, v. 153, n. May, p. 107940, 2020.

SANTOS, F. S.; YOKOYAMA, L.; FONSECA, F. V.; VENEU, D. M. Utilização De Nanopartículas De Ferro Zero Na Degradação Do Corante Reactive Red 243. **Engevista**, v. 18, n. 2, p. 338, 2016.

SANTOS, M. M. DE M.; DUARTE, M. M. M. B.; NASCIMENTO, G. E. DO; SOUZA, N. B. G. DE; ROCHA, O. R. S. DA. Use of TiO₂ photocatalyst supported on residues of polystyrene packaging and its applicability on the removal of food dyes. **Environmental Technology (United Kingdom)**, v. 3330, p. 1–14, 2018.

SANTOS, M. M. M.; SILVA, T. D. DA; LUCENA, A. L. A. DE; NAPOLEÃO, D. C.; DUARTE, M. M. M. B. Degradation of Ketoprofen, Tenoxicam, and Meloxicam Drugs by Photo-Assisted Peroxidation and Photo-Fenton Processes: Identification of Intermediates and Toxicity Study. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 231, n. 2, p. 1–15, 2020.

SARAVANATHAMIZHAN, R. AND PERARASU, V. T. (2021). Improvement of Biodegradability Index of Industrial Wastewater Using Different Pretreatment Techniques. In *Wastewater Treatment* (pp. 103-136). Elsevier.

SELAMBAKKANNU, S.; OTHMAN, N. A. F.; BAKAR, K. A.; THAILAN, K. M.; KARIM, Z. Degradation of surfactants from domestic laundry effluent by electron beam irradiation. **Materials Today: Proceedings**, v. 46, p. 1807–1812, 2020.

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

SHABIR, M.; YASIN, M.; HUSSAIN, M.; SHAFIQ, I.; AKHTER, P.; NIZAMI, A. S.; JEON, B. H.; PARK, Y. K. A review on recent advances in the treatment of dye-polluted wastewater. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 112, p. 1–19, 2022.

SHETTI, N. P.; MALODE, S. J.; MALLADI, R. S.; NARGUND, S. L.; SHUKLA, S. S.; AMINABHAVI, T. M. Electrochemical detection and degradation of textile dye Congo red at graphene oxide modified electrode. **Microchemical Journal**, v. 146, n. January, p. 387–392, 2019.

SILVA I, J. C.; LEANDRO, A.; LUCENA, A. DE; MARIA, A.; BASTOS, R.; MARIA, M.; BEZERRA, M.; IX, D. Evaluation of the degradation potential of different advanced oxidation processes for a textile dye mixture: a kinetic study with mathematical modeling and toxicological tests. **Ciência e Natura** v. 42, p. 1–18, 2020.

SILVA, K. N. O.; RODRIGO, M. A.; SANTOS, E. V. DOS. Electrochemical treatment of soil-washing effluent with boron-doped diamond electrodes: A review. **Currqiaoent Opinion in Solid State and Materials Science**, v. 25, n. 6, p. 100962, 2021.

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

SOLANO, A. M. S.; COSTA DE ARAÚJO, C. K.; VIEIRA DE MELO, J.; PERALTA-HERNANDEZ, J. M.; RIBEIRO DA SILVA, D.; MARTÍNEZ-HUITLE, C. A. Decontamination of real textile industrial effluent by strong oxidant species electrogenerated on diamond electrode: Viability and disadvantages of this electrochemical technology. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 130–131, p. 112–120, 2013.

SOPHIA A., C.; LIMA, E. C. Removal of emerging contaminants from the environment by adsorption. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 150, n. December 2017, p. 1–17, 2018.

ŠTASTNÁ, M.; TRÁVNÍČEK, M.; ŠLAIS, K. New azo dyes as colored isoelectric point markers for isoelectric focusing in acidic pH region. **Electrophoresis**, v. 26, n. 1, p. 53–59, 2005.

SU, C. X. H.; LOW, L. W.; TENG, T. T.; WONG, Y. S. **Combination and hybridisation of treatments in dye wastewater treatment: A review** *Journal of Environmental Chemical Engineering* Elsevier Ltd, , 1 set. 2016.

SUHAN, M. B. K.; MAHTAB, S. M. T.; AZIZ, W.; AKTER, S.; ISLAM, M. S. Sudan black B dye degradation in aqueous solution by Fenton oxidation process: Kinetics and cost analysis. **Case Studies in Chemical and Environmental Engineering**, v. 4, p. 100126, 2021.

SURUCU, O.; ABACI, S.; SEFEROĞLU, Z. Electrochemical characterization of azo dye (E)-1-(4-((4-(phenylamino)phenyl)diazenyl)phenyl)ethanone (DPA). **Electrochimica Acta**, v. 195, p. 175–183, 2016.

TANVEER, R.; YASAR, A.; TABINDA, A.-B.; IKHLAQ, A.; NISSAR, H.; NIZAMI, A.-S. Comparison of ozonation, Fenton, and photo-Fenton processes for the treatment of textile dye-bath effluents integrated with electrocoagulation. **Journal of Water Process Engineering**, v. 46, n. January, p. 102547, 2022.

TAOUFIK, N.; BOUMYA, W.; ACHAK, M.; SILLANPÄÄ, M.; BARKA, N. Comparative overview of advanced oxidation processes and biological approaches for the removal pharmaceuticals. **Journal of Environmental Management**, v. 288, n. March, 2021.

TEE, P. N. C.; JANICE WONG, Y. T.; SHERRY, J. P.; BOLS, N. C. Effect of acid blue 80, an anthracenedione dye, on rainbow trout liver, gill and gut cells in vitro. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 74, n. 7, p. 1874–1878, 2011.

TEMESGEN, F.; GABBIYE, N.; SAHU, O. Biosorption of reactive red dye (RRD) on activated surface of banana and orange peels: Economical alternative for textile effluent. **Surfaces and Interfaces**, v. 12, n. May, p. 151–159, 2018.

THAMARAISELVAN, C.; BANDYOPADHYAY, D.; POWELL, C. D.; ARNUSCH, C. J. Electrochemical degradation of emerging pollutants via laser-induced graphene electrodes. **Chemical Engineering Journal Advances**, v. 8, n. October, p. 100195, 2021.

THOR, S.-H.; HO, L.-N.; ONG, S.-A.; ZULZIKRAMI AZNER ABIDIN, C.; HEAH, C.-Y.; NORDIN, N.; ONG, Y.-P.; YAP, K.-L. Discovering the Role of Electrode Distance and Configuration in Dye Degradation and Electricity Generation in Photocatalytic Fuel Cell Integrated Electro-Fenton Process. **Separation and Purification Technology**, v. 278, n. August 2021, p. 119652, 2021.

TITCHOU, F. E.; ZAZOU, H.; AFANGA, H.; GAAYDA, J. EL; AKBOUR, R. A.; NIDHEESH, P. V.; HAMDANI, M. Removal of organic pollutants from wastewater by advanced oxidation processes and its combination with membrane processes. **Chemical Engineering and Processing - Process Intensification**, v. 169, n. June, p. 108631, 2021.

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

UTZIG, L. M.; LIMA, R. M.; GOMES, M. F.; RAMSDORF, W. A.; MARTINS, L. R. R.; LIZ, M. V.; FREITAS, A. M. Ecotoxicity response of chlorpyrifos in *Aedes aegypti* larvae and *Lactuca sativa* seeds after UV/H₂O₂ and UVC oxidation. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 169, n. November 2018, p. 449–456, 2019.

VERMA, A. K.; DASH, R. R.; BHUNIA, P. A review on chemical coagulation/flocculation technologies for removal of colour from textile wastewaters. **Journal of Environmental Management**, v. 93, n. 1, p. 154–168, 2012.

YADAV, S.; KAMSONLIAN, S. A review of electrochemical methods for treatment of wastewater. **Materials Today: Proceedings**, n. xxx, 2022.

YAGUB, M. T.; SEN, T. K.; AFROZE, S.; ANG, H. M. Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 209, p. 172–184, 2014.

YOUNG, B. J.; RIERA, N. I.; BEILY, M. E.; BRES, P. A.; CRESPO, D. C.; RONCO, A. E. Toxicity of the effluent from an anaerobic bioreactor treating cereal residues on *Lactuca sativa*. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 76, n. 1, p. 182–186, 2012.

ZAFAR, S.; BUKHARI, D. A.; REHMAN, A. Azo dyes degradation by microorganisms – An efficient and sustainable approach. **Saudi Journal of Biological Sciences**, v. 29, n. 12, p. 103437, 2022.

ZAIDAN, L. E. M. C.; LIMA SALES, R. V. DE; ALMEIDA SALGADO, J. B. DE; SILVA, A. M. R. B. DA; NAPOLEÃO, D. C.; RODRÍGUEZ-DÍAZ, J. M.; MARQUES, O. M.; BENACHOUR, M.; SILVA, V. L. DA. Photodegradation applied to the treatment of phenol and derived substances catalyzed by TiO₂/BiPO₄ and biological toxicity analysis. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 24, n. 7, p. 6002–6012, 2017.

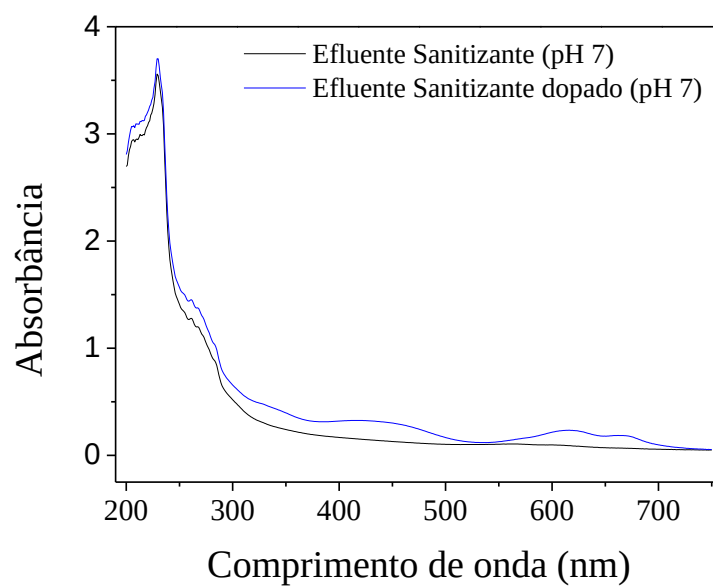
ZANONI, M. V. B.; YANAMAKA, H. Corantes: Caracterização química, toxicológica, métodos de detecção e tratamento. [s.l: s.n.].

ZHANG, C.; LIU, L.; LI, W.; WU, J.; RONG, F.; FU, D. Electrochemical degradation of Acid Orange II dye with boron-doped diamond electrode: Role of operating parameters in the absence and in the presence of NaCl. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 726, p. 77–83, 2014.

ZHANG, C.; REN, G.; WANG, W.; YU, X.; YU, F.; ZHANG, Q.; ZHOU, M. A new type of continuous-flow heterogeneous electro-Fenton reactor for Tartrazine degradation. **Separation and Purification Technology**, v. 208, n. May, p. 76–82, 2019.

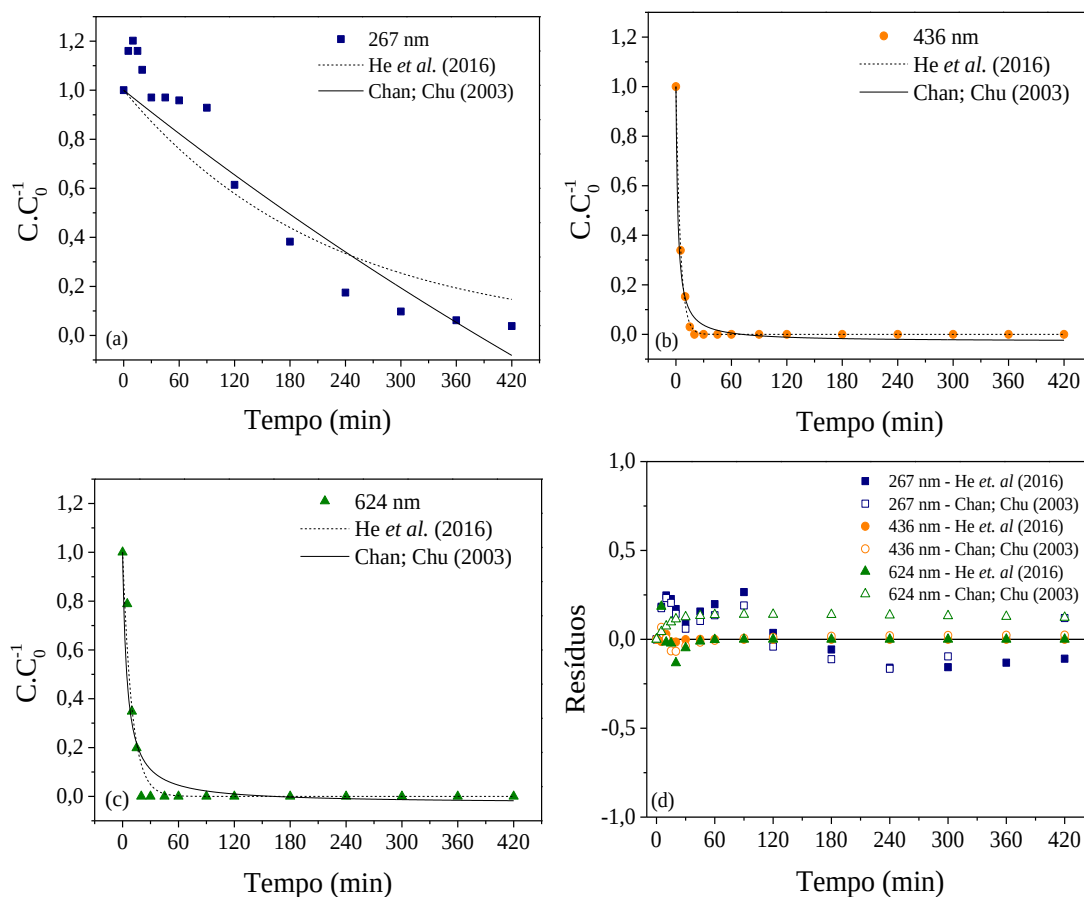
ZHOU, YANBO; LU, J.; ZHOU, YI; LIU, Y. Recent advances for dyes removal using novel adsorbents: A review. **Environmental Pollution**, v. 252, p. 352–365, 2019.

APÊNDICE A- VARREDURA ESPECTRAL EM ESPECTROFOTÔMETRO DE ABSORÇÃO MOLECULAR NO UV/VIS DO EFLUENTE DE SANITIZANTE.



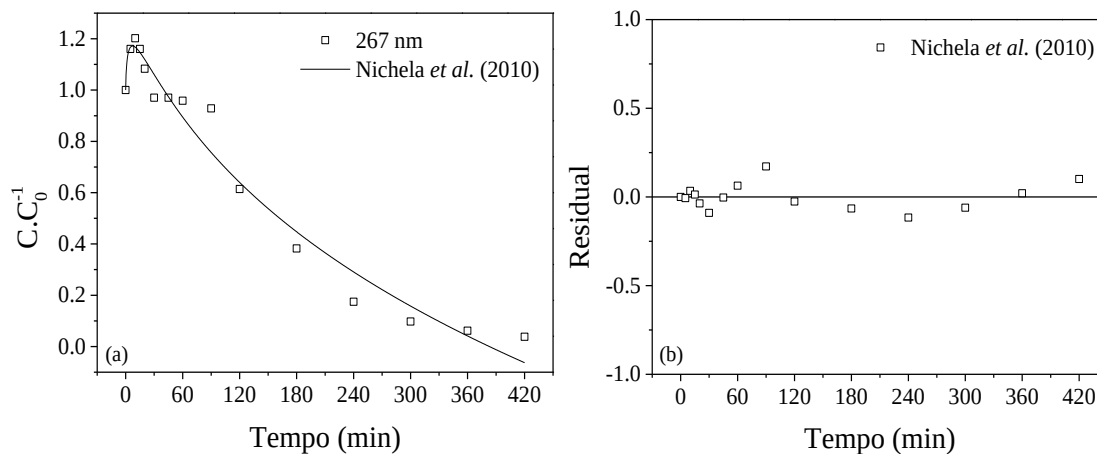
Fonte: a autora (2023).

APÊNDICE B – AVALIAÇÃO CINÉTICA DA DEGRADAÇÃO DO EFLUENTE SINTÉTICO CONTENDO CORANTES AA80 E AA36 PARA FOTOPEROXIDAÇÃO PARA OS MODELOS CINÉTICOS HE *et al.* (2016) E CHAN; CHU (2003) PARA (a) 267 nm, (b) 436 nm, (c) 624 nm E (d) RESÍDUOS. CONDIÇÕES: $[C_0] = 10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ CADA, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 80 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $t = 420 \text{ min}$, $p = 1 \text{ atm}$, $T = 40 \pm ^\circ\text{C}$.



Fonte: a autora (2023).

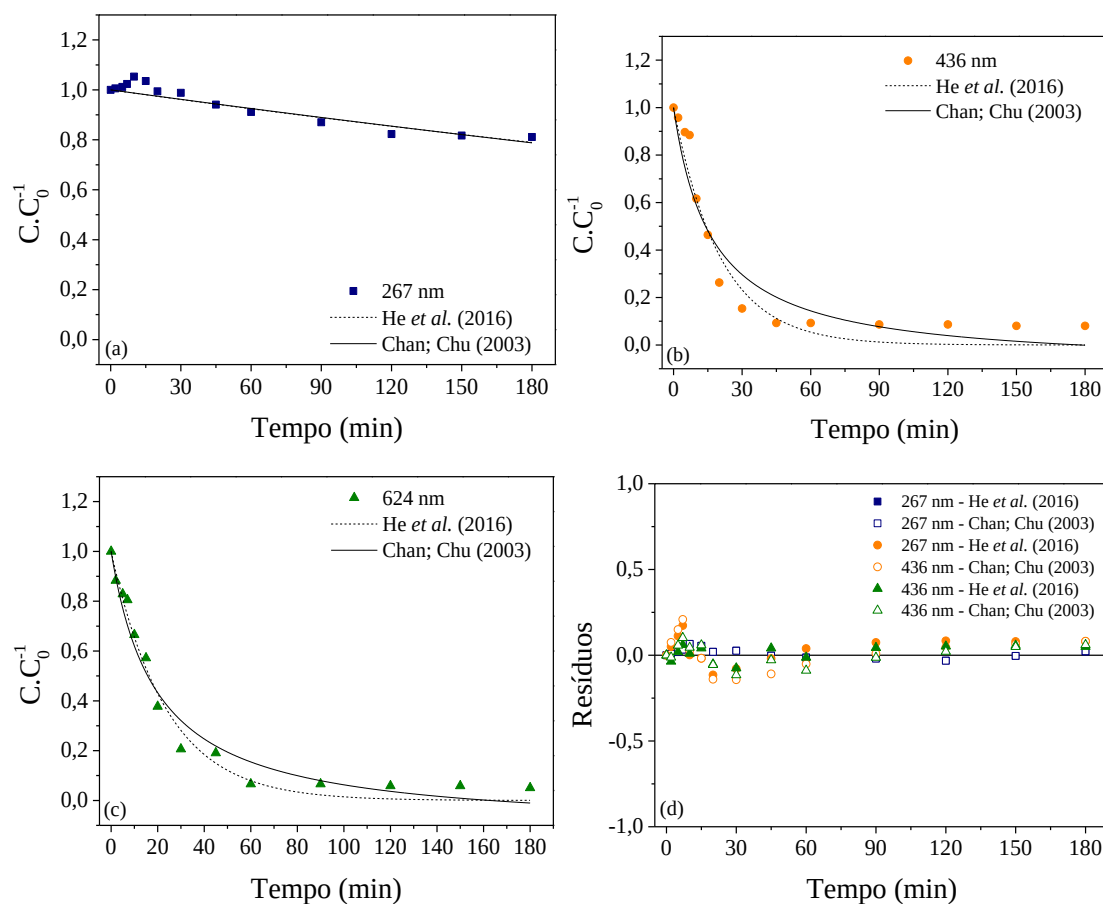
APÊNDICE C – (a) AJUSTE DOS DADOS EXPERIMENTAIS, EM 267 nm, AO MODELO DE NICHELA *et al.* (2010) E (b) AVALIAÇÃO DOS VALORES RESIDUAIS DEIXADOS PELA DEGRADAÇÃO DA MISTURA DE CORANTES NO EFLUENTE SINTÉTICO EM ESTUDO VIA FP. CONDIÇÕES: $[C_0] = 10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ CADA, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 80 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $t = 420 \text{ min}$, $p = 1 \text{ atm}$, $T = 40 \pm 1^\circ\text{C}$.



Fonte: a autora (2023).

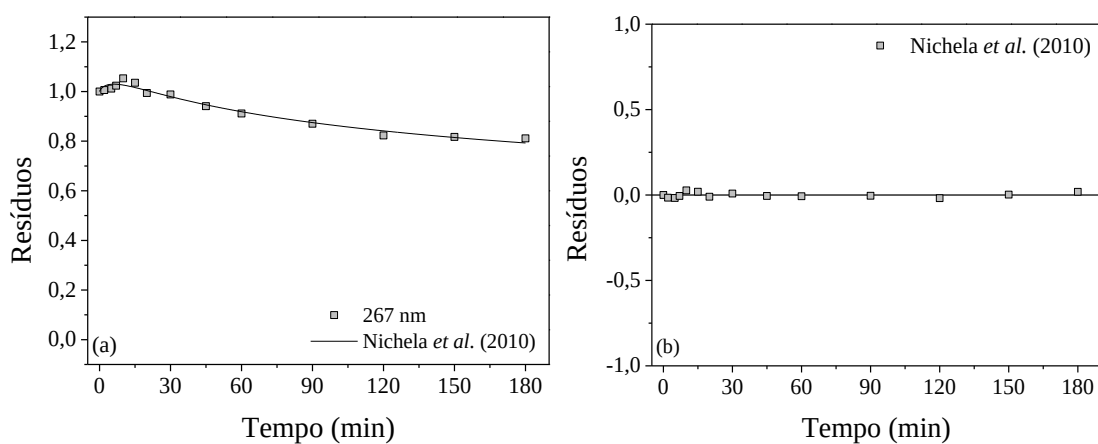
APÊNDICE D – AVALIAÇÃO CINÉTICA DA DEGRADAÇÃO DO EFLUENTE SINTÉTICO CONTENDO CORANTES AA80 E AA36 PARA PROCESSO FOTOELETROQUÍMICO PARA OS MODELOS CINÉTICOS HE *et al.* (2016) E CHAN; CHU (2003) PARA (a) 267 nm, (b) 436 nm, (c) 624 nm E (d) RESÍDUOS.

CONDIÇÕES: $[C_0] = 10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ CADA, $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0,05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $[\text{KCl}] = 0,05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $t = 180 \text{ min}$, $p = 1 \text{ atm}$, $T = 40 \pm 1^\circ\text{C}$.



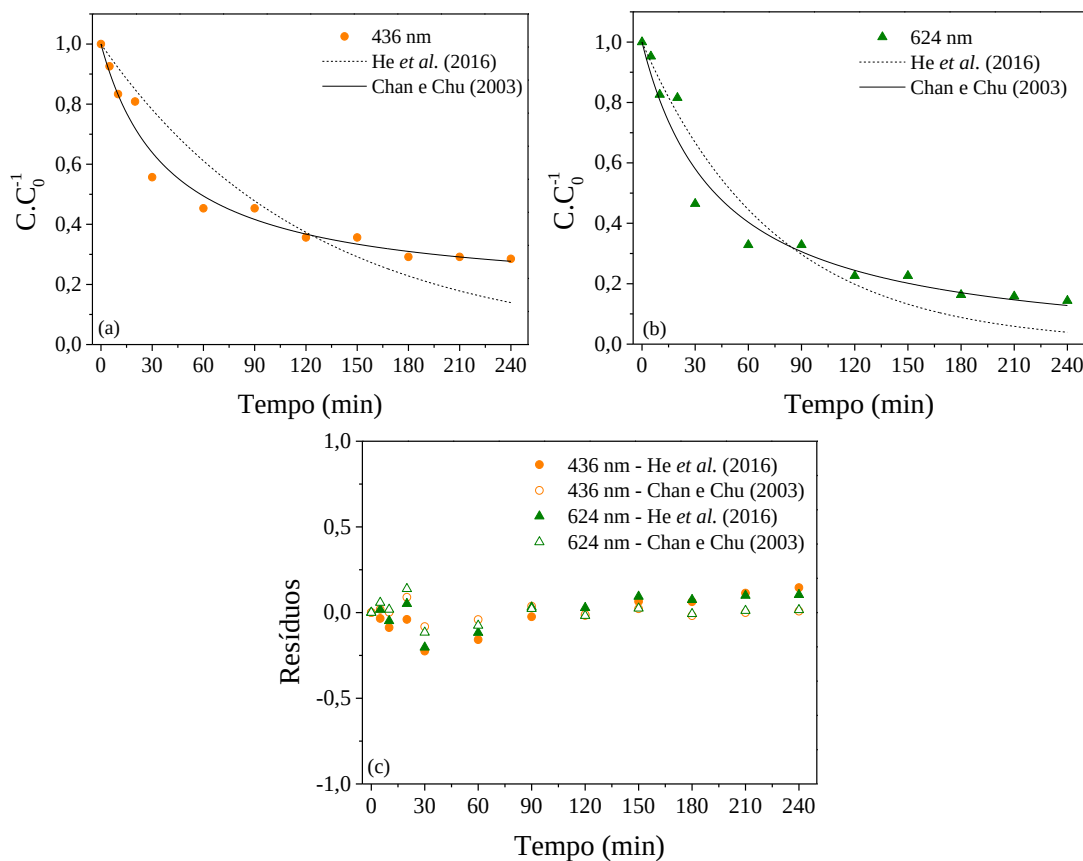
Fonte: a autora (2023).

APÊNDICE E –(a) AJUSTE DOS DADOS EXPERIMENTAIS, EM 267 nm, AO MODELO DE NICHELA *et al.* (2010) E (b) AVALIAÇÃO DOS VALORES RESIDUAIS DEIXADOS PELA DEGRADAÇÃO DA MISTURA DE CORANTES NO EFLUENTE SINTÉTICO EM ESTUDO VIA PROCESSO FOTOELETROQUÍMICO. CONDIÇÕES: $[C_0] = 10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ CADA, $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0,05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $[\text{KCl}] = 0,05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $t = 180 \text{ min}$, $p = 1 \text{ atm}$, $T = 40 \pm 1^\circ\text{C}$.



Fonte: a autora (2023).

APÊNDICE F–AVALIAÇÃO CINÉTICA DA DEGRADAÇÃO DO EFLUENTE DE INDÚSTRIA DE SANITIZANTE CONTENDO CORANTES AA80 E AA36 PARA SISTEMA COMBINADO DE DEGRADAÇÃO FF*+EF PARA OS MODELOS CINÉTICOS HE *et al.* (2016) E CHAN; CHU (2003) PARA (a) 436 nm, (b) 624 nm E (c) RESÍDUOS. CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS: AA80 =10 mg·L⁻¹ AA36=10 mg·L⁻¹, [H₂O₂] = 400 mg·L⁻¹, ELETRÓLITOS *IN SITU*, FONTE= 180 W E 4,9 A, pH INICIAL = 7,00, T = 40 ± 1 °C, p= 1 atm.



Fonte: a autora (2023).

APÊNDICE G – Artigo publicado em 2022.

Water Air Soil Pollut (2022) 233:396
<https://doi.org/10.1007/s11270-022-05862-9>

**Degradation of Pollutants from Sanitizer Industries
via Advanced Oxidation Processes: Comparison Between
Classical and Electrochemical Systems**

Naiana Santos  Cruz Santana Neves  · Vanessa de Oliveira Marques Cavalcanti  · Ingrid Larissa da
Silva Santana  · Maressa Maria de Melo Santos Moura  · Isis Henriqueta dos Reis Ferreira  ·
Joan Manuel Rodriguez-Diaz  · Mohand Benachour  · Daniella Carla Napoleão 

Received: 6 July 2022 / Accepted: 5 September 2022
© The Author(s), under exclusive licence to Springer Nature Switzerland AG 2022

APÊNDICE H – ARTIGO PUBLICADO EM 2023.

Water Air Soil Pollut (2023) 234:7
<https://doi.org/10.1007/s11270-022-06013-w>



Optimization of Photo-electrochemical Treatments for the Degradation of Complex Organic Compounds and Prediction of Degradation via Artificial Neural Networks

Naiana Santos da Cruz Santana Neves · Ingrid Larissa da Silva Santana ·
 Alisson Castro do Nascimento · Léa Elias Mendes Carneiro Zaidan ·
 Alex Leandro Andrade de Lucena · Fernanda Sobreira Silva · Mohand Benachour ·
 Daniella Carla Napoleão

Received: 13 June 2022 / Accepted: 5 December 2022 / Published online: 19 December 2022
 © The Author(s), under exclusive licence to Springer Nature Switzerland AG 2022

Water Air Soil Pollut (2023) 234:7
<https://doi.org/10.1007/s11270-022-06013-w>



Optimization of Photo-electrochemical Treatments for the Degradation of Complex Organic Compounds and Prediction of Degradation via Artificial Neural Networks

Naiana Santos da Cruz Santana Neves · Ingrid Larissa da Silva Santana ·
 Alisson Castro do Nascimento · Léa Elias Mendes Carneiro Zaidan ·
 Alex Leandro Andrade de Lucena · Fernanda Sobreira Silva · Mohand Benachour ·
 Daniella Carla Napoleão

Received: 13 June 2022 / Accepted: 5 December 2022 / Published online: 19 December 2022
 © The Author(s), under exclusive licence to Springer Nature Switzerland AG 2022