



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

RAYANY MAGALI DA ROCHA SANTANA

**PRODUÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS BIOMASSA/FERRO E  
BIOPOLÍMERO/FERRO PARA TRATAMENTO DE MATRIZES TÊXTEIS VIA  
REAÇÕES DE FENTON**

Recife  
2024

RAYANY MAGALI DA ROCHA SANTANA

**PRODUÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS BIOMASSA/FERRO E  
BIOPOLÍMERO/FERRO PARA TRATAMENTO DE MATRIZES TÊXTEIS VIA  
REAÇÕES DE FENTON**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para à obtenção do título de Doutora em Engenharia Química.

Área de concentração: Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos.

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

Orientadora: Profa. Dra. Daniella Carla Napoleão.

Coorientadora: Profa. Dra. Glória Maria Vinhas.

Recife

2024

Catálogo na fonte  
Bibliotecária Margareth Malta, CRB-4 / 1198

S232p	<p>Santana, Rayany Magali da Rocha. Produção de nanocompósitos biomassa/ferro e biopolímero/ferro para tratamento de matrizes têxteis via reações de Fenton / Rayany Magali da Rocha Santana. – 2024. 180 f.: il., fig., tab. e siglas.</p> <p>Orientadora: Profa. Dra. Marta Maria Menezes Bezerra Duarte. Orientadora: Profa. Dra. Daniella Carla Napoleão. Coorientadora: Profa. Dra. Glória Maria Vinhas. Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2024. Inclui Referências, Apêndices e Anexo.</p> <p>1. Engenharia Química. 2. Celulose bacteriana. 3. Ecotoxicidade. 4. Efluente têxtil. 5. Magnetita. 6. Pirita. 7. Vagem de feijão. I. Duarte, Marta Maria Menezes Bezerra (Orientadora). II. Napoleão, Daniella Carla (Orientadora). III. Vinhas, Glória Maria (Coorientadora). IV. Título.</p> <p style="text-align: right;">UFPE</p> <p>660.2 CDD (22. ed.) <span style="float: right;">BCTG/2024-59</span></p>
-------	---

RAYANY MAGALI DA ROCHA SANTANA

**PRODUÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS BIOMASSA/FERRO E  
BIOPOLÍMERO/FERRO PARA TRATAMENTO DE MATRIZES TÊXTEIS VIA  
REAÇÕES DE FENTON**

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

Aprovada em: 29/02/2024.

**BANCA EXAMINADORA**

Participação por Videoconferência

---

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

Participação por Videoconferência

---

Profa. Dra. Eliane Bezerra Cavalcanti (Examinadora Externa)  
Universidade Tiradentes

Participação por Videoconferência

---

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

Participação por Videoconferência

---

Profa. Dra. Fernanda Araújo Honorato (Examinadora Interna)  
Universidade Federal de Pernambuco

Participação por Videoconferência

---

Prof. Dr. Severino Alves Júnior (Examinador Externo)  
Universidade Federal de Pernambuco

À minha mãe e aos meus avós maternos (*in memoriam*)

## AGRADECIMENTOS

Ao bom **Deus**, pelas bênçãos e proteção ininterruptas. Pelo amor genuíno, por guiar minha vida no caminho do bem e por me fortalecer a cada escolha e passo dado. A Ele sempre agradeço por ter tanto pelo que agradecer.

À minha família pela torcida em tudo o que eu quis realizar. Aos que valorizaram o conhecimento e contribuíram para tamanha conquista. Agradeço especialmente à minha mãe **Adriana Magali da Rocha**, à minha avó **Maria Lusía da Silva** (*in memoriam*) e ao meu avô **Argemiro Ferreira da Silva** (*in memoriam*), que até eu chegar aqui, lutaram por mim, pelos meus estudos.

À minha orientadora **Marta Maria Menezes Bezerra Duarte**, que abriu as portas do LEAQ e verdadeiramente me acolheu desde o ano de 2016; deu-me todo o apoio de que precisei e, do início ao fim, sempre disponível nas mais diversas situações, fez-se amiga. Obrigada por ter caminhado sempre junto.

À minha orientadora **Daniella Carla Napoleão**, pelo exemplo de profissionalismo e generosidade. Por auxiliar, inspirar e exercer tão bem o dom que a ela foi concedido. Pela presença, dedicação e paciência. Pelo coração entregue e ouvidos atentos, obrigada por tanto.

À minha orientadora **Glória Maria Vinhas**, pela parceria acadêmica, pelo carinho e disponibilidade sempre imediata. Seu apoio foi essencial para concretização deste trabalho, exatamente como foi planejado.

À **Rayssa Gomes**, um lindo presente nesta vida acadêmica. Muito deste trabalho esteve em suas mãos sempre dispostas e a sua ajuda foi muito mais do que valiosa para que eu pudesse executá-lo e concluí-lo, correspondendo muito ao que foi desejado. Obrigada por ter feito tudo tão bem e ter-me feito tão bem em tudo.

Aos meus "irmãos científicos" **Alex Lucena** e **Marcos "Marquinhos" André**, que ao longo dos anos sempre fizeram questão de deixar tudo mais leve e alegre. Acredito que a aleatoriedade do trio foi o que fez a gente dar certo. Cada um com seu nível de pessimismo/otimismo bastante característico, ajudaram-me a tornar a realidade muito feliz. Obrigada por permanecerem, contribuírem e fazerem bem.

À **Marina Gomes**, que chegou e sempre fez questão de permanecer. Que já no início do doutorado habitualmente se fez apoio e nos demais anos foi além. Que muito me ajudou na condução de minha pesquisa e, principalmente, amparou-me em inúmeros momentos de que precisei, afinal, a gente sempre precisa. À **Vanessa Cavalcanti**, companheira de vida, inclusive muito antes da UFPE. Que é coração, suporte e torcida. Que é certeza de escuta, de compreensão

e de longas conversas, sempre compartilhando o que quer que seja. Sem dúvida, estes anos foram melhores com ela por perto, bem perto.

Neste fechamento de ciclo, continuo a agradecer não só aos que estiveram durante o doutorado, mas a todas as pessoas do LEAQ que fizeram parte de minha rotina e de alguma forma me ajudaram durante os quase 8 anos de estadia. Gratulo especialmente à **Beatriz Galdino, Grazielle Nascimento e Marina Nunes** que, cada uma a seu modo, contribuiu para o desenvolvimento desta pesquisa e de tantas outras ao longo desses anos.

Ao Laboratório de Tecnologias Limpas (LATECLIM) da UFPE, em especial à **Érica Dantas** pelo auxílio nas análises de COT e pelo carinho de sempre. Aos Laboratórios de Tecnologia dos Aglomerados (LabTag), de Magnetismo de Sistemas Mesoscópicos (Mesomag) e de Combustíveis (LAC) também da UFPE, bem como ao Centro Multiusuário de Pesquisa e Caracterização de Materiais (CEMUPEC) da UFRPE, lugares em que foram realizadas as análises de caracterização dos materiais. Ao Laboratório de Radiobiologia da UFPE pelas análises de toxicidade.

À **Fundação de Amparo à Ciência e Tecnologia do Estado de Pernambuco (FACEPE)** pela concessão da bolsa durante todo o curso. À **Lavanderia Nossa Senhora do Carmo** pela gentileza em ceder os efluentes.

À **Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES, código de financiamento 001)**, mais uma vez à **FACEPE** (projeto APQ-0947-3.06/22), ao **Núcleo de Química Analítica Avançada de Pernambuco (NUQAAPE/FACEPE, projeto APQ-0346-1.06/14)**, ao **Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq)** e à **Fundação de Apoio ao Desenvolvimento (FADE/UFPE)**, todos pelo aporte financeiro.

## RESUMO

Os efluentes gerados pelas lavanderias têxteis são compostos por substâncias orgânicas de difícil degradação, como os corantes sintéticos, que podem representar um problema quando alcançam os ecossistemas aquáticos. Para auxiliar nas limitações apresentadas pelas metodologias convencionais quanto à degradação de corantes, neste trabalho processos oxidativos avançados (POA) foram investigados como uma alternativa para substituir os tratamentos já utilizados. Empregaram-se reações de Fenton para degradar corantes têxteis (preto direto 22, vermelho direto 23, vermelho direto 227 e azul reativo 21), onde magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) e pirita ( $\text{FeS}_2$ ), após serem sintetizadas, foram utilizadas como catalisadores. Eles foram imobilizados em resíduo de vagem de feijão (RVG) e em celulose bacteriana (CB), originando os nanocompósitos (NC) RVG/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , RVG/ $\text{FeS}_2$ , CB/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$  e CB/ $\text{FeS}_2$ . A caracterização destes materiais confirmou o êxito da síntese e a adequação dos métodos de imobilização. Em testes iniciais de degradação, submeteu-se a solução da mistura de corantes aos POA Fenton, foto-Fenton, sono-Fenton e sono-foto-Fenton, utilizando  $\text{H}_2\text{O}_2$  como agente oxidante e radiação solar artificial (lâmpada *sunlight*) quando necessária a incidência de radiação. Após avaliar um total de 16 sistemas POA/NC, com base na eficiência de degradação do grupo cromóforo, definiram-se o foto-Fenton/*sunlight*/CB/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (92,19%) e o foto-Fenton/*sunlight*/CB/ $\text{FeS}_2$  (98,56%) para seguir com os estudos. A técnica de metodologia de superfície de resposta permitiu identificar a influência significativa das variáveis pH,  $[\text{H}_2\text{O}_2]$  e número de membranas de NC no processo foto-Fenton. Em pH 5, empregando  $150 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e 11 membranas de CB/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , em 120 min, atingiram-se 99,82% de eficiência de degradação, com reduções de 83,24% da demanda química de oxigênio (DQO), 88,13% da demanda bioquímica de oxigênio (DBO) e 84,74% de mineralização do carbono orgânico total (COT). Para o CB/ $\text{FeS}_2$ , também em pH 5, utilizando  $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e 4 membranas de NC, obteve-se 99,02% de degradação e reduções de 87,14% da DQO, 89,01% da DBO e 85,27% do COT após 90 min. A estabilidade catalítica dos NC foi avaliada, constatando-se que o CB/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$  pôde ser utilizado por 15 ciclos consecutivos, mantendo uma eficiência de cerca de 90%. O CB/ $\text{FeS}_2$  manteve a degradação em mais de 99%, mesmo após 25 ensaios sequenciais. As cinéticas de degradação e mineralização dos sistemas seguiram um modelo de pseudo-primeira ordem. A análise de ecotoxicidade com sementes de almeirão, cenoura e mostarda revelou uma possível formação de intermediários tóxicos, enquanto a realizada com *Artemia Salina* indicou que os tratamentos não geraram subprodutos tóxicos a este organismo. Por fim, os sistemas foram aplicados a efluentes de lavanderia. A combinação entre a coagulação/floculação da ETE da indústria e o

POA foto-Fenton reduziu a coloração da amostra aos níveis de lançamento exigidos pela legislação. Contudo, apenas através do sistema foto-Fenton/*sunlight*/CB/FeS<sub>2</sub> foi possível diminuir a DQO em mais de 80%, tal como também requerido. Posteriormente, ao investigar a associação entre um processo de coagulação/floculação utilizando pectina como coagulante/floculante orgânico e os sistemas foto-Fenton/*sunlight*/CB/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e foto-Fenton/*sunlight*/CB/FeS<sub>2</sub> como etapa de polimento, atingiram-se reduções da cor e turbidez do efluente, bem como da DQO, cuja eficiência total dos tratamentos combinados foi de 84,40% e 88,15%, respectivamente.

Palavras-chave: celulose bacteriana; ecotoxicidade; efluente têxtil; magnetita; pirita; vagem de feijão.

## ABSTRACT

The effluents generated by textile laundries are composed of organic substances that are difficult to degrade, such as synthetic dyes, which can represent a problem when they reach aquatic ecosystems. Thus, to assist with the limitations presented by conventional methodologies with regard to the degradation of dyes, in this work advanced oxidation processes (AOP) were investigated as an alternative to replace the treatments already used. Fenton reactions were used to degrade textile dyes used in laundry (direct black 22, direct red 23, direct red 227 and reactive blue 21), where magnetite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) and pyrite ( $\text{FeS}_2$ ), after being synthesized, were used as catalysts. They were immobilized in bean pod residue (BPR) and in bacterial cellulose (BC), giving rise to nanocomposites (NC) BPR/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , BPR/ $\text{FeS}_2$ , BC/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$  and BC/ $\text{FeS}_2$ . The characterization of these materials confirmed the successful synthesis of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  and  $\text{FeS}_2$  and the suitability of the immobilization methods. In the initial degradation tests, the dye mixture solution was subjected to the AOP Fenton, photo-Fenton, sono-Fenton and sono-photo-Fenton, using  $\text{H}_2\text{O}_2$  as an oxidizing agent and artificial solar radiation (sunlight lamp) when the incidence of radiation is necessary. After evaluating a total of 16 AOP/NC systems, based on the degradation efficiency of the chromophore group, photo-Fenton/sunlight/BC/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (92.19%) and photo-Fenton/sunlight/BC/ $\text{FeS}_2$  (98.56%) were chosen to continue the studies. The response surface methodology technique allowed identifying the significant influence of the variables pH,  $[\text{H}_2\text{O}_2]$  and NC membranes number in the photo-Fenton process. At pH 5, using  $150 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  of  $\text{H}_2\text{O}_2$  and 11 BC/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$  membranes, 99.82% degradation efficiency were achieved in 120 min, with reductions of 83.24% in chemical oxygen demand (COD), 88.13% in biochemical oxygen demand (BOD) and 84.74% in total organic carbon (TOC) mineralization. For BC/ $\text{FeS}_2$ , also at pH 5, using  $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  of  $\text{H}_2\text{O}_2$  and 4 NC membranes, 99.02% degradation was obtained and reductions of 87.14% in COD, 89.01% in BOD and 85.27% in TOC after 90 min. The catalytic stability of the NC was evaluated, finding that the BC/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$  could be used for 15 consecutive cycles, maintaining an efficiency of around 90%. BC/ $\text{FeS}_2$  maintained degradation at over 99%, even after 25 sequential tests. The degradation and mineralization kinetics of the systems followed a pseudo-first order model. The ecotoxicity analysis with chicory, carrot and mustard seeds revealed a possible formation of toxic intermediates, while that carried out with *Artemia Salina* indicated that the treatments did not generate toxic by-products for this organism. Finally, the systems were applied to laundry effluent. The combination industry's WWTP coagulation/flocculation process and photo-Fenton AOP reduced the sample color to the levels required by legislation.

However, only through the photo-Fenton/sunlight/BC/FeS<sub>2</sub> was it possible to reduce COD by more than 80%, as also required. Subsequently, when investigating the association between a coagulation/flocculation process using pectin as an organic coagulant/flocculant and the PF/sunlight/BC/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> and PF/sunlight/BC/FeS<sub>2</sub> systems as a polishing stage, reductions were achieved in the effluent's color and turbidity, as well as in COD, whose total efficiency of the combined treatments was 84.40% and 88.15% respectively.

Keywords: bacterial cellulose; bean pod; ecotoxicity; magnetite; pyrite; textile effluent.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 -	Representação gráfica geral dos procedimentos de síntese dos catalisadores, preparação dos imobilizadores, produção dos compósitos catalíticos e caracterização dos materiais utilizados durante a pesquisa .....	63
Figura 2 -	Fluxograma das etapas envolvidas no tratamento da solução de corantes via processos oxidativos avançados, utilizando os compósitos RVG/Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , RVG/FeS <sub>2</sub> , CB/Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> e CB/FeS <sub>2</sub> como os catalisadores da reação de Fenton .....	69
Figura 3 -	Imagens do resíduo de vagem (RVG) <i>in natura</i> e dos NC RVG/Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> e RVG/FeS <sub>2</sub> .....	79
Figura 4 -	Imagens da celulose bacteriana (CB) pura e dos NC CB/Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> e CB/FeS <sub>2</sub> , na forma de hidrogéis e de membranas secas .....	80
Figura 5 -	Espectros de FT-IR da magnetita (Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> ), pirita (FeS <sub>2</sub> ), resíduo de vagem de feijão (RVG) <i>in natura</i> , celulose bacteriana (CB) pura e nanocompósitos RVG/Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , RVG/FeS <sub>2</sub> , CB/Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> e CB/FeS <sub>2</sub> .....	82
Figura 6 -	Gráficos de DRX da magnetita (Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> ), pirita (FeS <sub>2</sub> ), resíduo de vagem (RVG) <i>in natura</i> , celulose bacteriana (CB) pura e nanocompósitos RVG/Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , RVG/FeS <sub>2</sub> , CB/Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> e CB/FeS <sub>2</sub> .....	85
Figura 7 -	Imagens microscópicas de MEV da magnetita (Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> ), pirita (FeS <sub>2</sub> ), resíduo de vagem (RVG) <i>in natura</i> , celulose bacteriana (CB) pura e nanocompósitos RVG/Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , RVG/FeS <sub>2</sub> , CB/Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> e CB/FeS <sub>2</sub> , com ampliação de 10000x e escalas de 5 µm ou 10 µm .....	87
Figura 8 -	Comportamento térmico da magnetita (Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> ), pirita (FeS <sub>2</sub> ), resíduo de vagem (RVG) <i>in natura</i> , celulose bacteriana (CB) pura e nanocompósitos RVG/Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , RVG/FeS <sub>2</sub> , CB/Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> e CB/FeS <sub>2</sub> , através do perfil TG/DTG .....	89
Figura 9 -	Curvas de magnetização da magnetita (Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> ) e dos nanocompósitos RVG/Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> e CB/Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> a 27°C .....	91
Figura 10 -	Resultados da degradação da mistura de corantes têxteis através de diferentes tipos de POA, empregando nanocompósitos produzidos a partir de: (a) resíduo de vagem de feijão (RVG) e (b) celulose	

	bacteriana (CB). Condições experimentais: pH = 3, 0,2 g ou 5 unidades de compósitos (quando aplicável), $[H_2O_2] = 50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ e $t = 120 \text{ min}$ ..	94
Figura 11 -	Cartas de Pareto para análise das variáveis envolvidas no processo de degradação catalítica através dos sistemas (a) foto-Fenton/ <i>sunlight</i> /CB/Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> e (b) foto-Fenton/ <i>sunlight</i> /CB/FeS <sub>2</sub> .....	98
Figura 12 -	Distribuição dos resíduos associados aos modelos quadráticos para o ajuste pelo método dos mínimos quadrados dos dados de degradação ao empregar os sistemas: (a) foto-Fenton/ <i>sunlight</i> /CB/Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> e (b) foto-Fenton/ <i>sunlight</i> /CB/FeS <sub>2</sub> .....	100
Figura 13 -	Gráficos de contorno do processo foto-Fenton/ <i>sunlight</i> /CB/Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> descritos pelo modelo quadrático para mostrar o efeito das interações (a) pH*[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] com n° de MB fixado no ponto central (8) e (b) pH*MB com [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] fixada no nível superior (150 mg·L <sup>-1</sup> ) .....	101
Figura 14 -	Gráficos de contorno do processo foto-Fenton/ <i>sunlight</i> /CB/FeS <sub>2</sub> descritos pelo modelo quadrático para mostrar o efeito das interações (a) pH*[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] e (b) pH*MB, ambos com a terceira variável fixada no ponto central e (c) [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]*MB com pH fixado no nível superior .....	103
Figura 15 -	Ajuste cinético dos dados de concentração aos modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e BMG ao empregar os sistemas de tratamento foto-Fenton/ <i>sunlight</i> /CB/Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> e foto-Fenton/ <i>sunlight</i> /CB/FeS <sub>2</sub> para a degradação da mistura de corantes têxteis com concentração de 15 mg·L <sup>-1</sup> de cada. Condições: pH = 5, [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] = 150 mg·L <sup>-1</sup> , 11 MB, T = 33 ± 5°C e p = 1 atm (CB/Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> ); pH = 5, [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] = 100 mg·L <sup>-1</sup> , 4 MB, T = 33 ± 5°C e p = 1 atm (CB/FeS <sub>2</sub> ) .....	105
Figura 16 -	Gráficos dos resíduos gerados pelos modelos cinéticos testados para descrever a degradação da mistura de corantes têxteis através do processo foto-Fenton sob radiação solar artificial utilizando os NC CB/Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> e CB/FeS <sub>2</sub> .....	106
Figura 17 -	Efeito da concentração inicial da mistura de corantes têxteis sobre a degradação ao empregar os diferentes sistemas de tratamento e ajuste cinético dos dados de concentração para o foto-Fenton/ <i>sunlight</i> /CB/Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (PPO), foto-Fenton/ <i>sunlight</i> /CB/Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	

	(BMG), foto-Fenton/ <i>sunlight</i> /CB/FeS <sub>2</sub> (PPO) e foto-Fenton/ <i>sunlight</i> /CB/FeS <sub>2</sub> (BMG). Condições: pH = 5, [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] = 150 mg·L <sup>-1</sup> , 11 MB, T = 33 ± 5°C e p = 1 atm (CB/Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> ); pH = 5, [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] = 100 mg·L <sup>-1</sup> , 4 MB, T = 33 ± 5°C e p = 1 atm (CB/FeS <sub>2</sub> ) .....	109
Figura 18 -	Evolução cinética de conversão do COT ao degradar a mistura de corantes através dos sistemas foto-Fenton/ <i>sunlight</i> /CB/Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> e foto-Fenton/ <i>sunlight</i> /CB/FeS <sub>2</sub> , (a) com ajuste dos dados ao modelo agrupado e (b) resíduos gerados por ele. Condições: pH = 5, [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] = 150 mg·L <sup>-1</sup> , 11 MB, T = 33 ± 5°C e p = 1 atm (CB/Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> ); pH = 5, [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] = 100 mg·L <sup>-1</sup> , 4 MB, T = 33 ± 5°C e p = 1 atm (CB/FeS <sub>2</sub> ) .....	113
Figura 19 -	Acompanhamento da reutilização dos NC (a) CB/Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> e (b) CB/FeS <sub>2</sub> na degradação fotocatalítica da mistura de corantes têxteis através do sistema foto-Fenton/ <i>sunlight</i> . Condições: pH = 5, [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] = 150 mg·L <sup>-1</sup> , 11 MB e t = 120 min (CB/Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> ); e pH = 5, [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] = 100 mg·L <sup>-1</sup> , 4 MB e t = 90 min (CB/FeS <sub>2</sub> ) .....	115
Figura 20 -	Difratogramas de raios X e imagens microscópicas dos compósitos CB/Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> e CB/FeS <sub>2</sub> antes do uso e após o primeiro e último ciclo de utilização .....	118
Figura 21 -	Análise gráfica dos valores de IG(%) e ICR para a amostra inicial da mistura de corantes (SAT), amostras controle (C) de CB/Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> e CB/FeS <sub>2</sub> e as amostras tratadas através dos sistemas foto-Fenton/ <i>sunlight</i> /CB/Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (SPT-CB/Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> ) e foto-Fenton/ <i>sunlight</i> /CB/FeS <sub>2</sub> (SPT-CB/FeS <sub>2</sub> ) .....	120
Figura 22 -	Influência da concentração inicial de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> na degradação do efluente têxtil tratado através dos sistemas foto-Fenton/ <i>sunlight</i> /CB/Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> e foto-Fenton/ <i>sunlight</i> /CB/FeS <sub>2</sub> , monitorada por meio dos índices (a) e (b) DFZ <sub>436nm</sub> , (c) e (d) DFZ <sub>525nm</sub> e (e) e (f) DFZ <sub>620 nm</sub> . Condições: pH = 5, 11 MB e t = 120 min (CB/Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> ); e pH = 5, 4 MB e t = 90 min (CB/FeS <sub>2</sub> ) .....	122
Figura 23 -	Efeito da concentração inicial de (a) Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> na redução da cor (coeficientes DFZ), turbidez e DQO e da (b) pectina na redução da cor (coeficientes DFZ) e turbidez .....	130

Figura 24 - Efeito da concentração inicial de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ e pectina na redução da cor (coeficientes DFZ), turbidez e DQO .....	131
---	-----

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 -	Áreas de aplicação da celulose bacteriana .....	49
Tabela 2 -	Fatores, níveis codificados e desenho experimental do planejamento composto central .....	72
Tabela 3 -	Descrição das condições operacionais para os ensaios de coagulação/floculação com $Al_2(SO_4)_3$ e pectina .....	76
Tabela 4 -	Custo total em dólar para produção de uma batelada dos materiais a serem utilizados como catalisadores no tratamento via POA .....	81
Tabela 5 -	Bandas e grupamentos funcionais do resíduo de vagem de feijão (RVG) e da celulose bacteriana (CB) pura .....	83
Tabela 6 -	Quantidade de ferro lixiviado dos compósitos para a solução tratada através de diferentes processos .....	95
Tabela 7 -	Custo total em dólar para tratamento de $1\text{ m}^3$ de solução por kg de corantes têxteis, utilizando diferentes sistemas POA/catalisadores .....	96
Tabela 8 -	Resultados de degradação (%) obtidos de acordo com o planejamento fatorial CCD para os NC CB/ $Fe_3O_4$ e CB/ $FeS_2$ .....	97
Tabela 9 -	Resumo da análise de variância para o ajuste pelo método dos mínimos quadrados dos dados de degradação ao empregar os sistemas foto-Fenton/ <i>sunlight</i> /CB/ $Fe_3O_4$ e foto-Fenton/ <i>sunlight</i> /CB/ $FeS_2$ .....	100
Tabela 10 -	Parâmetros e coeficientes de regressão linear para os diferentes modelos cinéticos testados no ajuste dos dados de concentração a partir de ensaios de degradação de uma mistura de corantes através do processo foto-Fenton sob radiação solar artificial .....	107
Tabela 11 -	Parâmetros e coeficientes de regressão linear para os diferentes modelos testados na avaliação cinética da degradação da mistura de corantes têxteis em diferentes concentrações iniciais .....	111
Tabela 12 -	Comparação entre CB/ $Fe_3O_4$ e CB/ $FeS_2$ com outros compósitos de magnetita e pirita encontrados na literatura .....	117
Tabela 13 -	Resultados da caracterização físico-química de efluentes têxteis .....	123
Tabela 14 -	Resultados da redução (%) da demanda química de oxigênio (DQO) ao variar a concentração inicial de $H_2O_2$ para tratamento de efluentes têxteis .....	128

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABIT	Associação Brasileira da Indústria Têxtil e de Confecção
ANOVA	Análise de variância
AR21	Azul reativo 21
ATR	Refletância total atenuada
BMG	Behnajady, Modirshahla e Ghanbary
C.I.	<i>Colour Index</i>
CB	Celulose bacteriana
CCD	<i>Central Composite Desing</i>
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
COT	Carbono Orgânico Total
CPRH	Agência Estadual de Meio Ambiente
CV	Celulose vegetal
DBO	Demanda bioquímica de oxigênio
DFZ	<i>Durchsicht FarbZahl</i>
DQO	Demanda química de oxigênio
DRX	Difração de raios-X
E <sub>1</sub>	Efluente bruto
E <sub>2</sub>	Efluente tratado
ETE	Estação de tratamento de efluente
F	Fenton
FF	Foto-Fenton
FT-IR	Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier
HS	Hestrin-Schramm
IC	Índice de cristalinidade
ICR	Índice de crescimento radicular
ICSD	<i>Inorganic Crystal Structure Database</i>
IG	Índice de germinação
ISO	<i>International Standart of Organization</i>
M	Marcassita

MEV	Microscopia eletrônica de varredura
$MQ_{ep}$	Média quadrática do erro puro
$MQ_{faj}$	Média quadrática da falta de ajuste
$MQ_R$	Média quadrática da regressão
$MQ_r$	Média quadrática dos resíduos
MSR	Metodologia de superfície de resposta
NC	Nanocompósito
PD22	Preto direto 22
pH	Potencial hidrogeniônico
POA	Processos oxidativos avançados
PPO	Pseudo-primeira ordem
PS	Persulfato
PSO	Pseudo-primeira ordem
RVG	Resíduo de vagem de feijão
SAT	Amostra inicial
Sono-F	Sono-Fenton
Sono-FF	Sono-foto-Fenton
SPT	Amostra tratada
$SQ_R$	Soma quadrática da regressão
$SQ_r$	Soma quadrática dos resíduos
SUN/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Fotoperoxidação
SMEWW	<i>Standard Methods for Examination of Water and Wastewater</i>
TG	Termogravimetria
US/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Sonoperoxidação
UV/vis	Ultravioleta e visível
VD227	Vermelho direto 227
VD23	Vermelho direto 23
$v_R$	Variância da regressão
$v_r$	Variância dos resíduos

## LISTA DE SÍMBOLOS

$\lambda$	Comprimento de onda	nm
$h\nu$	Fóton	Adimensional
A	Absorbância	Adimensional
1/b	Capacidade oxidativa do sistema	Adimensional
C	Concentração	mg·L <sup>-1</sup>
C <sub>0</sub>	Concentração inicial	mg·L <sup>-1</sup>
E <sup>0</sup>	Potencial de redução	V
k <sub>1</sub>	Constante de velocidade de primeira ordem	min <sup>-1</sup>
k <sub>2</sub>	Constante de velocidade de segunda ordem	L·mg <sup>-1</sup> ·min <sup>-1</sup>
1/m	Constante de velocidade de primeira ordem	min <sup>-1</sup>
t	Tempo	min

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	<b>22</b>
<b>2</b>	<b>FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA</b> .....	<b>26</b>
2.1	A INDÚSTRIA COMO FONTE POLUIDORA .....	26
2.2	INDÚSTRIA TÊXTIL .....	27
2.3	CORANTES TÊXTEIS .....	28
2.4	LEGISLAÇÃO AMBIENTAL .....	30
2.5	METODOLOGIAS CONVENCIONAIS PARA TRATAMENTO DE ÁGUAS RESIDUAIS TÊXTEIS .....	31
<b>2.5.1</b>	<b>Coagulação e floculação</b> .....	<b>32</b>
2.6	PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS .....	33
2.7	SISTEMAS HETEROGÊNEOS DE FENTON .....	40
<b>2.7.1</b>	<b>Catalisadores heterogêneos à base de ferro</b> .....	<b>41</b>
2.8	SUBSTRATOS SÓLIDOS PARA IMOBILIZAÇÃO DE CATALISADORES NANOMÉTRICOS .....	43
<b>2.8.1</b>	<b>Biomassa de resíduos agroindustriais</b> .....	<b>44</b>
<b>2.8.2</b>	<b>Biopolímero</b> .....	<b>46</b>
2.9	PLANEJAMENTO E OTIMIZAÇÃO DE EXPERIMENTOS .....	52
<b>2.9.1</b>	<b>Planejamentos fatoriais</b> .....	<b>53</b>
<b>2.9.2</b>	<b>Metodologia de superfície de resposta</b> .....	<b>54</b>
<b>2.9.3</b>	<b>Utilização da técnica de planejamento de experimentos em estudos com processos oxidativos avançados</b> .....	<b>56</b>
2.10	AVALIAÇÃO CINÉTICA .....	57
2.11	AVALIAÇÃO DA TOXICIDADE .....	61
<b>3</b>	<b>METODOLOGIA</b> .....	<b>63</b>
3.1	PREPARO DE MATERIAIS CATALÍTICOS .....	63
<b>3.1.1</b>	<b>Síntese de nanocatalisadores ferrosos</b> .....	<b>63</b>
<b>3.1.2</b>	<b>Tratamento de vagem de feijão e produção de hidrogéis de celulose bacteriana</b> .....	<b>64</b>
<b>3.1.3</b>	<b>Produção de nanocompósitos de vagem de feijão e celulose bacteriana</b> .....	<b>65</b>
<b>3.1.4</b>	<b>Caracterização estrutural e morfológica dos materiais</b> .....	<b>66</b>
3.2	SOLUÇÕES DE TRABALHO, MATERIAIS E REAGENTES .....	67

3.2.1	<b>Caracterização dos efluentes têxteis .....</b>	<b>68</b>
3.3	TRATAMENTO DE CORANTES TÊXTEIS VIA PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS .....	69
3.3.1	<b>Definição das condições de trabalho .....</b>	<b>71</b>
3.3.2	<b>Avaliação cinética .....</b>	<b>73</b>
3.3.3	<b>Ensaio de reutilização dos nanocompósitos .....</b>	<b>74</b>
3.3.4	<b>Avaliação da toxicidade .....</b>	<b>74</b>
3.4	TRATAMENTO DE EFLUENTES TÊXTEIS .....	75
4	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>78</b>
4.1	PREPARO DE MATERIAIS CATALÍTICOS .....	78
4.1.1	<b>Caracterização estrutural e morfológica dos materiais .....</b>	<b>81</b>
4.2	TRATAMENTO DE CORANTES TÊXTEIS VIA PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS .....	92
4.2.1	<b>Estudo preliminar .....</b>	<b>92</b>
4.2.2	<b>Definição das condições de trabalho .....</b>	<b>97</b>
4.2.3	<b>Avaliação cinética .....</b>	<b>104</b>
4.2.4	<b>Ensaio de reutilização dos nanocompósitos .....</b>	<b>115</b>
4.2.5	<b>Análise de toxicidade .....</b>	<b>119</b>
4.3	TRATAMENTO DE EFLUENTES TÊXTEIS .....	122
4.3.1	<b>Tratamento via processo foto-Fenton dos efluentes bruto e previamente tratado .....</b>	<b>125</b>
4.3.2	<b>Tratamento via processo de coagulação/floculação .....</b>	<b>129</b>
5	<b>CONSIDERAÇÕES FINAIS .....</b>	<b>133</b>
5.1	CONCLUSÃO .....	133
5.2	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....	135
5.3	ARTIGOS PUBLICADOS .....	135
	<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>137</b>
	<b>APÊNDICE A - VALIDAÇÃO DO MÉTODO ANALÍTICO PARA QUANTIFICAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DA MISTURA DE CORANTES .....</b>	<b>168</b>
	<b>APÊNDICE B - FT-IR DA PECTINA .....</b>	<b>171</b>
	<b>APÊNDICE C - HISTOGRAMA DO DIÂMETRO MÉDIO DAS MEMBRANAS DE CB/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> E CB/FeS<sub>2</sub> .....</b>	<b>172</b>

APÊNDICE D – DADOS DE TEMPERATURA E PERDA DE MASSA OBTIDOS ATRAVÉS DA ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA REALIZADA PARA Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , FeS <sub>2</sub> , RVG/Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , RVG/FeS <sub>2</sub> , CB/Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> E CB/FeS <sub>2</sub> .....	173
APÊNDICE E - ESTUDO DE ADSORÇÃO DOS COMPÓSITOS COM BASE NO PERCENTUAL DE REMOÇÃO DOS CORANTES EM ESTUDO .....	174
APÊNDICE F - TABELA DE ANÁLISE DA VARIÂNCIA OBTIDA APÓS AJUSTE DOS DADOS DE DEGRADAÇÃO AOS MODELOS QUADRÁTICOS ASSOCIADOS AOS SISTEMAS FOTO-FENTON/SUNLIGHT/CB/Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> E FOTO-FENTON/SUNLIGHT/CB/FeS <sub>2</sub> .....	175
APÊNDICE G - TABELA DE ANÁLISE DA VARIÂNCIA E GRÁFICO DE PARETO OBTIDOS APÓS RECALCULAR O EFEITO DE INTERAÇÃO [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]*MB NÃO SIGNIFICATIVO PARA AJUSTE DOS DADOS DE DEGRADAÇÃO AO MODELOS QUADRÁTICO ASSOCIADO AO SISTEMA FOTO-FENTON/SUNLIGHT/CB/Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> ....	176
APÊNDICE H - ARTIGO PUBLICADO .....	177
APÊNDICE I - ARTIGO PUBLICADO .....	178
APÊNDICE J - ARTIGO PUBLICADO .....	179
ANEXO A - CARACTERÍSTICAS QUÍMICAS DOS CORANTES .....	180

## 1 INTRODUÇÃO

As indústrias, de um modo geral, possuem um elevado e significativo potencial socioeconômico. Dentre os segmentos existentes, as do ramo têxtil desempenham um papel importante, dada a grande demanda por vestuários e utilitários em todo mundo (Galatti; Baruque-Ramos, 2022). Em Pernambuco, este setor é o responsável direto por parte do desenvolvimento comercial do Estado, encontrando-se na região do Agreste um grande polo de confecção têxtil, composto principalmente por empresas destinadas ao beneficiamento (lavanderias/tinturarias) de peças já acabadas (Rangel; Corteletti, 2022). No entanto, a atividade têxtil pode representar um problema, tendo em vista os impactos negativos que são causados ao meio ambiente caso suas águas residuais não sejam tratadas adequadamente (Luo; Wu; Ding, 2023).

Neste sentido, as indústrias têxteis estão entre as maiores produtoras de resíduos líquidos, uma vez que utilizam grande quantidade de água em seu processo produtivo. Seus efluentes são caracterizados pela presença de materiais orgânicos e inorgânicos capazes de conferir um caráter tóxico ao ambiente no qual está inserido, interferindo assim, nas atividades metabólicas dos organismos vivos. Dentre os compostos existentes nesta matriz estão os corantes sintéticos (Ismail; Sakai, 2022). Soares e Ferreira (2017) afirmam que embora não haja uma legislação específica para controle desse tipo de substância nos efluentes, padrões de lançamentos já foram estabelecidos de forma a minimizar os danos que qualquer despejo não tratado possa vir a causar.

Diante deste cenário, verificou-se uma melhora expressiva no tratamento dos efluentes gerados por essas empresas, conquanto distante do ideal para descarte nos corpos d'água. Isto se deve às limitações dos processos convencionais utilizados nas estações de tratamento de efluentes (ETE), que não conseguem remover por completo a alta carga de poluentes presentes em seus resíduos líquidos, dentre eles os corantes sintéticos (Al-Tohamy *et al.*, 2022). Logo, as lavanderias têxteis continuam a descartar no meio ambiente resíduos ainda potencialmente prejudiciais e, portanto, seguem merecendo atenção (Luo; Wu; Ding, 2023; Al-Tohamy *et al.*, 2022).

Neste contexto, pesquisas envolvendo o estudo de metodologias complementares para remediação de efluentes têxteis têm sido realizadas. Em tais estudos, destacam-se os processos oxidativos avançados (POA) (Mehrkhah *et al.*, 2024; Shekho; Hassan, 2024; Mukherjee *et al.*, 2023; Ponnusami *et al.*, 2023; Ismail; Sakai, 2022). Eles se baseiam na geração de espécies altamente reativas e não seletivas, capazes de reagir e degradar compostos orgânicos,

convertendo-os a CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O e sais inorgânicos, quando totalmente mineralizados (Legrini; Oliveros; Braun, 1993). Entre os POA, as reações de Fenton são consideradas simples e eficientes para promover a mineralização dos poluentes que constituem os efluentes têxteis. Nestas reações, radicais oxidantes são gerados rapidamente através de um processo de catálise conduzido pela presença de íons de ferro (Fenton, 1894).

Para aprimoramento dos níveis de degradação, geralmente se utiliza a reação de Fenton combinada a algum tipo de radiação (processo foto-Fenton), como a solar. Ademais, Moradi *et al.* (2020) demonstraram ainda que o efeito sinérgico entre a luz e a irradiação por ultrassom (processo sono-foto-Fenton), em alguns casos, pode promover uma maior geração de radicais reativos, facilitar a regeneração do ciclo Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup> e limpar a superfície do catalisador de modo a evitar o acúmulo de poluentes. Deste modo, o emprego da energia solar juntamente com a irradiação ultrassônica mostra-se como uma linha de pesquisa próspera, atentando para a deficiência na divulgação de estudos que envolveram este tipo de sistema no tratamento de águas residuais têxteis.

Os íons de ferro empregado como catalisador das reações de Fenton pode ser obtido de diferentes fontes, dada a abundância de matérias-primas à base deste metal na natureza (Zhu *et al.*, 2023a). Alguns pesquisadores têm utilizado o ferro provindo de materiais sólidos insolúveis em razão da facilidade de separação e recuperação do catalisador para reutilização. Além disso, eles afirmam que utilizar um sistema heterogêneo possibilita em muitos casos a ampliação da faixa de pH de trabalho, sem que haja uma alta precipitação de ferro na forma de hidróxidos (Scaria; Gopinath; Nidheesh, 2021). Assim sendo, dentre os vários materiais constituídos por este elemento químico, magnetita e pirita são minerais naturais utilizados como catalisadores de reações (Li *et al.*, 2024; Saidi; Amirnia, 2024; Shaida *et al.*, 2023; Oral; Kantar; Yildiz, 2024; He *et al.*, 2023; Zhang *et al.*, 2022a; Zhang *et al.*, 2022b; Novoselova, 2021; Scaria; Gopinath; Nidheesh, 2021).

Embora estes compostos de ferro sejam abundantes na natureza, partículas metálicas de magnetita e pirita em tamanho nanométrico têm sido frequentemente sintetizadas e aplicadas, visto às vantagens obtidas ao utilizar tal ordem de grandeza. Dentre elas está a associação destes materiais a outros para a formação de compósitos, os quais possuem características mais favoráveis à finalidade a que se destina (Kamarudin *et al.*, 2021). Diante disto, opções de substratos sólidos que imobilizem os catalisadores, formem os nanocompósitos e auxiliem nas reações de degradação têm sido o foco de pesquisas (Li *et al.*, 2024; Rubina; Vineetha, Anas, 2024; Le *et al.*, 2023; Al-Husseiny; Ebrahim, 2022; Pandey *et al.*, 2022; Xiao *et al.*, 2022; Thomas; Dionysiou; Pillai, 2021; Unal *et al.*, 2019).

Nesta perspectiva, substratos de origem vegetal como resíduos de vagem e matriz biopolimérica como a celulose bacteriana podem ser explorados, tendo em vista que os seus nanocompósitos de magnetita e pirita ainda não foram investigados para uso como catalisadores de reações de oxidação avançada para tratamento de efluentes têxteis. Deste modo, o desenvolvimento destes novos compósitos com a finalidade de remediação ambiental tornou esta pesquisa inovadora e promissora, buscando-se conferir a estes materiais outras aplicabilidades, disponibilizando para a comunidade científica nanomateriais catalíticos capazes de auxiliar de modo eficiente o tratamento via reação de Fenton.

Com relação à metodologia de tratamento via POA, é importante mencionar que embora sua aplicação tenha por objetivo converter os poluentes orgânicos em substâncias não tóxicas, alguns autores já revelaram em seus trabalhos a formação de subprodutos derivados da oxidação parcial de contaminantes (Gao *et al.*, 2024; Zhu *et al.*, 2023b; Mohan *et al.*, 2021). Assim sendo, tendo em vista que esses intermediários podem ser mais prejudiciais ao meio ambiente que os compostos iniciais, testes ecotoxicológicos devem ser realizados, uma vez que estes são capazes de identificar possíveis danos causados a organismos quando expostos a algum tipo de substância tóxica (Couto; Lange; Amaral, 2018).

Diante do exposto, este estudo teve por objetivo propor um tratamento eficiente que possa ser aplicado nas estações de tratamento de efluentes têxteis de Pernambuco, visando a manutenção da qualidade da água e a preservação do meio ambiente na região. À vista disso, buscou-se desenvolver compósitos capazes de atuar como catalisadores heterogêneos de processos oxidativos avançados que envolvem reações de Fenton e que possam ser utilizados como metodologias eficientes para tratamento de corantes têxteis em solução aquosa e efluente industrial. Para isto, delinearão-se os seguintes objetivos específicos:

- Sintetizar nanopartículas de magnetita e pirita;
- Preparar resíduo de vagem de feijão e produzir hidrogéis de celulose bacteriana para servirem como suportes na imobilização das partículas sintetizadas, dando origem aos nanocompósitos;
- Caracterizar os compósitos através de diferentes técnicas analíticas a fim de conhecer a natureza dos materiais formados;
- Avaliar o potencial catalítico dos compósitos no tratamento de corantes têxteis e de efluentes industriais;
- Definir os sistemas de tratamento mais adequados com base nos níveis de eficiência ao utilizar os compósitos;

- Investigar os parâmetros operacionais e determinar as condições experimentais mais adequadas para maximizar a eficiência dos sistemas de tratamento propostos;
- Acompanhar o comportamento da degradação e da mineralização dos corantes têxteis em função do tempo;
- Examinar a possibilidade e capacidade de reutilização dos nanocompósitos;
- Analisar os efeitos ecotoxicológicos da mistura de corantes antes e após submissão aos tratamentos, frente a organismos representativos da biota;
- Aplicar o sistema de tratamento previamente proposto para a mistura de corantes em efluentes oriundos de lavanderia têxtil;
- Propor um método primário de coagulação-floculação que utilize agente floculante natural.

## 2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

A água é um recurso essencial à vida e ao desenvolvimento econômico. Durante anos foi considerada um recurso infinito e, por isso, teve seu uso negligenciado. Nos últimos tempos, a escassez de água doce de qualidade é considerada um desafio ao desenvolvimento sustentável, fazendo-se então necessária a sua preservação e utilização de forma consciente (Bao; Wang; Sun, 2022).

Um conjunto de acontecimentos de âmbito global conduz à escassez da água, com destaque ao expressivo crescimento populacional, que é responsável por aumentar a demanda deste recurso. Além disso, a carência na infraestrutura das áreas urbanas causada pela falta de gerenciamento e ações conscientes por parte das autoridades levam a perdas de água tratada em países em desenvolvimento. Somados a isto estão os eventos hidrológicos extremos, tal como as grandes secas, as quais são advindas das mudanças globais atuais, que interferem de modo direto nos índices de precipitação do ciclo da água e, conseqüentemente, na disponibilidade deste bem (Gharib *et al.*, 2023; Nafi'shehab *et al.*, 2021).

Além dos fatores citados, a industrialização também ampliou a demanda pela água, com consumo até maior que a urbanização. É válido salientar ainda que não só a elevada procura por água potável é responsável por sua insuficiência, mas também a notória e crescente contaminação dos recursos hídricos (Jiang *et al.*, 2024). Para Gaur, Sharma e Yadav (2024), inúmeras ações contribuem para uma deterioração cada vez mais acentuada dos mananciais de água situados próximos aos grandes centros urbanos, dentre elas a disposição inadequada de resíduos sólidos e o lançamento de resíduos líquidos domésticos e industriais sem o devido tratamento.

### 2.1 A INDÚSTRIA COMO FONTE POLUIDORA

O desenvolvimento científico e tecnológico das últimas décadas vem contribuindo para a transformação das indústrias e, conseqüentemente, com o avanço do sistema econômico dos países. No entanto, a industrialização é considerada agente modificador dos processos naturais, visto que é capaz de afetar o equilíbrio dos ecossistemas (Wang; Chen; Zhu, 2023). De acordo com Priya *et al.* (2023), a prosperidade observada para o sistema industrial por vezes não é seguida por uma compreensão mais cuidadosa sobre a sua interligação com o meio ambiente. Sendo assim, uma vez que nem sempre existem preocupações quanto aos insumos utilizados

pela maioria das indústrias e nem com relação à disposição adequada dos seus efluentes nos corpos aquáticos, impactos negativos são gerados à natureza.

Embora nos últimos anos as indústrias tenham buscado ampliar a sua capacidade produtiva de forma sustentável, a tecnologia modernizou os processos de produção e isto aumentou o número de compostos e produtos químicos. Por sua vez, estes compostos têm contribuído para o acréscimo dos níveis de contaminação do ar, do solo e da água (Priya *et al.*, 2023).

A poluição dos ecossistemas aquáticos oriunda das atividades industriais é consequência da introdução dessas substâncias, muitas vezes potencialmente perigosas, que são capazes de causar danos a organismos vivos e à saúde humana. Dentre os constituintes comumente utilizados nos processos produtivos, podem-se destacar materiais orgânicos de elevado poder toxicológico. Desta forma, as indústrias geradoras desse tipo de poluente merecem uma atenção especial, principalmente com relação às suas políticas para tratamento de resíduos, sejam eles gasosos, sólidos ou líquidos (Khan *et al.*, 2023a). Neste sentido, dentre os setores industriais responsáveis pela poluição e contaminação da água, destacam-se o farmacêutico, o petroleiro, o agropecuário e o têxtil (Dutta *et al.*, 2024; Panhwar *et al.*, 2024; Hamidi; Makarem; Rahimpour, 2023; Khan *et al.*, 2023b; Azcune *et al.*, 2022; Jain *et al.*, 2022).

## 2.2 INDÚSTRIA TÊXTIL

O ramo têxtil é responsável por contribuir com o desenvolvimento social e econômico de diferentes cidades do Brasil. Sua importância está diretamente associada às necessidades de utilização de vestuários, atendimento aos costumes e tendências de diferentes épocas. Isto faz com que o seu desenvolvimento seja reflexo da crescente demanda existente. No país, a elevada disponibilidade de matéria-prima básica e de mão de obra torna este mercado altamente competitivo (Galatti; Baruque-Ramos, 2022; IEMI, 2020).

Segundo a Associação Brasileira da Indústria Têxtil e de Confecção (ABIT), no ano de 2022, a atividade têxtil no Brasil foi a segunda maior empregadora nacional da indústria de transformação e a maior cadeia de produção do Ocidente. O país configurava entre os cinco maiores produtores e consumidores de jeans, sendo referência mundial e possuindo mais de 50 faculdades de moda. Neste mesmo ano, a indústria têxtil e de confecção gerou um faturamento de 190 bilhões de reais, figurando-se em Pernambuco como o segundo produtor têxtil do país (ABIT, 2023). Rangel e Corteletti (2022) ressaltam a importância do polo de confecções do estado, localizado no agreste pernambucano, onde se destacam os municípios de Caruaru,

Toritama e Santa Cruz do Capibaribe, cuja produção é voltada majoritariamente para artigos de jeans. Nestas cidades, além das indústrias responsáveis pelas etapas de fiação, tecelagem e malharia, concentram-se também empresas destinadas ao beneficiamento (lavagem e tingimento) dos produtos já confeccionados, que são as lavanderias têxteis.

Contudo, como todo desenvolvimento e progresso trazido pelas instalações industriais, impactos ambientais negativos podem estar associados. Estes são oriundos, na maioria dos casos, da falta de planejamento e infraestrutura, que levam a um desenvolvimento não sustentável (Wang; Chen; Zhu, 2023). Diante dessas informações é necessário avaliar as indústrias e suas etapas de processamento, de modo a compreender onde se encontram as maiores contribuições para as poluições causadas ao meio ambiente. Especificamente nas indústrias de beneficiamento têxtil, geralmente se tem etapas como desengomagem, enxágue, tingimento, fixação, neutralização e alvejamento. Todas requerem o uso de elevados volumes de água, bem como a utilização de uma variedade de produtos químicos (Khan *et al.*, 2023b).

Diante disso, verifica-se ao longo dos anos que o lançamento de efluentes originários deste ramo industrial possui em sua constituição substâncias orgânicas que apresentam características persistentes e refratárias aos métodos de tratamentos considerados convencionais. Estes compostos quando atingem os corpos receptores (rios, riachos, lagos) podem provocar danos, afetando os organismos presentes no meio e conferindo, muitas vezes, toxicidade à vida aquática (Dutta *et al.*, 2024; Luo; Wu; Ding, 2023; Al-Tohamy *et al.*, 2022).

Os corantes sintéticos estão entre os constituintes dos efluentes têxteis que causam toxicidade quando estão presentes nos corpos hídricos. Eles são definidos como substâncias químicas intensamente coloridas e pigmentadas que conferem cor quando aplicadas, normalmente em solução, aos mais diferentes tipos de materiais (ABIQUIM, 2020).

### 2.3 CORANTES TÊXTEIS

Os corantes têxteis podem ser classificados com base na sua estrutura química. Nela há presença de grupamentos denominados cromóforos, os quais são responsáveis pela coloração propriamente dita, com destaque para os grupos nitro, nitroso, azo, arilmetano e carbonila, todos absorvendo nas regiões do ultravioleta e visível. Além deles, grupamentos auxocromos também são componentes essenciais presentes na molécula dos corantes, sendo responsáveis pela fixação da coloração à fibra (Ismail; Sakai, 2022).

De acordo com estes mesmos autores, o tipo azo constitui a maior porcentagem de corantes existentes (65-70%) e, devido ao seu baixo custo, alta estabilidade e capacidade de

produzir uma variedade de cores, ele compreende cerca de 80% dos corantes utilizados na indústria. Corantes deste tipo são assim denominados tendo em vista que possuem grupos azo (C-N=N-C) em sua estrutura. Tais grupamentos merecem atenção, uma vez que suas ligações N=N quando quebradas geram aminas aromáticas tóxicas, que podem ser cancerígenas e mutagênicas (Al-Tohamy *et al.*, 2022; Kishor *et al.*, 2021).

Considerando a expansão no uso de corantes sintéticos, tornou-se necessária a criação de catálogos para compilar informações sobre a constituição química e aplicação dessas substâncias. À vista disso, a *Society of Dyers and Colourists* e a *American Association of Textile Chemists and Colorists* formularam juntas o *Colour Index* (C.I.). Este é o principal catálogo da área e identifica corantes e pigmentos com um nome e número C.I. de conhecimento internacional (Uddin *et al.*, 2022).

El-Rahim *et al.* (2017) mencionaram que conforme o modo de fixação à fibra e aplicação na indústria, o *Colour Index* classifica os corantes em: ácidos, azoicos, básicos, diretos, dispersos, reativos, à cuba e sulfurosos. Destacam-se os diretos e reativos, pois são compostos altamente solúveis em água, mais baratos e geralmente utilizados em fibras de algodão, *nylon*, seda e poliamida. Dentre os inúmeros corantes sintéticos inseridos nestas duas classes, citam-se o preto direto 22 (C.I. 35435), vermelho direto 23 (C.I. 29160), vermelho direto 227 (C.I. não catalogado) e azul reativo 21 (C.I. 18097), cujos nomes, segundo o C.I., indicam a cor, a classe e a ordem da substância. De acordo com Santana (2020), estes corantes estão entre os mais utilizados por lavanderias do Agreste pernambucano, estando algumas de suas informações químicas apresentadas no Anexo A.

Dutta *et al.* (2024) afirmaram que algumas características são desejáveis aos corantes, dentre elas estão estabilidade à luz, distribuição uniforme, alto grau de fixação e resistência à lavagem. Contudo, de acordo com Al-Mamun *et al.* (2019), devido a elevada solubilidade em água apresentada pela maioria dos corantes, cerca de 10 a 20% da quantidade utilizada no processo produtivo não são aderidos à fibra e, portanto, estão presentes nos efluentes industriais.

Khan *et al.* (2023b) ressaltam que os corantes quando associados a outras substâncias empregadas nas indústrias têxteis (ácidos, álcalis, amido, detergentes, surfactantes e solventes usados durante a limpeza de equipamentos) potencializam o efeito poluidor das águas residuárias desse ramo produtivo. Além disso, uma vez que os corantes são substâncias sintetizadas, a sua degradação natural é mais complexa dada a presença de grupos aromáticos em suas moléculas (Al-Tohamy *et al.*, 2022). Com isso, os autores afirmam ainda que caso resíduos líquidos contendo corantes sejam descartados de forma inadequada, dependendo da concentração que se encontrem e do tempo que permanecerão no ambiente aquático, sua

presença pode causar danos à biodiversidade. Ademais, podem também conduzir ao desequilíbrio da fauna, impedir a penetração dos raios solares no meio e, conseqüentemente, alterar a atividade fotossintética das plantas, levando ao esgotamento do oxigênio dissolvido.

Além do mais, quando presentes no ambiente, os corantes são capazes de gerar impactos negativos significativos à saúde humana, causando doenças que vão desde dermatites de contato a problemas no sistema nervoso central. Este último tem relação com o acúmulo dessas substâncias ao longo da cadeia alimentar da fauna aquática. Os peixes contaminados, por exemplo, quando consumidos por humanos, podem causar sintomas como cólicas, febre e hipertensão (Dutta *et al.*, 2024).

Logo, tratar os efluentes têxteis de forma a eliminar os corantes neles contidos é de fundamental importância. Soares e Ferreira (2017) relatam que apesar de não existir uma legislação específica que estabeleça quais parâmetros são necessários para controle destas substâncias nos efluentes, padrões de lançamentos já são aplicados para orientar como deve ser o descarte de resíduos, sobretudo em despejos que venham a atingir os recursos hídricos.

## 2.4 LEGISLAÇÃO AMBIENTAL

No Brasil, a Resolução de nº 430 de 13 de maio de 2011 do Conselho Regional do Meio Ambiente (CONAMA) discorre sobre as diretrizes para gestão do lançamento de efluentes de qualquer fonte poluidora. Nela há a informação sobre resíduos que podem ser despejados direta ou indiretamente nos corpos receptores quando previamente tratados e, para isto, devem ser obedecidas as condições e padrões determinados na referida resolução. No que tange aos efluentes têxteis, embora não haja nada relacionado à coloração, um dos critérios apresentados é a remoção da matéria orgânica biodegradável em valores superiores a 60%, devendo esta análise ser monitorada através da demanda bioquímica de oxigênio (DBO) (Brasil, 2011).

Em Pernambuco, a Agência Estadual de Meio Ambiente (CPRH) é o órgão responsável pela execução da política ambiental, bem como pela fiscalização dos recursos hídricos. A sua Norma Técnica de nº 2.001 dispõe sobre o controle de carga orgânica em efluentes líquidos industriais de qualquer natureza, exigindo um nível mínimo de redução da DBO, o qual deve variar entre 70% e 90%, a depender da carga total gerada pela atividade poluidora, se menor ou maior igual a 100 kg por dia. Com relação à carga orgânica não-biodegradável, esta é avaliada mediante a demanda química de oxigênio (DQO), que para a indústria têxtil deve ter redução de 80% independente da carga total (Pernambuco, 2003).

A norma estadual estabelece ainda que na hipótese de a empresa não alcançar o percentual requerido, deverão ser realizadas modificações no processo produtivo ou no controle do tratamento, de forma que os efluentes atendam aos padrões de lançamento. Além disso, na referida norma é estabelecido que os efluentes líquidos devem ser descartados com cor visivelmente ausente e com pH situado entre 5 e 9 (Pernambuco, 2003). Deste modo, percebe-se claramente que as indústrias têxteis precisam realizar um tratamento adequado dos seus resíduos para que então eles possam ser despejados nos corpos hídricos.

Visando atender à legislação, as indústrias e lavanderias têxteis têm procurado minimizar a coloração dos seus efluentes, dado que este é o principal problema inerente ao descarte de suas águas residuárias. Somado a isto, parâmetros como cor, pH, turbidez, DQO e DBO também têm sido acompanhados, visto que muitas vezes se apresentam alterados (Al-Tohamy *et al.*, 2022). Sendo assim, algumas metodologias de tratamento de efluentes já vêm sendo empregadas.

## 2.5 METODOLOGIAS CONVENCIONAIS PARA TRATAMENTO DE ÁGUAS RESIDUAIS TÊXTEIS

De um modo geral, os sistemas de tratamento de águas residuárias podem englobar vários processos e operações, incluindo métodos físicos, biológicos e químicos. Os físicos consistem em processos mecânicos que visam a retirada de material particulado em suspensão através de unidades de gradeamento, peneiramento, filtração e flotação (Jagaba *et al.*, 2023).

Os processos biológicos, cujo objetivo principal é a remoção da carga orgânica solúvel, fundamentam-se na biorremediação através de microrganismos aeróbios e/ou anaeróbios. Esse método é considerado ambientalmente sustentável e economicamente vantajoso, destacando-se os filtros biológicos, sistemas de lagoas e lodos ativados, bem como os reatores anaeróbicos (Panhwar *et al.*, 2024; Kishor *et al.*, 2021).

Por sua vez, processos químicos envolvem a adição controlada de produtos para eliminação de contaminantes, e isto ocorre a partir da modificação de sua estrutura molecular ou de seu estado físico. Essa abordagem de tratamento geralmente emprega técnicas como precipitação química e coagulação/floculação, as quais removem material coloidal, reduzindo a turbidez e a cor (Panhwar *et al.*, 2024; Jagaba *et al.*, 2023).

### 2.5.1 Coagulação e floculação

O processo de coagulação para tratamento de efluentes baseia-se na desestabilização de pequenas partículas poluidoras em suspensão, através do uso de coagulantes. Estes são utilizados para eliminar a repulsão eletrostática entre essas partículas, fazendo com que ocorra uma agregação, que levará à formação de flocos. Por sua vez, na floculação, o agrupamento de tais flocos é estimulado, fazendo com que as partículas se tornem maiores e mais facilmente sedimentáveis. Este tipo de processo, frequentemente usado para eliminar sólidos suspensos e matéria orgânica, pode agir como uma espécie de pré-tratamento, tratamento principal ou pós-tratamento de efluentes. Uma vez considerado de baixo custo, de fácil operação e de alta versatilidade, ele é comumente empregado em estações de tratamento de efluentes de diferentes indústrias (Jagaba *et al.*, 2023).

Segundo Abujazar *et al.* (2022), o processo de coagulação é realizado principalmente pela administração de uma pequena quantidade de coagulante, utilizando uma configuração experimental de teste de jarro (*jar test*), o qual é agitado mecanicamente. Inicialmente, em uma fase denominada de mistura rápida, o coagulante é uniformemente incorporado na amostra. Em seguida, na fase de mistura lenta, ocorre a agregação dos flocos, resultando na sedimentação.

Com relação aos agentes de coagulação, geralmente são utilizados coagulantes químicos, que apresentam boa eficiência e facilidade de manipulação. Dentre eles estão sais de alumínio e ferro, como o sulfato de alumínio, sulfato ferroso, cloreto férrico e policloreto de alumínio (Zaki *et al.*, 2023). Contudo, quando presentes no meio ambiente, esses coagulantes metálicos podem causar efeitos adversos à saúde humana. Diante disso, coagulantes orgânicos têm despertado o interesse da comunidade científica, uma vez que são biodegradáveis e não possuem metais em sua constituição. Eles podem ser obtidos de plantas ou extraídos de frutas, sementes, folhas e cascas de árvores (Jagaba *et al.*, 2023; Alazaiza *et al.*, 2022). Dentre os coagulantes naturais, sustentáveis e ecológicos, destaca-se a pectina.

A pectina é um polissacarídeo formado principalmente por unidades de d-ácido galacturônico, que são unidas em cadeia por ligações glicosídicas  $\alpha$ -(1-4) carboxiladas ou parcialmente esterificadas com grupos metoxila. De grande abundância na natureza, ela faz parte da constituição da parede celular de plantas, estando presente na lamela média e nas paredes celulares primária e secundária do tecido vegetal (Alazaiza *et al.*, 2022). Na literatura, encontram-se relatos de sua extração a partir de cascas de frutas cítricas como laranja, limão e maracujá, bem como do bagaço de maçã, cascas de melancia e polpa de tomate (Forouhar *et al.*, 2024; Vathsala *et al.*, 2024; Zhao *et al.*, 2024; Elma *et al.*, 2023; Liu *et al.*, 2023a; Santos

*et al.*, 2023). As pectinas com alto teor de metoxila possuem a capacidade de formar géis quando dispostas em água e isto a tornou atrativa para servir como agente coagulante/floculante no tratamento de efluente têxtil.

No que diz respeito ao tratamento de efluentes têxteis, de um modo geral, os processos biológicos demonstram ser mais eficazes na remoção de corantes sintéticos das águas residuais quando comparados aos tratamentos físicos e químicos (Nadeem; Guyer; Dizge, 2017). Entretanto, os processos convencionais frequentemente utilizados não alcançam total eficiência na eliminação da cor, ou seja, na degradação completa dos corantes. Isto está relacionado à estabilidade destes compostos, que conforme já mencionado, é consequência de suas estruturas moleculares complexas (Dutta *et al.*, 2024; Al-Tohamy *et al.*, 2022).

Perante o exposto, buscando garantir a degradação desses poluentes recalcitrantes e com isso atender à legislação e reduzir impactos negativos ao meio ambiente, o uso de tratamentos complementares mais efetivos tem sido avaliado para os efluentes do setor têxtil. Estudos têm demonstrado a eficiência dos processos de adsorção (Bensalah, 2024; Sellaoui *et al.*, 2024; Oke *et al.*, 2022), eletrocoagulação (Hussain *et al.*, 2023; Kalia *et al.*, 2023), filtração por membranas (Luo *et al.*, 2024; Jin *et al.*, 2023), oxidativos avançados (Mohammed *et al.*, 2024; Yusuff; Obende; Egbosiuba, 2024) e híbridos (Yu *et al.*, 2022; Tanveer *et al.*, 2022).

## 2.6 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS

Os processos oxidativos avançados (POA) destacam-se como um método consolidado para tratamento de efluentes industriais, sendo capazes de reduzir os impactos ambientais negativos. Com isso, estes processos vêm sendo estudados para remediação de diversas classes de substâncias, as quais estão contidas nas águas residuais dos diferentes setores da indústria, com destaque para o farmacêutico, o agrícola, o petrolífero e o têxtil (Preethi *et al.*, 2024; Vinayagam *et al.*, 2024; Kumari; Kumar, 2023; Tanveer *et al.*, 2022; Toor *et al.*, 2021; Khare *et al.*, 2021). O princípio básico da tecnologia via POA é a degradação de poluentes orgânicos recalcitrantes através de espécies químicas altamente reativas e não seletivas, dentre elas os radicais hidroxilas (HO<sup>•</sup>). Estes, por sua vez, ao reagirem com as moléculas dos compostos e promoverem a sua total mineralização, converte-as em H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> e sais inorgânicos. Isto se dá através dos mecanismos reacionais de abstração de hidrogênio (Equação 1), transferência de elétrons (Equação 2) ou adição eletrofílica (Equação 3) (Legrini; Oliveros; Braun, 1993).





Em que, RH são hidrocarbonetos alifáticos, RX são hidrocarbonetos clorados e R' são hidrocarbonetos insaturados ou aromáticos.

Os HO<sup>·</sup> disponíveis para reação são gerados *in situ*, dentre outras formas, através da aplicação de fortes agentes oxidantes, como o peróxido de hidrogênio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>). Além disso, o radical hidroxila pode ser formado através da oxidação eletroquímica ou por cavitação, esta última com a aplicação de ondas ultrassônicas. O elevado potencial padrão de redução do HO<sup>·</sup> (E° = 2,80 V), o qual é inferior apenas ao do flúor (E° = 3,03 V), garante a sua alta capacidade oxidativa frente a maioria dos poluentes orgânicos, levando-o a exibir taxas mais rápidas de reação quando comparado aos oxidantes convencionais, tais como o ozônio, oxigênio e cloro (Brillas, 2020; Al Mayyahi; Al-Asadi, 2018).

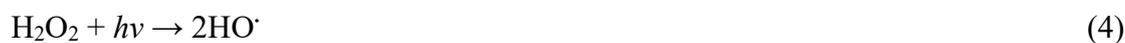
Para Khare *et al.* (2021), a utilização de POA visando o tratamento de efluentes apresenta como vantagem a viabilidade de associação com outras tecnologias, podendo ser utilizado como tratamento prévio ou posterior. Segundo os autores, estes tipos de processos são capazes de promover a geração de radicais com elevado poder oxidante; mineralizar compostos refratários; e propiciar a decomposição dos oxidantes necessários para reação, transformando-os em produtos com menor impacto ambiental. Além disso, uma outra vantagem dos POA é a facilidade de operação em condições de temperatura e pressão ambiente.

Por outro lado, Kishor *et al.* (2021) afirmam que esses processos trazem como desvantagens a possibilidade de geração de subprodutos de degradação mais tóxicos e menos biodegradáveis que o contaminante inicial, caso não haja mineralização completa. Os pesquisadores mencionam ainda restrições quanto à aplicação para matrizes com elevada concentração de poluentes e, em alguns casos, o custo de implantação, operação e manutenção relativamente alto, que estão relacionados principalmente à necessidade de fontes de energia e materiais. Para isso, tem-se procurado meios alternativos para solução deste último problema, como o uso da energia solar natural, catalisadores de baixo custo (quando aplicáveis ao processo) e até mesmo a combinação de POA com outras metodologias de tratamento, visando uma maior facilidade para enquadramento desta tecnologia na realidade das estações de tratamento de efluentes industriais (Kishor *et al.*, 2021; Toor *et al.*, 2021).

De acordo com Khan *et al.* (2023a), com base nas possíveis rotas de geração dos HO<sup>·</sup>, os POA podem ser classificados em sistemas químicos (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, O<sub>3</sub> e processo Fenton), fotoquímicos (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/radiação, O<sub>3</sub>/radiação, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/O<sub>3</sub>/radiação, processo foto-Fenton e

fotocatálise heterogênea), sonoquímicos (ultrassom (US), H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/US, O<sub>3</sub>/US, fotocatalise/US, sono-Fenton e sono-foto-Fenton) e eletroquímicos (oxidação anódica, eletro-Fenton, foto-eletro-Fenton e sono-eletro-Fenton). Ademais, é válido mencionar que os POA podem ainda ser classificados em sistemas homogêneos e heterogêneos, quando na ausência ou presença, nesta ordem, de catalisadores insolúveis em água. Dos POA citados, pode-se destacar os processos H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/radiação (fotoperoxidação), Fenton, foto-Fenton, sono-Fenton e sono-foto-Fenton (Preethi *et al.*, 2024).

O processo de fotoperoxidação (ou peroxidação fotoassistida), que tem como princípio a combinação entre o oxidante H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> com uma fonte de energia, é um dos POA com maior simplicidade operacional e mais antigo. Destaca-se por ser mais eficiente que o emprego isolado da radiação e do reagente, visto que leva à produção dos HO<sup>•</sup>. Estes, por sua vez, possuem potencial de redução mais elevado que o peróxido de hidrogênio molecular (E° = 1,78 V) e, por isso, promovem uma oxidação mais energética e efetiva. Assim sendo, neste caso, os radicais são gerados pela quebra homolítica da molécula de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sob ação da fotólise direta (Equação 4) (Baxendale; Wilson, 1957). Para quebra da ligação, geralmente se utiliza uma fonte de radiação ultravioleta (UV), com comprimento de onda (λ) < 254 nm, ou solar, a qual compreende a faixa de λ do UV e do visível (Yadav; Sellamuthu; Tyagi, 2020).



Em que,  $h\nu$  representa a fonte luminosa.

Conforme relatado por Esteves, Rodrigues e Madeira (2017), a concentração de oxidante é uma variável muito importante para a degradação, visto que quando em excesso, o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> pode conduzir a reações indesejadas de eliminação do HO<sup>•</sup> (Equações 5 e 6) e formação de outras espécies reativas de oxigênio, tal como o radical hidroperoxila (HO<sub>2</sub><sup>•</sup>), que apresenta um menor potencial de redução (E° = 1,70 V). Além disso, uma outra forma de reduzir a eficiência do POA é através da recombinação dos HO<sup>•</sup>, que reconduz à formação de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> molecular (Equação 7).



A degradação de corantes presentes em água e efluentes têxteis através do processo de fotoperoxidação foi relatada na literatura. Hamlaoui *et al.* (2023), por exemplo, utilizaram este processo na degradação dos corantes vermelho reativo 184, laranja reativo 4 e vermelho direto 80 em solução aquosa ( $0,1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ). Após adicionar  $340 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , em 60 min de tratamento sob radiação UV-C, foram alcançadas eficiências de 35%, 59% e 69%, para os respectivos compostos. Os autores destacaram que quando avaliados os processos de fotólise e peroxidação individuais, após os mesmos 60 min de reação, alcançou-se uma eficiência máxima de 12%, confirmando que o emprego isolado de radiação ou oxidante é ainda menos efetivo. Rosa *et al.* (2020) aplicaram a peroxidação fotoassistida por radiação ultravioleta para tratamento de um efluente provindo de uma empresa de confecção têxtil, contendo os corantes amarelo reativo 145, laranja reativo 122, vermelho reativo 239 e preto reativo 5. A eficiência média de degradação da cor do efluente foi de cerca de 79% com a utilização do POA, em tempos de tratamento que variaram entre 60 e 240 min.

Ding *et al.* (2020) ao investigar inicialmente a cinética de degradação da cor do corante rodamina B ( $4,8 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) através dos sistemas UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$  e UV/Persulfato (UV/PS) observaram que o processo de fotoperoxidação promoveu um melhor desempenho da reação (78,1% em 10 min), principalmente quando a concentração do oxidante foi aumentada de 10 para  $200 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . No entanto, logo depois, para o mesmo corante, os autores avaliaram o sistema foto-Fenton e constataram que a adição de  $\text{Fe}^{2+}$  facilitou a reação de oxidação, elevando a taxa de degradação em quatro vezes e a eficiência em cerca de 21,30%.

À vista disso, é importante destacar que nos últimos anos, as reações de Fenton têm sido empregadas para tratamento de efluentes através de POA (Ribeiro; Sarinho; Nunes, 2024; Wang *et al.*, 2023a; Lin *et al.*, 2022; Dogan *et al.*, 2021). Nestas reações que geralmente ocorrem em pH ácido, íons de ferro são utilizados para catalisar a decomposição do  $\text{H}_2\text{O}_2$  em radicais hidroxilas (Equação 8), os quais são os responsáveis pela oxidação de cátions ferrosos a férricos (Equação 9). Quando conduzido sob ausência de radiação, este tipo de POA é denominado processo Fenton (Fenton, 1894).



Destaca-se que embora a oxidação de substâncias orgânicas através desse processo seja descrita basicamente pelas etapas exibidas nestas equações, o mecanismo reacional é mais complexo. Ele envolve muitas outras reações, que são divididas em estágios de iniciação,

propagação e terminação (Munoz *et al.*, 2015). Salienta-se que a cinética da reação de decomposição do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> catalisada por íons ferrosos é muito mais rápida que a do estágio seguinte. Isto é devido ao fato de que na fase posterior os íons férricos recém-formados participam da reação e ao reagirem com o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> formam precipitados de oxi-hidróxidos de ferro e complexos carboxilatos (Zhu *et al.*, 2019). Para Galeano *et al.* (2019), este evento interrompe de forma significativa o ciclo eficiente do ferro e, conseqüentemente, prejudica a produção contínua de HO<sup>·</sup>.

Assim, embora o processo Fenton tenha mostrado uma capacidade satisfatória para degradar compostos orgânicos, mais tarde foi descoberto que a sua associação com uma fonte de radiação permitia alcançar uma maior eficiência de mineralização. Este outro tipo de POA é comumente conhecido como processo foto-Fenton (Guo; Wang; Xu, 2019), estando a sua reação global apresentada na Equação 10.



Em que,  $h\nu$  representa a fonte luminosa.

No processo foto-Fenton ocorre a foto-decomposição do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e o Fe<sup>3+</sup>, previamente formado na etapa inicial (Equação 8), ao absorver o fóton de luz, aumenta a produção de HO<sup>·</sup> e regenera o Fe<sup>2+</sup>. Além disso, o emprego de radiação auxilia na descarboxilação dos complexos estáveis de carboxilato férrico altamente prejudiciais (Safarzedeth-Amiri; Bolton; Cater, 1996). Isto se dá através da quebra das ligações destes compostos, que é considerado mais um meio de regeneração dos cátions ferrosos (Equação 11).



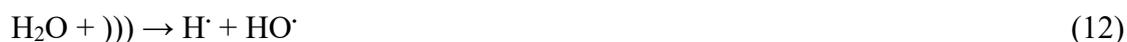
Santana *et al.* (2019) compararam os processos de fotoperoxidação, Fenton e foto-Fenton homogêneo na degradação dos corantes vermelho reativo 195 e preto direto 22, ambos na concentração de 25 mg·L<sup>-1</sup>. Os pesquisadores observaram que em meio ao processo de peroxidação assistido pela radiação solar artificial, após 60 min foram obtidas eficiências de 30% e 46% para os respectivos compostos (pH 3-4, [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 200 mg·L<sup>-1</sup>). Com a adição de sulfato ferroso ([Fe] = 5 mg·L<sup>-1</sup>), cerca de 65% dos corantes foram degradados em ausência de radiação (Fenton). Por sua vez, o processo Fenton irradiado pela luz solar foi o que apresentou os melhores resultados, atingindo 94,23% e 91,58% de eficiência de degradação dos corantes

mencionados, nesta ordem, mostrando que a aplicação de radiação tornou o tratamento mais satisfatório.

Conforme já mencionado, além da aplicação de agentes oxidantes e produtos químicos, uma outra forma de gerar HO $\cdot$  *in situ* diz respeito à utilização de ondas sonoras (ultrassom). Este tipo de POA, denominado de sonólise, tem demonstrado boa eficiência quando aplicado na degradação de diferentes substâncias orgânicas (Ghosh; Sahu, 2024; Vinayagam *et al.*, 2024; Hassani *et al.*, 2022).

O ultrassom consiste em ondas mecânicas longitudinais de baixa frequência (16-100 kHz), as quais são transmitidas através de vibrações moleculares. As ondas, ao interagirem com os gases dissolvidos no meio líquido, criam ciclos periódicos de pressão positiva e negativa (compressão-expansão), gerando microbolhas. Estas, por sua vez, podem ser estáveis, conservando o seu tamanho durante alguns ciclos; ou transientes, que ao crescer e atingir um tamanho crítico implodem liberando energia (Hoffmann; Hua; Hochemer, 1996).

O fenômeno de formação, crescimento e colapso de tais bolhas é chamado de cavitação acústica. O evento de implosão induz a condições supercríticas de temperatura e pressão em pontos localizados no líquido, causando, portanto, a dissociação térmica homolítica da molécula de água, que por sua vez, dá origem aos HO $\cdot$  (Equação 12) (Moradi *et al.*, 2020). Hoffmann, Hua e Hochemer (1996) estimaram uma concentração de radicais de  $4,0 \times 10^3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  em solução. Após isso, percebeu-se que a utilização de ondas ultrassônicas oferecia um efeito secundário muito importante na aplicação de POA. Logo, este fato fez com que o processo de sonólise passasse a ser estudado com a finalidade de degradar poluentes ambientais.



Em que, U) significa o emprego de ultrassom.

Entretanto, embora a sonólise seja capaz de gerar HO $\cdot$ , este processo por si só resulta em uma baixa mineralização devido à recombinação desses radicais (Equação 7). Este fato limita a eficiência do sistema de degradação, sobretudo se a concentração de poluentes na solução for baixa (Xu *et al.*, 2020). Por este motivo, para Moradi *et al.* (2020), de modo a aumentar ainda mais os níveis de degradação dos poluentes, a adição de um agente oxidante faz-se necessária. Neste caso, os autores afirmam que, semelhante à atuação da luz na quebra das moléculas de H $_2$ O $_2$  adicionadas ao sistema de tratamento, a energia obtida através do uso de cavitação também auxilia na sua decomposição (Equação 13).



A esse respeito, Ahmed e Mohamed (2024) também argumentam que a adição de ferro (processo sono-Fenton) é capaz de aumentar ainda mais a taxa de reação, dado que atua na regeneração dos radicais, conforme apresentado anteriormente ao discutir os processos Fenton e foto-Fenton. Com isso, é importante destacar que não só a luz como a energia advinda das ondas ultrassônicas também facilita a redução dos íons férricos a íons ferrosos. Isto ocorre a partir dos oxi-hidróxidos de ferro previamente formados, sendo, portanto, também eficiente no ciclo de regeneração do ferro (Equações 14 e 15) (Scaria; Gopinath; Nidheesh, 2021).



Em seu artigo de revisão, Ahmed e Mohamed (2024) mencionam diferentes trabalhos que indicaram a maior eficiência do processo híbrido de sono-Fenton frente aos sistemas isolados. Ademais, estes mesmos autores foram além e revelaram que devido a efeitos sinérgicos, a reação de Fenton conduzida sob uma fonte de radiação integrada à irradiação por ultrassom (processo sono-foto-Fenton) é uma alternativa em potencial quando se trata da degradação de substâncias orgânicas persistentes.

No tratamento do corante têxtil laranja 2 em solução aquosa, Dükkanci, Vinatoru e Mason (2024) avaliaram a eficiência dos processos sonoperoxidação, Fenton, sono-Fenton e sono-foto-Fenton. Eles relataram que a degradação do composto foi de apenas 47,8% quando irradiaram simultaneamente, por um período de 120 min, ultrassom e luz ultravioleta no sistema; e foram obtidos 54,9% de eficiência ao empregar o processo Fenton utilizando sulfato ferroso. Quando este foi irradiado por ultrassom (sono-Fenton), a eficiência foi significativamente melhorada para 76,4%, alcançando-se posteriormente 80,8% de degradação ao aplicar simultaneamente ultrassom e luz ultravioleta (sono-foto-Fenton). Deste modo, os autores concluíram que o efeito sinérgico de cada um dos processos foi importante para atingir melhores níveis de degradação.

Baseando-se em buscas realizadas em plataformas de pesquisa de acesso aberto, até o momento, a utilização da radiação solar natural associada à ultrassônica tem sido pouco abordada, sobretudo para tratamento de águas residuais têxteis. Neste sentido, o emprego da energia advinda do sol mostra-se como uma possibilidade atraente, sendo ainda mais

interessante em regiões tropicais, tal como o Agreste pernambucano, onde se percebe vasta abundância dessa fonte de energia (Justino *et al.*, 2019).

Em relação à fonte de ferro, a qual é fundamental para condução da reação de Fenton, é importante mencionar que a sua utilização em meio homogêneo apresenta algumas limitações práticas e econômicas, que dificultam suas aplicações em escala industrial. Uma delas está associada à produção excessiva de lodo, que é decorrente do processo de coagulação de íons férricos, principalmente em pH básico. Este lodo é considerado uma poluição secundária e uma vez que precisa ser tratado ou descartado de forma adequada, eleva os custos do tratamento (Ribeiro; Sarinho; Nunes, 2024).

No que diz respeito ao pH, tem-se outro problema ao trabalhar em uma estreita faixa ácida de operação. Isto tem a ver com a necessidade de mais insumos químicos para acidificar o efluente a ser tratado e, em seguida, neutralizá-lo para descarte no corpo receptor. Deste modo, no que tange tais inconvenientes, estratégias vêm sendo avaliadas e, dentre as abordagens até então investigadas, inclui-se o uso de catalisadores heterogêneos (Wu *et al.*, 2023).

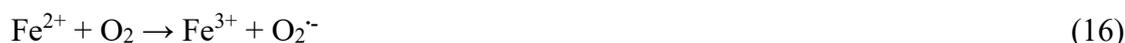
## 2.7 SISTEMAS HETEROGÊNEOS DE FENTON

No processo Fenton heterogêneo os sais solúveis de ferro utilizados nas reações homogêneas são substituídos por materiais insolúveis compostos por este metal, que apresentam sítios ativos disponíveis para reação em sua superfície (Wu *et al.*, 2023). Este processo apresenta vantagens em relação ao homogêneo, podendo-se citar a maior faixa de operação para o pH reacional; a facilidade de separação e recuperação do catalisador para reutilização; e a baixa precipitação de ferro na forma de hidróxidos, consequência da redução da lixiviação do metal presente na superfície do material (Scaria; Gopinath; Nidheesh, 2021).

Conquanto, uma das desvantagens associadas ao sistema heterogêneo é a baixa reprodutibilidade do catalisador em termos de eficiência. Esta se encontra relacionada à sua elevada heterogeneidade e às limitações referentes à transferência de massa (Wu *et al.*, 2023; Thomas; Dionysiou; Pillai, 2021).

Segundo Zhu *et al.* (2023b), a mineralização de poluentes empregando catalisadores heterogêneos à base de ferro compreende mecanismos distintos. Eles envolvem desde o processo de sorção, em que o contaminante pode ser adsorvido nos poros superficiais do material, até a oxidação das substâncias através dos HO<sup>•</sup>, o qual é decomposto a partir de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> formado no próprio meio reacional. A este respeito, Lozano *et al.* (2017) descreveram os seus caminhos de produção. Segundo os autores, as espécies de ferro originadas a partir da ruptura

de ligações Fe-Fe primeiro sofrem uma redução nos intervalos de bandas do catalisador e em sua superfície. Em seguida, o ferro desprendido é capaz de catalisar a reação e dissociar moléculas de oxigênio (O<sub>2</sub>) e de água (H<sub>2</sub>O), gerando H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, conforme Equações de 16 a 19.



Nos processos heterogêneos, a degradação dos poluentes se dá a partir de reações químicas entre o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e as espécies de ferro dispostas na superfície, em um processo tão somente heterogêneo; e em algumas vezes entre o oxidante e o ferro lixiviado em solução, onde há contribuição de mecanismo homogêneo, tal como relatado por Yan *et al.* (2023) e Li *et al.* (2023a).

### 2.7.1 Catalisadores heterogêneos à base de ferro

Com o intuito de substituir o ferro proveniente de um material que seja solúvel em água, a atividade catalítica de diversos compostos tem sido avaliada por meio de sua aplicação nas reações de Fenton. Procura-se materiais de ferro que apresentem grande área superficial específica, transferência de massa apropriada, além de baixa probabilidade de precipitação (Wu *et al.*, 2023). Assim sendo, com tais características e devido à sua abundância, os óxidos de ferro são comumente utilizados. Dentre os existentes, a magnetita (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) apresenta uma maior ocorrência natural e é considerada um catalisador atraente, sobretudo em razão de suas propriedades magnéticas, destacando-se em termos de aplicação industrial (Saidi; Amirnia, 2024; Shaida *et al.*, 2023).

A magnetita é um mineral de origem magmática, metamórfica e hidrotermal, geralmente encontrado em rochas ígneas e sedimentares, podendo ser produzido biogenicamente por uma variedade de organismos. Diferencia-se dos outros óxidos pela estrutura constituída por um conjunto de cátions de ferro bi e trivalentes, coordenados de forma particular (Novoselova, 2021). É um composto que possui propriedades ferrimagnéticas, onde sua estrutura cristalina isométrica segue um padrão conhecido como espinélio invertido cúbico de face centrada, com camadas octaédricas e tetraédricas-octaédricas dispostas em modo alternado. Assim, metade

dos sítios octaédricos são ocupados por íons ferrosos, enquanto os cátions férricos se encontram nos locais tetraédricos e octaédricos remanescentes (Scaria; Gopinath; Nidheesh, 2021).

Diante disso, segundo estes autores, a vantagem associada aos efeitos catalíticos e magnéticos da magnetita é devido à presença de íons  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$  em sua estrutura, os quais servem como doadores de elétrons para as reações de Fenton. Estima-se que em sua composição são apresentados teores médios de 72,36% de ferro e 27,64% de oxigênio, distribuídos em 31,03% de  $\text{FeO}$  e 68,97% de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (Magnetite Mineral Data, 2020).

Além do óxido, outro material à base de ferro com aplicabilidade catalítica adequada é a pirita. Assim como a magnetita, ela também é uma fonte de ferro natural, sendo considerada o sulfeto de ferro ( $\text{FeS}_2$ ) mais comum na crosta terrestre (Shaida *et al.*, 2023). Através das reações de Fenton, ela exibe uma excelente propriedade catalítica para degradação de diferentes compostos orgânicos (Li *et al.*, 2024; Oral; Kantar; Yildiz, 2024; He *et al.*, 2023; Yan *et al.*, 2023; Zhang *et al.*, 2022a). Associado a isto, uma vez encontrada com abundância em depósitos hidrotérmicos de sulfeto e em rejeitos de minas de carvão, é um catalisador em potencial devido ao seu baixo custo e minimização da produção de lodo (Kayan; Oz; Kantar, 2021).

Entretanto, embora a magnetita e pirita possam ser obtidas da natureza, o desenvolvimento da nanotecnologia fez com que nanopartículas metálicas passassem a ser utilizadas como catalisadores de reações para tratamento de águas residuais. Neste sentido, uma das principais vantagens das nanopartículas para aplicação tecnológica é a possibilidade de associação a outros materiais, de modo a torná-las mais atraentes ao objetivo proposto (Kamarudin *et al.*, 2021).

Com relação aos métodos de síntese para obtenção de nanopartículas de ferro destinadas à catálise, na literatura são reportados os de coprecipitação, sol-gel, hidrotérmico, solvotérmico, assistido por micro-ondas, sonoquímico e eletroquímico (Namakka *et al.*, 2023; Tejashwini *et al.*, 2023). Dentre estes, a coprecipitação é uma das metodologias mais utilizadas devido à facilidade de execução e, nela, as partículas de catalisador são formadas pela precipitação de uma mistura aquosa composta por sais férricos e ferrosos, juntamente com uma base (Selmani; Kovačević; Bohinc, 2022). Tem-se também o método hidrotérmico, em que a reação química é conduzida sob temperatura e pressão controladas, fazendo muitas vezes uso de surfactantes para geração de partículas com tamanhos e formas definidas. Ressalta-se que este método, embora muito utilizado, é considerado mais complexo devido aos equipamentos necessários, tais como reator de teflon e estufas de aquecimento (Gennari *et al.*, 2020).

Conquanto haja muitas vantagens, alguns problemas restringem a aplicação de partículas nanométricas em sistemas industriais de catálise. É o caso, por exemplo, da separação

do catalisador disperso em solução, que para a sua recuperação necessita de um processo físico que vá além de uma filtração simples, tal como centrifugação ou nanofiltração. Sendo assim, de modo a reverter esta limitação, uma alternativa é procurar dispor de meios para imobilizar esses nanocatalisadores. Para isto, alguns materiais já são foco de pesquisas (Scaria; Gopinath; Nidheesh, 2021).

## 2.8 SUBSTRATOS SÓLIDOS PARA IMOBILIZAÇÃO DE CATALISADORES NANOMÉTRICOS

De certo, as propriedades magnéticas de alguns compostos, como é o caso da magnetita, favorecem a utilização de catalisadores em suspensão. Todavia, a sua imobilização tem mostrado ser uma solução ainda mais adequada, uma vez que além de facilitar o processo de reutilização, faz com que as características do compósito resultante sejam mais interessantes que a dos materiais isolados (Chen *et al.*, 2023a). A esse respeito, um compósito é formado através da combinação de dois ou mais compostos que apresentam propriedades físicas e/ou químicas distintas entre si, originando um material multifásico com características intermediárias sinérgicas. Uma vez constituído por uma fase contínua (matriz) e uma dispersa (reforço), eles podem ser produzidos a partir de metais, polímeros, cerâmicas, dentre outras substâncias (Martins *et al.* 2022). Segundo estes autores, estudos têm sido conduzidos com o objetivo de produzir compósitos nanométricos (ou nanocompósitos), caracterizados por possuir uma de suas fases com pelo menos uma dimensão em escala nanométrica.

À vista da produção de nanocompósitos, a exploração de substratos sólidos que atuem como matriz e sejam capazes de imobilizar nanopartículas de catalisadores (reforço) tem atraído a atenção de pesquisadores (Li *et al.*, 2024; Rubina; Vineetha, Anas, 2024; Le *et al.*, 2023; Al-Husseiny; Ebrahim, 2022; Pandey *et al.*, 2022; Xiao *et al.*, 2022; Thomas; Dionysiou; Pillai, 2021; Unal *et al.*, 2019). De acordo com Thomas, Dionysiou e Pillai (2021), substratos à base de materiais lignocelulósicos e matrizes poliméricas fornecem um meio altamente poroso para transferência de massa através de fluxo convectivo, o qual favorece substancialmente a reação de degradação em processos catalíticos. Assim, substratos oriundos de resíduos vegetais e filmes de biopolímero podem ser estudados, visando a formação de compósitos com magnetita e piritita.

### 2.8.1 Biomassa de resíduos agroindustriais

Biomassa é toda matéria orgânica de origem vegetal ou animal usada para fins materiais ou energéticos. Por sua vez, resíduos agrícolas formam uma categoria de biomassa lignocelulósica, a qual se encontra disponível em abundância no meio ambiente. Estes resíduos são restos ou produtos não úteis provenientes de atividades ou processos agroindustriais, que podem ser gerados desde a etapa do preparo da terra, da colheita, até o consumo (Lou *et al.*, 2023). Nestes resíduos está inserida uma ampla gama de biomateriais herbáceos, como palha, caules, folhas, cascas, sementes, vagem e bagaço, que têm sido utilizados como fonte carbonácea e oferecem benefícios devido à sua alta disponibilidade e natureza renovável (Fito *et al.*, 2022; Sarkar *et al.*, 2021).

Os resíduos das atividades agrícolas constituem uma parcela substancial dos rejeitos globais, sendo maior que a dos resíduos sólidos urbanos, perdendo apenas para os industriais (Lou *et al.*, 2023). Embora uma fração dessa biomassa agroindustrial seja destinada para fins diversos, como alimentação de animais e geração de energia, uma grande porção não é utilizada e, portanto, rejeitada. O descarte e o gerenciamento inadequado deste tipo de resíduo causam sérios danos ambientais e à saúde, principalmente quando eles são queimados. Isto ocorre, pois, além de haver a exposição da população que vive nas imediações dos locais onde ocorrem as queimadas, tanto passa a existir uma grande quantidade de material particulado, como também há o aumento da emissão dos gases de efeito estufa, o que intensifica as mudanças climáticas (Ren *et al.*, 2022; Salama *et al.*, 2021).

Neste contexto, de acordo com Lou *et al.* (2023), para minimizar a poluição e gerenciar efetivamente os resíduos, sistemas para redução, reutilização e reciclagem vêm sendo incentivados. Diferentes pesquisas têm sido realizadas para converter resíduos agrícolas em produtos de valor agregado (Khedulkar *et al.*, 2024; Yu *et al.*, 2024; Mujtaba *et al.*, 2023; Jan *et al.*, 2022; Sarkar *et al.*, 2021). O interesse da comunidade científica em utilizar este tipo de biomassa cresceu exponencialmente e a maior parte dos estudos são voltados à aplicação desse material na adsorção de metais e poluentes orgânicos em efluentes (Kainth; Sharma; Pandey, 2024; Chong, Soh, Yong, 2023; Adegoke *et al.*, 2022; Chen *et al.*, 2022) e na produção de energia limpa (Khedulkar *et al.*, 2024; Mujtaba *et al.*, 2023; Stanley *et al.*, 2022).

Embora na área ambiental estes resíduos sejam comumente investigados para remover contaminantes orgânicos e inorgânicos através de processos adsorptivos, eles apresentam um elevado potencial como matéria-prima para a produção de compósitos com finalidade catalítica (Li *et al.*, 2021). Para Salama *et al.* (2021), materiais carbonáceos obtidos a partir de biomassa

são considerados os carreadores ideais para catalisadores à base de ferro e isto é devido, dentre outras coisas, à sua grande área superficial específica e alta biocompatibilidade.

No que diz respeito ao uso de materiais lignocelulósicos como adsorventes, em alguns casos, visando melhorar suas propriedades adsorptivas, modificações na biomassa precursora geralmente são realizadas. Dentre variadas metodologias, o tratamento térmico pode ser empregado, dando origem a biocarvões (biochar) (Yu *et al.*, 2024). Ao trazê-lo para a área catalítica, em algumas pesquisas já foi revelado que estes biocarvões associados a compostos de ferro (biochar-ferro), ao serem utilizados como catalisadores, são capazes de ativar e decompor o  $H_2O_2$ , formando  $HO\cdot$  (Jin *et al.*, 2024; Jiteshwaran *et al.*, 2024; Huang *et al.*, 2023a).

Assim sendo, pesquisadores vêm desenvolvendo metodologias para produzir este tipo de compósito, objetivando a degradação de diferentes contaminantes, incluindo fármacos, corantes e compostos fenólicos. Dentre os materiais precursores empregados estão palhas de milho e trigo, cascas de arroz e amendoim, miolo de coco, pele de pêssego, bagaço de cana-de-açúcar, folhas de chá e carvão vegetal comercial, além de lodos e biossólidos provenientes de estações de tratamento de efluentes (Cao *et al.*, 2024; Zhou *et al.*, 2024; Bashir *et al.*, 2022; Ye *et al.*, 2022; Yang *et al.*, 2021; Chen *et al.*, 2020a; Zhang *et al.*, 2019; Rubeena *et al.*, 2018). Contudo, até agora, ainda não existem muitos trabalhos que façam referência ao emprego de compósitos constituídos por biomassa *in natura* e ferro para uso como catalisador de reações de oxidação avançada, principalmente para tratamento de águas residuais têxteis. Assim sendo, acredita-se que o desenvolvimento de novos materiais com esta finalidade é uma área de pesquisa considerada necessária e promissora.

Sá *et al.* (2022) investigaram a utilização de vagem de feijão (*Phaseolus vulgaris*) como adsorvente tratado quimicamente com ácidos e base para remoção do corante fluoresceína em água. O estudo mostrou que este resíduo é uma alternativa natural para a finalidade proposta, no entanto, foi revelado ainda que o uso da biomassa sem tratamento prévio (*in natura*) não apresentou propriedades de sorção para o poluente avaliado. Diante disso, verificou-se na vagem de feijão *in natura* um meio para imobilização de catalisadores de ferro pouco adsorptivo, que poderia originar um compósito catalítico para emprego em processos oxidativos avançados. Este tipo de material lignocelulósico requer em sua preparação apenas etapas simples de lavagem, secagem e moagem e, além disso, apresenta baixo custo de produção (Ghazali; Rahman; Samah, 2021). Assim, é válido salientar que até o início desta pesquisa não havia relatos sobre o seu uso para esta finalidade. Logo, utilizar o resíduo da vagem de feijão como uma alternativa de suporte de catalisadores foi um dos objetos de estudo deste trabalho.

## 2.8.2 Biopolímero

Os polímeros são classificados com base em sua origem e tendência à biodegradabilidade, podendo ser oriundos de fontes biológicas ou de combustíveis fósseis (Khademian *et al.*, 2020). A escassez do petróleo e a não biodegradabilidade dos polímeros convencionais despertou o interesse da comunidade científica para o desenvolvimento de substitutos sustentáveis. Com isso, ao buscar uma transição de uma economia baseada em combustíveis fósseis para um modelo circular sustentável utilizando materiais poliméricos ecologicamente corretos, os biopolímeros naturais de materiais vegetais e microbiológicos têm sido investigados no tratamento de águas residuais e constituem uma categoria promissora de adsorventes e fotocatalisadores (Usman *et al.*, 2024; Elgarahy *et al.*, 2023; Momina; Ahmad, 2021).

Entre os polímeros existentes, a celulose tem se destacado devido às suas propriedades estruturais, biodegradabilidade, atoxicidade, além de seu simples manuseio (Khademian *et al.*, 2020). Ela pode ser de origem vegetal ou sintetizada através de microrganismos, tais como fungos e bactérias (Karki *et al.*, 2024). Em 1886, Adrian J. Brown documentou um estudo sobre a produção de celulose por bactérias, após observar que alguns microrganismos produtores de ácido acético eram capazes de sintetizar uma membrana de aspecto gelatinoso na superfície do caldo de fermentação do vinagre, onde estavam presentes glicose e oxigênio. Por meio de análises microscópicas da película, constatou-se uma estrutura quimicamente similar à da celulose vegetal (CV), com bactérias *Bacterium xylinum* (ou *Acetobacter xylinum* ou *Gluconacetobacter xylinus*) distribuídas por toda a sua superfície. A essa forma de celulose foi dado o nome de celulose bacteriana (CB) (Brown, 1886).

Ao longo dos anos, uma variedade de gêneros de microrganismos foi avaliada para a síntese do biopolímero, incluindo o *Aerobacter*, *Achromobacter*, *Agrobacterium* e *Komagataeibacter* (Pan *et al.*, 2023). Entretanto, as bactérias pertencentes a este último, particularmente as espécies *K. hansenii* e *K. xylinus*, têm sido alvo de estudos mais aprofundados, uma vez que produzem uma quantidade mais elevada de celulose. Além disso, devido à sua maior capacidade de metabolização, essas cepas bacterianas permitem ainda que o polímero seja obtido a partir de diferentes fontes de carbono e nitrogênio, o que se torna uma alternativa de considerável interesse econômico (Płoska *et al.*, 2023).

A CB, de fórmula molecular  $(C_6H_{10}O_5)_n$ , é um homopolissacarídeo de cadeia linear longa e não ramificada, composta por unidades de D-glucopiranosose orientadas paralelamente e unidas entre si através de ligações glicosídicas estáveis do tipo  $\beta(1-4)$ , as quais dão origem a

fibrilas elementares em escala micrométrica. Estas, ao se agregarem por meio de ligações de hidrogênio intramoleculares e intermoleculares entre os grupos hidroxilas presentes, formam microfibrilas, que por sua vez, ao se combinarem, geram as fibras celulósicas (Gul *et al.*, 2023). Durante o processo de formação dessas fitas, as cadeias de celulose organizam-se em diferentes arranjos. Quando na forma altamente ordenada, originam regiões cristalinas, as quais contribuem para sua elevada resistência mecânica. Quando dispostas de modo irregular, essas fitas criam áreas com regiões amorfas, que conferem flexibilidade à estrutura (Zhang *et al.*, 2023).

Embora a CB possua fórmula molecular e estrutura química semelhante à CV, ela é um biopolímero nanoestruturado com propriedades mecânicas superiores, que são atribuídas principalmente ao tamanho das fibras formadas e ao grau de polimerização mais elevado (Gao *et al.*, 2019). Enquanto as fibras da celulose vegetal têm dimensões micrométricas, ligadas a diversos produtos biogênicos presentes nas paredes celulares das plantas, as fibras da celulose bacteriana possuem grandeza nanométrica (Tan; Ooi; Leão, 2020). Inoue *et al.* (2020) ressaltam ainda que o elevado grau de pureza da CB é mais uma importante característica que a faz se sobressair à CV, pois, ao contrário do que ocorre na parede celular vegetal, as unidades de D-glucopiranosose da celulose obtida por bactérias não se encontram ligadas a outras moléculas, tais como hemiceluloses e lignina. Deste modo, sua produção mostra-se mais econômica, ecológica e versátil, uma vez que dispensa tratamentos químicos para purificação, reduzindo então o tempo de obtenção e custos adicionais ao processo, além do desperdício de água e energia (Liu *et al.*, 2023b).

A metodologia empregada para síntese de CB é semelhante à comumente utilizada para cultura de bactérias. Nela, microrganismos são inoculados em meios nutrientes que, em geral, contém fontes de carbono, nitrogênio e fósforo, além de oligoelementos necessários para o crescimento microbiano. Os meios nutrientes (ou meios de cultivo) utilizados para sua síntese podem ser categorizados em sintético ou alternativo. O primeiro apresenta composição química definida, enquanto o segundo é considerado mais complexo, com composição variável e desconhecida, e oriundo de substratos naturais (Navya *et al.*, 2022; Singhanian *et al.*, 2022).

O meio sintético Hestrin-Schramm (HS) é o tradicionalmente empregado para a síntese de CB. Ele é composto por glicose (fonte de carbono), extrato de levedura e peptona (fontes de nitrogênio), além de ácido cítrico e fosfato de sódio (micronutrientes) (Singhsa; Narain; Manuspiya, 2018). Uma vez que alguns desses nutrientes possuem elevado valor econômico, tornando o processo produtivo da CB dispendioso, outros meios de cultivo compostos apenas por sais de baixo valor passaram a ser considerados (Revin *et al.*, 2018).

Com relação ao tipo de cultivo, a biossíntese do polímero pode ocorrer em condição estática ou agitada. O método mais usual é o de cultura estática, onde a película gelatinosa é obtida na interface ar-líquido e tem a forma da superfície do reator em que é produzida, com espessura variando em função do tempo de fermentação (Sriplai; Pinitsoontorn, 2021). Este tipo de cultivo é mais lento, em razão da dificuldade na transferência de oxigênio e transporte de nutrientes para o interior da célula bacteriana após a fase inicial de produção. Nesta, as bactérias imersas na fase líquida consomem o oxigênio dissolvido no meio de modo a aumentar a população, já formando a celulose como um filme não uniforme e frágil. No entanto, ao longo do processo de fermentação, somente as bactérias que estão nas proximidades da interface ar-líquido e com acesso ao oxigênio são capazes de manter a sua atividade metabólica para produzir um filme polimérico uniforme e resistente (Cazón; Vázquez, 2021).

Por conseguinte, a utilização de agitação é uma forma de superar este e outros problemas associados à cultura estática, como o tempo de cultivo e a necessidade de grandes espaços disponíveis para produção. Neste modo de cultura sob homogeneização constante há uma melhor transferência de oxigênio e nutrientes para as bactérias, as quais apresentam um crescimento mais rápido. A celulose pode ser produzida em formato de suspensão, pastilhas ou esferas irregulares, em mesas agitadoras ou biorreatores. Estes podem adotar diferentes formas de operação, como o uso de discos rotativos, suporte de biofilmes ou aeração com oxigênio enriquecido. No entanto, a sua utilização apresenta desvantagens significativas com relação ao processo de homogeneização, provocando redução das propriedades mecânicas e a adesão da celulose em paredes ou outras estruturas internas do reator (Qiao *et al.*, 2022; Blanco *et al.*, 2018).

De um modo geral, apesar de ser mais atrativo em termos industriais devido à eficiência temporal e de espaço, as membranas formadas sob agitação exibem um menor grau de polimerização, resultando em um menor índice de cristalinidade. Além disso, no sistema sob agitação pode haver ainda a formação de células mutantes originárias de instabilidade genética que são capazes de reduzir a produção de CB, mostrando novamente que este método, embora possua vantagens, pode também ser pouco eficiente (Wang; Tavakoli; Tang, 2019).

Com base em todas as características da CB e em razão de sua facilidade de obtenção, biodegradabilidade, biocompatibilidade e não citotoxicidade, este tipo de celulose passou a ser considerado um material conveniente, com grande potencial de aplicação (Popa *et al.*, 2022). Diante disso, ele atrai a atenção de pesquisadores que visam a síntese de biocompósitos para uso nas áreas médica, cosmética, alimentícia, têxtil e de engenharia de materiais (Ding *et al.*, 2021).

Para geração de valor agregado, investigou-se seu uso na elaboração de curativos para feridas (Jurkevicz *et al.*, 2024; Sun *et al.*, 2024; Zhou *et al.*, 2022), dispositivo para liberação controlada de fármacos (Mohammadi; Jabbari; Babaeipour, 2023), adesivos dermocosméticos (Fonseca *et al.*, 2021), embalagens bioativas (Chen *et al.*, 2024; Jang *et al.*, 2023; Thongsrikhem *et al.*, 2022), bem como no tratamento de efluente (Qian; Xu; Xu, 2024; Kaitheri *et al.*, 2023; Huang *et al.*, 2022) e na regeneração de tecido ósseo (Jain *et al.*, 2024; Suneetha; Kim; Han, 2024; Huang *et al.*, 2023b). Na Tabela 1 podem ser observados outros trabalhos que fizeram uso da CB.

Tabela 1 - Áreas de aplicação da celulose bacteriana

Área	Aplicação	Referência
Ambiental	Remoção de corantes orgânicos em água	Phan <i>et al.</i> (2023)
	Remoção de nanoplásticos	Lu <i>et al.</i> (2023)
	Membrana de ultrafiltração	Xi <i>et al.</i> (2023)
Eletrônica	Produção de dispositivos sensores	Feng <i>et al.</i> (2024a)
Engenharia	Membrana coletora de energia osmótica	Zhang <i>et al.</i> (2024)
	Nanogerador triboelétrico	Feng <i>et al.</i> (2024b)
Alimentos	Embalagem ativa	Liao <i>et al.</i> (2023)
Biomédica	Tratamento de feridas infectadas	Meng <i>et al.</i> (2023)
Cosmética	Veículo para aplicação dermatológica	Mohammadi, Jabbari e Babaeipour (2023)
	Produção de máscaras faciais biodegradáveis	Sharma <i>et al.</i> (2023)
Farmacêutica	Liberação prolongada de fármacos	Ye <i>et al.</i> (2024)
	Administração de medicamentos	Krathumkhet, Imae e Paradee (2021)
Construção civil	Produção de compósitos de cimento	Santos <i>et al.</i> (2021)
	Testes de concreto	Aziz <i>et al.</i> (2021)
Têxtil	Obtenção de materiais têxteis antimicrobianos	Parvulescu <i>et al.</i> (2023)
	Produção de tecidos	Han <i>et al.</i> (2019)
	Fabricação de máscara facial contra o vírus SARS-CoV-2 (COVID-19)	Jonsirivilai, Torgbo e Sukyai (2022)
Indústria de papel	Conservação de rolos de pintura	Chen <i>et al.</i> (2023b)

Fonte: A Autora (2024).

Da Tabela 1, percebe-se que a CB apresenta alta versatilidade, sendo utilizada em diferentes setores. Diante do exposto, este biopolímero parece ser uma alternativa interessante para imobilização de catalisadores metálicos, especialmente devido à sua estrutura fibrilar em escala nanométrica. Com isto, a formação de nanocompósitos CB/metálico permite combinar peculiaridades e singularidades de ambos os materiais (Idumah, 2021; Gao *et al.*, 2019; Wang; Tavakoli; Tang, 2019).

A imobilização de metais na CB pode ocorrer principalmente por meio dos métodos *in situ* e *ex situ* (Wu *et al.*, 2024). Na metodologia *in situ*, o composto metálico é inserido dentro da estrutura de rede do polímero durante o período de produção da CB ou mesmo após sua síntese. Quando a incorporação *in situ* do metal acontece com a membrana formada, a CB já produzida na forma de hidrogel atua como um reator, onde o catalisador será sintetizado dentro de sua estrutura. Na primeira etapa, a CB é imersa na solução contendo íons metálicos, os quais penetram na sua rede tridimensional porosa. Uma vez que a cadeia estrutural da CB possui muitas ligações hidroxilas, elas se tornam locais ativos para ancorar os íons nas superfícies das nanofibras devido à presença de forças eletrostáticas. Em seguida, estes íons metálicos são convertidos em nanopartículas por meio de reações químicas (Momina; Ahmad, 2021; Sriplai; Pinitsoontorn, 2021). Como resultado, há a formação de um compósito de CB com morfologia e propriedades físico-químicas e mecânicas alteradas. No entanto, o principal problema com este método diz respeito ao tamanho das cargas que são limitadas a materiais nanométricos e, além disso, ele é restrito a nanopartículas solúveis em água (Amorim *et al.*, 2020).

Diferentemente do *in situ*, no método *ex situ* as nanopartículas metálicas são sintetizadas separadamente e só depois incorporadas na estrutura da CB (Wu *et al.*, 2024). Desta forma, o biopolímero é imerso em uma solução/mistura que contém o catalisador e as nanopartículas. Estas podem facilmente penetrar na matriz porosa da CB, ficando fixadas nos espaços entre as fibrilas ou sorvidas na superfície. Neste caso, a interação pode ser física ou se dá através de ligações de hidrogênio, em que a estrutura química da celulose praticamente não sofre alteração (Cazón; Vázquez, 2021; Sriplai; Pinitsoontorn, 2021). Assim sendo, alguns materiais metálicos foram incorporados à CB, podendo-se citar ouro (Ayyappan *et al.*, 2022; Deshmukh *et al.*, 2022), prata (Lei *et al.*, 2024; Ayyappan *et al.*, 2022; Deshmukh *et al.*, 2022), ferro (Silva *et al.*, 2023), óxido de zinco (Li *et al.*, 2023b; Heydari *et al.*, 2022; Wahid *et al.*, 2022), óxido de ferro (Alizadeh; Jonoush; Rezaee, 2023; Peng *et al.*, 2023), cromo (Marghaki *et al.*, 2022) e cobre (Techasamran *et al.*, 2023).

Investigações sobre a CB em aplicações ambientais surgiram há um pouco mais de 10 anos e, quando empregados especificamente na área de tratamento de efluentes, servem

comumente como adsorventes para o processo de adsorção de íons de metais pesados e corantes orgânicos (Marghaki *et al.*, 2022; Syeda; Yap, 2022; Sriplai *et al.*, 2020; Yang *et al.*, 2020) ou como membranas para separação de óleo em água (Hu *et al.*, 2021; Wang *et al.*, 2021).

Com relação à utilização de CB associada a algum tipo de POA, pesquisas foram desenvolvidas empregando a fotocatalise heterogênea, e geralmente dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>) foi o fotocatalisador usado na produção de compósitos de CB/TiO<sub>2</sub>. Dentre os materiais que tiveram a sua atividade catalítica investigada destaca-se o CB@TiO<sub>2</sub>-CdS (Qian; Xu; Xu, 2024), CB/TiO<sub>2</sub>/ZnO (Wahid *et al.*, 2022), óxido de grafeno-TiO<sub>2</sub>/CB (Liu *et al.*, 2017), CB/TiO<sub>2</sub>-lacase (Li *et al.*, 2017) e monólitos de CB@SiO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub> (Huang *et al.*, 2015), todos empregados na degradação de corantes.

É válido evidenciar que até o momento de delineamento desta pesquisa não foram encontrados trabalhos relacionados ao emprego de celulose bacteriana para imobilização de pirita, especialmente com o objetivo de auxiliar nas reações de oxidação avançada. Acerca dos compósitos de CB/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, estes já vinham sendo estudados há alguns anos, com uma série de artigos publicados (Alizadeh; Jonoush; Rezaee, 2023; Marghaki *et al.*, 2022; Sriplai; Pinitsoontorn, 2021; Lv *et al.*, 2018). No entanto, ressalta-se que nas buscas realizadas em plataformas acadêmicas de acesso aberto não foram encontrados trabalhos relacionados ao emprego de compósitos de celulose para imobilização de espécies de ferro cuja aplicação envolvesse reações de Fenton. À vista disso, assim como o resíduo agroindustrial, esse tipo de material à base de celulose bacteriana foi desenvolvido e investigado para uso no tratamento de efluentes com foco em oxidação avançada.

De um modo geral, é importante salientar que a degradação de contaminantes através da tecnologia de oxidação, mais especificamente dos processos que envolvem as reações de Fenton, é significativamente influenciada pelas condições operacionais do sistema reacional. Nestes processos, conforme já mencionado, a reação de decomposição do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> em radicais hidroxilas é catalisada por íons de ferro e é sensível ao pH do meio reacional. Logo, este parâmetro, assim como as concentrações de oxidante e catalisador a serem empregadas no tratamento são algumas variáveis experimentais que precisam ser bem avaliadas e controladas. Nesta perspectiva, metodologias consistentes devem ser utilizadas para auxiliar na obtenção dos dados relativos ao processo, sendo a técnica de planejamento e otimização de experimentos uma via já consolidada para estudo dos parâmetros citados.

## 2.9 PLANEJAMENTO E OTIMIZAÇÃO DE EXPERIMENTOS

De modo a obter as condições que maximizem a eficiência do POA, é importante que a etapa de planejamento dos experimentos seja conduzida de forma criteriosa. Isto se faz necessário, visto que é por meio das experimentações que são extraídos os dados que fornecem informações sobre o sistema de tratamento e possibilitam determinar a influência de uma ou mais variáveis sobre uma outra variável de interesse do processo (Barros Neto; Scarminio; Bruns, 2010; Calegare, 2009). Neste sentido, a primeira fase da experimentação consiste na definição dos fatores (variáveis de entrada) e das respostas (variáveis de saída) a serem considerados, assim como a faixa de manipulação (nível superior e inferior) desses. Com isto, busca-se descobrir em quais níveis (valores) os fatores produzem a melhor resposta possível (Montgomery, 2020; Dean; Voss; Draguljic, 2017).

Tradicionalmente, os experimentos são executados avaliando o efeito de um fator por vez (estudo univariado), onde qualquer mudança na resposta é atribuída às manipulações realizadas no parâmetro que esteja sendo monitorado (Karimifard; Moghaddam, 2018). No entanto, este tipo de abordagem pode fornecer interpretações equivocadas, uma vez que neste caso não são considerados os efeitos de interação que podem existir entre as variáveis e que podem também exercer influência sobre a resposta. Por este motivo, técnicas quimiométricas são normalmente empregadas nos estudos, e elas permitem estabelecer a relevância e significância estatística não só dos fatores como também de suas interações (Barros Neto; Scarminio; Bruns, 2010; Calegare, 2009).

Neste contexto, ao contrário do que ocorre no estudo univariado, no planejamento e otimização de experimentos quantificam-se as relações de causa e efeito que podem haver entre as variáveis de entrada e de saída de um processo. Além disso, uma outra vantagem desta técnica sobre o sistema univariado diz respeito ao menor número de experimentos requeridos, sendo possível reduzir o trabalho, o tempo e os custos associados. Ademais, o emprego do planejamento de experimentos permite ainda desenvolver modelos matemáticos que descrevem o comportamento do processo em uma dada região experimental, tornando possível fazer previsões para a resposta em situações desconhecidas (Calegare, 2009).

Uma vez identificados todos os fatores e as respostas que se deseja analisar, a fase seguinte de um planejamento de experimentos é a definição do objetivo do projeto, a fim de traçar um eixo de investigação e selecionar o tipo de metodologia mais adequada. À vista disso, os planejamentos fatoriais podem ser uma das metodologias utilizadas (Barros Neto; Scarminio; Bruns, 2010).

### 2.9.1 Planejamentos fatoriais

Os planejamentos fatoriais baseiam-se na variação simultânea de fatores ( $k$ ) em função de um número limitado de níveis e podem ser completos ou incompletos. No planejamento completo é possível determinar quais fatores apresentam efeitos relevantes sobre a resposta, sendo os experimentos executados para todas as possíveis combinações de níveis das variáveis de entrada. Por sua vez, utiliza-se o planejamento fatorial incompleto ou fracionado quando se deseja primeiramente realizar uma espécie de triagem dos fatores que possam estar em grande quantidade, e uma vez descartados os que não exercem influência significativa sobre a resposta, eles não precisam ser profundamente estudados (Montgomery, 2020; Barros Neto; Scarminio; Bruns, 2010).

Em um planejamento fatorial completo de dois níveis, o qual possui execução mais simples e é mais útil em investigações preliminares,  $2^k$  ensaios diferentes são realizados, em que  $k$  é o número de fatores. Adicionalmente, repetições autênticas de tais ensaios também podem ser executadas, o que torna possível estimar o erro experimental e avaliar a significância estatística dos efeitos sobre a resposta. Vale destacar que os níveis em um planejamento dizem respeito aos valores que os fatores podem assumir durante a experimentação e comumente são codificados com os sinais mais (+) e menos (-), além do zero (0). A combinação destes níveis é denominada de ensaio experimental, enquanto a lista de tais ensaios é chamada de matriz de planejamento (Dean; Voss; Draguljic, 2017; Barros Neto; Scarminio; Bruns, 2010; Calado; Montgomery, 2003).

Após a execução de todos os ensaios, é possível compreender como e quais fatores afetam significativamente a resposta. Para tal, os resultados associados a cada ponto experimental precisam ser analisados estatisticamente (Calado; Montgomery, 2003). Neste contexto, a análise de variância (ANOVA) é uma ferramenta estatística que pode ser utilizada, porquanto permite quantificar, com um determinado nível de confiança, a influência dos efeitos individuais dos fatores (efeito principal), de seus efeitos de interação uns com os outros, bem como da aleatoriedade do erro experimental sobre a resposta (Barros Neto; Scarminio; Bruns, 2010). Quando se pretende não só compreender o comportamento das variáveis de um processo, mas ao mesmo tempo otimizar a resposta, uma técnica conveniente é a metodologia de superfície de resposta (MSR) (Myers; Montgomery, 2016).

## 2.9.2 Metodologia de superfície de resposta

A MSR é uma técnica estatística de otimização baseada em planejamentos fatoriais e análise de regressão. Ela possibilita o ajuste dos dados experimentais a modelos empíricos, objetivando-se descrever o comportamento destes e elaborar previsões estatisticamente válidas para a região experimental investigada (Barros Neto; Scarminio; Bruns, 2010; Myers; Montgomery, 2016).

De posse das respostas referentes a cada ponto experimental, enquanto a ANOVA procura avaliar a influência dos fatores, suas interações e a variabilidade das experimentações, a análise de regressão tem o objetivo de construir uma relação quantitativa entre esses fatores através de um modelo matemático. Ele geralmente se baseia em funções lineares ou quadráticas, cujas expressões gerais para duas variáveis estão apresentadas nas Equações 20 e 21, respectivamente. O modelo matemático de grau 1 é o mais simples e geralmente é testado primeiro (Ferreira, 2015; Calegare, 2009).

$$\hat{y} = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 \quad (20)$$

$$\hat{y} = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_{11}x_1^2 + b_{22}x_2^2 + b_{12}x_1x_2 \quad (21)$$

Em que,  $\hat{y}$  é a resposta observada, enquanto  $b_0$ ,  $b_1$ ,  $b_2$ ,  $b_{11}$ ,  $b_{22}$  e  $b_{12}$  são estimadores dos parâmetros dos modelos, e  $x_1$  e  $x_2$  representam os fatores codificados.

As funções lineares podem ser facilmente obtidas através de planejamentos fatoriais com no mínimo dois níveis. Contudo, em um planejamento experimental deve-se garantir que o número de ensaios com níveis diferentes dos fatores seja maior do que o número de parâmetros contidos na equação do modelo. Em vista disto, as funções de segunda ordem são obtidas através de planejamento experimentais mais elaborados, como o Planejamento Composto Central (CCD - *Central Composite Design*) (Montgomery, 2020; Ferreira, 2015). Este, além de ser constituído por um planejamento fatorial, geralmente de níveis (+) e (-) para todos os  $k$ , é formado também por outras duas partes distintas: a primeira de pontos axiais, os quais possuem coordenadas nulas (valores centrais), com exceção de um fator de valor codificado por  $\pm \alpha$  que costuma variar de 1 a  $\sqrt{k}$ ; e a segunda de réplicas do nível central (ponto central), cujo propósito é estimar o erro puro e estabilizar a variância da resposta prevista (Barros Neto; Scarminio; Bruns, 2010; Calado; Montgomery, 2003).

Com relação à resolução das equações dos modelos, ela se dá geralmente pelo método dos mínimos quadrados, que permitem obter os valores para os estimadores  $b$ . Através deste tipo de resolução ou ajuste, procura-se que a soma dos quadrados dos resíduos seja mínima (Ferreira, 2015; Myers; Montgomery, 2016).

Uma vez obtidas as equações a que os dados se ajustam, faz-se necessário avaliar a qualidade desse ajuste. Em um primeiro momento, através dos valores apresentados na ANOVA, considera-se que a variação total das observações é explicada tanto pela regressão como pelos resíduos (Montgomery, 2020). Neste caso, a regressão é representada pela soma dos quadrados das diferenças entre os valores preditos pelo modelo para cada ponto experimental e pela média global ( $SQ_R$ ), enquanto os resíduos são interpretados pela soma quadrática das diferenças entre todos os valores observados e previstos ( $SQ_r$ ). Por isto, em um modelo bem ajustado,  $SQ_R \gg SQ_r$  (Barros Neto; Scarminio; Bruns, 2010).

Entretanto, estes autores afirmam que avaliar a qualidade de um modelo apenas pelas somas quadráticas pode conduzir a erros. Logo, é necessário investigar se a regressão contribui efetivamente para uma melhor explicação da variação dos dados, isto é, se ela é estatisticamente significativa. Para tal, utiliza-se a razão entre as médias quadráticas da regressão ( $MQ_R$ ) e a dos resíduos ( $MQ_r$ ), em que seu valor deve ser maior que um outro determinado pela distribuição de Fisher (teste F), cujos graus de liberdade são associados às variâncias da regressão ( $v_R$ ) e dos resíduos ( $v_r$ ). Em seguida, analisa-se a qualidade da regressão através da falta de ajuste e do erro puro. Neste caso, a razão das médias quadráticas da falta de ajuste ( $MQ_{faj}$ ) e do erro puro ( $MQ_{ep}$ ) são utilizadas, sendo possível empregar o teste F para examinar se há diferença significativa entre essas duas médias. Para valores de  $MQ_{faj}/MQ_{ep}$  maiores que o valor de F tabelado, o modelo precisa ser melhorado pois apresenta falta de ajuste.

Diante do exposto, conclui-se que um modelo válido para a descrição dos dados experimentais deve possuir regressão significativa e falta de ajuste não significativa. Além disso, salienta-se que para a aplicação do teste de falta de ajuste e erro puro, faz-se necessária a execução de repetições verdadeiras dos ensaios contidos na matriz de planejamento ou ao menos do seu ponto central. Uma vez obtido um modelo adequado para representação dos dados, são geradas as superfícies de resposta. Estas são definidas como uma representação geométrica que auxilia na interpretação das relações existentes entre uma resposta e os níveis dos fatores que a afetam (Montgomery, 2020; Barros Neto; Scarminio; Bruns, 2010).

### 2.9.3 Utilização da técnica de planejamento de experimentos em estudos com processos oxidativos avançados

Trigueros *et al.* (2019) fizeram uma otimização estatística dos parâmetros operacionais envolvidos no processo foto-Fenton para tratar efluente têxtil. Os autores utilizaram um planejamento fatorial do tipo  $3^3$  e estudaram a influência das variáveis pH inicial, concentração de íons  $\text{Fe}^{3+}$  e  $[\text{H}_2\text{O}_2]$ , adotando a DQO e a remoção de cor como as variáveis respostas. Para representação dos dados, utilizou-se uma função polinomial quadrática, a qual mostrou que os efeitos individuais e de interação dos fatores avaliados no trabalho eram significativos à degradação. Neste estudo, o comportamento dos resíduos seguiu um padrão aleatório, apresentando uma distribuição homogênea entre as respostas obtidas para os diferentes ensaios experimentais. No entanto, foi revelado também uma falta de ajuste significativa da regressão, mostrando a necessidade de realização de mais ensaios que permitam alimentar o sistema de dados e torne possível obter um modelo mais robusto, capaz de descrever o processo fidedignamente.

Toor *et al.* (2021) avaliaram o processo Fenton para tratamento de uma água residuária oriunda de uma granja de suínos e previamente tratada por coagulação e digestão aeróbia. No estudo, realizaram-se ensaios para maximizar a eficiência do processo oxidativo ao otimizar as doses de sulfato ferroso (catalisador) e  $\text{H}_2\text{O}_2$  utilizadas. A análise estatística foi executada com base no método de MSR, onde os dados foram extraídos por meio de um planejamento do tipo CCD. A partir de dados extraídos da ANOVA para 95% de confiança, os autores demonstraram que os modelos quadráticos validados foram adequados para prever com precisão superior a 88% a mineralização do carbono orgânico total (COT) e descoloração do efluente.

Por sua vez, Lima *et al.* (2022) também fizeram uso da técnica de planejamento de experimentos para melhorar o desempenho do processo foto-Fenton na degradação do 4-nitrofenol. Por meio de um CCD os autores estudaram o comportamento dos parâmetros temperatura da reação,  $[\text{H}_2\text{O}_2]$  e  $[\text{Fe}^{2+}]$ , tendo como resposta a determinação dos níveis de degradação e de COT. O ajuste do modelo quadrático utilizado para descrever os dados foi avaliado pela ANOVA. Os valores dos coeficientes de regressão ( $R^2$ ) obtidos mostraram que mais de 78,4% da variabilidade das respostas foi explicada pela regressão. Sendo assim, os autores a princípio concluíram que os modelos propostos foram adequados para representar aos dados experimentais, principalmente para mineralização do COT.

Com base nos trabalhos listados, observa-se que a técnica de planejamento de experimentos permite determinar as melhores condições de trabalho a partir de uma avaliação

detalhada das variáveis de um processo. A partir disto é possível alcançar uma maior eficiência ao empregar quantidades adequadas de reagentes e materiais e, após esta etapa, é importante avaliar a cinética reacional do processo de modo a compreender o comportamento do sistema em função do tempo de tratamento.

## 2.10 AVALIAÇÃO CINÉTICA

Para que os poluentes sejam degradados através de POA, diversas reações químicas acontecem concomitantemente. A partir do decaimento da concentração dessas substâncias ao longo do tempo, procura-se entender o mecanismo reacional testando a adequação dos dados a modelos já existentes e, por conseguinte, descrever o processo oxidativo avançado (Pang *et al.*, 2022).

É comum encontrar na literatura pesquisas que utilizaram modelos lineares de pseudo-primeira ordem (PPO) e pseudo-segunda ordem (PSO) para caracterizar a cinética de degradação de poluentes via POA (Yoon; Cho, 2024; Khaleel *et al.*, 2023; Wang *et al.*, 2023b; Feng *et al.*, 2022; Guo *et al.*, 2022; Raheb; Manlla, 2021; Suhan *et al.*, 2021). Nestes casos, o decaimento da concentração do contaminante é analisado de forma mais simples e isolada, considerando que o processo é controlado exclusivamente pela taxa de degradação do poluente através dos HO<sup>•</sup> gerados nos minutos iniciais. Logo, ignoram-se os pormenores que dizem respeito à influência conjunta de espécies químicas intermediárias nas reações (Pang *et al.*, 2022). Sendo assim, as expressões das taxas correspondentes aos respectivos modelos podem ser observadas nas Equações 22 e 23.

$$-\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = k_1 t \quad (22)$$

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_0} + k_2 t \quad (23)$$

Em que,  $C$  e  $C_0$  ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) são as concentrações inicial e final em um tempo reacional  $t$  (min), respectivamente, enquanto  $k_1$  ( $\text{min}^{-1}$ ) e  $k_2$  ( $\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ ) são os parâmetros cinéticos que representam as constantes de velocidade de primeira e segunda ordens, nesta ordem.

Feng *et al.* (2022) avaliaram a eficiência do processo foto-Fenton sob irradiação de luz visível utilizando uma combinação de Zn-Se-Fe como catalisador da degradação do corante azul de metileno em solução de  $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ . Os autores constataram que durante 120 min a

cinética do processo seguiu o modelo de pseudo-primeira ordem, apresentando uma regressão linear maior que 99% entre os dados de concentração em função do tempo.

Guo *et al.* (2022) investigaram a degradação dos corantes azul de metileno e rodamina B em mistura (20 mg·L<sup>-1</sup> de cada), empregando o POA Fenton sob irradiação de luz solar artificial durante 50 min. Neste caso, o compósito FeMoO<sub>4</sub>@1T-MoS<sub>2</sub> foi aplicado como fotocatalisador do processo. O ajuste dos dados obtidos através dos experimentos foi realizado para os modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem, onde o primeiro deles foi o mais adequado, mostrando uma precisão superior a 96% para descrição da cinética de degradação dos corantes mencionados. Resultados semelhantes foram obtidos por Raheb e Manlla (2021) ao analisar o perfil cinético de degradação também do corante azul de metileno, nas concentrações de 40 e 80 mg·L<sup>-1</sup>, tratado por 90 min através do processo foto-Fenton com magnetita natural e sob radiação UV-C. Os autores ao avaliar a qualidade do ajuste dos dados aos dois modelos citados constataram que a taxa de decaimento da concentração é 99% representada pelo de pseudo-primeira ordem.

No trabalho desenvolvido por Suhan *et al.* (2021), além dos modelos PPO e PSO comumente utilizados, os pesquisadores também avaliaram a cinética de degradação do corante preto de sudan B em diferentes concentrações iniciais (50, 70 e 100 mg·L<sup>-1</sup>), por meio dos modelos de ordem zero, primeira e segunda ordem. O processo Fenton foi empregado como método de tratamento, fazendo uso de uma fonte de ferro homogênea (FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O) para catalisar a reação. Após tratamento dos dados cinéticos obtidos através dos vários ensaios realizados variando as concentrações de ferro e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, os autores concluíram, com base nos valores de  $R^2 \geq 0,99$ , que o modelo de pseudo-segunda ordem, para todos os casos, foi o que melhor descreveu o processo, seguido pelo de pseudo-primeira ordem ( $0,75 \leq R^2 \leq 0,91$ ).

Em adição aos modelos lineares conhecidos e mencionados, um outro baseado em reações de múltiplos estágios para ajuste de dados foi proposto por Behnajady, Modirshahla e Ghanbary (2007) (BMG) quando avaliaram a cinética de descoloração do corante têxtil amarelo ácido 23 através de processo Fenton. Trata-se de um modelo não-linear de pseudo-primeira ordem, cujos parâmetros cinéticos consideram não só a taxa de decaimento da concentração da cor que ocorre em um primeiro estágio ( $1/m$ ), como também a capacidade máxima teórica de degradação ao final do processo ( $1/b$ ) (Equação 24).

$$\frac{t}{\left(1 - \frac{C}{C_0}\right)} = m + bt \quad (24)$$

Santana, Napoleão e Duarte (2021) ao avaliar a degradação de corantes têxteis em solução aquosa via POA Fenton e foto-Fenton verificaram que comparado aos modelos lineares supracitados, o modelo não-linear proposto por BMG foi mais adequado para descrever o decaimento cinético e as reações envolvidas nos processos, apresentando precisão superior a 97%. Os autores afirmaram que o resultado observado já era previsto, visto que ao contrário do modelo de pseudo-primeira ordem linear, conforme falado, o de BMG considerou o perfil de degradação em duas etapas constatado no estudo.

Assim como já mencionado, ao utilizar processos de oxidação avançada para tratamento de poluentes orgânicos, espera-se idealmente atingir a mineralização total dos compostos, ou seja, sua conversão a CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O e sais inorgânicos. Sendo assim, conjuntamente à degradação, uma outra forma de avaliar o processo oxidativo é através da eficiência de mineralização que, por sua vez, dá-se a partir da concentração de carbono orgânico total presente na amostra. A medição do COT pode ocorrer diretamente ou indiretamente. Para amostras líquidas, o método mais empregado é o indireto, no qual a quantidade de carbono orgânico é determinada pela diferença entre o carbono total e o carbono inorgânico (Lescano *et al.*, 2021).

A avaliação do perfil cinético de mineralização do COT pode ser realizada através de um modelo cinético agrupado de pseudo-primeira ordem, originalmente desenvolvido por Zhang e Chuang (1999) para a análise de oxidação úmida catalítica de compostos nitroaromáticos. Este modelo assume que o processo de oxidação envolve não só reações completas, como também parciais. Portanto, ele admite que o mecanismo reacional é dividido em dois grupos, onde no primeiro está inserido a soma da concentração de carbono advinda das moléculas de contaminantes e dos intermediários não refratários suscetíveis à oxidação completa; enquanto no segundo está envolvida a concentração de carbono advinda dos subprodutos refratários que eventualmente serão oxidados a CO<sub>2</sub> (Napoleão *et al.*, 2018). Diante dessas considerações, descreve-se o decaimento da concentração de COT presente na fase líquida em função do tempo de reação que, segundo o modelo proposto, pode ser representado pela Equação 25.

$$\frac{COT}{COT_0} = \frac{k_1 - k_3}{k_1 + k_2 - k_3} e^{-(k_1+k_2)t} + \frac{k_2}{k_1 + k_2 - k_3} e^{-k_3 t} \quad (25)$$

Em que,  $COT$  e  $COT_0$  (mgC·L<sup>-1</sup>) são, respectivamente, as concentrações inicial e final de carbono orgânico total em um tempo reacional  $t$  (min), ao passo que  $k_1$  (min<sup>-1</sup>) e  $k_2$  (min<sup>-1</sup>) e  $k_3$  (min<sup>-1</sup>) são as constantes de velocidade aparentes do modelo.

Embora haja poucos trabalhos sobre a avaliação da cinética de mineralização de corantes a partir do COT, é possível encontrar relatos sobre o emprego do modelo cinético agrupado para descrever a degradação de poluentes orgânicos como o fármaco paracetamol (Aguilar *et al.*, 2022), fenol (Mohite; Garg, 2020; Leal *et al.*, 2018) e compostos presentes em água residual de laticínios (Enokihara *et al.*, 2024), todos via oxidação avançada. Monteiro *et al.* (2018), por exemplo, monitoraram o decaimento cinético do COT ao estudar a degradação dos fármacos nimesulida e ibuprofeno através do processo foto-Fenton sob luz solar artificial. Ao final de 360 min, os autores alcançaram 90,04% de mineralização dos compostos, e na avaliação do modelo agrupado foi verificado um bom ajuste dos dados, com  $R^2 = 0,993$ .

Por sua vez, Napoleão *et al.* (2018) avaliaram o tratamento de uma mistura de fármacos (ácido acetilsalicílico, diclofenaco, dipirona e paracetamol) presente em águas residuárias provenientes de uma ETE de indústria farmacêutica. Ao empregar o processo foto-Fenton por um período de 150 min, a cinética de degradação também foi caracterizada pelo modelo de Zhang e Chuang ( $R^2 = 0,992$ ), obtendo-se ao final do processo 66% de conversão do carbono orgânico. Napoleão *et al.* (2013) também utilizaram POA para tratar outra mistura de fármacos (ácido acetilsalicílico, diclofenaco e paracetamol), desta vez em solução aquosa, e conseguiram obter 85% de mineralização ao fazer uso de fotoperoxidação assistida por radiação UV-C. Os autores realizaram o tratamento por um período de 360 min em pH neutro e verificaram uma adequação ao modelo, com  $R^2 = 0,978$ .

Pesquisas realizadas com corantes utilizados em indústrias e lavanderias do setor têxtil demonstraram claramente que a tecnologia via POA pode ser aplicada de forma eficiente para melhorar a qualidade de seus efluentes (Castillo-Suárez *et al.*, 2024; Mohammed *et al.*, 2024; Wang *et al.*, 2023c; Ariza-Pineda *et al.*, 2023). Com base nisto, para diferentes classes de poluentes, algumas vias de degradação através de POA já foram identificadas e publicadas (Gao *et al.*, 2024; Zhu *et al.*, 2023b; Mohan *et al.*, 2021). No entanto, todos os autores supracitados observaram a formação de subprodutos oriundos da oxidação parcial da molécula inicial do contaminante, da oxidação da matéria orgânica dissolvida em águas residuais industriais e até mesmo de subprodutos gerados após a reação entre estes compostos e outros componentes da matriz.

À vista disso, Sánchez-Montes *et al.* (2023) afirmam que em paralelo ao acompanhamento cinético da degradação e mineralização, é importante investigar os efeitos tóxicos causados pelos produtos após o POA, para que desta forma a segurança do processo de tratamento proposto possa ser garantida. Sendo assim, sabendo da possível geração de

subprodutos, é fundamental avaliar a toxicidade das amostras antes e após submissão aos processos de oxidação.

## 2.11 AVALIAÇÃO DA TOXICIDADE

De acordo com Gomes Júnior *et al.* (2020), espécies químicas intermediárias podem apresentar características ainda mais prejudiciais ao meio ambiente que os compostos iniciais, sendo, portanto, necessário reconhecer o potencial toxicológico dessas substâncias. Diante disso, testes de toxicidade aguda em laboratório vêm sendo empregados como um método complementar. Tais ensaios são realizados sob condições experimentais específicas e controladas, baseando-se na resposta apresentada por organismos-testes que são expostos a contaminantes (Couto; Lange; Amaral, 2018). Dentre essas respostas estão perda de locomoção, morte e redução da capacidade reprodutiva (Miralles-Cuevas *et al.*, 2017). Segundo Selvinsimpson *et al.* (2021), para um melhor reconhecimento do possível potencial tóxico do POA, recomenda-se a utilização de diferentes organismos representativos da biota, tendo em vista as distintas manifestações que estes possam vir a exibir.

A seleção desses organismos deve levar em consideração alguns fatores, tais como sensibilidade, disponibilidade, significativa representação ecológica e, sobretudo, facilidade de manutenção em condições laboratoriais controladas (Huang *et al.*, 2017). Diante disso, destacam-se as plantas, microrganismos e animais (Pinheiro *et al.*, 2024). Embora menos regulares que os testes conduzidos com animais, estudos empregando vegetais como indicadores de toxicidade têm se mostrado possíveis (Bano *et al.*, 2024; Tran *et al.*, 2023; Santana *et al.*, 2022). De acordo com Luo *et al.* (2018), os ensaios que avaliam o efeito de efluentes degradados sobre a germinação e crescimento de sementes são eficazes, principalmente ao considerar a sua rapidez, praticidade, baixo custo e alta sensibilidade.

Em estudos desenvolvidos por Polli *et al.* (2023), Cherif *et al.* (2022) e Figueiredo *et al.* (2022), a toxicidade de amostras contendo corantes têxteis antes e após tratamento via POA foi investigada utilizando sementes de vegetais, como alface e cebola. Na pesquisa realizada por Santana *et al.* (2022), os autores verificaram a fitotoxicidade de uma solução composta por uma mistura de corantes têxteis, antes e após submissão ao tratamento foto-Fenton sob irradiação de luz solar artificial. Os organismos-testes utilizados no trabalho foram sementes de alface (*Lactuca sativa*), almeirão (*Cichorium intybus*), beringela (*Solanum melongena*) e cenoura (*Zanahoria Brasília Irecê*). Ao final, com base nos resultados obtidos, os pesquisadores

corroboraram a eficiência da metodologia com vegetais para avaliação do potencial toxicológico conferido após emprego de POA.

A *Artemia Salina*, uma espécie de crustáceo, também é amplamente utilizada como indicador de toxicidade. Dado o seu rápido ciclo de vida, a elevada taxa de reprodução, a adaptabilidade em condições laboratoriais e o baixo custo de manutenção, ela é considerada um organismo modelo que pode ser encontrado em diferentes locais, habitando desde lagos a ambientes marítimos (Pinheiro *et al.*, 2024). A confiabilidade e validade dos testes ecotoxicológicos utilizando *A. Salina* foram comprovadas mediante numerosos estudos, envolvendo diferentes contaminantes.

Pinheiro *et al.* (2024), por exemplo, realizaram testes com *Artemia Salina* para investigar a ecotoxicidade aguda conferida por nanopartículas de prata, dando ênfase na mortalidade e dano celular ao organismo. Os autores constataram que após 24 h de exposição houve 100% de mortalidade para concentrações de 100% e 50%, que foi relacionada a deformações estruturais significativas na cutícula protetora que cobre o corpo da *Artemia*, causadas pelas ligações de íons de prata. Gokulakrishnan e Satiskumar (2024) também empregaram o crustáceo como organismo teste ao avaliar a toxicidade conferida pelo processo Fenton heterogêneo proposto em sua pesquisa. Os autores revelaram que os organismos apresentaram sensibilidade quando expostos à solução de ciprofloxacina não tratada, tendo sido observada mortalidade de 30% mesmo após o tratamento. Por sua vez, depois de tratar o corante têxtil rodamina B por oxidação catalítica, Selvinsimpson *et al.* (2021) avaliaram a toxicidade da solução frente a *A. Salina* e verificaram 20% de mortalidade após exposição do organismo ao contaminante.

Assim sendo, diante da importância com relação à preservação dos recursos hídricos, ao comprometimento dos ecossistemas aquáticos devido ao descarte inadequado de água residuárias industriais e às investigações acerca de tecnologias complementares para remediação deste problema, elaborou-se neste trabalho uma sequência de ensaios experimentais para o estudo da degradação de corantes têxteis ainda pouco abordados na literatura. Com base na eficiência dos processos oxidativos avançados para degradação de poluentes orgânicos, procurou-se aplicar alguns tipos de processos, testando a utilização de nanocompósitos que contenham ferro para tratar estes contaminantes. Além disso, foram estudados ainda efluentes industriais, constituídos por uma diversidade de corantes têxteis.

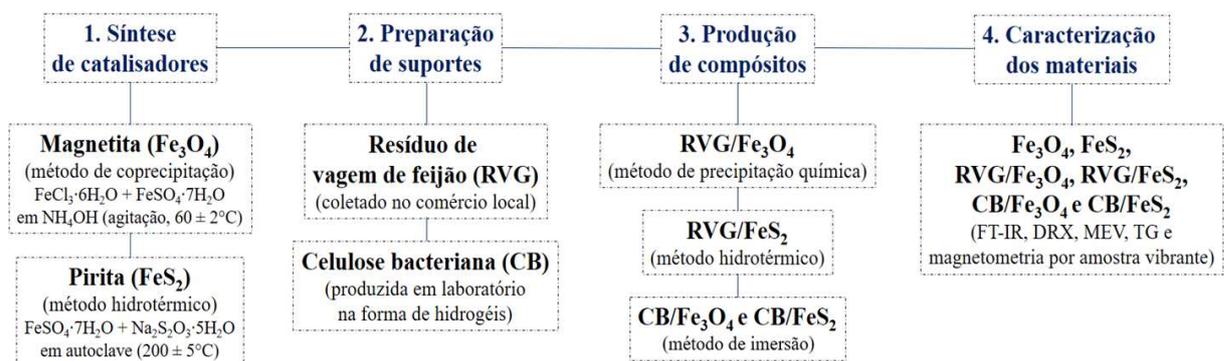
### 3 METODOLOGIA

Neste capítulo estão descritas as metodologias empregadas no tratamento via processos oxidativos avançados (POA) da mistura dos corantes têxteis preto direto 22 (PD22), vermelho direto 23 (VD23), vermelho direto 227 (VD227) e azul reativo 21 (AR21) em solução aquosa, bem como de efluentes têxteis. Nele estão contidos ainda a preparação de nanocompósitos (NC) com celulose bacteriana e com resíduo vegetal, as técnicas de caracterização que foram realizadas para estes materiais e a aplicação destes compostos em POA baseados nas reações de Fenton. Nesta última, envolveu-se uma série de etapas que teve início em um estudo preliminar de degradação utilizando a mistura de corantes, tendo sido finalizada com o uso de POA como tratamento para amostras industriais.

#### 3.1 PREPARO DE MATERIAIS CATALÍTICOS

Neste item estão descritos os procedimentos que foram utilizados para síntese dos catalisadores de ferro em tamanho nanométrico, preparação de imobilizadores e produção de NC. Além disso, estão apresentados também as técnicas analíticas que foram aplicadas para caracterização dos materiais. Um resumo gráfico destas etapas pode ser observado na Figura 1.

Figura 1 - Representação gráfica geral dos procedimentos de síntese dos catalisadores, preparação dos imobilizadores, produção dos compósitos catalíticos e caracterização dos materiais utilizados durante a pesquisa



Fonte: A Autora (2024).

##### 3.1.1 Síntese de nanocatalisadores ferrosos

A síntese das nanopartículas de magnetita seguiu o método de coprecipitação proposto por Unal *et al.* (2019). Inicialmente, em uma razão volumétrica de 4:1:50, uma mistura

composta por soluções de cloreto férrico hexahidratado ( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , Dinâmica) ( $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) e sulfato ferroso heptahidratado ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , Vetec) ( $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , preparada em ácido clorídrico ( $\text{HCl}$ , Química Moderna)  $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) foi vertida em solução de hidróxido de amônio 30% ( $\text{NH}_4\text{OH}$ , Química Moderna) ( $0,7 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , pH 11) previamente agitada e aquecida a  $60 \pm 2^\circ\text{C}$ . A suspensão resultante foi mantida sob agitação e aquecimento por 60 min e, após resfriamento natural a  $28 \pm 3^\circ\text{C}$ , os sólidos formados foram centrifugados (equipamento QUIMIS, Q222T2), lavados com água destilada, secos em estufa (QUIMIS) a  $80 \pm 1^\circ\text{C}$  e macerados em almofariz de ágata.

A síntese das nanopartículas de pirita foi realizada a partir de um método hidrotérmico, cuja metodologia baseou-se em adaptações da anteriormente descrita por Yu *et al.* (2020). Desse modo, preparou-se uma suspensão composta por  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  e tiosulfato de sódio pentahidratado ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , Química Moderna), ambos com concentração de  $0,33 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . Em seguida, esta mistura foi previamente agitada em agitador magnético (FISATOM, 752E2) por 30 min e depois 60 mL foram transferidos para uma autoclave de aço inoxidável (12,5 cm de altura e 5,8 cm de diâmetro) revestida com teflon, a qual foi aquecida em estufa a  $200 \pm 5^\circ\text{C}$  por 24 h. Após resfriamento a temperatura ambiente de  $28 \pm 3^\circ\text{C}$ , as etapas de coleta, lavagem, secagem e maceração seguiram conforme a síntese da magnetita.

### 3.1.2 Tratamento de vagem de feijão e produção de hidrogéis de celulose bacteriana

Resíduo de vagem de feijão (RVG) oriundo do comércio local de Recife/PE foi coletado para ser utilizado como suporte na produção de compósitos. O material celulósico foi lavado em água corrente e seco em estufa a  $80 \pm 1^\circ\text{C}$ . Em seguida, foi armazenado após ser triturado em moinho de facas (MARCONI).

Para a produção das membranas de celulose bacteriana (CB), o microrganismo empregado foi a bactéria *Komagataeibacter hansenii*, cuja cepa ATCC 23769 foi adquirida da Fundação Tropical de Pesquisa Tecnológica André Tosello. O cultivo da bactéria foi realizado em meio de cultura Hestrin-Schramm (HS) sólido estéril, composto por  $5,00 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  de peptona (Kasvi),  $5,00 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  de extrato de levedura (Himedia),  $2,70 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  de hidrogenofosfato de sódio (Dinâmica),  $1,15 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  de ácido cítrico (Dinâmica),  $20,00 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  de glicose (Neon) e  $18,00 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  de ágar (AgarGel).

O processo produtivo da CB envolveu as etapas sequenciais de padronização da quantidade de células bacterianas (preparação de inóculo) e fermentação (formação de hidrogéis). Em ambos os estágios foi utilizado um meio salino líquido (patente BR

102020012400-5 A2), composto por 3,00 g·L<sup>-1</sup> de di-hidrogenofosfato de amônio (Merck), 1,00 g·L<sup>-1</sup> de fosfato monopotássico (Dinâmica), 0,05 g·L<sup>-1</sup> de sulfato de magnésio heptahidratado (Dinâmica), 1,50 g·L<sup>-1</sup> de cloreto de cálcio di-hidratado (Dinâmica) e 20,00 g·L<sup>-1</sup> de glicose (Neon).

O inóculo foi preparado em frasco de Erlenmeyer, em que porções das células de bactérias conservadas no meio HS sólido foram dispostas no meio salino estéril. Na sequência, após adição de 1% de álcool etílico absoluto (Êxodo Científica), o material foi incubado sob condição estática, a 30 ± 1°C, por 5 dias. Findado o tempo de inoculação, iniciou-se o processo fermentativo, onde foram utilizadas placas de cultivo de 24 poços, com diâmetro de 1,6 cm cada poço. Neste caso, preparou-se uma nova suspensão celular composta por meio salino, 20% do inóculo e 1% de álcool etílico absoluto, a qual foi distribuída nos poços (2,42 mL). A incubação foi realizada estaticamente a 30 ± 1°C durante 7 dias. Os hidrogéis de CB formados na interface ar-líquido de cada poço foram coletados, lavados com água destilada e esterilizados em autoclave (PRISMATEC) a 121 ± 1°C por 20 min, de forma a inativar células bacterianas presentes na membrana. Em seguida, os hidrogéis estéreis foram armazenados sob refrigeração a 4 ± 2°C até a produção dos compósitos.

### 3.1.3 Produção de nanocompósitos de vagem de feijão e celulose bacteriana

O compósito RVG/magnetita (RVG/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) foi preparado através da técnica de precipitação química e o procedimento seguiu a metodologia proposta por Han *et al.* (2015). Neste caso, 6 g da vagem de feijão moída foram imersos por 60 min na solução 4:1 (v/v) composta por FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O e FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O, anteriormente descrita para a síntese da magnetita. Posteriormente, os sólidos foram coletados e transferidos para 500 mL da solução de hidróxido de amônio 30% previamente aquecida a 60 ± 2°C, permanecendo sob agitação (200 rpm) e aquecimento por mais 60 min. Após resfriamento, o compósito foi coletado em filtro de tecido de algodão, lavado com água destilada, seco em estufa (80 ± 1°C) e classificado em peneiras de Tyler (> 1,18 mm) para separação da magnetita formada e não aderida ao RVG.

O compósito RVG/pirita (RVG/FeS<sub>2</sub>) foi preparado via método hidrotérmico, conforme metodologia de Ma *et al.* (2015). Para tal, 6 g da vagem de feijão foram imersos na suspensão de FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O e Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O detalhada na síntese da pirita. Mais adiante, este material foi transferido para autoclave de aço inoxidável revestida com teflon e submetido a aquecimento em estufa (200 ± 5°C, 24 h). O procedimento de coleta e as etapas seguintes foram semelhantes ao que foi descrito para o compósito RVG/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

Para a celulose bacteriana, os compósitos de CB/magnetita (CB/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) e CB/pirita (CB/FeS<sub>2</sub>) foram preparados através de um método *ex situ*, de acordo com o procedimento sugerido por Sriplai *et al.* (2018). A princípio, foram preparadas suspensões aquosas independentes de magnetita e pirita com concentração de 10 g·L<sup>-1</sup>. Em seguida, membranas de CB na forma de hidrogel foram imersas nas suspensões supracitadas e então submetidas à agitação mecânica em agitador orbital (SP LABOR) a 180 rpm e 30 ± 1 °C, por um período de 60 min. Na sequência, os NC foram removidos das suspensões com auxílio de uma pinça, lavados com água destilada e secos em estufa a 60 ± 1 °C.

Para garantir a aderência das partículas de ferro nos suportes, os quatro compósitos foram imersos em água destilada e submetidos a vibrações ultrassônicas em banho ultrassônico (ECO-SONICS, Q5-9137A) por 60 min. Em seguida, foram novamente secos em estufa e armazenados à temperatura ambiente de 28 ± 3 °C. A concentração do ferro total presente em suas estruturas foi determinada através da técnica de espectrofotometria de absorção atômica com chama. Utilizou-se um equipamento da Varian (AA 240FS), operando com uma mistura de ar/acetileno, realizando leituras através de uma curva analítica de 1 a 20 mg·L<sup>-1</sup>, construída no  $\lambda$  de 248,3 nm. Previamente foi realizada a digestão ácida dos materiais (0,2 g dos compósitos de RVG e 5 membranas dos NC de CB), de acordo com o procedimento descrito no método 3030 F do *Standard Methods for Examination of Water and Wastewater* (SMEWW) (Baird; Eaton; Rice, 2017).

Na sequência, realizou-se uma análise econômica a fim de verificar os custos associados à produção de uma batelada de cada um dos materiais. O custo operacional total foi estimado com base no consumo de produtos químicos e de energia elétrica para sintetizar a magnetita e pirita, tratar o resíduo de vagem, produzir os hidrogéis de CB e obter os nanocompósitos. As despesas associadas ao investimento e manutenção de equipamentos não foram incluídas. O preço do kWh estabelecido foi entre janeiro e abril de 2022 para uma unidade B3, na qual se enquadra a Universidade Federal de Pernambuco. Estes dados são disponibilizados pela Neoenergia Pernambuco, empresa responsável pelo fornecimento de energia elétrica em todo o Estado (NEOENERGIA, 2022).

### 3.1.4 Caracterização estrutural e morfológica dos materiais

Os catalisadores de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e FeS<sub>2</sub>, os suportes RVG e CB, assim como os NC RVG/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, RVG/FeS<sub>2</sub>, CB/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e CB/FeS<sub>2</sub> foram caracterizados pelas técnicas de espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR), difração de raios-X

(DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e termogravimetria (TG). Tais análises foram realizadas a fim de conhecer as fases cristalinas dos materiais, sua estrutura molecular e grupamentos funcionais, sua morfologia e composição química, bem como algumas propriedades térmicas. Adicionalmente, para a magnetita e seus compósitos também foi utilizada a técnica de magnetometria de amostra vibrante, visando avaliar o comportamento magnético responsivo desses materiais.

Os espectros de FT-IR foram obtidos por refletância total atenuada (ATR) utilizando um espectrômetro de infravermelho (PERKIN ELMER, Spectrum 400). O intervalo de medição na faixa do infravermelho médio variou de 4000 a 500  $\text{cm}^{-1}$ , com resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$  em 64 varreduras. Para investigar a estrutura e as fases cristalinas dos materiais, utilizou-se um difratômetro de raios X (BRUKER, D2-PHASER), com radiação  $\text{Cu-K}\alpha$ , operando em comprimento de onda de 0,15406 nm, com passo angular de  $0,5^\circ$ , faixa angular entre  $20\text{-}80^\circ$  ( $2\theta$ ) e velocidade de varredura igual a  $1,2^\circ \cdot \text{min}^{-1}$ . Empregou-se um feixe convergente de 1 mm, *air-scatter* de 3 mm e filtro de Ni de 0,5 mm para minimizar os efeitos de fluorescência do Fe. Através dos halos dos difratogramas gerados foi possível determinar o índice de cristalinidade (IC) dos materiais, o qual seguiu o procedimento descrito por Rabello (2021). O valor de IC foi calculado pela razão entre a área da fração cristalina e a área total (fases amorfa e cristalina) de cada difratograma.

A morfologia das superfícies foi avaliada em um microscópio eletrônico de varredura (TESCAN, VEGA3) com fonte de emissão termiônica e filamento de tungstênio. As amostras foram metalizadas e depositadas em um suporte com fita dupla face, sendo as imagens obtidas ao utilizar tensão de aceleração de 5 kV e ampliações de 5 e 10 kx. A análise de TG foi conduzida em analisador térmico (NETZSCH, STA 449 F3 Jupiter) sob atmosfera de nitrogênio ( $20 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ ), com faixa de temperatura de  $35\text{-}600^\circ\text{C}$  e taxa de aquecimento de  $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ . Por último, a propriedade magnética dos compostos de magnetita foi investigada em um magnetômetro de amostra vibrante (MICROSENSE, AB7). Realizaram-se as medições em função de um campo magnético externo constante, com intensidade de vibração perpendicular ao plano das amostras, variando de  $-12 \text{ kOe}$  a  $+12 \text{ kOe}$ , a  $27 \pm 0,1^\circ\text{C}$ .

### 3.2 SOLUÇÕES DE TRABALHO, MATERIAIS E REAGENTES

A primeira matriz de estudo consistiu em uma solução aquosa multicomponente constituída por  $15 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  de cada um dos seguintes corantes têxteis: preto direto 22, vermelho direto 23, vermelho direto 227 e azul reativo 211, todos fabricados pela Empresa Exatacor

Indústria de Corantes e Pigmentos. A pré-seleção destes corantes foi iniciada após a aplicação de um questionário junto a uma lavanderia têxtil do Estado de Pernambuco, identificando-se os quatro mais utilizados no processo produtivo (Santana, 2020).

Efluentes oriundos desta mesma lavanderia também foram objetos de estudo. Tal empresa encontra-se situada no polo têxtil do Agreste pernambucano, no município de Caruaru. Seu processo produtivo é direcionado ao beneficiamento do jeans, envolvendo principalmente etapas de lavagem e tingimento. Em sua estação de tratamento de efluentes são empregados processos físico-químicos, tais como gradeamento, sistema de equalização, coagulação/floculação e decantação.

Os efluentes foram coletados em dois pontos distintos da ETE, em duas datas diferentes. Os efluentes brutos ( $E_1$ ) foram obtidos após o tanque de equalização, enquanto os efluentes tratados ( $E_2$ ) foram coletados logo após o decantador. As amostras foram transportadas sob refrigeração em galões plásticos estéreis até a cidade de Recife, onde foram realizados os ensaios de caracterização físico-química. Para garantir a preservação dos efluentes, estes foram acondicionados em geladeira até submissão a tratamentos.

Os nanocompósitos previamente produzidos (RVG/ $Fe_3O_4$ , RVG/ $FeS_2$ , CB/ $Fe_3O_4$  e CB/ $FeS_2$ ) foram usados como catalisadores de ferro, enquanto peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$ , 35% w/v, Neon) foi empregado como o agente oxidante das reações de degradação. Quando necessário, o ajuste do pH das amostras foi realizado com ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ , Merck) ( $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) ou hidróxido de sódio (NaOH, FMaia) ( $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ).

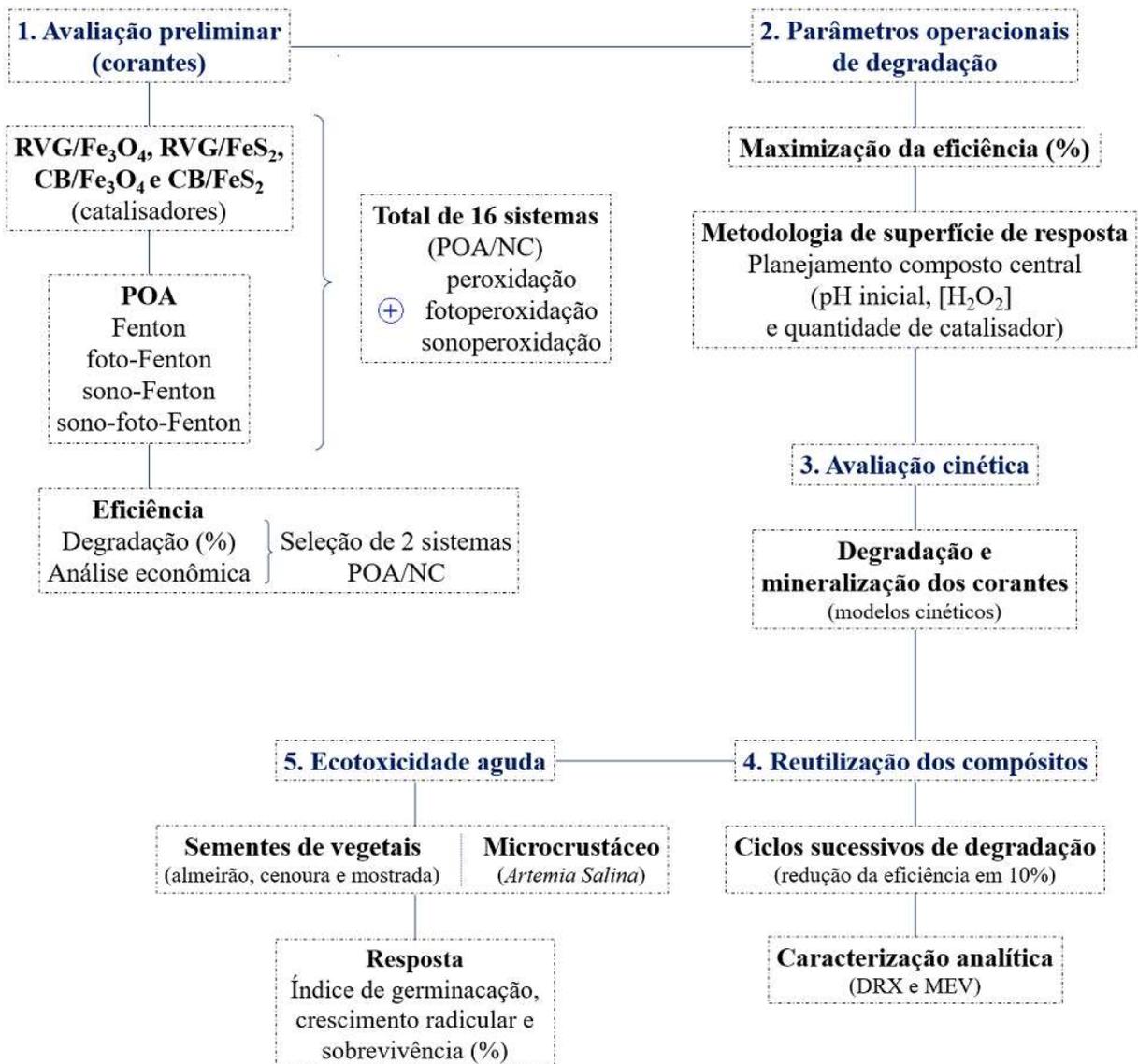
### 3.2.1 Caracterização dos efluentes têxteis

Para caracterização dos efluentes, identificados como  $E_{1,1}$  e  $E_{2,1}$  (primeira coleta) e  $E_{1,2}$  e  $E_{2,2}$  (segunda coleta), parâmetros físico-químicos foram determinados a partir de metodologias desenvolvidas pelo SMEWW (Baird; Eaton; Rice, 2017). Para tal, realizaram-se as seguintes análises: demanda química de oxigênio (DQO) (método 5220D), demanda bioquímica de oxigênio (DBO) (método 5210B), pH (método 4500- $H^+$ B), série de sólidos (métodos 2540B, D, E e F), turbidez (método 2130B), condutividade (método 2510B), metais pesados (ferro, cobre, níquel, manganês, zinco, chumbo e cádmio) (adaptado do método 3111B) e cor aparente. Esta, por sua vez, foi determinada por meio do coeficiente de absorção *Durchsicht FarbZahl* (DFZ), descrito pela *International Organization for Standardization* (ISO 7887:2011), versão alemã EN ISO 7887:2012-04 (método B).

### 3.3 TRATAMENTO DE CORANTES TÊXTEIS VIA PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS

Após produção e caracterização, os NC RVG/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, RVG/FeS<sub>2</sub>, CB/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e CB/FeS<sub>2</sub> foram aplicados como catalisadores da reação de Fenton. A atividade catalítica destes materiais foi avaliada no tratamento via POA da solução de corantes descrita anteriormente e a sequência experimental empregada encontra-se resumidamente descrita na Figura 2.

Figura 2 - Fluxograma das etapas envolvidas no tratamento da solução de corantes via processos oxidativos avançados, utilizando os compósitos RVG/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, RVG/FeS<sub>2</sub>, CB/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e CB/FeS<sub>2</sub> como os catalisadores da reação de Fenton



Fonte: A Autora (2024).

Em um estudo inicial, cada um dos compósitos desenvolvidos foi testado nos processos Fenton, foto-Fenton, sono-Fenton e sono-foto-Fenton. Previamente, para investigar uma possível contribuição de mecanismo adsorptivo por parte dos compósitos, em ensaios independentes (em triplicata) sob ausência de radiação e de oxidante, 200 mL da solução de corantes (pH 5,5) foram postos em contato com 0,2 g do RVG/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e do RVG/FeS<sub>2</sub> e com 5 unidades do CB/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e do CB/FeS<sub>2</sub>. Após a concentração da solução ter sido monitorada por um período total de 120 min, calculou-se o percentual de remoção dos corantes. Com base nos dados obtidos, de modo a garantir a estabilização do processo adsorptivo e uma fidedigna avaliação da eficiência dos tratamentos de oxidação sem mecanismos paralelos, estabeleceu-se que antes de iniciar as reações, os compósitos permaneceriam em contato com a solução de corantes a ser tratada, por um período pré-definido pelo estudo do contributo adsorptivo.

Na etapa posterior, sistemas em batelada compostos por 200 mL da solução de corantes em pH 3 e catalisador (0,2 g dos NC de resíduo de vagem ou 5 unidades dos NC de celulose bacteriana) foram submetidos aos tratamentos propriamente ditos (em triplicata). Eles foram iniciados quando 50 mg·L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> foram adicionados às soluções (processo Fenton) e, além disso, os sistemas de irradiação para os experimentos foto e/ou sonocatalíticos foram acionados (processos foto-Fenton, sono-Fenton e sono-foto-Fenton).

Nos processos foto-Fenton e sono-foto-Fenton, utilizou-se como fonte de radiação uma lâmpada incandescente com filamento de tungstênio (300 W, Osram), simulando a energia solar. Esta, que neste trabalho foi denominada de *sunlight*, encontrava-se fixada na parte superior de uma câmara de irradiação fechada, confeccionada em madeira e revestida internamente com folhas de papel alumínio para melhor aproveitamento da radiação emitida (Santana *et al.*, 2017). Ao longo dos experimentos, no centro geométrico do reator (béquer de vidro) e a uma distância de 16 cm da luz, uma intensidade luminosa média de 12,24 x 10<sup>-5</sup> W·cm<sup>-2</sup> (faixa do visível) foi mantida constante, sendo esta monitorada com auxílio de um radiômetro (Empórionet, LD-209). Nos processos sono-Fenton e sono-foto-Fenton, um banho ultrassônico (ECO-SONICS, Q5-9137A) equipado com um único transdutor foi usado para gerar ondas ultrassônicas a uma frequência de 37 kHz e 200 W de potência de saída. A temperatura do banho foi controlada entre 25°C e 35°C durante todo o tempo de irradiação.

Somados as 16 combinações (4 NC empregados em 4 tipos de POA) já descritas, testes controle (em triplicata) também foram executados para verificar a contribuição dos processos de peroxidação (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), fotoperoxidação (luz + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) e sonoperoxidação (ultrassom + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) na degradação. A eficiência de todos os sistemas submetidos a tratamento foi avaliada com base

no percentual de degradação da mistura de corantes. Em cada um deles, alíquotas das soluções foram retiradas em tempos pré-estabelecidos por um período total de 120 min.

Ao longo da pesquisa, a concentração dos corantes em solução antes e após tratamentos foi determinada através da técnica de espectrofotometria de absorção molecular na região do ultravioleta e visível (UV/Vis) (Espectrofotômetro Thermoscientific, Genesys). As quantificações foram realizadas por meio de uma curva analítica com faixa de trabalho de 1 a 50 mg·L<sup>-1</sup>, construída no comprimento de onda ( $\lambda$ ) de maior absorbância (508 nm), relacionado à cor da mistura de corantes (Santana; Napoleão; Duarte, 2021). De modo a garantir a confiabilidade dos dados de concentração obtidos através da curva, realizou-se a validação do método analítico. Conforme detalhamento exposto no Apêndice A, empregou-se um método linear ( $r = 0,99992$ ), preciso ( $0,19 \leq$  coeficiente de variação (%)  $\leq 2,28$ ) e exato ( $95,65 \leq$  recuperação média (%)  $\leq 103,47$ ), com valores de limites de detecção e quantificação iguais a 0,04 mg·L<sup>-1</sup> e 0,13 mg·L<sup>-1</sup>, nesta ordem.

Após os 120 min, quando aplicável ao sistema avaliado, além da quantificação dos corantes, a concentração de ferro lixiviada dos NC para solução também foi determinada. Esta análise do metal foi conduzida no espectrofotômetro de absorção atômica com chama mencionado no item 3.1.3. Conforme descrito neste mesmo item, realizou-se uma análise de custo comparando os POA empregados. O custo operacional total de cada um deles foi calculado a partir do gasto com produtos químicos e eletricidade para tratamento de 1 m<sup>3</sup> de solução por kg de corante.

De posse dos dados obtidos nesta etapa inicial do tratamento, selecionaram-se o processo e os dois compósitos que apresentaram maior capacidade catalítica e conduziram ao maior nível de degradação dos contaminantes. Assim dizendo, apenas dois sistemas POA/NC tiveram um acompanhamento mais detalhado no decorrer da pesquisa.

### **3.3.1 Definição das condições de trabalho**

Nesta fase, definiu-se as condições operacionais mais adequadas para degradar a mistura de corantes mediante os dois sistemas selecionados. Para tal, utilizou-se a metodologia de superfície de resposta empregando um planejamento composto central (CCD) com cinco repetições do ponto central. Os parâmetros pH inicial, concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ([H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]) e quantidade de catalisador foram selecionados como variáveis de entrada. O percentual de degradação foi definido como a resposta a ser maximizada, considerando o tempo de exposição ao tratamento definido no estudo preliminar. Os níveis codificados e os intervalos de valores

definidos para as variáveis de entrada encontram-se listados na Tabela 2. Vale ressaltar que eles foram previamente definidos com base em estudos anteriores do grupo de pesquisa (Santana *et al.* 2020). Um total de 19 ensaios foram realizados, estando a matriz dos experimentos apresentada também nesta tabela.

Tabela 2 - Fatores, níveis codificados e desenho experimental do planejamento composto central

		Níveis (CB/Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> *CB/FeS <sub>2</sub> )				
Codificação		-1,68	-1	0	+1	+1,68
Fatores	pH inicial	2,3*2,3	3,0*3,0	4,0*4,0	5,0*5,0	5,7*5,7
	[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] (mg·L <sup>-1</sup> )	16*33	50*50	100*75	150*100	184*117
	MB (n°)	3*0	5*1	8*3	11*5	13*6
Ensaio	pH	[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]		MB		
1	-1	-1	-1	-1		
2	+1	-1	-1	-1		
3	-1	+1	+1	-1		
4	+1	+1	+1	-1		
5	-1	-1	-1	+1		
6	+1	-1	-1	+1		
7	-1	+1	+1	+1		
8	+1	+1	+1	+1		
9	-1,68	0	0	0		
10	+1,68	0	0	0		
11	0	-1,68	-1,68	0		
12	0	+1,68	+1,68	0		
13	0	0	0	-1,68		
14	0	0	0	+1,68		
15	0	0	0	0		
16	0	0	0	0		
17	0	0	0	0		
18	0	0	0	0		
19	0	0	0	0		

Fonte: A Autora (2024).

MB = membrana de celulose

Após a execução dos ensaios descritos na Tabela 2, os dados de degradação obtidos foram analisados estatisticamente com auxílio do *software Statistica 10.0* para um nível de confiança de 95%. Para construir uma relação quantitativa entre a resposta a ser maximizada e as variáveis de entrada, utilizou-se a análise de regressão baseada em funções quadráticas, que gerou dois modelos polinomiais de segunda ordem independentes. A qualidade de ajuste e a significância estatística de tais modelos foram avaliadas através do coeficiente de determinação

( $R^2$ ), do coeficiente de determinação ajustado ( $R^2_{adj}$ ), da análise de variância (ANOVA) e pela distribuição de Fisher (teste F). As condições ideais de operação foram identificadas por meio de gráficos de contorno e, em seguida, procedeu-se com a validação dos modelos, utilizando as condições experimentais apontadas pelo *software* após otimização do processo foto-Fenton ao empregar o CB/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e o CB/FeS<sub>2</sub>. Realizaram-se 5 repetições experimentais para cada NC e os valores médios de degradação foram comparados aos previstos.

### 3.3.2 Avaliação cinética

De posse de condições experimentais adequadas, estudos cinéticos foram realizados de modo a acompanhar a degradação dos corantes e a mineralização do carbono orgânico total (COT). Para tal, coletaram-se alíquotas das amostras em tempos pré-determinados, por um período definido nos ensaios anteriores. Para determinação da cor, a quantificação das concentrações dos analitos nas amostras deu-se através do espectrofotômetro de UV/Vis mencionado no item 3.3. Por sua vez, estimou-se o COT por meio de um analisador de carbono orgânico total (SHIMADZU, TOC-V<sub>CPN</sub>) sob atmosfera de ar sintético, utilizando uma curva analítica de 4,0 a 200,0 mgC·L<sup>-1</sup>. Salienta-se que para esta análise, as amostras foram previamente basificadas (pH 10) e filtradas através de filtro de seringa com diâmetro de poro de 0,22 µm. O ajuste dos dados obtidos através da análise espectrofotométrica de UV/Vis foi avaliado para os modelos lineares de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem, assim como para o não-linear de pseudo-primeira ordem modificado (BMG) proposto por Behnajady, Modirshahla e Ghanbary (2007), todos apresentados no item 2.10. Já o perfil cinético dos dados de COT foi avaliado com base no modelo agrupado, que também se encontra descrito no item supracitado.

Para os dois NC, a eficiência do tratamento foi também analisada através da conversão da matéria orgânica, baseada na determinação das demandas química de oxigênio (DQO) e bioquímica de oxigênio (DBO). Estas foram estimadas para a amostra inicial da mistura de corantes (15 mg·L<sup>-1</sup>) e após a solução ser submetida aos tratamentos, conforme metodologias descritas no método 5220D e 5210B do SMEWW (Baird; Eaton; Rice, 2017).

Adicionalmente, além da concentração de 15 mg·L<sup>-1</sup>, o perfil de degradação para ambos os sistemas de tratamento foi estudado em função de diferentes concentrações iniciais dos contaminantes (5, 10, 15, 20, 30 e 50 mg·L<sup>-1</sup> de cada corante). Nesta etapa, a concentração residual de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> também foi determinada, seguindo um método colorimétrico desenvolvido por Santana *et al.* (2021).

### 3.3.3 Ensaios de reutilização dos nanocompósitos

Visando especialmente a questão econômica para uso dos nanocompósitos em escala industrial, a sua capacidade de reutilização foi avaliada mediante ensaios consecutivos de degradação. No tempo estabelecido no estudo cinético, estes também foram executados sob condições otimizadas até que a eficiência decaísse em no máximo 10%. Entre os ciclos de tratamento, as membranas dos nanocompósitos foram recuperadas da solução por separação magnética (CB/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) e catação (CB/FeS<sub>2</sub>), lavadas com água destilada, secas em estufa (QUIMIS) a 50 ± 1°C e reutilizadas sem que houvesse qualquer tratamento químico. Ao final de cada ciclo, novamente determinou-se a concentração residual de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e, após o primeiro e último ciclo, as membranas foram caracterizadas através das técnicas de DRX e MEV.

### 3.3.4 Avaliação da toxicidade

A toxicidade da solução inicial de corantes e das submetidas a reação fotocatalítica foi investigada por meio de ensaios de ecotoxicidade aguda. Diferentes espécies de sementes de vegetais e o microcrustáceo *Artemia salina* foram utilizados como organismos teste.

As espécies de semente utilizadas no estudo foram as de almeirão (*Cichorium intybus*), cenoura (*Zanahoria Brasília Irecê*) e mostarda (*Brassica Juncea*). Seguindo a metodologia relatada por Santana, Napoleão e Duarte (2021), 20 sementes de cada vegetal foram dispostas sobre papel de filtro em placa de Petri e, em seguida, umedecidas com 4 mL de amostra, cujo pH foi previamente neutralizado. Água destilada e ácido bórico 3% foram usados como controles negativo e positivo, respectivamente. Após um período de incubação ao abrigo da luz (120 h, 25 ± 1°C), a quantidade de sementes germinadas, bem como o seu crescimento radicular foram estipulados para todos os ensaios, os quais foram realizados em quintuplicata. O nível de toxicidade foi determinado através do índice de germinação (IG) e do índice de crescimento relativo (ICR), conforme apresentado por Young *et al.* (2012).

Os ensaios com *Artemia Salina*, uma espécie de camarão, foram desenvolvidos em parceria com o Departamento de Biofísica e Radiobiologia da UFPE. Com base no procedimento descrito por Santana *et al.* (2022), em uma primeira etapa, cistos do crustáceo foram dispostos em água do mar previamente filtrada e, na sequência, mantidos sob aeração constante durante 48 h à temperatura ambiente de 27 ± 2°C. Após esse período destinado à eclosão dos náuplios, em quadruplicata, grupos de 10 unidades do organismo foram distribuídos em tubos de ensaios e postos em contato com cerca de 5 mL das amostras. Água do mar foi

utilizada como controle negativo e solução de niclosamida ( $1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) como controle positivo. Após 24 h de incubação, também a  $27 \pm 2^\circ\text{C}$ , avaliou-se a mortalidade/sobrevivência da espécie, procedendo com a contagem do número de indivíduos vivos em cada ensaio, a qual foi auxiliada por um estereomicroscópio (WILD HEERBRUGG, M3B).

### 3.4 TRATAMENTO DE EFLUENTES TÊXTEIS

Os dois sistemas POA/NC definidos para o tratamento da solução aquosa foram utilizados para tratar os efluentes têxteis  $E_{1,1}$  e  $E_{2,1}$  da primeira coleta (item 3.2). A princípio, 200 mL das amostras foram submetidos ao POA, empregando-se as condições experimentais anteriormente definidas para o tratamento dos corantes (item 3.3.1). Em seguida, realizou-se ensaios adicionais de modo a promover a melhoria dos níveis de descoloração das novas matrizes. Neste caso, a  $[\text{H}_2\text{O}_2]$  inicialmente usada no tratamento foi aumentada de duas a seis vezes. A eficiência de cada ensaio foi avaliada com base na degradação da cor, bem como da conversão da matéria orgânica, através dos valores da DQO. Para todos os testes, durante 180 min, a quantificação da cor aparente foi realizada em intervalos de tempo regulares.

A avaliação da cor foi conduzida com base no coeficiente de absorção *Durchsicht FarbZahl* (DFZ), dado em  $\text{m}^{-1}$ . A metodologia baseou-se na determinação das absorbâncias nos  $\lambda$  de 436 nm (amarelo), 525 nm (vermelho) e 620 nm (azul). O valor de DFZ foi calculado conforme Equação 26.

$$DFZ_{(nm)} = \frac{A}{c} \quad (26)$$

Sendo,  $A$  a absorbância no comprimento de onda analisado e  $c$  o comprimento da célula (caminho ótico) em metro.

Em uma nova etapa de estudo para o efluente industrial, o efluente bruto  $E_{1,2}$  obtido no segundo dia de coleta passou a ser a matriz a ser tratada. Desse modo, investigou-se uma metodologia de tratamento baseada em um processo de coagulação/floculação, utilizando pectina como coagulante/floculante orgânico. Com isso, buscou-se substituir/reduzir o uso de sulfato de alumínio, o coagulante metálico normalmente empregado na lavanderia.

A pectina foi extraída de resíduos de casca de maracujá, os quais foram adquiridos de um estabelecimento comercial local. As cascas da fruta foram lavadas em água corrente e, em seguida, separado o seu albedo, que é rico em pectina. Após secagem em estufa a  $60 \pm 1^\circ\text{C}$ , ele foi triturado em liquidificador e classificado em peneira de Tyler ( $< 0,09 \text{ mm}$ ). A etapa de

extração baseou-se em pesquisas anteriormente realizadas pelo grupo de pesquisa que ainda não foram publicadas. Inicialmente, em uma razão 1:50 casca/solvente, 6 g do albedo triturado foi posto em contato com uma solução de ácido cítrico 1% em frasco de Erlenmeyer. Após um período de 180 min, sob agitação de 180 rpm, utilizando agitador orbital (SPLABOR) e temperatura de  $80 \pm 3^\circ\text{C}$ , o sistema foi filtrado em filtro de tecido de nylon e ao sobrenadante foi adicionado etanol 96% (Santa Cruz) na proporção 1:1. Em seguida, após este novo sistema ser resfriado a  $4 \pm 1^\circ\text{C}$  por 20 h, a pectina extraída foi filtrada em filtro de tecido de nylon, lavada sucessivas vezes com etanol 96%, seca em estufa ( $50 \pm 1^\circ\text{C}$ ), triturada em liquidificador, classificada em peneira de Tyler ( $< 0,21 \text{ mm}$ ) e, por fim, caracterizada através da técnica de FT-IR (Apêndice B).

Os experimentos de coagulação/floculação foram realizados em equipamento Jar Test (QUIMIS). Primeiramente, em ensaios isolados e univariados, sulfato de alumínio ( $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ , Dinâmica) ( $100\text{-}500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) e pectina ( $25\text{-}125 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) foram utilizados como único coagulante e, em seguida, estes compostos foram empregados em ensaios de forma combinada, totalizando-se 23 experimentos de coagulação (Tabela 3).

Tabela 3 - Descrição das condições operacionais para os ensaios de coagulação/floculação com  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  e pectina

<b>Ensaio</b>	<b>[<math>\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3</math>] (<math>\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}</math>)</b>	<b>[Pectina] (<math>\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}</math>)</b>	<b>Ensaio</b>	<b>[<math>\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3</math>] (<math>\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}</math>)</b>	<b>[Pectina] (<math>\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}</math>)</b>
<b>1</b>	0	25	<b>12</b>	300	0
<b>2</b>	0	75	<b>13</b>	300	25
<b>3</b>	0	125	<b>14</b>	300	75
<b>4</b>	100	0	<b>15</b>	300	125
<b>5</b>	100	25	<b>16</b>	400	0
<b>6</b>	100	75	<b>17</b>	400	25
<b>7</b>	100	125	<b>18</b>	400	75
<b>8</b>	200	0	<b>19</b>	400	125
<b>9</b>	200	25	<b>20</b>	500	0
<b>10</b>	200	75	<b>21</b>	500	25
<b>11</b>	200	125	<b>22</b>	500	75
<b>-</b>	-	-	<b>23</b>	500	125

Fonte: A Autora (2024).

O pH do efluente não foi ajustado, uma vez que este se encontrava dentro da faixa ideal de desempenho, tanto para o  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  como para a pectina. Com relação às condições experimentais, também definidas com base em estudos prévios do grupo de pesquisa, a etapa de mistura rápida ocorreu a 120 rpm durante 2 min, enquanto a mistura lenta se deu a 40 rpm por 30 min. Após o sistema de tratamento ser deixado em repouso por 20 min, retiraram-se alíquotas de amostra 4 cm abaixo de sua superfície. A eficiência do tratamento foi avaliada em termos de cor aparente (coeficientes DFZ), turbidez e DQO.

Por fim, os dois sistemas POA/NC que foram definidos para o tratamento da solução aquosa e depois utilizados para tratar os efluentes têxteis  $E_{1,1}$  e  $E_{2,1}$  da primeira coleta, também foram empregados como forma de polimento ao efluente tratado por coagulação/floculação com pectina (nas melhores condições a serem definidas). Desta vez, a eficiência resultante foi avaliada com base nos valores de DQO e DBO do efluente tratado.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste item estão expostos os dados experimentais obtidos ao longo de toda a pesquisa, a qual foi segmentada em etapas que consistiram na preparação e caracterização dos nanocompósitos, bem como na sua aplicação como catalisadores da reação de Fenton, que neste trabalho foi empregada como a principal via para tratamento de corantes têxteis. Logo, primeiramente encontram-se apresentados os resultados das sínteses das nanopartículas de magnetita e pirita, do preparo da vagem, da produção dos hidrogéis de celulose bacteriana e da preparação dos nanocompósitos, os quais foram formados a partir da imobilização destes materiais de ferro na estrutura dos referidos substratos. Em seguida, exibem-se os dados relacionados à utilização destes nanocompósitos nos ensaios de degradação, a qual envolveu diferentes fases.

### 4.1 PREPARO DE MATERIAIS CATALÍTICOS

Por meio das metodologias utilizadas para as sínteses de magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) e pirita ( $\text{FeS}_2$ ) (item 3.1.1), obtiveram-se produtos na forma de pó, em ambos os casos com coloração escura. Os rendimentos médios de produção por batelada para os respectivos catalisadores em base seca foram  $4,51 \pm 0,14$  g (27,57%) e  $1,32 \pm 0,10$  g (12,68%). Entretanto, destaca-se que a capacidade de síntese da pirita pôde ser estendida em 9 vezes, para cerca de 11,88 g de produto a cada 24 h de aquecimento em estufa. Isto foi possível uma vez que foi utilizada mais de uma autoclave por batelada, o que permitiu reduzir o custo energético de produção das nanopartículas.

Quanto aos meios de suporte, o procedimento para tratamento do resíduo de vagem (RVG) foi conduzido com êxito. Inicialmente, o material triturado na forma *in natura* foi utilizado como meio de suporte para imobilização dos catalisadores de ferro, obtendo-se os nanocompósitos (NC) RVG/magnetita (RVG/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) e RVG/pirita (RVG/ $\text{FeS}_2$ ), cujas morfologias podem ser visualizadas na Figura 3. Ressalta-se que de modo análogo à síntese da pirita, a metodologia de produção do RVG/ $\text{FeS}_2$  permitiu que este material fosse preparado em uma maior quantidade (54 g por batelada), com o mesmo tempo de aquecimento.

Figura 3 - Imagens do resíduo de vagem (RVG) *in natura* e dos NC RVG/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e RVG/FeS<sub>2</sub>

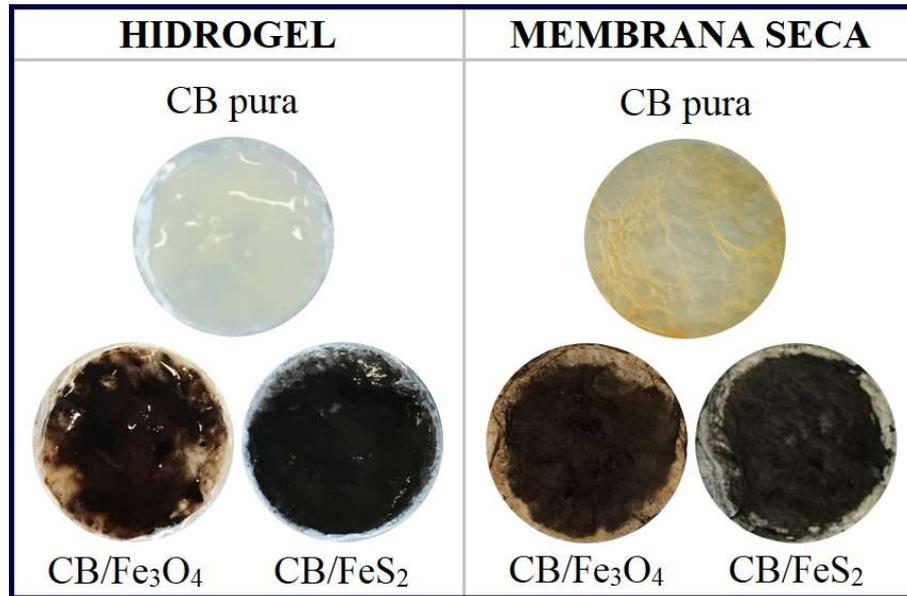


Fonte: A Autora (2024).

Analisando a Figura 3, percebe-se que os NC que utilizaram o RVG como suporte adquiriram uma coloração mais escura do que o material *in natura*, que foi atribuída à formação de magnetita e pirita na sua superfície. Observa-se ainda que foram obtidos NC com granulometrias distintas, o que gerou a necessidade de uniformizar o tamanho de suas partículas, antes que fossem aplicados na sequência da pesquisa. Para tal, por meio de peneiras de Tyler, os materiais foram classificados, possuindo ao final tamanho de partícula padronizado inferior a 1,18 mm. Após a digestão ácida de 0,2 g de RVG/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e RVG/FeS<sub>2</sub>, constatou-se que as concentrações de ferro foram iguais a  $65,27 \pm 2,08 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  e  $73,52 \pm 3,55 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  nos respectivos compósitos.

Por sua vez, a celulose bacteriana (CB) foi obtida após os 7 dias da etapa de fermentação, onde uma película branca de aspecto gelatinoso foi coletada da superfície do meio de cultura. O seu formato se assemelhava ao do poço da placa de cultivo utilizada no processo de crescimento. Assim como o RVG, este biopolímero também foi empregado para suportar a magnetita e a pirita, originando os NC CB/magnetita (CB/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) e CB/pirita (CB/FeS<sub>2</sub>). Na Figura 4 podem ser visualizadas a morfologia em escala macroscópica destes materiais, bem como da CB pura, todos na forma de hidrogel e de membranas secas.

Figura 4 - Imagens da celulose bacteriana (CB) pura e dos NC CB/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e CB/FeS<sub>2</sub>, na forma de hidrogéis e de membranas secas



Fonte: A Autora (2024).

Através da Figura 4, constata-se que os hidrogéis inicialmente empregados como suporte encontravam-se recobertos, indicando que o óxido e o dissulfeto de ferro foram aderidos à estrutura superficial da CB. Além disso, percebe-se que as nanopartículas foram dispostas na maior parte da celulose, garantindo, a princípio, que as membranas dos NC poderiam ser utilizadas para a finalidade proposta.

Complementarmente, verificou-se que os materiais obtidos apresentavam diâmetros com valor médio de  $1,52 \pm 0,12$  cm (CB/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) e  $1,47 \pm 0,10$  cm (CB/FeS<sub>2</sub>), encontrando-se predominantemente distribuídos nas faixas entre 1,30-1,60 cm e 1,30-1,70 cm, respectivamente. Os histogramas da distribuição dos diâmetros dos dois NC de CB estão expostos no Apêndice C. O seu valor médio foi determinado manualmente, com auxílio de um paquímetro, a partir de 100 unidades das membranas (filmes secos), cuja seleção foi feita de modo aleatório.

Quanto à concentração de ferro contida em cada material, após a digestão ácida de 5 unidades do CB/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e do CB/FeS<sub>2</sub>, constatou-se concentrações de  $29,95 \pm 1,69$  e  $54,76 \pm 1,69$  mg·L<sup>-1</sup> do metal em solução. Na sequência foi realizada a análise econômica descrita no item 3.3. Na Tabela 4 estão expostos os custos totais de produção de uma batelada dos materiais.

Tabela 4 - Custo total em dólar para produção de uma batelada dos materiais a serem utilizados como catalisadores no tratamento via POA

<b>Produtos</b>	<b>Produção (batelada)</b>	<b>Valor (US\$)</b>	<b>Valor·kg<sup>-1</sup> (US\$)</b>
<b>Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub></b>	4,51 g	0,86	190,68
<b>FeS<sub>2</sub></b>	11,88 g	2,98	250,70
<b>Resíduo de vagem</b>	100 g	0,56	-
<b>Hidrogéis de CB</b>	24 unidades	0,04	-
<b>NC RVG/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub></b>	6 g	1,67	277,56
<b>NC RVG/FeS<sub>2</sub></b>	54 g	4,32	80,00
<b>NC CB/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub></b>	50 unidades	0,75	-
<b>NC CB/FeS<sub>2</sub></b>	50 unidades	0,87	-

Cotação do dólar em 02/05/2022 = R\$ 5,09 e 06/02/2024 = R\$ 5,25

Fonte: A Autora (2024).

Analisando a Tabela 4, observa-se que a magnetita apresentou um custo de síntese menor que a pirita, fato que está associado à maior quantidade de energia elétrica necessária para produção deste dissulfeto de ferro, mesmo após admitir que a batelada para sua obtenção pode ser composta por 9 autoclaves. No que diz respeito aos meios de suportes propostos, tem-se que tanto a CB como o RVG podem ser aplicados. Com relação aos nanocompósitos, vê-se que os valores de obtenção dos catalisadores à base de ferro não refletiram no valor final dos NC de RVG, uma vez que apresentaram comportamento inverso, com o custo de produção para 1 kg de RVG/FeS<sub>2</sub> pelo menos três vezes menor que o necessário para obter a mesma quantidade de RVG/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Já as despesas associadas aos NC de CB não mostraram grande diferença entre os dois (CB/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e CB/FeS<sub>2</sub>), variando em centavos de dólar a batelada com 50 unidades de membranas.

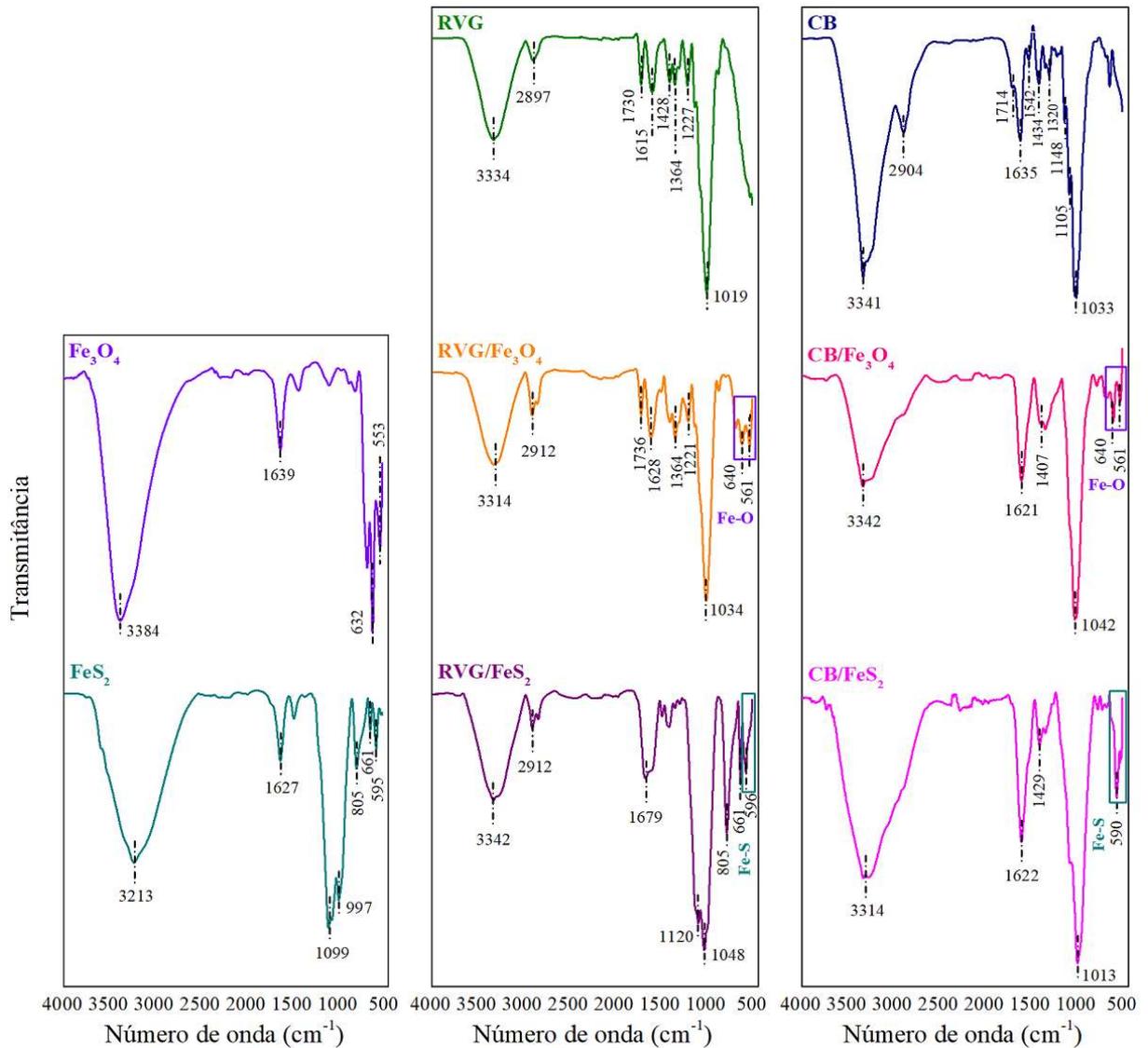
Em seguida, todos os materiais foram submetidos a análises de caracterização. Buscou-se comprovar a natureza das partículas sintetizadas de magnetita e pirita que foram imobilizadas na CB e atestar a síntese *in situ* destas partículas na estrutura da vagem, de modo a assegurar que os quatro compósitos foram produzidos com êxito.

#### 4.1.1 Caracterização estrutural e morfológica dos materiais

Magnetita, pirita, RVG e CB individuais, assim como os nanocompósitos RVG/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, RVG/FeS<sub>2</sub>, CB/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e CB/FeS<sub>2</sub> foram caracterizados por diferentes técnicas analíticas. Na

Figura 5 estão apresentados os espectros de FT-IR, onde podem ser identificados os principais grupos funcionais pertencentes aos materiais isolados, bem como visualizado o efeito da impregnação dos materiais de ferro nos suportes.

Figura 5 - Espectros de FT-IR da magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), pirita ( $\text{FeS}_2$ ), resíduo de vagem de feijão (RVG) *in natura*, celulose bacteriana (CB) pura e nanocompósitos RVG/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , RVG/ $\text{FeS}_2$ , CB/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$  e CB/ $\text{FeS}_2$



Fonte: A Autora (2024).

Em todos os espectros de FT-IR dispostos na Figura 5 podem ser visualizadas bandas em torno de  $3300 \text{ cm}^{-1}$  e  $1600 \text{ cm}^{-1}$ , que correspondem à sobreposição de ligações O-H da água fisisorvida na superfície das amostras (Ravichandran *et al.*, 2022; Zhang *et al.*, 2021; Lankathilaka *et al.*, 2021; Bessa *et al.*, 2022). No espectro de absorção da magnetita, as principais bandas associadas ao ferro podem ser observadas, estando localizadas em  $632 \text{ cm}^{-1}$

e  $558\text{ cm}^{-1}$ . Elas são atribuídas ao modo de vibração de estiramento de ligação Fe-O em sítios tetraédricos e octaédricos da estrutura cúbica de espinélio invertida do composto, cujas presenças confirmam a síntese do óxido (Shatooti *et al.*, 2022; Lankathilaka *et al.*, 2021; Albalawi *et al.*, 2021).

No espectro de FT-IR das nanopartículas de pirita, também exibido na referida figura, verifica-se um perfil semelhante aos apresentados por Yao *et al.* (2022), Ravichandran *et al.* (2022) e Farshchi, Aghdasinia e Khataee (2019), em que foram reveladas três bandas típicas do dissulfeto de ferro. Neste trabalho elas estão situadas em  $805\text{ cm}^{-1}$ ,  $661\text{ cm}^{-1}$  e  $595\text{ cm}^{-1}$ , refletindo, respectivamente, o estiramento assimétrico de ligações de enxofre (S-O) e as vibrações de estiramento das ligações S-S e Fe-S, o que indicou que a pirita foi sintetizada com êxito. Além disso, percebe-se uma outra banda no espectro, na qual envolve picos em  $1099\text{ cm}^{-1}$  e  $997\text{ cm}^{-1}$ , que segundo Zhang *et al.* (2022a) correspondem à vibração de estiramento assimétrico de espécies Fe-O-OH, responsáveis pela oxidação superficial do dissulfeto.

Ainda na Figura 5, nos espectros do RVG e da CB, além das bandas correspondentes às ligações O-H da água que já foram citadas, constatam-se outras que são características destes materiais. Os seus respectivos números de onda e as suas associações estão elencados na Tabela 5.

Tabela 5 - Bandas e grupamentos funcionais do resíduo de vagem de feijão (RVG) e da celulose bacteriana (CB) pura (continua)

Número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )		Associação	Referência
RVG	CB		
2894	2907	Estiramento assimétrico de C-H em grupos metil (-CH <sub>3</sub> ) e metileno (-CH <sub>2</sub> ) de celulose.	Sá <i>et al.</i> (2022); Tureck <i>et al.</i> (2021); Revin <i>et al.</i> (2018).
1738	---	Estiramento de ligação éster (R-COO-R') associada à hemicelulose e lignina.	Sá <i>et al.</i> (2022); Kassab <i>et al.</i> (2020); Ferrer <i>et al.</i> (2016);
---	1720	Estiramento de carbonilas (C=O) devido à presença de ácidos orgânicos produzidos durante o processo de fermentação (ácido acético, glucônico e glicurônico).	Tapias <i>et al.</i> (2022); Li <i>et al.</i> (2021).
---	1547	Presença de bactérias residuais.	Bessa <i>et al.</i> (2022).

Tabela 5 - Bandas e grupamentos funcionais do resíduo de vagem de feijão (RVG) e da celulose bacteriana (CB) pura (continuação)

---	1436	Deformação angular no plano da ligação H-C-H.	Hospodiuk-Karwowski <i>et al.</i> (2022); Liu <i>et al.</i> (2021).
1429	---	Vibração de anel aromático associado à lignina.	Sá <i>et al.</i> (2022); Ferrer <i>et al.</i> (2016).
1368	---	Flexão de grupos metil (-CH <sub>3</sub> ).	Ahmad <i>et al.</i> (2021).
---	1331	Deformação angular fora do plano da ligação C-H.	Liu <i>et al.</i> (2021); Li <i>et al.</i> (2021).
1231	---	Dobramento no plano de ligação C-OH em celulose e hemicelulose.	Sá <i>et al.</i> (2022).
---	1151	Estiramento assimétrico de ligações β-glicosídicas C-O-C de celulose.	Ahmad <i>et al.</i> (2021); Tapias <i>et al.</i> (2022); Hospodiuk-Karwowski <i>et al.</i> (2022).
---	1096	Estiramento da ligação C-OH.	Tapias <i>et al.</i> (2022).
1027	1034	Estiramento C-O de polissacarídeos.	Kassab <i>et al.</i> (2020).

Fonte: A Autora (2024).

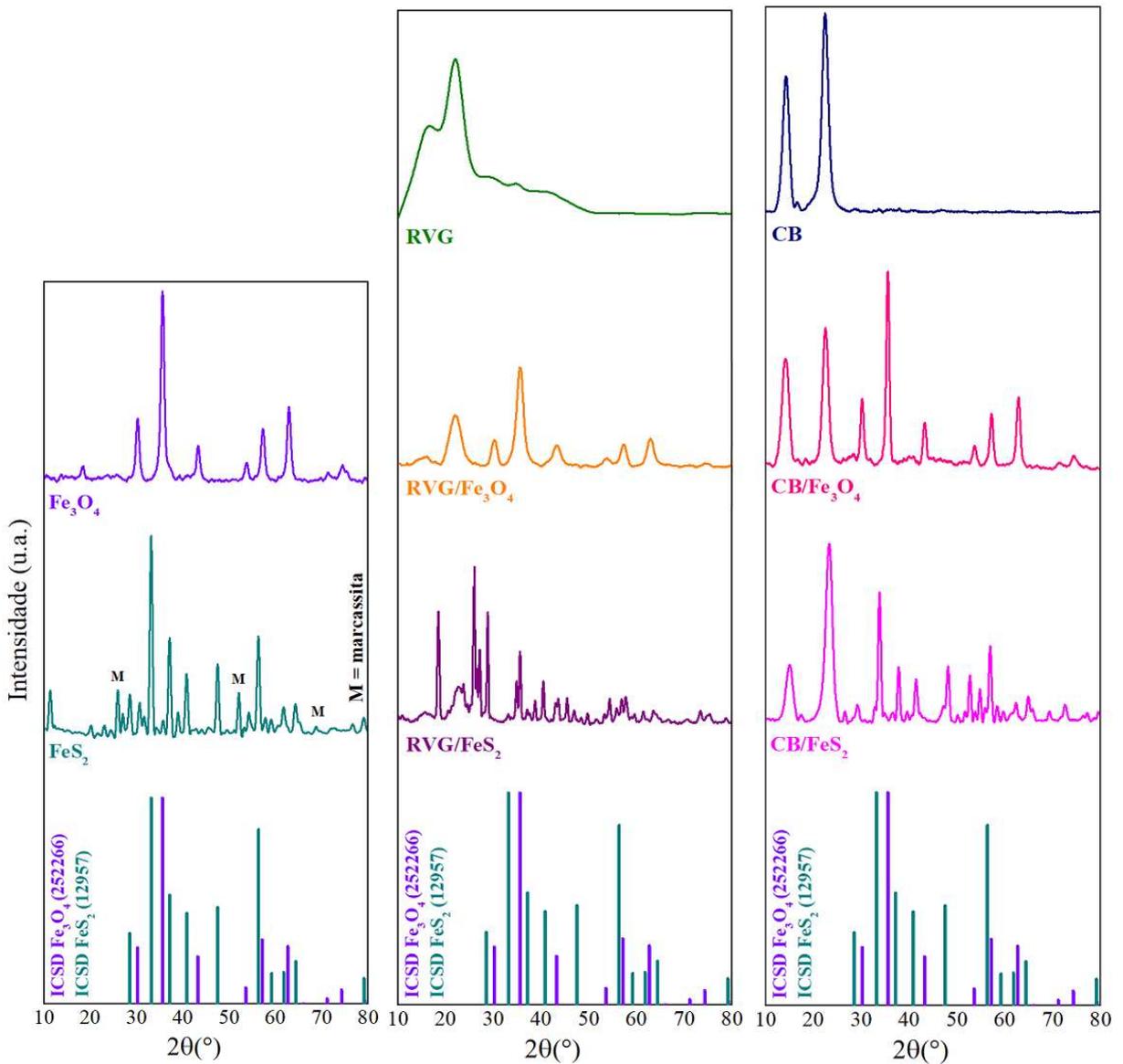
Conforme pode ser observado na Tabela 5, os materiais analisados apresentam em seus espectros a presença de grupamentos particulares, os quais já foram reportados na literatura. Voltando à Figura 5, com base nos espectros dos compósitos, observa-se que a adição das partículas dos catalisadores aos suportes causou algumas modificações na estrutura e picos anteriormente mencionados. Acredita-se que tais episódios podem ser decorrentes das interações criadas entre os componentes da vagem e da celulose com os compostos de ferro. Dentre as modificações citadas, tem-se a introdução de picos relacionados à magnetita e à pirita, principalmente os correspondentes às ligações Fe-O (632 cm<sup>-1</sup> e 558 cm<sup>-1</sup>) e Fe-S (595 cm<sup>-1</sup>) dos respectivos compostos. Assim, pôde-se confirmar que o óxido e o dissulfeto de ferro foram sintetizados/imobilizados no RVG e CB.

Além disso, perceberam-se outras alterações, como nos compósitos com CB. A ausência da banda em 1547 cm<sup>-1</sup> indicou a remoção das bactérias que anteriormente haviam sido

resistentes à esterilização em autoclave. Em outra região, a sobreposição do pico em  $1434\text{ cm}^{-1}$ , relacionado à cristalinidade, pode ter sido reflexo da diminuição da quantidade de fibrilas de celulose cristalina, tal como observado por Sari *et al.* (2022).

Em seguida, de modo a complementar a análise de FT-IR, questões sobre a cristalinidade dos materiais e a imobilização das nanopartículas na estrutura dos suportes foram avaliadas pela técnica de difração de raios X. Na Figura 6 estão expostos os difratogramas dos catalisadores, suportes e nanocompósitos produzidos.

Figura 6 - Gráficos de DRX da magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), pirita ( $\text{FeS}_2$ ), resíduo de vagem (RVG) *in natura*, celulose bacteriana (CB) pura e nanocompósitos RVG/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , RVG/ $\text{FeS}_2$ , CB/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$  e CB/ $\text{FeS}_2$



Fonte: A Autora (2024).

Na Figura 6, verifica-se que os difratogramas da magnetita e da pirita sintetizadas apresentam picos em concordância com os seus padrões, cujas cartas cristalográficas foram publicadas e disponibilizadas pela *Inorganic Crystal Structure Database* (ICSD). Diante desta semelhança, concluiu-se que as metodologias utilizadas para a produção de ambos os compostos foram adequadas e eficientes. No entanto, para a pirita, é importante destacar que houve também a formação de marcassita (M) junto ao dissulfeto de ferro, sendo este evento consistente com os resultados obtidos por Wang *et al.* (2020). Além deste polimorfo, demais picos são enxergados, os quais podem ser produtos da oxidação do material quando exposto ao oxigênio atmosférico (Shi; Jayatissa; Peiris, 2016).

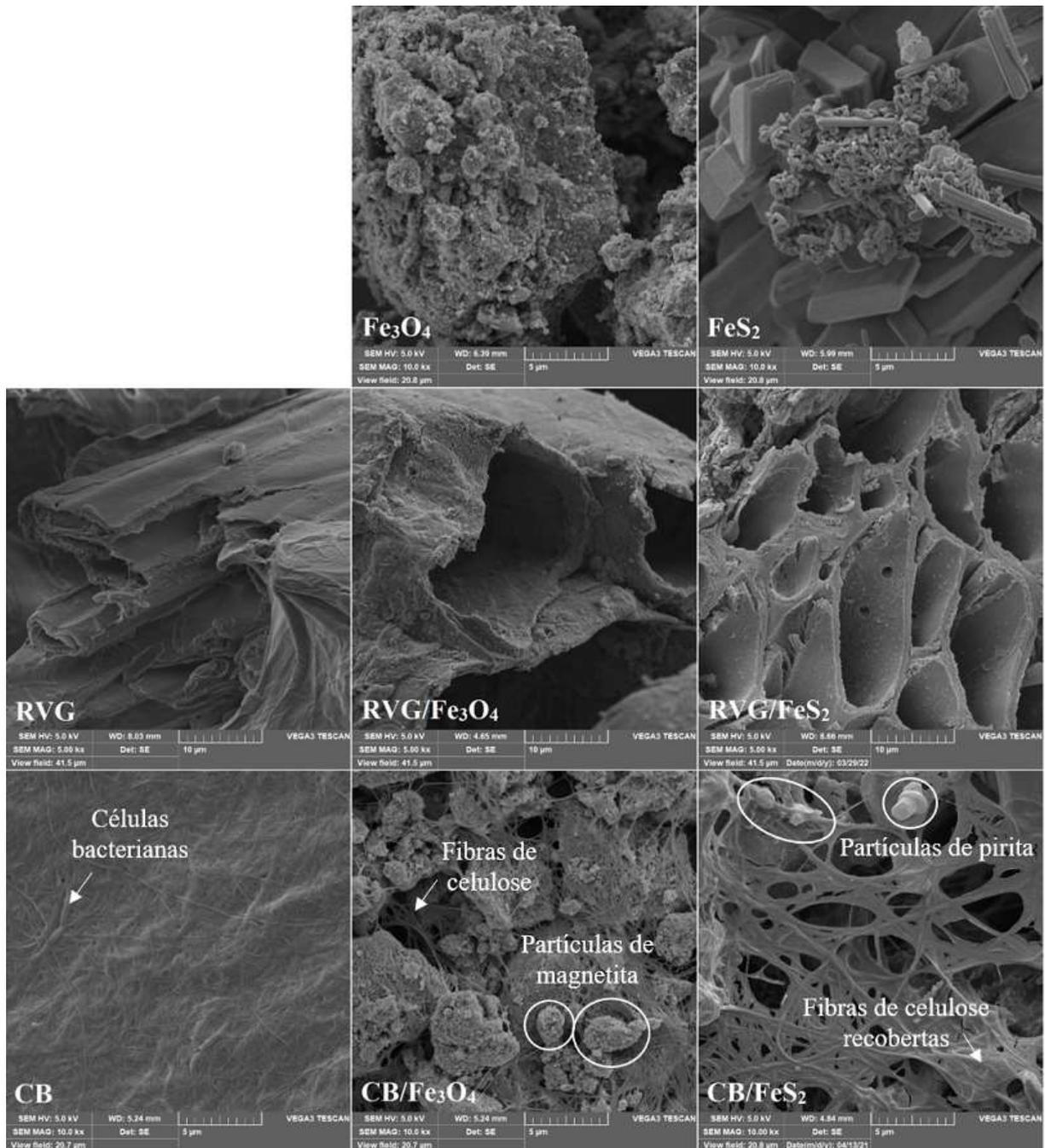
Ainda de acordo com a Figura 6, no gráfico do RVG, observa-se um contorno esperado para fibras naturais, que exibem estruturas cristalinas pouco ordenadas, com picos mais alargados, característicos da baixa cristalinidade do material (57,36%). Dois picos comuns à biomassa lignocelulósica podem ser constatados, onde o localizado em 16,5° é atribuído ao plano de difração da estrutura monocíclica de celulose, enquanto o situado em 21,9° é associado à lignina (Lopes *et al.*, 2020; Sanjay *et al.*, 2018).

No difratograma da CB pura, vê-se um padrão típico da celulose produzida por bactérias, cujos sinais de difração encontram-se situados em torno de 14,2°, 16,5° e 22,3° (Bang *et al.*, 2021; Saleh *et al.*, 2020). A estrutura do composto exibiu um IC de 93,38%, que revelou a natureza semicristalina da CB produzida, com predominância de regiões fibrilares altamente ordenadas. O perfil de DRX apresentado é semelhante aos obtidos anteriormente por outros autores, com cristalinidade também condizente com tais estudos, a qual variou entre 80,27% e 92,96% (Bang *et al.*, 2021; Bessa *et al.*, 2022; Li *et al.*, 2021; Güzel; Akpinar, 2020).

Por fim, ao analisar os difratogramas dos nanocompósitos RVG/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, RVG/FeS<sub>2</sub>, CB/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e CB/FeS<sub>2</sub>, verifica-se que todos eles exibem os picos cristalinos associados aos seus respectivos constituintes. Ao perceber a presença de picos em concordância com os padrões de magnetita e pirita puros publicados pela ICSD, confirmou-se, mais uma vez, que as partículas desses compostos foram formadas na vagem de feijão, bem como imobilizadas na matriz de CB. Ainda através da Figura 6, observa-se que o halo amorfo presente no difratograma do RVG foi subtraído após inserção dos compostos de ferro em sua estrutura, refletindo na cristalinidade dos compósitos, que foram iguais a 89,78% (RVG/FeO<sub>4</sub>) e 81,43% (RVG/FeS<sub>2</sub>), maiores que o valor apresentado para o material lignocelulósico isolado. Por sua vez, o processo de impregnação *ex situ* efetuado na CB causou um leve deslocamento e uma diminuição perceptível na intensidade dos picos correspondentes ao polímero, reduzindo o IC para 88,68% (CB/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) e 89,94% (CB/FeS<sub>2</sub>). Essa menor cristalinidade observada após a introdução de

nanopartículas na estrutura da celulose é coerente com os resultados previstos no FT-IR e com informações anteriormente divulgadas na literatura (Salidkul *et al.*, 2021; Chanthiwong *et al.*, 2020). A seguir estão apresentados os resultados da análise de MEV (Figura 7).

Figura 7 - Imagens microscópicas de MEV da magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), pirita ( $\text{FeS}_2$ ), resíduo de vagem (RVG) *in natura*, celulose bacteriana (CB) pura e nanocompósitos RVG/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , RVG/ $\text{FeS}_2$ , CB/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$  e CB/ $\text{FeS}_2$ , com ampliação de 10000x e escalas de 5  $\mu\text{m}$  ou 10  $\mu\text{m}$



Fonte: A Autora (2024).

Na Figura 7, constata-se que as nanopartículas de magnetita foram sintetizadas em formatos e tamanhos irregulares, formando aglomerados devido à alta relação

superfície/volume e interações dipolo-dipolo magnéticas (Zhang *et al.*, 2021a; Mohammadi; Asghari; Aslibeiki, 2021). Nesta mesma figura, é possível observar que a pirita foi sintetizada na forma de cachos, blocos e bastões, semelhante ao revelado por Wang *et al.* (2020), que em sua pesquisa também utilizaram o método hidrotérmico para a obtenção do dissulfeto.

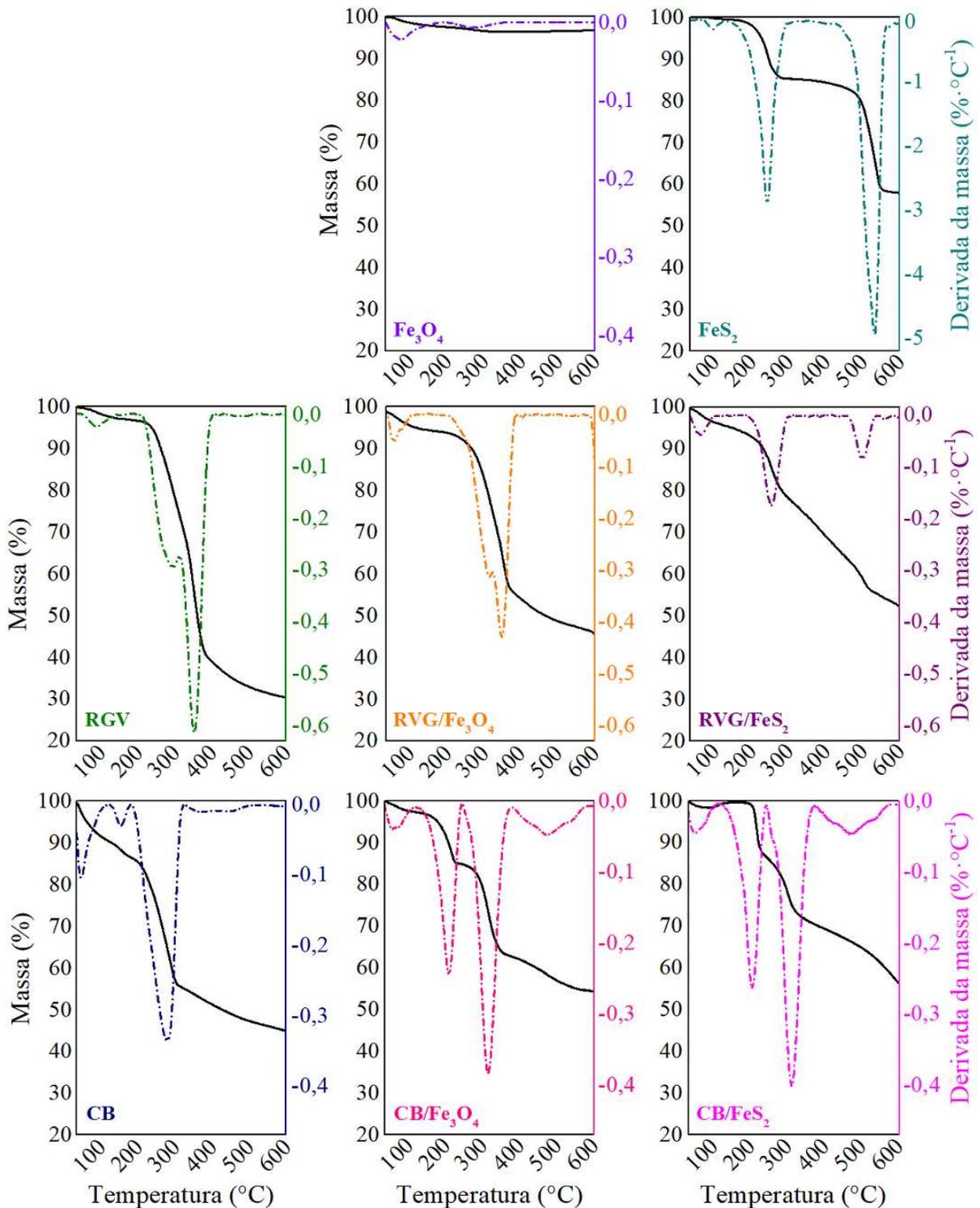
Através da Figura 7, verifica-se também que o resíduo de vagem apresenta uma superfície rugosa e irregular, com quebras visíveis em suas fibras, originando algumas cavidades. Na micrografia da CB pura foi evidenciada uma superfície uniforme com nanofibras interconectadas e orientadas aleatoriamente. Esta estrutura de rede tridimensional com aspecto denso e poroso é característica da CB produzida por *K. hansenii* e está em conformidade com dados já publicados por Tureck *et al.* (2021) e Saleh *et al.* (2020). Restos de células bacterianas aprisionadas nas fibras também podem ser vistos na imagem. Eles são remanescentes do processo de esterilização em autoclave realizado logo após a produção dos hidrogéis de CB e corrobora o que anteriormente foi presumido pelo espectro do FT-IR. Contudo, ao levar em consideração a aplicação a que a celulose se destina, neste trabalho não foi necessária a realização de testes de crescimento para avaliar a viabilidades destas células.

Nas micrografias dos compósitos RVG/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e RVG/FeS<sub>2</sub> presentes na Figura 7, nota-se a ocorrência de mudanças morfológicas na estrutura do RVG após a fixação dos catalisadores. A superfície da vagem passou a exibir zonas ocas, originadas do rompimento parcial das suas fibras e possível remoção de hemicelulose e lignina. Ao comparar com as micrografias da magnetita e pirita sintetizadas isoladamente, verifica-se que as superfícies dos compósitos estão compactamente revestidas por partículas do óxido e do dissulfeto de ferro, confirmando mais uma vez que a metodologia *in situ* para produção de ambos foi eficiente, tal como indicado nas análises de FT-IR e DRX.

De modo análogo, nas micrografias dos NC CB/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e CB/FeS<sub>2</sub> também dispostas na Figura 7, constata-se que o método utilizado para a imobilização *ex situ* dos catalisadores foi apropriado, sendo possível visualizar a estrutura fibrilar da celulose recoberta por partículas de magnetita e pirita. Em ambas as amostras, vê-se um emaranhado de nanofios, formando uma rede bem menos compacta e com presença de poros não observados para a CB pura. Eles podem inclusive ser os responsáveis pela redução da cristalinidade observada anteriormente através da análise de DRX. Na figura supracitada, destaca-se ainda a ausência dos restos celulares nas superfícies dos compósitos, revelando que a etapa de impregnação foi suficiente para removê-los, sendo possível descartar qualquer necessidade em elaborar uma metodologia de esterilização mais adequada.

Na sequência, a análise termogravimétrica foi realizada para investigar a estabilidade térmica dos materiais, principalmente a dos NC, antes destes serem aplicados nos ensaios de degradação. As curvas de TG e suas derivadas (DTG) estão apresentadas na Figura 8.

Figura 8 - Comportamento térmico da magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), pirita ( $\text{FeS}_2$ ), resíduo de vagem (RVG) *in natura*, celulose bacteriana (CB) pura e nanocompósitos RVG/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , RVG/ $\text{FeS}_2$ , CB/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$  e CB/ $\text{FeS}_2$ , através do perfil TG/DTG



Fonte: A Autora (2024).

Na Figura 8 é possível observar que todas as amostras exibem uma primeira perda de massa ( $\leq 8,6\%$ ) em temperaturas iniciais abaixo de  $100^{\circ}\text{C}$ , que está associada à evaporação de água remanescente ao processo de secagem (Buruaga-Ramiro *et al.*, 2022; Prusti *et al.*, 2021; Kassab *et al.*, 2020). Na curva TG/DTG da magnetita, constata-se mais um episódio, uma pequena perda de massa ( $-1,1\%$ ) em temperatura entre  $200$  e  $400^{\circ}\text{C}$ , a qual está relacionada à transformação de sua fase cristalina para  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (hematita) (Prusti *et al.*, 2021). Contudo, de um modo geral, é importante frisar que para a faixa de temperatura avaliada, o óxido de ferro sintetizado apresentou elevada estabilidade térmica, não sendo visualizados eventos significativos, totalizando uma perda de massa inferior a  $4\%$  (Apêndice D).

No caso da pirita, além da primeira perda de massa comum a todas as outras amostras, ao aumentar a temperatura, mais dois episódios são observados. O primeiro com início em  $197,5^{\circ}\text{C}$  ( $-12,9\%$ ) é atribuído à oxidação do dissulfeto de ferro pelo oxigênio adsorvido na superfície das partículas, enquanto o ocorrido em  $533^{\circ}\text{C}$  ( $-23,5\%$ ) corresponde à conversão de  $\text{FeS}_2$  em  $\text{Fe}_{1-x}\text{S}$  (pirrotita), com geração de enxofre elementar (Liu *et al.*, 2021; Zhang; Kou; Sun, 2019).

Na Figura 8, para o RVG, verifica-se que as principais perdas de massa aconteceram em torno de  $293^{\circ}\text{C}$  ( $-22,9\%$ ) e  $352^{\circ}\text{C}$  ( $-31,7\%$ ), ambas resultantes da degradação térmica dos constituintes da vagem de feijão, como a hemicelulose e a celulose, em respectivo (Sá *et al.*, 2022; Kassab *et al.*, 2020). Por sua vez, nas curvas termogravimétricas da CB são observadas mais três zonas de degradação importantes. O evento ocorrido entre  $131^{\circ}\text{C}$  e  $173^{\circ}\text{C}$  ( $-3,0\%$ ) está relacionado à remoção de extrativos de baixa massa molar, enquanto a perda de massa mais relevante ( $-30,5\%$ ), com pico máximo em  $280^{\circ}\text{C}$ , é atribuída a uma série de reações de degradação das fibras de celulose que sucedem em temperaturas entre  $250^{\circ}\text{C}$  e  $380^{\circ}\text{C}$ , tal como verificado para a vagem. Estas reações incluem estágios de desidratação, decomposição e despolimerização das unidades glicosídicas das moléculas de glicose (Buruaga-Ramiro *et al.*, 2022; Saleh *et al.*, 2020; Güzel; Akpınar, 2020). Na faixa entre  $327^{\circ}\text{C}$  e  $492^{\circ}\text{C}$  há um último estágio de perda de massa ( $-7,5\%$ ), causada pela decomposição de microrganismos e resíduos de proteínas (Xu *et al.*, 2022).

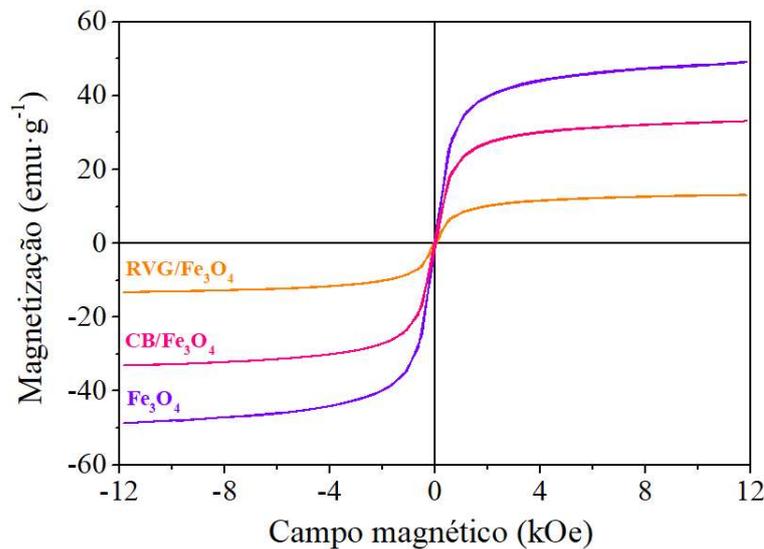
Com base nas curvas TG/DTG do RVG/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , RVG/ $\text{FeS}_2$ , CB/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$  e CB/ $\text{FeS}_2$ , a incorporação das partículas nanométricas de ferro aumentou a estabilidade térmica dos suportes. Isto foi constatado uma vez que os valores da temperatura inicial e máxima de decomposição dos compósitos formados foram maiores que a do RVG e da CB puros (Apêndice D). Du *et al.* (2020) ao investigar o comportamento térmico de nanocompósitos produzidos a partir de palha de arroz também mostraram que a incorporação de partículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  no

material lignocelulósico melhorou a sua estabilidade térmica, reduzindo a perda de massa e aumentando a temperatura de degradação. Da mesma forma, estudos realizados por Salidkul *et al.* (2021) e Chanthiwong *et al.* (2020), que modificaram a estrutura da celulose bacteriana com nanopartículas de ferro, também confirmaram os resultados observados neste trabalho.

Em linhas gerais, a partir da análise termogravimétrica, verificou-se que os compósitos não sofreriam decomposição térmica quando aplicados nos ensaios de degradação, visto que durante os procedimentos não seriam atingidas temperaturas que ultrapassem os limites de estabilidade apresentados.

Além das propriedades químicas favoráveis apresentadas por todos os compósitos, a característica magnética dos materiais constituídos por magnetita os tornam mais atraentes para aplicações práticas. À vista disso, de modo a avaliar exclusivamente a capacidade da magnetita e dos compósitos RVG/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e CB/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> em responder a um campo magnético externo, as análises de magnetometria por amostra vibrante foram conduzidas. Na Figura 9 podem ser visualizadas as curvas de histerese obtidas.

Figura 9 - Curvas de magnetização da magnetita (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) e dos nanocompósitos RVG/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e CB/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> a 27°C



Fonte: A Autora (2024).

Com base nas curvas de magnetização exibidas na Figura 9, percebe-se visualmente que os materiais possuem comportamento superparamagnético, posto que são semelhantes a uma função de Langevin, com coercividade próxima a zero para todas as amostras. As partículas de magnetita sintetizadas exibiram magnetização de saturação iguais a 48,93 emu·g<sup>-1</sup>, enquanto as

dos compósitos RVG/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e CB/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> foram substancialmente inferiores, correspondendo a 13,15 emu·g<sup>-1</sup> e 33,09 emu·g<sup>-1</sup>, respectivamente.

Este comportamento após a formação dos compósitos pode ser atribuído à redução da área superficial da magnetita quando esta foi impregnada ou imobilizada nos suportes, o que refletiu nas interações de suas partículas, enfraquecendo a eficácia magnética. Além disso, de acordo com Torgbo e Sukyai (2019), outro fator que pode estar relacionado é a diminuição da cristalinidade dos compósitos quando comparados à magnetita pura, fato que já foi previamente citado na análise de DRX. De qualquer forma, os valores de magnetização de saturação estimados seriam suficientes para promover a separação magnética dos materiais, principalmente do CB/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, onde ficou evidenciado que após ser utilizado, ele poderia ser facilmente recuperado para reutilização.

Sendo assim, considerando os resultados das caracterizações e após ser constatada a eficiência das metodologias para síntese e imobilização/formação das nanopartículas nos suportes propostos, seguiu-se com os experimentos para tratamento de matrizes têxteis utilizando os quatro compósitos como catalisadores (fontes de ferro). Em um estudo inicial, a atividade catalítica do RVG/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, RVG/FeS<sub>2</sub>, CB/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e CB/FeS<sub>2</sub> foi investigada no tratamento via POA da solução de corantes descrita no item 3.2.

## 4.2 TRATAMENTO DE CORANTES TÊXTEIS VIA PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS

Neste item estão apresentados os dados de eficiência obtidos após investigação da capacidade catalítica dos nanocompósitos produzidos. Isto ocorreu a partir da execução de vários ensaios de degradação, onde processos de oxidação avançada foram aplicados no tratamento da solução composta pela mistura dos quatro corantes têxteis. Para tal, foi desenvolvida uma sequência experimental, a qual foi fragmentada em etapas, cujos resultados estão dispostos a seguir.

### 4.2.1 Estudo preliminar

Em um primeiro momento, com base na análise de MEV, a qual mostrou a existência de poros na superfície dos compósitos, testes adicionais precisaram ser realizados para avaliar a possível remoção dos corantes através do mecanismo de adsorção, que poderia vir a ocorrer paralelamente ao processo catalítico de oxidação. De acordo com a resposta obtida em

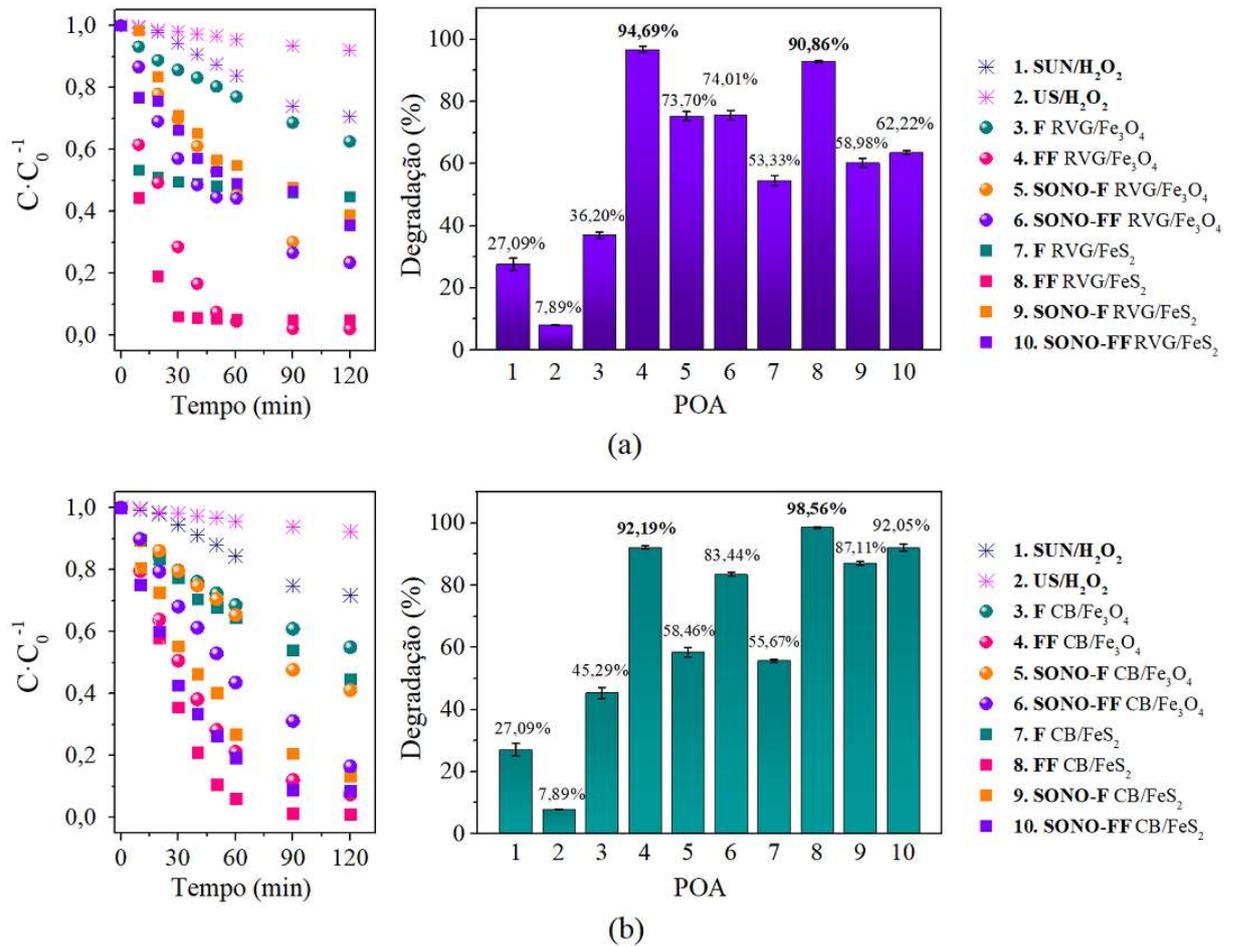
percentual de remoção (Apêndice E), os compósitos foram capazes de adsorver uma fração dos corantes, contudo, os valores não foram considerados relevantes, especialmente para o RVG/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (<1%), CB/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (≈2%) e CB/FeS<sub>2</sub> (≈2%). Dentre os 4 materiais, o RVG/FeS<sub>2</sub> foi o que exibiu uma propriedade adsortiva mais elevada (≈8%), porém, esta foi julgada como pouco significativa para ser considerada como um processo adsortivo eficiente. A partir deste teste, estabeleceu-se que antes de iniciar a reação catalítica (com a adição do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), os compósitos permaneceriam em contato com a solução de corantes a ser tratada por um período de 10 min (RVG/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e RVG/FeS<sub>2</sub>) e 30 min (CB/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e CB/FeS<sub>2</sub>), de modo garantir a estabilização do processo adsortivo.

Prosseguindo com o estudo de degradação da mistura de corantes via processos oxidativos, constatou-se inicialmente que os 4 NC produzidos mostraram-se capazes de atuar como catalisadores das reações de Fenton. Isto foi revelado através dos níveis de degradação apresentados ao submeter as soluções da mistura dos corantes aos POA Fenton (F), foto-Fenton (FF), sono-Fenton (sono-F) e sono-foto-Fenton (sono-FF). Os resultados detalhados de cada um dos ensaios estão exibidos na Figura 10. Nesta figura, para uma melhor visualização, os dados médios das triplicatas foram divididos em dois grupos e plotados com base na matriz de RVG e CB.

Através das Figuras 10(a) e 10(b), verifica-se que na ausência dos NC os processos de fotoperoxidação (SUN/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) e sonoperoxidação (US/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) foram pouco eficientes para degradar a mistura dos corantes em estudo. Por outro lado, a presença do RVG/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e RVG/FeS<sub>2</sub> (Figura 10 (a)), assim como das membranas CB/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e CB/FeS<sub>2</sub> (Figura 10 (b)), aumentou a eficiência de degradação, inclusive no tratamento realizado em ausência de luz ou ultrassom (processo F). Por meio desses resultados, foi revelado que os compósitos produzidos atenderam ao objetivo inicial do trabalho, atuando como catalisadores das reações, o que tornou a decomposição do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> em HO· mais rápida e eficiente com a utilização do ferro.

Nas Figuras 10(a) e 10(b), vê-se também que a associação de radiação ao processo Fenton, quer seja solar (processo FF) ou ultrassônica (processo sono-F), acelerou o decaimento da concentração dos corantes. Entretanto, é válido ressaltar que nas condições experimentais utilizadas, o processo sono-Fenton apresentou uma degradação muito mais lenta que o processo foto-Fenton, tal como observado por Saleh e Taufik (2019). Segundo os autores, isto pode ter ocorrido devido ao efeito antagônico da sonoluminescência, que diferentemente da radiação solar, não só decompõe o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> em HO· desejáveis, como também, paralelamente, causa a decomposição direta das moléculas de água em íons H<sup>+</sup> e HO<sup>-</sup> (Fedorov *et al.*, 2022).

Figura 10 - Resultados da degradação da mistura de corantes têxteis através de diferentes tipos de POA, empregando nanocompósitos produzidos a partir de: (a) resíduo de vagem de feijão (RVG) e (b) celulose bacteriana (CB). Condições experimentais: pH = 3, 0,2 g ou 5 unidades de compósitos (quando aplicável),  $[H_2O_2] = 50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  e  $t = 120 \text{ min}$



Fonte: A Autora (2024).

Com base nas Figuras 10(a) e 10(b), observa-se ainda que para todos os NC avaliados, o sistema empregando as radiações solar e ultrassônica de forma combinada (processo sono-FF) não contribuiu para que a degradação fosse mais rápida e eficiente que a obtida por meio dos ensaios com o processo FF. Por outro lado, os níveis de degradação ao utilizar o processo sono-FF foram sempre superiores aos obtidos através do processo sono-F. Baseando-se nesses resultados, constatou-se que a radiação solar artificial se sobressaiu à radiação ultrassônica, onde seu emprego se apresentou como um fator importante para a obtenção de uma maior eficiência a partir do tratamento via POA. Destaca-se que em países como o Brasil, a disponibilidade de luz solar natural ao longo do ano é grande, com uma média de potencial de irradiação global igual a  $5,49 \text{ kWh}\cdot\text{m}^{-2}$  (Pereira *et al.*, 2017). Isto garante que o uso do processo foto-Fenton além de eficiente pode ser de baixo custo quanto à fonte energética, mostrando-se ainda mais adequado.

Com relação às concentrações de ferro, realizou-se uma análise do ferro dissolvido para verificar se houve lixiviação do metal da superfície dos compósitos para a solução em todos os sistemas POA/NC. Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 6.

Tabela 6 - Quantidade de ferro lixiviado dos compósitos para a solução tratada através de diferentes processos

NC	Quantidade de ferro dissolvido (mg·L <sup>-1</sup> )			
	Fenton	Foto-Fenton	sono-Fenton	sono-foto-Fenton
<b>RVG/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub></b>	3,03 ± 0,21	3,15 ± 0,32	5,92 ± 0,58	6,07 ± 0,74
<b>RVG/FeS<sub>2</sub></b>	3,63 ± 0,17	3,55 ± 0,15	6,56 ± 0,56	6,49 ± 0,62
<b>CB/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub></b>	1,74 ± 0,05	1,60 ± 0,08	3,07 ± 0,30	2,86 ± 0,27
<b>CB/FeS<sub>2</sub></b>	2,02 ± 0,09	2,11 ± 0,11	3,35 ± 0,41	3,23 ± 0,47

Fonte: A Autora (2024).

Diante do fenômeno de lixiviação de ferro observado a partir dos dados da Tabela 6, sugere-se que a disponibilidade de íons deste metal em solução contribuiu para a ocorrência de reações homogêneas, resultando em um efeito sinérgico de catálise homogênea e heterogênea, tal como observado para outros compósitos, conforme relatado por Yan *et al.* (2023), Li *et al.* (2023a) e Zhang *et al.* (2021a). Li *et al.* (2023a), por exemplo, quando utilizaram o compósito Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> na degradação do corante laranja ácido 7 via processo foto-Fenton empregando luz ultravioleta, concluíram que a lixiviação de ferro foi determinante para aumentar a eficiência do processo.

Diante deste fato, ensaios adicionais foram realizados de modo a avaliar a contribuição do ferro lixiviado. Nestes experimentos, a reação catalítica teve início depois de retirar os NC das soluções após o período de 10 min (RVG/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e RVG/FeS<sub>2</sub>) e 30 min (CB/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e CB/FeS<sub>2</sub>) previamente estabelecidos na avaliação do processo adsorptivo. Logo, verificou-se que o ferro liberado dos compósitos para a solução contribuiu em média com cerca de 20% da degradação de corantes. Isto mostrou que, embora a reação heterogênea entre os NC e o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> tenha sido dominante, o mecanismo homogêneo foi responsável pelo aumento da eficiência dos tratamentos.

Salienta-se ainda que a utilização de ultrassom foi capaz de produzir uma maior quantidade de ferro lixiviado, fato associado à alta vibração gerada pelas ondas ultrassônicas. Sendo assim, com base na menor eficiência observada nos ensaios que utilizaram este tipo de radiação, pode-se afirmar que em conjunto à sonoluminescência, o excesso de ferro em solução também pode ter gerado um efeito negativo ao tratamento, uma vez que causa a autoinibição

do HO<sup>·</sup> oxidante, formando íons hidroxilas, com menor poder oxidativo que os radicais mencionados (Bensalah; Dbira; Bedoui, 2019).

Diante de todas as observações, conclui-se que nas condições experimentais adotadas nesta fase do estudo, a radiação solar artificial atuou de forma mais significativa que a radiação ultrassônica, permitindo obter eficiências de degradação superiores a 90%. Resumidamente, os testes iniciais de degradação da mistura de corantes mostraram a seguinte ordem de eficiência para os diferentes tipos de POA: foto-Fenton > sono-foto-Fenton > sono-Fenton > Fenton > fotoperoxidação > sonoperoxidação.

Na sequência, os processos foram comparados no aspecto econômico. As despesas relacionadas a investimento e manutenção dos equipamentos foram desconsideradas, estando os custos aproximados de todos os 16 sistemas POA/NC avaliados exibidos na Tabela 7.

Tabela 7 - Custo total em dólar para tratamento de 1 m<sup>3</sup> de solução por kg de corantes têxteis, utilizando diferentes sistemas POA/catalisadores

NC	Custo do POA (US\$)			
	Fenton	Foto-Fenton	sono-Fenton	sono-foto-Fenton
<b>RVG/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub></b>	538,27	<b>453,71</b>	474,78	795,86
<b>RVG/FeS<sub>2</sub></b>	454,90	<b>525,38</b>	674,22	1023,40
<b>CB/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub></b>	575,04	<b>537,14</b>	710,72	784,51
<b>CB/FeS<sub>2</sub></b>	537,88	<b>542,00</b>	521,74	753,50

Cotação do dólar em 02/05/2022 = R\$ 5,09 e 06/02/2024 = R\$ 5,25

Fonte: A Autora (2024).

A partir da Tabela 7, observa-se que, em geral, tratar uma mesma quantidade de corantes em solução utilizando os processos Fenton e foto-Fenton/solar é mais econômico do que fazer uso da radiação ultrassônica. Este é um fator relevante para a aplicação dessas metodologias nas estações de tratamento de efluentes das indústrias, pois além do custo ser menor, elas podem ocorrer em série, em período diurno (processo foto-Fenton) e noturno (processo Fenton).

Porém, para dar continuidade a esta pesquisa, ao analisar conjuntamente os dados de eficiência anteriormente expostos e as despesas associadas a cada processo, apenas o foto-Fenton sob irradiação da lâmpada que imita a radiação solar foi selecionado para as próximas investigações, destacando que o Fenton poderá ser melhor avaliado em trabalhos futuros. Com relação aos catalisadores, os NC com CB foram os escolhidos, devido principalmente à maior facilidade de separação da solução ao final dos ensaios, quando comparados aos NC com resíduo de vagem. Novamente, uma vez que estes apresentaram resultados satisfatórios quanto à eficiência (> 90%), também poderão ser melhor estudados posteriormente.

Deste modo, nesta fase inicial foi definido que os sistemas de tratamento foto-Fenton/*sunlight*/CB/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e foto-Fenton/*sunlight*/CB/FeS<sub>2</sub> seriam avaliados nos estudos seguintes. Ressalta-se que nos ensaios que se seguem, com base na avaliação preliminar, os tempos de tratamento foram distintos para ambos os sistemas. Para o que fez uso da magnetita, os experimentos foram conduzidos por um período de 120 min. Já para o que aplicou a pirita, 90 min foram suficientes.

#### 4.2.2 Definição das condições de trabalho

Nesta etapa, visando aumentar os níveis de degradação, utilizou-se o CCD para determinar as condições experimentais mais favoráveis ao tratamento e investigar como a eficiência do processo foto-Fenton é afetada pelas variáveis listadas no item 3.3.1. Na Tabela 8 estão expostas, para os dois NC, as degradações obtidas nos 19 ensaios realizados.

Tabela 8 - Resultados de degradação (%) obtidos de acordo com o planejamento fatorial CCD para os NC CB/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e CB/FeS<sub>2</sub>

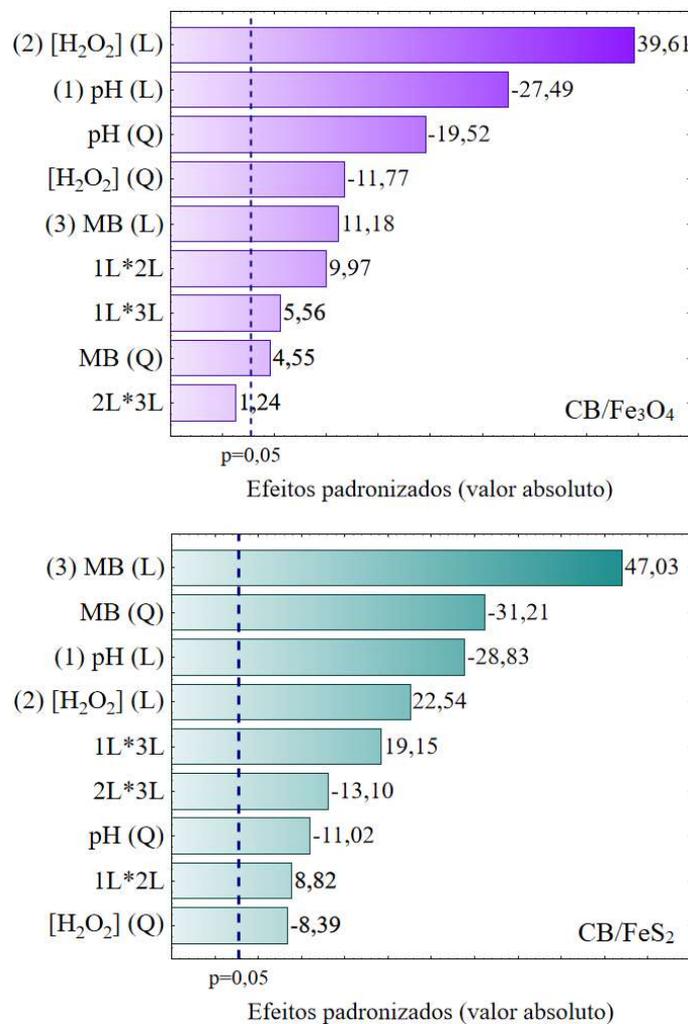
Ensaio	CB/Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> *CB/FeS <sub>2</sub>			Degradação (%)	
	pH	[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] (mg·L <sup>-1</sup> )	MB (n°)	CB/Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	CB/FeS <sub>2</sub>
1	3,0*3,0	50*50	5*1	92,21	91,14
2	5,0*5,0	50*50	5*1	81,39	74,13
3	3,0*3,0	150*100	5*1	98,68	96,79
4	5,0*5,0	150*100	5*1	93,19	87,46
5	3,0*3,0	50*50	11*5	93,22	98,83
6	5,0*5,0	50*50	11*5	84,84	95,83
7	3,0*3,0	150*100	11*5	99,30	98,73
8	5,0*5,0	150*100	11*5	98,66	98,86
9	2,3*2,3	100*75	8*3	94,70	99,88
10	5,7*5,7	100*75	8*3	81,77	89,80
11	4,0*4,0	16*33	8*3	82,17	91,50
12	4,0*4,0	184*117	8*3	99,80	99,93
13	4,0*4,0	100*75	3*0	94,20	78,46
14	4,0*4,0	100*75	13*6	99,31	97,83
15	4,0*4,0	100*75	8*3	95,50	99,15
16	4,0*4,0	100*75	8*3	96,46	98,35
17	4,0*4,0	100*75	8*3	95,25	97,93
18	4,0*4,0	100*75	8*3	95,80	99,09
19	4,0*4,0	100*75	8*3	95,53	98,47

MB = membrana de nanocompósitos de celulose bacteriana (CB)

Fonte: A Autora (2024).

A partir das respostas apresentadas na Tabela 8, constata-se que algumas alterações realizadas nas variáveis de entrada foram capazes de aumentar os níveis de degradação anteriormente verificados no estudo preliminar, sendo possível alcançar aproximadamente 100% de descoloração da solução de trabalho em alguns dos ensaios. Por meio da avaliação estatística dos dados, realizada através do *software Statistica*, obteve-se a tabela da análise de variância (Apêndice F). Todavia, para avaliar graficamente e, assim, melhor compreender a significância estatística de todas as variáveis e a magnitude relativa dos seus efeitos principais e suas interações sobre a resposta a ser maximizada, geraram-se as cartas de Pareto (Figura 11).

Figura 11 - Cartas de Pareto para análise das variáveis envolvidas no processo de degradação catalítica através dos sistemas (a) foto-Fenton/*sunlight*/CB/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e (b) foto-Fenton/*sunlight*/CB/FeS<sub>2</sub>



Fonte: A Autora (2024).

Na Figura 11 podem ser verificados os efeitos sinérgicos (sinal positivo) e antagônicos (sinal negativo) causados pelas variáveis de entrada sobre os níveis de degradação. Através das cartas, constata-se que os termos individuais (lineares e quadráticos) das variáveis pH, [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]

e quantidade de MB apresentaram significância igual ou superior a 0,95. Isto indica que estes fatores foram estatisticamente significativos e, portanto, na região investigada, apresentam relevância para o tratamento da mistura de corantes através do POA foto-Fenton ao utilizar tanto o CB/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> como o CB/FeS<sub>2</sub>.

Com relação aos efeitos de interação, apenas a combinação dois a dois [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]\*MB do CB/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> não apresentou significância estatística. Isto mostrou que para a condução das reações de degradação, a quantidade de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> requerida não dependeu diretamente do número de membranas do NC. Logo, a análise estatística foi refeita de modo a ignorar este efeito não significativo, sendo apresentados uma nova tabela da análise de variância e uma nova carta de Pareto para o CB/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (Apêndice G). Em seguida, para descrição da relação entre a degradação e as variáveis significativas ao processo foto-Fenton, obtiveram-se dois modelos matemáticos (Equações 27 e 28).

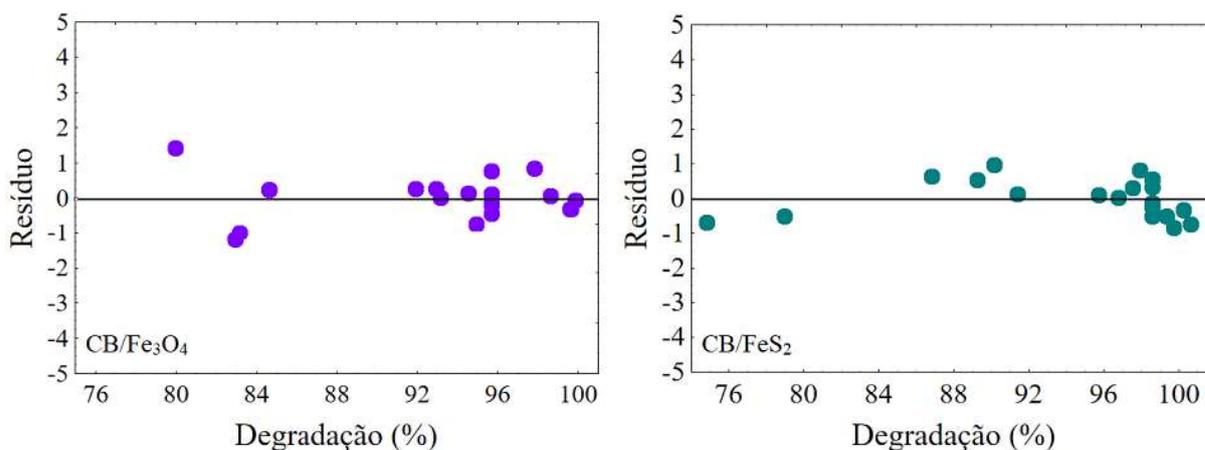
$$\begin{aligned} \% \text{Deg (CB/Fe}_3\text{O}_4) = & 95,67 - 3,45x_1 + 4,97x_2 + 1,41x_3 - 2,45x_1^2 - 1,48x_2^2 + 0,58x_3^2 + 1,63x_1x_2 \\ & + 0,91x_1x_3 \end{aligned} \quad (27)$$

$$\begin{aligned} \% \text{Deg (CB/FeS}_2) = & 98,59 - 3,38x_1 + 2,64x_2 + 5,51x_3 - 1,29x_1^2 - 0,98x_2^2 - 3,66x_3^2 + 1,35x_1x_2 + \\ & 2,93x_1x_3 - 2,01x_2x_3 \end{aligned} \quad (28)$$

Em que, %Deg diz respeito ao percentual de degradação previsto pelo modelo ao utilizar o respectivo NC, enquanto  $x_1$ ,  $x_2$  e  $x_3$  são os códigos atribuídos aos fatores pH, [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] e MB, nesta ordem.

Em seguida, dispondo de suas equações empíricas, fez-se então a avaliação da qualidade de ajuste dos modelos. Inicialmente, ela foi efetuada por meio dos gráficos dos resíduos (Figura 12).

Figura 12 - Distribuição dos resíduos associados aos modelos quadráticos para o ajuste pelo método dos mínimos quadrados dos dados de degradação ao empregar os sistemas foto-Fenton/*sunlight*/CB/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e foto-Fenton/*sunlight*/CB/FeS<sub>2</sub>



Fonte: A Autora (2024).

Através da Figura 12, observa-se que os resíduos se encontram dispostos em torno da linha central, seguindo uma distribuição aleatória sem qualquer tendência. A diferença entre os valores experimentais e as previsões é pequena (<1,50%), indicando que ambos os modelos são adequados para representar os dados e que a variação dos resultados pode ser, a princípio, atribuída a erros aleatórios e não a falta de ajuste. Na sequência, a qualidade de ajuste dos modelos foi analisada com base nos dados extraídos da ANOVA (Tabela 9).

Tabela 9 - Resumo da análise de variância para o ajuste pelo método dos mínimos quadrados dos dados de degradação ao empregar os sistemas foto-Fenton/*sunlight*/CB/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e foto-Fenton/*sunlight*/CB/FeS<sub>2</sub>

Fonte de variação	CB/Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>			CB/FeS <sub>2</sub>		
	SQ	g.l.	MQ	SQ	g.l.	MQ
<b>Regressão</b>	669,08	8	83,63	974,91	9	108,32
<b>Resíduos</b>	7,00	8	0,387	5,60	9	0,62
<b>Falta de ajuste</b>	5,81	6	1,16	4,85	5	0,97
<b>Erro puro</b>	0,86	4	0,21	0,75	4	0,19
<b>TOTAL</b>	676,08	---	---	980,51	---	---
<b>R<sup>2</sup></b>	0,99			0,99		
<b>R<sup>2</sup> ajustado</b>	0,98			0,99		

SQ = soma quadrática; g.l. = número de graus de liberdade; MQ = média quadrática

Fonte: A Autora (2024).

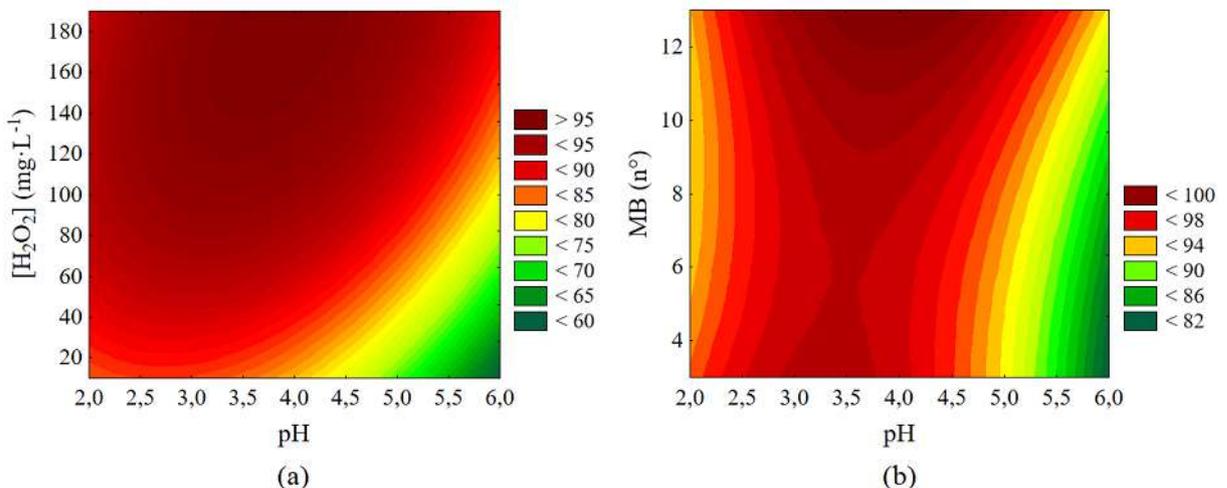
A partir da Tabela 9, verifica-se que, para os dois NC, a soma quadrática da regressão é muito maior que a soma quadrática residual, confirmando que a variação total em torno da média é reproduzida pelos modelos e não pelos resíduos. Isto também pode ser constatado

através dos coeficientes de determinação ( $R^2$ ) e de determinação ajustado ( $R^2_{adj}$ ), os quais mostram que as regressões explicam pelo menos 98% da variação das respostas através das variáveis independentes, enquanto os resíduos no máximo 2%. Destaca-se que a diferença entre estes coeficientes consiste no fato do segundo considerar não só a variabilidade dos dados, como também o número de variáveis de entradas que influenciam na medida.

Ainda com base nos dados da Tabela 9, para os dois sistemas de tratamento avaliados, foram calculadas as razões entre as médias quadráticas dos modelos e as dos resíduos. Uma vez que os valores de  $MQ_R/MQ_r$  de 96,13 (foto-Fenton/*sunlight*/CB/ $Fe_3O_4$ ) e 174,10 (foto-Fenton/*sunlight*/CB/ $FeS_2$ ) são respectivamente superiores aos dados tabelados de  $F_{8,8}$  (3,44) e  $F_{9,9}$  (3,18) (distribuição de Fisher para 95% de confiança), infere-se que as regressões são significativas e possuem bom ajuste. Ao realizar o teste da falta de ajuste e do erro puro, verificou-se que os valores de  $MQ_{faj}/MQ_{ep}$  iguais a 4,86 (foto-Fenton/*sunlight*/CB/ $Fe_3O_4$ ) e 5,17 (foto-Fenton/*sunlight*/CB/ $FeS_2$ ) são respectivamente menores que os dados de  $F_{6,4}$  (6,16) e  $F_{5,4}$  (6,26), tabelados para 95% de confiança. Isto ratifica que os resíduos anteriormente observados realmente se devem à presença de erros aleatórios e não aos modelos, os quais, do ponto de vista estatístico, podem ser considerados confiáveis para fins de previsão.

Diante disso, na sequência, dada a existência de efeitos de interação significativos e para uma melhor compreensão da influência das variáveis sobre a degradação, geraram-se os gráficos de contorno pela metodologia de superfícies de resposta. Inicialmente podem ser visualizadas as superfícies associadas ao NC CB/ $Fe_3O_4$  (Figura 13).

Figura 13 - Gráficos de contorno do processo foto-Fenton/*sunlight*/CB/ $Fe_3O_4$  descritos pelo modelo quadrático para mostrar o efeito das interações (a)  $pH \times [H_2O_2]$  com  $n^\circ$  de MB fixado no ponto central (8) e (b)  $pH \times MB$  com  $[H_2O_2]$  fixada no nível superior ( $150 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )



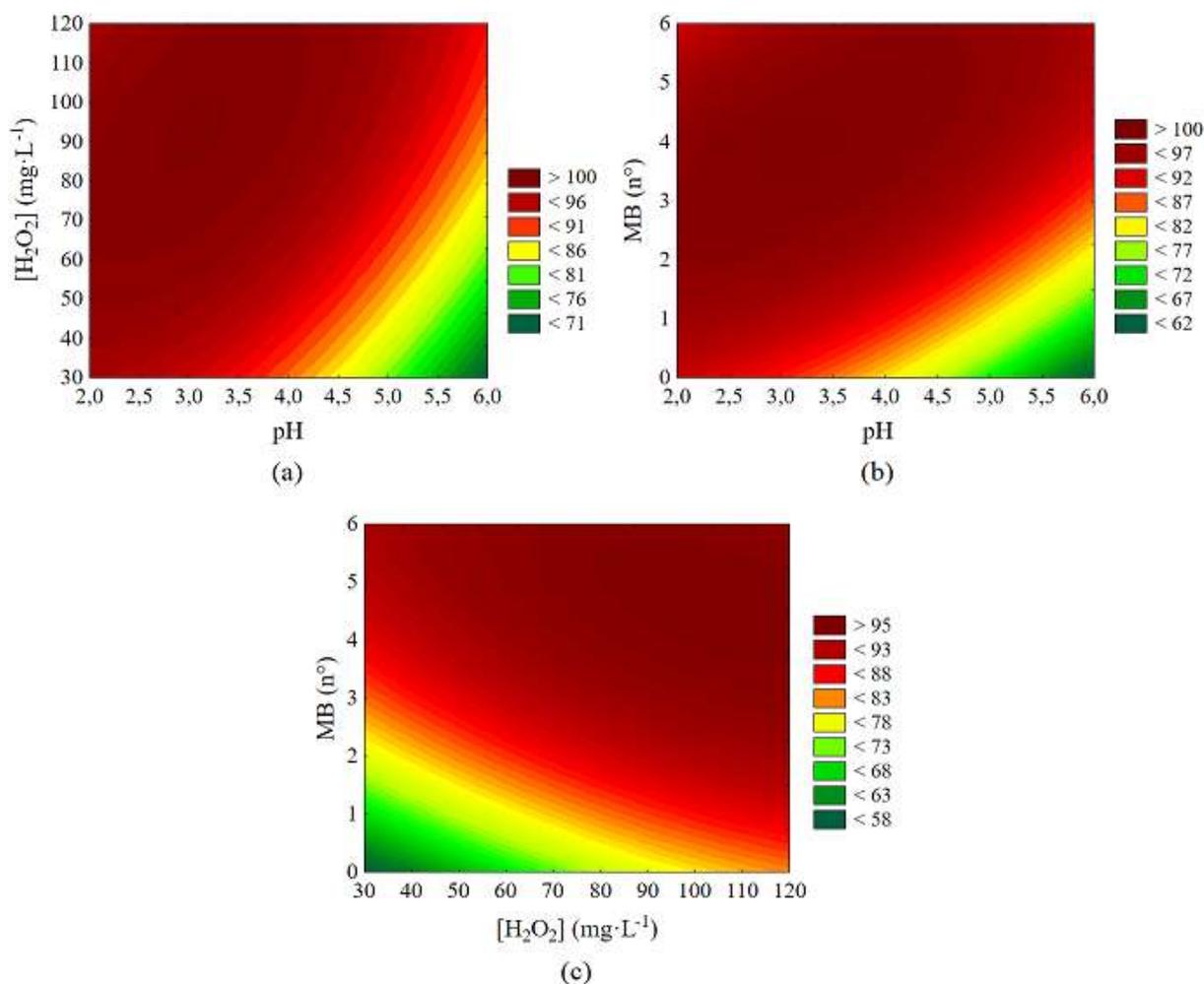
Fonte: A Autora (2024).

Analisando a Figura 13(a) e 13(b), percebe-se que as superfícies de respostas são características de um modelo de segunda ordem completo, visto que apresentam regiões de curvaturas associadas a termos quadráticos e de interação. Na Figura 13(a), o gráfico de contorno da interação  $\text{pH} \times [\text{H}_2\text{O}_2]$  apresenta um ponto de máximo que se estende positivamente entre os pH de 3,1 a 4,4 e as  $[\text{H}_2\text{O}_2]$  de 135  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$  a um pouco mais de 190  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ . Este comportamento da superfície permite afirmar que a quantidade de  $\text{H}_2\text{O}_2$  em concentrações superiores à citada certamente conduziria a uma menor eficiência de degradação, conforme observações já reportadas por Guo *et al.* (2021a), Phan *et al.* (2019) e Rubeena *et al.* (2018). Isto pode ser explicado, posto que o uso do oxidante em excesso pode promover reações paralelas à de decomposição do  $\text{H}_2\text{O}_2$  em  $\text{HO}^\cdot$ , que produzem espécies de oxigênio com menor poder oxidativo que este radical, as quais reagem de forma mais lenta com as moléculas orgânicas. Dentre estas espécies indesejadas estão os radicais peroxil ( $\text{ROO}^\cdot$ ) e hidroperoxil ( $\text{HO}_2^\cdot$ ), ânions superóxido ( $\text{O}_2^-$ ) e oxigênio singlete ( $\text{O}_2$ ) (Galeano *et al.*, 2019).

Na Figura 13(b), ao fixar a  $[\text{H}_2\text{O}_2]$  em 150  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , o gráfico da interação  $\text{pH} \times \text{MB}$  não apresenta uma região específica de máxima degradação. Porém, observa-se que maiores eficiências podem ser obtidas ao conduzir os experimentos em pH entre 3,0 e 4,7, e empregar quantidades de membranas iguais ou superiores a 11.

Diante desses resultados da superfície de resposta e analisando conjuntamente os dados da Tabela 8, estabeleceu-se que os estudos posteriores seriam conduzidos em pH 5, mais próximo à neutralidade (atingindo uma eficiência satisfatória de 98,66% para o ensaio 8). Além disto, é importante mencionar que a escolha deste pH atende à faixa de lançamento prevista pela legislação brasileira para descarte de resíduos aquáticos, situada entre 5,0 e 9,0 (Brasil, 2011). Sendo assim, definiu-se o uso de pH igual a 5,0,  $[\text{H}_2\text{O}_2]$  de 150  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$  e 11 unidades de  $\text{CB}/\text{Fe}_3\text{O}_4$  como as condições experimentais mais favoráveis para acompanhar, mais à frente, a cinética de degradação e avaliar a possibilidade de reutilização da fonte de ferro. Para finalizar esta etapa do estudo, na sequência estão apresentados os gráficos das interações que são significativas à degradação quando utilizado o NC  $\text{CB}/\text{FeS}_2$  (Figura 14).

Figura 14 - Gráficos de contorno do processo foto-Fenton/*sunlight*/CB/FeS<sub>2</sub> descritos pelo modelo quadrático para mostrar o efeito das interações (a) pH\*[H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] e (b) pH\*MB, ambos com a terceira variável fixada no ponto central e (c) [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]\*MB com pH fixado no nível superior



Fonte: A Autora (2024).

A partir das Figuras 14(a) e 14(b), verifica-se novamente o pH por volta de 3,0 como a melhor condição de degradação através do sistema foto-Fenton/*sunlight*/CB/FeS<sub>2</sub>. Nelas, observa-se também uma região de máximo acerca da concentração de oxidante e quantidade de catalisador utilizadas, demonstrando que a resposta não foi maior com o aumento dos níveis de ambos os fatores. Este acréscimo na eficiência de degradação em função do aumento na quantidade de membranas está relacionado à maior disponibilidade de íons de ferro no sistema de tratamento, os quais são responsáveis por uma produção de radicais hidroxilas mais efetiva. Tal produção provavelmente se deu tanto na superfície do CB/FeS<sub>2</sub>, como também a partir das espécies de ferro desprendidas que, por sua vez, auxiliaram no desenvolvimento de reações em fase homogênea. Entretanto, salienta-se que o excesso de membranas e, conseqüentemente, de íons de ferro causou a autoinibição do HO<sup>•</sup> oxidante. Deste modo, formaram-se íons hidroxila

que, assim como as outras espécies de oxigênio anteriormente citadas por Galeano *et al.* (2019), também possuem menor capacidade de oxidação (Bensalah; Dbira; Bedoui, 2019).

Assim como ocorreu para o CB/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, após uma análise paralela entre os gráficos de contorno exibidos nas Figuras 14(a) e 14(b) e os dados de degradação apresentados na Tabela 8, definiu-se mais uma vez que os ensaios subsequentes aplicando CB/FeS<sub>2</sub> também seriam conduzidos em pH 5. Além disso, isto também foi apoiado em observações realizadas por Nie *et al.* (2022), Zhang *et al.* (2022a) e Sun *et al.* (2020), que mostraram a pirita sendo efetivamente aplicada em sistemas de degradação cuja solução de trabalho compreendia uma ampla faixa de pH. Tendo em vista os resultados apresentados, determinou-se as seguintes condições operacionais para o sistema foto-Fenton/*sunlight*/CB/FeS<sub>2</sub>: pH igual a 5,0, [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] de 100 mg·L<sup>-1</sup> e 4 unidades de NC. Estas, assim como as estabelecidas para o sistema foto-Fenton/*sunlight*/CB/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, foram empregadas mais adiante nas investigações com relação à cinética de degradação e à possibilidade de reutilização do NC.

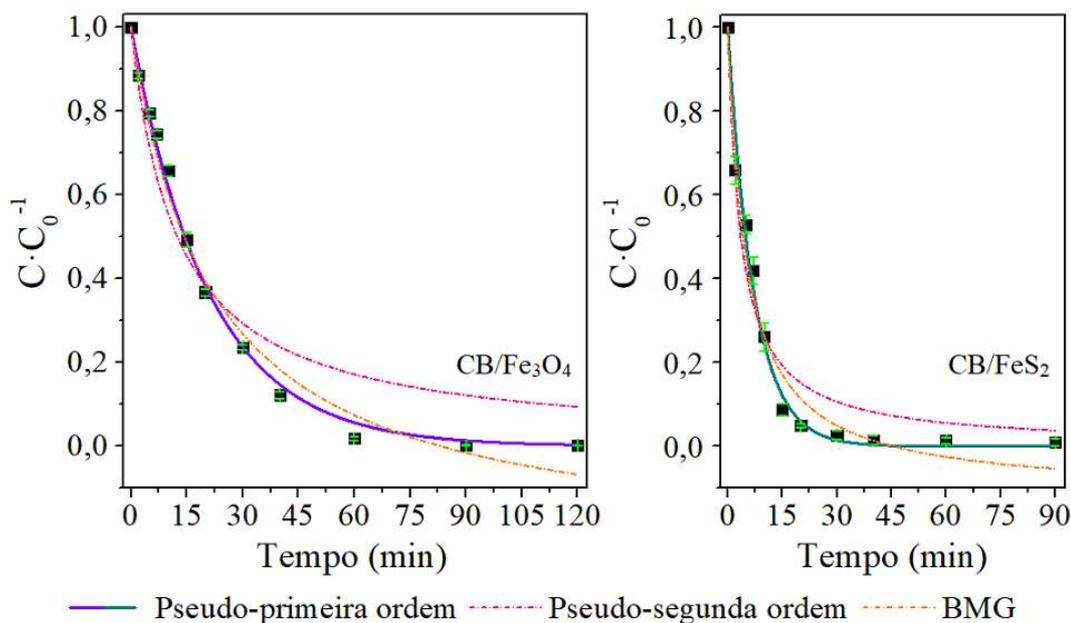
Por fim, na etapa de validação dos modelos, para o CB/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, previa-se obter uma eficiência de 99,34% ao degradar a solução de corantes em pH 3,6 e adicionar 173 mg·L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e 5 membranas do catalisador ao sistema de tratamento. Já para o CB/FeS<sub>2</sub>, em pH 3, com 89 mg·L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e 4 unidades de membranas, previa-se atingir 100% de eficiência. Ao realizar as 5 repetições experimentais para cada NC, alcançaram-se degradações médias de 99,45 ± 0,09% e 99,91 ± 0,22%, próximas às previstas pelas regressões.

Como já foi anteriormente discutido, o percentual de erro observado entre os valores esteve associado a erros aleatórios inerentes às experimentações e não apenas aos modelos. Logo, concluiu-se que eles eram assertivos e adequados para prever respostas dentro da área experimental investigada neste trabalho e, na sequência, uma vez definidas as condições operacionais ideais para maximizar a eficiência, seguiu-se para a etapa de monitoramento cinético da degradação.

### 4.2.3 Avaliação cinética

Neste estudo, investigou-se o decaimento da concentração dos contaminantes em estudo ao longo do tempo. Os dados de concentração obtidos foram ajustados aos modelos lineares de pseudo-primeira ordem (PPO) e pseudo-segunda ordem (PSO), assim como ao não-linear de pseudo-primeira ordem modificado (BMG) proposto por Behnajady, Modirshahla e Ghanbary (2007). As curvas cinéticas dos dois sistemas avaliados podem ser visualizadas na Figura 15.

Figura 15 - Ajuste cinético dos dados de concentração aos modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e BMG ao empregar os sistemas de tratamento foto-Fenton/*sunlight*/CB/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e foto-Fenton/*sunlight*/CB/FeS<sub>2</sub> para a degradação da mistura de corantes têxteis com concentração de 15 mg·L<sup>-1</sup> de cada. Condições: pH = 5, [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 150 mg·L<sup>-1</sup>, 11 MB, T = 33 ± 5°C e p = 1 atm (CB/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>); pH = 5, [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 100 mg·L<sup>-1</sup>, 4 MB, T = 33 ± 5°C e p = 1 atm (CB/FeS<sub>2</sub>)

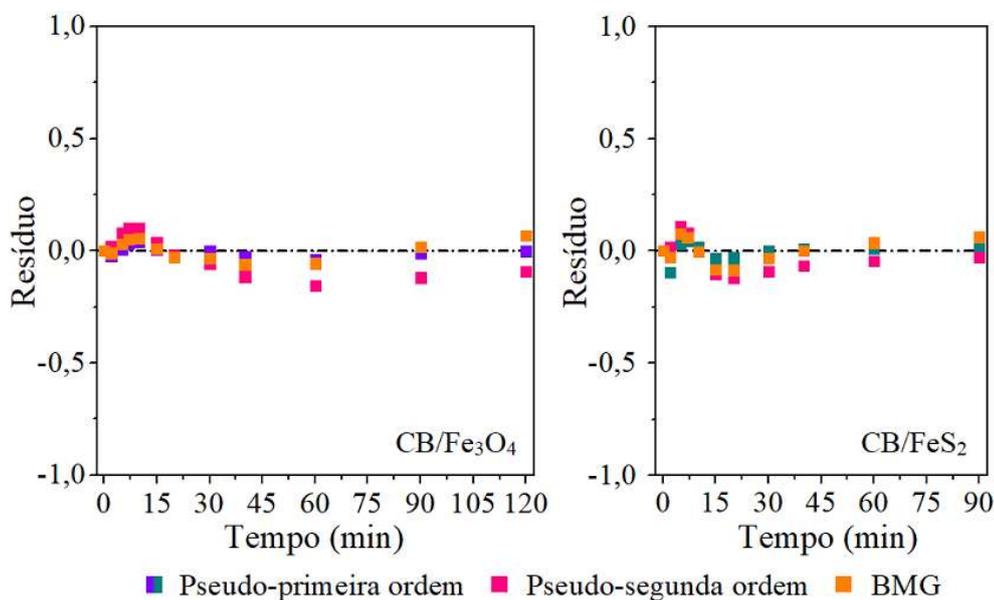


Fonte: A Autora (2024).

Através dos perfis cinéticos obtidos para ambos os NC (Figura 15), observa-se que o mecanismo de degradação foi conduzido em dois estágios. Constata-se um decaimento mais rápido nos primeiros minutos de reação, reflexo de uma maior geração de radicais hidroxilas no início do tratamento. Após 15 min, nos dois casos, nota-se que a velocidade de reação ensejou uma desaceleração, principalmente para o sistema composto pelo NC CB/FeS<sub>2</sub>. Isto foi atribuído ao consumo de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e à competição por radicais ativos para degradar tanto os analitos iniciais como os produtos intermediários. Em seguida, verificou-se a concentração final dos corantes em 120 min (CB/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) e 90 min (CB/FeS<sub>2</sub>) de tratamento, quando se garantiu a estabilização dos sistemas, atingindo percentuais de degradação da ordem de 99,82 ± 0,04 e 99,02 ± 0,81, respectivamente.

Com relação ao ajuste cinético dos dados, constata-se através da Figura 15 que dentre os 3 modelos avaliados, o de PPO mostrou ser o mais adequado para descrever a degradação da mistura de corantes por meio do processo foto-Fenton, indicando que o decaimento da concentração foi proporcional ao longo do tempo. Para inteirar esta observação, os modelos foram ainda avaliados a partir dos seus resíduos (Figura 16).

Figura 16 - Gráficos dos resíduos gerados pelos modelos cinéticos testados para descrever a degradação da mistura de corantes têxteis através do processo foto-Fenton sob radiação solar artificial utilizando os NC  $\text{CB}/\text{Fe}_3\text{O}_4$  e  $\text{CB}/\text{FeS}_2$



Fonte: A Autora (2024).

A partir da Figura 16, nota-se que os 3 modelos deixaram baixos valores de resíduos em relação ao eixo y. Deve-se destacar que dentre os que foram avaliados, o de PPO gerou resíduos menores comparado aos demais e por isto melhor representou a cinética de degradação em questão. Entretanto, mesmo com a boa representação, observa-se para todos os casos uma distribuição residual assimétrica, cujos valores não se encontram uniformemente dispostos ao longo da reta. Vê-se que os pontos apresentam uma tendência, com comportamento próximo a uma senoide. Diante disto, de forma complementar, para uma melhor compreensão e análise dos modelos, na Tabela 10 estão listados os seus respectivos parâmetros cinéticos.

Tabela 10 - Parâmetros e coeficientes de regressão linear para os diferentes modelos cinéticos testados no ajuste dos dados de concentração a partir de ensaios de degradação de uma mistura de corantes através do processo foto-Fenton sob radiação solar artificial

Modelo	Parâmetros	NC	
		CB/Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	CB/FeS <sub>2</sub>
PPO	k <sub>1</sub> (min <sup>-1</sup> )	0,048±0,001	0,140±0,008
	R <sup>2</sup>	<b>0,996</b>	<b>0,986</b>
	Sr <sup>2</sup>	<b>0,005</b>	<b>0,015</b>
PSO	k <sub>1</sub> (min <sup>-1</sup> )	0,005±0,001	0,020±0,003
	R <sup>2</sup>	<b>0,937</b>	<b>0,946</b>
	Sr <sup>2</sup>	<b>0,093</b>	<b>0,061</b>
BMG	1/m (min <sup>-1</sup> )	0,058±0,005	0,216±0,028
	1/b	1,261±0,054	1,113±0,042
	R <sup>2</sup>	<b>0,984</b>	<b>0,969</b>
	Sr <sup>2</sup>	<b>0,020</b>	<b>0,031</b>

\* PPO = Pseudo-primeira ordem; PSO = Pseudo-segunda ordem; BMG = Behnajady, Modirshahla e Ghanbary; NC = Nanocompósito

Fonte: A Autora (2024).

Com base nos valores de R<sup>2</sup> e da soma quadrática dos resíduos (Sr<sup>2</sup>) apresentados na Tabela 10, constata-se a superioridade do modelo de PPO, seguido pelo de BMG, onde ambos descreveram o decaimento da concentração com mais de 97% de precisão. Verifica-se ainda que os dados experimentais não foram bem representados por um modelo de PSO, pois, embora este tenha exibido valores de R<sup>2</sup> > 0,90, revelou também maiores erros, ratificando o que foi observado no gráfico de resíduos. De acordo com a literatura, estes resultados estão em conformidade com observações realizadas por outros pesquisadores que também investigaram a cinética de degradação de diferentes corantes têxteis através de POA, tais como Feng *et al.* (2022), Guo *et al.* (2022) e Chen *et al.* (2020b).

Em estudo desenvolvido por Khataee, Gholami e Sheydaei (2016), avaliou-se a cinética de degradação do corante laranja reativo 29 em diferentes concentrações do contaminante. Os autores utilizaram o sistema Fenton/pirita e aplicaram os modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e o de BMG para descrever seus dados. Ao final das investigações, definiu-se que o decaimento da concentração do corante melhor se adequava a um modelo de pseudo-primeira ordem, visto que este apresentou R<sup>2</sup> = 0,99. Tal como neste trabalho, o modelo de BMG foi o segundo melhor, exibindo uma precisão de 91%.

Acerca das constantes de velocidade expostas na Tabela 10, percebe-se através dos valores de k<sub>1</sub>, k<sub>2</sub> e 1/m que nos minutos iniciais a reação de oxidação ao utilizar o NC CB/FeS<sub>2</sub> como catalisador foi no mínimo duas vezes mais rápida do que ao fazer uso do CB/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Este

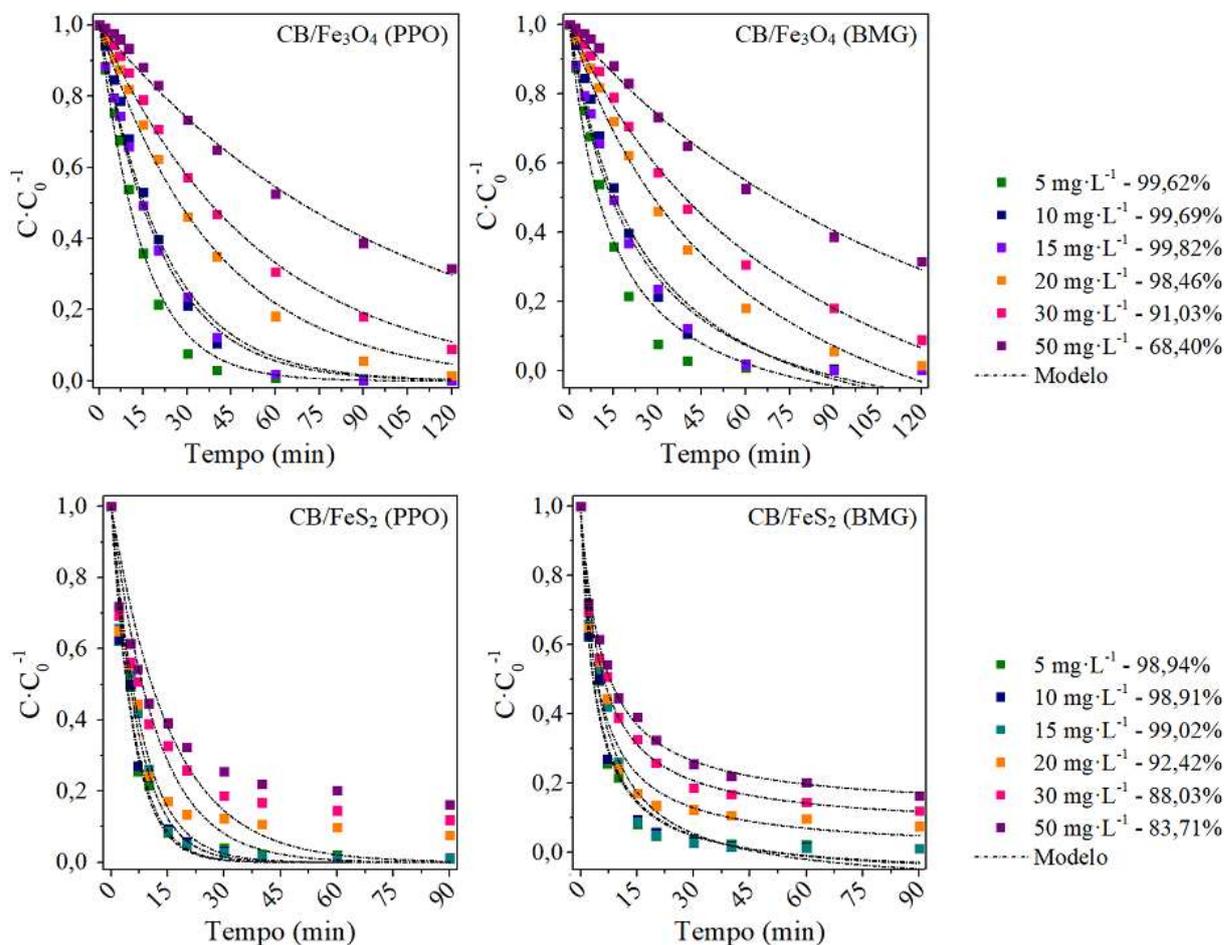
fato pode ser, dentre outras coisas, reflexo da quantidade de ferro disponível na fase líquida, que contribui com reações homogêneas, acelerando a decomposição do  $\text{H}_2\text{O}_2$  em radicais hidroxilas ativos para oxidação. Assim sendo, uma vez que a concentração de ferro desprendida pelo NC de pirita ( $2,04 \pm 0,16 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) é maior que a observada para a solução com o NC de magnetita ( $1,67 \pm 0,07 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ), justifica-se a degradação inicialmente mais rápida ao empregar a CB com o dissulfeto.

De acordo com os valores de  $1/b$  estimados pelo modelo de BMG e também apresentados na Tabela 10, os sistemas avaliados expuseram semelhantes capacidades máximas de degradação, constatando-se eficiências também equivalentes. Entretanto, é válido salientar que para isto foram necessários tempos de tratamento distintos.

Com relação à quantidade de  $\text{H}_2\text{O}_2$  remanescente em solução, observa-se que nos dois sistemas o reagente foi consumido em sua totalidade. Portanto, no equilíbrio, não havia mais oxidante disponível para reação. Ao avaliar a conversão da matéria orgânica, verificou-se que a utilização dos sistemas foto-Fenton/*sunlight*/CB/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$  e foto-Fenton/*sunlight*/CB/ $\text{FeS}_2$  promoveu reduções de DQO da ordem de 83,24% e 87,14%, respectivamente. Estes valores demonstram a eficiência das metodologias de tratamento propostas, estando em conformidade com o mínimo de 80% preconizado pela CPRH em sua Norma Técnica de nº 2.001 da CPRH (Pernambuco, 2003). No que diz respeito à DBO, percebeu-se uma diminuição de 88,13% para o sistema contendo NC CB/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$  e de 89,01% ao fazer uso de CB/ $\text{FeS}_2$ . Estes dados, embora próximos ao valor mínimo de 90% sugerido por esta mesma norma técnica, não alcançaram o valor preconizado.

Na sequência, o perfil cinético de degradação através do processo foto-Fenton foi também avaliado a partir de diferentes concentrações iniciais dos corantes. Os ensaios foram executados considerando a sazonalidade comum ao processo produtivo das empresas, as quais geram efluentes têxteis com diferentes níveis de coloração a depender do que esteja sendo produzido. As curvas cinéticas obtidas estão dispostas na Figura 17. Com base nos resultados anteriores, para ajuste dos dados foram avaliados os modelos de pseudo-primeira ordem e BMG.

Figura 17 - Efeito da concentração inicial da mistura de corantes têxteis sobre a degradação ao empregar os diferentes sistemas de tratamento e ajuste cinético dos dados de concentração para o foto-Fenton/*sunlight*/CB/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (PPO), foto-Fenton/*sunlight*/CB/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (BMG), foto-Fenton/*sunlight*/CB/FeS<sub>2</sub> (PPO) e foto-Fenton/*sunlight*/CB/FeS<sub>2</sub> (BMG). Condições: pH = 5, [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 150 mg·L<sup>-1</sup>, 11 MB, T = 33 ± 5°C e p = 1 atm (CB/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>); pH = 5, [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 100 mg·L<sup>-1</sup>, 4 MB, T = 33 ± 5°C e p = 1 atm (CB/FeS<sub>2</sub>)



Fonte: A Autora (2024).

Através da Figura 17, verifica-se que a degradação da mistura de corantes utilizando o NC CB/FeS<sub>2</sub> seguiu apresentando curvas de decaimento mais acentuadas que o NC CB/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, independente da concentração inicial. Conforme já discutido, isto está relacionado à maior quantidade de ferro dissolvido em todos os sistemas catalisados pela pirita. Ainda ao analisar esta figura, constata-se que o processo foto-Fenton mostrou ser eficiente para o tratamento dos poluentes, tanto em concentrações inferiores como em valores superiores aos 15 mg·L<sup>-1</sup> até então utilizados ao longo das investigações. Contudo, observa-se que para ambos os catalisadores, em determinados casos não foi possível manter a eficiência anteriormente observada, já que a concentração do agente oxidante foi estipulada para 15 mg·L<sup>-1</sup>.

Com base no que foi observado, deve-se ponderar que o número de moléculas orgânicas presentes em solução aumentou, no entanto, a concentração inicial do oxidante para reação não

foi acrescida. Além disso, segundo Hayati *et al.* (2020), estes resultados podem também ser reflexos da formação de maiores quantidades de subprodutos, da desativação dos locais ativos na superfície dos catalisadores e da diminuição do fluxo luminoso.

De acordo com os gráficos do CB/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, observa-se que nenhum dos outros sistemas atingiram o equilíbrio, com exceção dos ensaios de 5 a 15 mg·L<sup>-1</sup>. A partir disto, após verificar a presença de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> remanescente nas soluções, presume-se que maiores eficiências podiam ter sido alcançadas ao estender o tempo de degradação. Isto se baseia no fato de que para as concentrações iniciais dos corantes de 20 mg·L<sup>-1</sup> a 50 mg·L<sup>-1</sup>, determinaram-se quantidades residuais do oxidante em valores igualmente crescentes de 0,99 mg·L<sup>-1</sup> a 45,77 mg·L<sup>-1</sup>. O oxidante não foi detectado para as concentrações de corantes mais baixas. Com relação ao NC CB/FeS<sub>2</sub>, seus gráficos mostram que após 90 min de reação os sistemas já se encontravam ou tendiam ao equilíbrio. Isto ocorreu mesmo havendo presença de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> residual em solução, o qual variou de 2,78 mg·L<sup>-1</sup> a 21,25 mg·L<sup>-1</sup> para concentrações de 20 a 50 mg·L<sup>-1</sup> dos contaminantes. Assim como para o nanocompósito de magnetita, nas concentrações iniciais mais baixas o reagente não se encontrava presente.

Quanto aos modelos cinéticos avaliados, por meio da Figura 17, constata-se que os dados de concentração obtidos para o sistema foto-Fenton/*sunlight*/CB/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> são bem representados pelos de pseudo-primeira ordem e de BMG. Por outro lado, ao verificar as curvas de decaimento associadas ao sistema foto-Fenton/*sunlight*/CB/FeS<sub>2</sub>, vê-se que o modelo de PPO não é válido para descrever os dados obtidos para concentrações mais elevadas da mistura de corantes. Neste caso, o modelo de BMG, caracterizado por uma função não-linear, revelou ser o mais adequado, indicando que nestas condições o perfil de degradação não depende apenas do tempo. Estas observações podem ser ratificadas pelos valores de R<sup>2</sup> e da Sr<sup>2</sup> expostos na Tabela 11. Nela também estão apresentados os parâmetros cinéticos pertencentes aos dois modelos.

Tabela 11 - Parâmetros e coeficientes de regressão linear para os diferentes modelos testados na avaliação cinética da degradação da mistura de corantes têxteis em diferentes concentrações iniciais

NC	Modelo	Parâmetros	[Corantes] (mg·L <sup>-1</sup> )					
			5	10	15	20	30	50
CB/Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	PPO	k <sub>1</sub> (min <sup>-1</sup> )	0,068±0,003	0,045±0,002	0,048±0,001	0,025±0,001	0,018±0,000	0,010±0,000
		R <sup>2</sup>	<b>0,992</b>	<b>0,990</b>	<b>0,996</b>	<b>0,993</b>	<b>0,995</b>	<b>0,993</b>
		Sr <sup>2</sup>	<b>0,012</b>	<b>0,017</b>	<b>0,005</b>	<b>0,010</b>	<b>0,006</b>	<b>0,004</b>
	BMG	1/m (min <sup>-1</sup> )	0,087±0,011	0,052±0,006	0,058±0,005	0,026±0,002	0,018±0,001	0,010±0,001
		1/b	1,204±0,062	1,308±0,081	1,261±0,054	1,549±0,090	1,619±0,112	1,666±0,221
		R <sup>2</sup>	<b>0,968</b>	<b>0,974</b>	<b>0,985</b>	<b>0,992</b>	<b>0,993</b>	<b>0,991</b>
		Sr <sup>2</sup>	<b>0,045</b>	<b>0,039</b>	<b>0,020</b>	<b>0,010</b>	<b>0,007</b>	<b>0,005</b>
CB/FeS <sub>2</sub>	PPO	k <sub>1</sub> (min <sup>-1</sup> )	0,170±0,011	0,163±0,010	0,140±0,007	0,124±0,013	0,084±0,011	0,064±0,010
		R <sup>2</sup>	<b>0,982</b>	<b>0,982</b>	<b>0,987</b>	<b>0,935</b>	<b>0,859</b>	<b>0,780</b>
		Sr <sup>2</sup>	<b>0,018</b>	<b>0,018</b>	<b>0,002</b>	<b>0,058</b>	<b>0,106</b>	<b>0,146</b>
	BMG	1/m (min <sup>-1</sup> )	0,285±0,035	0,269±0,030	0,216±0,027	0,228±0,029	0,173±0,011	0,147±0,010
		1/b	1,073±0,032	1,079±0,031	1,108±0,040	0,999±0,034	0,935±0,017	0,883±0,018
		R <sup>2</sup>	<b>0,976</b>	<b>0,979</b>	<b>0,972</b>	<b>0,972</b>	<b>0,993</b>	<b>0,992</b>
		Sr <sup>2</sup>	<b>0,022</b>	<b>0,020</b>	<b>0,028</b>	<b>0,023</b>	<b>0,005</b>	<b>0,005</b>

NC = Nanocompósito; PPO = Pseudo-primeira ordem; BMG = Behnajady, Modirshahla e Ghanbary

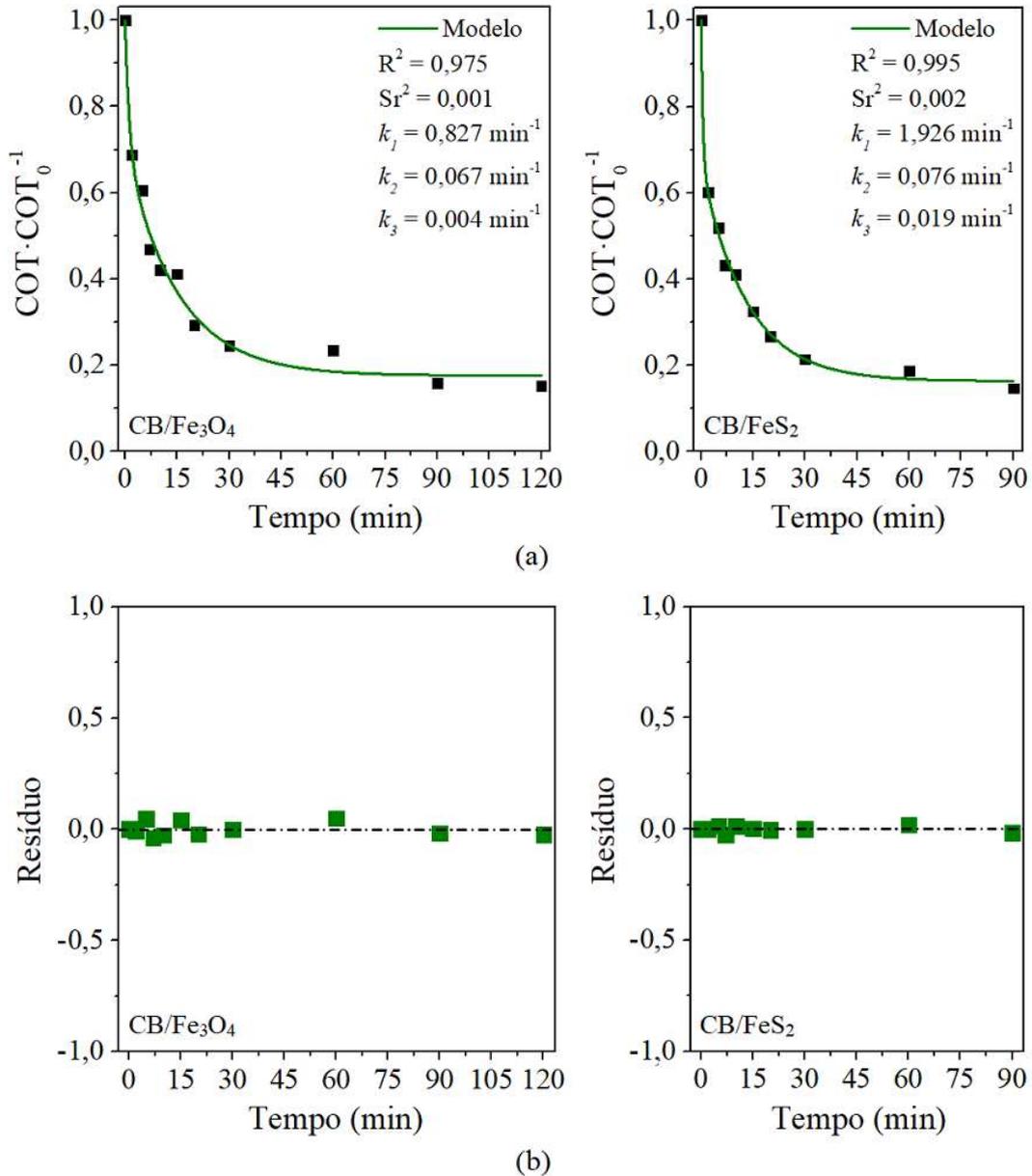
Fonte: A Autora (2024).

Ao analisar a Tabela 11, vê-se que para o sistema composto pelo CB/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, os modelos de PPO e BMG foram adequados para descrever a cinética reacional para todas as concentrações avaliadas, com destaque para o primeiro que apresentou  $R^2 \geq 0,990$ . Por outro lado, para o sistema com o CB/FeS<sub>2</sub>, o modelo PPO não foi adequado para representar os dados cinéticos para concentrações acima de 20 mg·L<sup>-1</sup>. No sistema foto-Fenton/*sunlight*/CB/FeS<sub>2</sub>, esta superioridade do modelo de BMG para concentrações de corantes mais altas aconteceu provavelmente em razão dele considerar o mecanismo de duas etapas apresentado pelas reações de Fenton. Nele, verifica-se um decaimento mais rápido nos primeiros minutos de reação seguido por uma estabilização. Sendo assim, diz-se que, de um modo geral, o modelo de BMG foi superior ao PPO, visto que descreveu com mais de 97% de precisão todos os sistemas e concentrações avaliados, tal como já previsto ao observar os dados da Figura 17.

Através da Tabela 11, constata-se ainda que as taxas de velocidade dada por  $k_1$  e  $1/m$  decresceram com o aumento da concentração inicial dos contaminantes. Isto é devido à dificuldade de penetração da luz em soluções cada vez mais coloridas para promover a quebra das moléculas de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e produzir uma maior quantidade de radicais HO· nos minutos iniciais de reação. Por fim, observou-se que dentre os sistemas, o foto-Fenton/*sunlight*/CB/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> apresentou uma capacidade máxima teórica de degradação ( $1/b$ ) superior à obtida pelos dados experimentais, fato este que não ocorreu para o sistema foto-Fenton/*sunlight*/CB/FeS<sub>2</sub>, que já havia apresentado maior estabilidade ao final do tratamento.

Por fim, de modo a avaliar a mineralização dos corantes paralelamente à descoloração da solução, procedeu-se com as análises de carbono orgânico total. Os dados de COT obtidos em função do tempo foram plotados e avaliados com base no modelo agrupado, cujo ajuste e resíduos gerados podem ser visualizados na Figura 18.

Figura 18 - Evolução cinética de conversão do COT ao degradar a mistura de corantes através dos sistemas foto-Fenton/*sunlight*/CB/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e foto-Fenton/*sunlight*/CB/FeS<sub>2</sub>, (a) com ajuste dos dados ao modelo agrupado e (b) resíduos gerados por ele. Condições: pH = 5, [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 150 mg·L<sup>-1</sup>, 11 MB, T = 33 ± 5°C e p = 1 atm (CB/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>); pH = 5, [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 100 mg·L<sup>-1</sup>, 4 MB, T = 33 ± 5°C e p = 1 atm (CB/FeS<sub>2</sub>)



Fonte: A Autora (2024).

Através da Figura 18(a), constata-se que para ambos os sistemas de tratamento, a cinética de COT acompanhou o perfil de degradação da mistura de corantes têxteis em estudo. Por meio da curva, observa-se que o decaimento da concentração de carbono orgânico também ocorreu em dois estágios, apresentando-se muito mais acentuado nos minutos iniciais de reação. Ao final dos 120 min (foto-Fenton/*sunlight*/CB/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) e 90 min (foto-

Fenton/*sunlight*/CB/FeS<sub>2</sub>) de tratamento, atingiram-se 84,74% e 85,27% de mineralização dos corantes para os respectivos sistemas.

Ainda com base na Figura 18(a), quanto ao ajuste cinético dos dados, a curva teórica originada pelo modelo mostra que este foi adequado para descrever com mais de 95% de precisão a evolução temporal da conversão do COT. Isto foi corroborado pelos seus resíduos (Figura 18(b)), os quais apresentam baixa amplitude e se encontram simetricamente distribuídos em torno da linha central, indicando que as diferenças entre os valores obtidos experimentalmente e os calculados pelo modelo são expressivamente pequenas.

Ao analisar os valores das constantes de velocidade (Figura 18(a)), verifica-se que  $k_1$  foi maior que  $k_2$ , mostrando que a reação de mineralização dos corantes em CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O foi predominante à reação de oxidação parcial, a qual dá origem a compostos intermediários refratários. Por sua vez,  $k_3$  mostrou que a taxa de mineralização dos intermediários refratários a CO<sub>2</sub> foi muito menor se comparada as demais reações envolvidas.

Mohapatra e Ghosh (2023) aplicaram o processo foto-Fenton em reator de leito fluidizado para tratar águas residuais têxteis, reduzindo a concentração de carbono orgânico total nas amostras. Os autores avaliaram a influência dos parâmetros operacionais na cinética de fotodegradação dos efluentes, observando-se uma redução de COT semelhante à obtida no presente estudo (83%). Essa mineralização foi atingida pelos pesquisadores após um período de reação de 100 min, em pH 3, 10 mm de altura do leito, 30 mmol·L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e uma vazão de alimentação recirculante de 170 mL·min<sup>-1</sup>. O ajuste dos dados cinéticos foi testado para um modelo linear de primeira ordem, o qual, segundo os autores, foi satisfatório para descrever a reação, com  $R^2 = 0,994$ .

Kore, Manjare e Taralkar (2023) investigaram a degradação de águas residuais sintéticas compostas pelo corante têxtil azul reativo 222, NaCl, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> e detergente. Os pesquisadores propuseram um sistema de oxidação avançada híbrido, aplicando cavitação hidrodinâmica, peroximonossulfato e fonte de radiação ultravioleta para reduzir a coloração e o COT das amostras. Embora eles tenham alcançado 100% de eficiência na redução da cor, apenas 28,77% do carbono orgânico foi mineralizado em 210 min de reação; resultado inferior ao obtido neste trabalho. Novamente foi utilizado um modelo de primeira ordem para avaliação dos dados cinéticos, os quais foram bem descritos, com 98,4% de precisão.

Vale ressaltar que o modelo de primeira ordem utilizado por Mohapatra e Ghosh (2023) e Kore, Manjare e Taralkar (2023) também foi testado para avaliar a adequação dos dados experimentais do presente estudo. Contudo, uma vez que os valores de  $R^2$  obtidos foram iguais

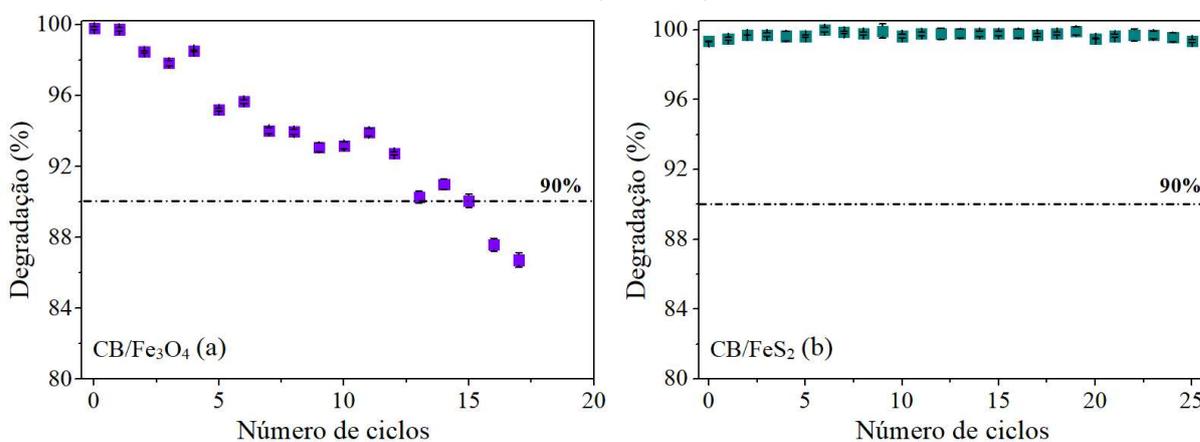
a  $0,723 \pm 0,184$  (CB/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) e  $0,708 \pm 0,170$  (CB/FeS<sub>2</sub>), concluiu-se que ele não foi adequado para descrever a cinética de mineralização.

Dando sequência à pesquisa, baseando-se na vantagem apresentada pelos NC no que diz respeito à capacidade de separação dos catalisadores de ferro da solução degradada, realizou-se uma investigação sobre a possibilidade de reutilização das membranas em novos ciclos experimentais.

#### 4.2.4 Ensaios de reutilização dos nanocompósitos

Nesta etapa, a estabilidade dos materiais em termos de eficiência de degradação foi testada através de ensaios fotocatalíticos, os quais foram conduzidos nas mesmas condições operacionais utilizadas na avaliação cinética. Os resultados deste estudo podem ser visualizados na Figura 19.

Figura 19 - Acompanhamento da reutilização dos NC (a) CB/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e (b) CB/FeS<sub>2</sub> na degradação fotocatalítica da mistura de corantes têxteis através do sistema foto-Fenton/*sunlight*. Condições: pH = 5, [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 150 mg·L<sup>-1</sup>, 11 MB e t = 120 min (CB/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>); e pH = 5, [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 100 mg·L<sup>-1</sup>, 4 MB e t = 90 min (CB/FeS<sub>2</sub>)



Fonte: A Autora (2024).

Através da Figura 19(a), observa-se que o catalisador magnetita pôde ser utilizado por 15 ciclos sequenciais, reduzindo em apenas 10% a eficiência inicialmente alcançada. Sugere-se que as reduções observadas ao longo dos testes têm relação com a desativação gradual dos catalisadores devido à oclusão dos sítios catalíticos livres presentes em sua superfície (Changotra; He; Dhir, 2022). Nela, passou a existir uma parcela de contaminantes adsorvidos e uma fração de subprodutos de reação que se depositou e permaneceu inclusive após o processo de lavagem com água.

No que tange à pirita, a partir da Figura 19(b), vê-se que a sua atividade catalítica foi preservada durante 25 ensaios consecutivos e a eficiência de degradação foi mantida acima de 99,35% ao final de todos eles. Aqui, é necessário mencionar que no vigésimo quinto teste com o NC de CB/FeS<sub>2</sub> houve o rompimento das membranas e, por isto, os experimentos foram finalizados. De qualquer modo, comprovou-se que os dois NC produzidos neste estudo apresentaram boa estabilidade, reafirmando a vantagem da reutilização ao imobilizar catalisadores metálicos em algum meio de suporte. Isto torna o seu emprego em escala industrial ainda mais atraente.

Quando determinada a quantidade de ferro dissolvida dos NC para as soluções, observou-se um decréscimo ao longo dos ciclos. No caso do CB/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> a redução foi de 1,67 para 0,48 mg·L<sup>-1</sup>, enquanto no sistema com o CB/FeS<sub>2</sub>, a concentração decaiu de 2,04 para apenas 1,71 mg·L<sup>-1</sup>. Esta porção de pirita ainda disponível em solução após 25 ensaios explica a estabilidade observada neste sistema, sendo uma das responsáveis por manter a eficiência de degradação superior a 99%. Da mesma forma, os resultados apresentados para o CB/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> também estão associados à concentração de ferro em solução, porém, a quantidade bem inferior do metal refletiu na redução mais rápida da atividade catalítica do sistema.

Com relação ao nível de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> residual ao final dos tratamentos, verificou-se um aumento de 0,00 para 35,35 mg·L<sup>-1</sup> até o 15º ciclo do CB/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e de 0,00 para 6,16 mg·L<sup>-1</sup> até o 25º ciclo com o CB/FeS<sub>2</sub>. Tais resultados são coerentes com a análise de ferro, pois a menor quantidade do metal disponível para catálise, principalmente no caso da magnetita, interferiu na reação de decomposição do oxidante.

No estudo desenvolvido por Xu *et al.* (2018), para aplicação como catalisador da reação de Fenton no tratamento do corante laranja de metila, preparou-se um NC de óxido de grafeno reduzido e magnetita. Ao avaliar a capacidade catalítica do material após ser utilizado sequencialmente durante oito ciclos, os pesquisadores observaram uma redução da eficiência de 94,0% para 85,5% do primeiro ao último ciclo. Embora os autores tenham admitido uma alta estabilidade e capacidade de reciclabilidade, vê-se que em apenas 6 ensaios já havia sido alcançada uma degradação menor que 90%.

Por sua vez, Changotra, He e Dhir (2022) avaliaram a capacidade de reutilização e estabilidade de um nanocompósito formado por óxido de grafeno e pirita. O material foi empregado em ensaios consecutivos e sob condições otimizadas para a degradação do fármaco amoxicilina através do sistema solar-Fenton. Diferentemente do observado no presente estudo, após o quarto ciclo já havia sido constatada uma redução de 15% comparada à eficiência inicial. Com base na análise de lixiviação do ferro, os autores verificaram que a concentração total do

íon metálico em solução decresceu de  $1,85 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  ( $103,31 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) para  $1,60 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  ( $89,35 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) do primeiro ao quarto ciclo. Segundo os pesquisadores, isto foi o fator responsável pela redução da atividade catalítica do NC.

De um modo geral, vê-se que os resultados alcançados nesta pesquisa são mais significativos que dados anteriormente disponibilizados na literatura. De forma resumida, na Tabela 12 podem ser visualizados mais estudos com outros compósitos de magnetita e pirita produzidos e utilizados para a degradação de corantes têxteis via processo foto-Fenton.

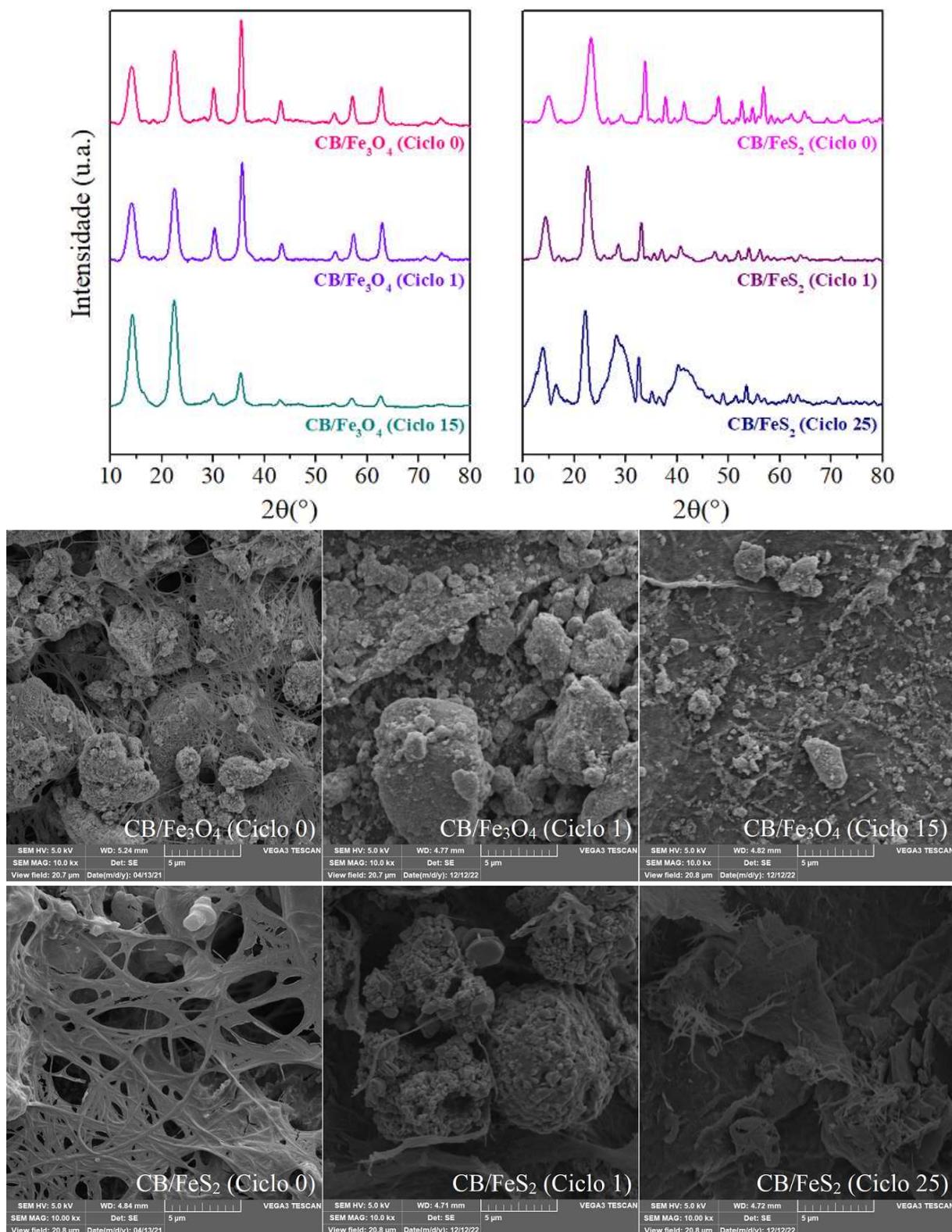
Tabela 12 - Comparação entre CB/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e CB/FeS<sub>2</sub> com outros compósitos de magnetita e pirita encontrados na literatura

Catalisador	Poluente orgânico	Número de ciclos	Eficiência inicial	Eficiência final	Referência
CB/Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Mistura de corantes	15	99,82%	90,04%	Este estudo
CB/FeS <sub>2</sub>	Mistura de corantes	25	99,02%	99,35%	Este estudo
rGO/Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /ZnSe	Azul de metileno	3	100,00%	26,00%	Farahmandzadeh <i>et al.</i> (2024)
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @rGO @CdS/Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	Azul de metileno	5	99,00%	95,00%	Naik e Thakur (2024)
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -NiO/Grânulos de alginato de cálcio	Azul novacron	6	80,00%	73,10%	Ayed <i>et al.</i> (2023)
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -CeO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub>	Laranja ácido 7	5	98,00%	90,10%	Li <i>et al.</i> (2023a)
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @PDA/CuS	Azul de metileno	3	91,60%	83,95%	Shang <i>et al.</i> (2023)
Alginato/PVA hidrogel-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Laranja de metila	6	96%	90%	Zhang <i>et al.</i> (2022b)
Ag-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /grafeno	Azul de metileno e laranja de metila	4	≈ 88%	≈ 71%	Saleh e Talfik (2019)
FeS <sub>2</sub> /MoS <sub>2</sub>	Azul de metileno	4	99,9%	≈ 90,0%	Yan <i>et al.</i> (2023)
FeS <sub>2</sub> /rGO	Azul de metileno	6	100,00%	96,95%	Zhang <i>et al.</i> (2021b)
FeS <sub>2</sub> @g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	Rodamina B	5	100,00%	97,00%	Wei <i>et al.</i> (2021)
FeS <sub>2</sub> -Fe <sub>1-x</sub> S	Laranja 2	8	99,9%	95,20%	Guo <i>et al.</i> (2021b)

Fonte: A Autora (2024).

Por fim, para complementar a avaliação da estabilidade dos compósitos CB/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e CB/FeS<sub>2</sub>, os materiais foram caracterizados pelas técnicas de DRX e MEV após o primeiro e último ciclo. Os difratogramas e imagens microscópicas podem ser visualizados na Figura 20.

Figura 20 - Difratogramas de raios X e imagens microscópicas dos compósitos CB/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e CB/FeS<sub>2</sub> antes do uso e após o primeiro e último ciclo de utilização



Fonte: A Autora (2024).

Na Figura 20 é possível verificar que não houve diferença significativa entre os difratogramas dos compósitos antes e após o primeiro ciclo de uso (ciclo 1). No entanto,

especificamente para a magnetita, a intensidade de seus picos cristalográficos foi reduzida ao longo da sequência de experimentos, até o 15º ciclo. Isto pode ter sido reflexo da dissolução de ferro do compósito para a solução durante os ensaios de degradação, sendo corroborada pelas imagens microscópicas. O mesmo comportamento possivelmente se deu para o compósito CB/FeS<sub>2</sub>, no entanto, observa-se uma alteração no difratograma após o 25º ciclo de uso deste material, relacionada a problemas operacionais do equipamento.

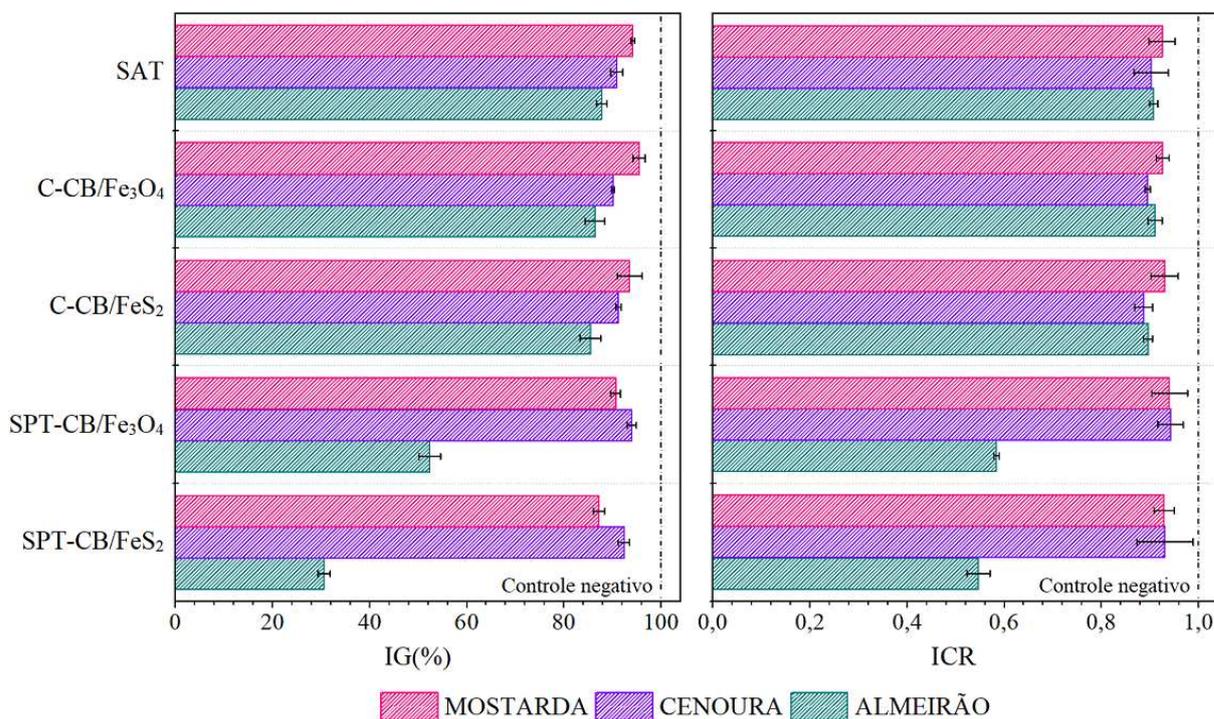
Nas imagens de MEV também exibidas na Figura 20, constata-se a oclusão dos poros da celulose bacteriana logo após o primeiro uso dos compósitos, mas que não impediu o seu uso pelos ciclos seguintes. Nesta figura vê-se ainda uma menor quantidade de partículas de ferro aderidas à superfície do biopolímero, concordando com a análise de DRX. De qualquer modo, a integridade do meio de suporte e a estabilidade dos compósitos catalíticos foram satisfatórias, os quais se mostraram vantajosos para aplicação industrial ao poderem ser reutilizados, o que irá reduzir os custos inerentes à sua aplicação.

Após todos os ensaios de degradação realizados para investigar a adequabilidade dos catalisadores de ferro e do substrato de celulose produzidos com o objetivo de auxiliar nas reações de Fenton para degradação de corantes têxteis em mistura, passou-se à etapa de avaliação da toxicidade. Nesta fase da pesquisa, procurou-se analisar o potencial tóxico das soluções tratadas através dos sistemas foto-Fenton/*sunlight*/CB/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e foto-Fenton/*sunlight*/CB/FeS<sub>2</sub> propostos.

#### **4.2.5 Análise de toxicidade**

A ecotoxicidade da solução de corantes após o tratamento foi avaliada frente a diferentes espécies de sementes (mostarda, cenoura e almeirão). Na Figura 21 estão apresentados os índices de germinação (IG) e de crescimento radicular (ICR) obtidos como resultados destes testes. É válido destacar que nos ensaios relacionados ao controle positivo não houve germinação.

Figura 21 - Análise gráfica dos valores de IG(%) e ICR para a amostra inicial da mistura de corantes (SAT), amostras controle (C) de CB/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e CB/FeS<sub>2</sub> e as amostras tratadas através dos sistemas foto-Fenton/*sunlight*/CB/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (SPT-CB/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) e foto-Fenton/*sunlight*/CB/FeS<sub>2</sub> (SPT-CB/FeS<sub>2</sub>)



Fonte: A Autora (2024).

Através da Figura 21, constata-se que para todas as amostras e espécies de sementes avaliadas, a germinação e o crescimento radicular foram inferiores ao controle negativo. A amostra inicial (SAT) apresentou valores de IG e de ICR mais elevados que as amostras tratadas (SPT-CB/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e SPT-CB/FeS<sub>2</sub>), revelando que as metodologias de tratamento propostas neste estudo afetaram de alguma forma o desenvolvimento natural das sementes, sobretudo as de almeirão. Com isso, supõe-se que os contaminantes iniciais não foram totalmente mineralizados à CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O e sais inorgânicos, tendo ocorrido durante o tratamento a formação de intermediários de reação. Além desta hipótese, segundo Zheng *et al.* (2019), o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e o ferro empregados nas reações de oxidação também podem ser prejudiciais às atividades celulares das plantas.

Assim, tendo em vista o evento de lixiviação de ferro verificado neste estudo para os dois sistemas, as espécies de sementes foram expostas a soluções que continham apenas água e os NC. A quantidade de membranas foi igual à utilizada para degradar as soluções da mistura de corantes. Nos testes, observou-se que a germinação e o crescimento radicular das três espécies foram parcialmente inibidos, indicando que além dos possíveis intermediários, provavelmente os íons metálicos também foram responsáveis por uma fração dos efeitos fitotóxicos observados para as soluções tratadas. Ademais, destaca-se que uma vez que não foi

identificada a presença de  $H_2O_2$  remanescente ao POA, os ensaios de controle com o oxidante não foram realizados.

A toxicidade das amostras foi então avaliada a partir de critérios estabelecidos por Young *et al.* (2012). De acordo com os autores, para as sementes de cenoura e mostarda o efeito negativo causado pelos supostos subprodutos e pelo ferro não foi tão significativo, visto que os valores de ICR foram próximos ao obtido para o CN e maiores que 0,80. Por outro lado, a espécie de almeirão sofreu efeitos tóxicos bem mais relevantes ( $ICR < 0,8$ ), apresentando uma maior sensibilidade aos compostos.

Nos testes de ecotoxicidade com o microcrustáceo *Artemia salina*, verificou-se 100% de sobrevivência dos indivíduos para todas as amostras analisadas, indicando que os tratamentos propostos nesta pesquisa não geraram subprodutos capazes de conferir toxicidade a este organismo. Assim como avaliado para as sementes, salienta-se que também não foi evidenciada toxicidade quando se estudou as amostras expostas aos NC isoladamente.

Selvinsimpson *et al.* (2021) prepararam um NC de  $SnO_2/Fe_3O_4$  para atuar como fotocatalisador no tratamento do corante rodamina B sob irradiação da luz solar. Os autores realizaram testes de toxicidade com semente da espécie *Vigna radiata* (feijão-mungo) e *Artemia Salina* e constataram que o tratamento empregado não gerou produtos de degradação mais tóxicos que o contaminante inicial estudado. Contudo, na avaliação da sobrevivência do crustáceo, verificou-se que 20% das artêmias expostas à mesma solução vieram a óbito ao longo de 48 h. Estes dados corroboram os resultados obtidos no presente estudo, mostrando que não é possível determinar se um tratamento apresenta ou não toxicidade quando se avalia apenas um organismo.

Perante o exposto, confirma-se a importância de avaliar diferentes espécies de organismos representativos da biota, visto que eles podem apresentar níveis de sensibilidade distintos para uma mesma amostra. Por fim, quanto aos subprodutos de degradação originados após a aplicação dos sistemas de tratamento foto-Fenton/*sunlight*/CB/ $Fe_3O_4$  e foto-Fenton/*sunlight*/CB/ $FeS_2$ , é importante salientar que eles não puderam ser identificados, dadas as limitações operacionais existentes no período de desenvolvimento desta pesquisa.

Na sequência, após avaliar a atividade catalítica dos diferentes nanocompósitos e alcançar os objetivos iniciais do trabalho ao dispor de duas metodologias de tratamento eficientes para a degradação de corantes têxteis em solução multicomponente, as investigações foram direcionadas às amostras de efluentes de uma lavanderia têxtil. Os resultados obtidos durante esta nova etapa estão apresentados a seguir.

### 4.3 TRATAMENTO DE EFLUENTES TÊXTEIS

Com base nos resultados de eficiência obtidos para os dois sistemas POA/NC definidos na etapa inicial, realizaram-se ensaios de modo a avaliar a aplicação de ambos os métodos de tratamento em amostras do segmento têxtil. Em todos os experimentos executados, buscou-se reduzir principalmente a coloração e a matéria orgânica não biodegradável de amostras de um efluente bruto ( $E_1$ ) e de um efluente tratado ( $E_2$ ). Para o conhecimento das características dessas águas residuárias e precedente aos ensaios fotoquímicos de degradação, análises físico-químicas foram realizadas. Os resultados dos diferentes parâmetros avaliados estão apresentados na Tabela 13.

Nesta tabela, observa-se que os efluentes da primeira coleta exibiram caráter básico, com valores de pH superiores a 9, que é o máximo permitido pela legislação estadual para lançamento de rejeitos (Pernambuco, 2003). Com relação aos valores de turbidez, vê-se que os efluentes brutos apresentaram altos níveis de turvação e isto estava relacionado à presença de partículas suspensas nas amostras. Entretanto, destaca-se que os processos de coagulação/floculação e decantação adotados na ETE da indústria foram eficientes nesta questão, reduzindo, em ambas as coletas, mais de 90,47% do valor inicial da turbidez e mais de 89,52% dos sólidos suspensos.

Ainda na Tabela 13, verificam-se elevadas condutividades elétricas para os efluentes bruto e tratado, que podem ser atribuídas à quantidade de sólidos totais e aos eletrólitos presentes nas amostras, tais como os ânions cloretos derivados dos sais que são utilizados nos diferentes estágios da cadeia de produção. Observou-se um aumento da condutividade após o processamento dos rejeitos, provavelmente relacionado à utilização do sal policloreto de alumínio como coagulante. No que tange aos sólidos, constatou-se no  $E_{1,1}$  e  $E_{1,2}$  uma quantidade significativa de partículas sedimentáveis grosseiras, principalmente no efluente da primeira coleta. Conquanto, ao empregar os processos físico-químicos na ETE, assim como os sólidos suspensos que causaram o turvamento, tais partículas também foram removidas, com eficiência em torno de 93%.

Tabela 13 - Resultados da caracterização físico-química de efluentes têxteis

Parâmetro	Coleta 1		Coleta 2	
	E <sub>1,1</sub>	E <sub>2,1</sub>	E <sub>1,2</sub>	E <sub>2,2</sub>
pH	10,1	11,0	7,5	7,4
Turbidez (NTU)	190,0	18,1	240,0	14,1
Condutividade ( $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-2}$ )	5985	6123	6540	6800
Sólidos sedimentáveis ( $\text{mL}\cdot\text{L}^{-1}$ )	8,0	0,5	3,5	0,2
DQO ( $\text{mgO}_2\cdot\text{L}^{-1}$ )	731,6	339,8	665,1	316,1
DBO ( $\text{mgO}_2\cdot\text{L}^{-1}$ )	29,6	18,6	169,7	45,9
Sólidos totais ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	4069	3893	4489	3992
Sólidos totais fixos ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	3624	3650	3675	3667
Sólidos suspensos totais ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	420,0	44,0	398,0	26,0
Sólidos suspensos fixos ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	371,0	35,0	324,0	22,0
Cádmio ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05
Chumbo ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	< 0,10	< 0,10	< 0,10	< 0,10
Cobre ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	< 1,00	< 1,00	< 1,00	< 1,00
Ferro ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	< 2,00	< 2,00	< 2,00	< 2,00
Manganês ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	2,30	0,10	< 0,05	< 0,05
Níquel ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	< 0,40	< 0,40	< 0,40	< 0,40
Zinco ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	< 0,40	< 0,40	< 0,40	< 0,40
Cor aparente ( $\text{m}^{-1}$ )	43,5 (DFZ <sub>436nm</sub> )	12,4 (DFZ <sub>436nm</sub> )	64,1 (DFZ <sub>436nm</sub> )	10,9 (DFZ <sub>436nm</sub> )
	33,5 (DFZ <sub>525nm</sub> )	8,7 (DFZ <sub>525nm</sub> )	60,0 (DFZ <sub>525nm</sub> )	7,8 (DFZ <sub>525nm</sub> )
	35,9 (DFZ <sub>620nm</sub> )	4,3 (DFZ <sub>620nm</sub> )	66,4 (DFZ <sub>620nm</sub> )	7,9 (DFZ <sub>620nm</sub> )

E<sub>1</sub> = efluente bruto; E<sub>2</sub> = efluente após etapa de coagulação/floculação

Fonte: A Autora (2024).

Quanto aos valores de DQO dos efluentes (Tabela 13), vê-se que eles apresentaram elevados níveis de matéria orgânica, concordando com os intervalos normalmente citados na literatura para as águas residuárias industriais provindas do setor têxtil e ainda não tratadas (Faghihinezhad *et al.*, 2022; Johari; Yusof; Ismail, 2022; Moreira *et al.*, 2022). De acordo com os dados expostos na tabela, observa-se que a metodologia empregada na ETE da empresa não foi eficiente, visto que nos dois dias de coleta o valor de DQO apresentado pelos E<sub>2</sub> foi apenas 53% menor que os E<sub>1</sub>. Semelhante ao que ocorreu para o pH, este parâmetro foge ao padrão de lançamento exigido pela CPRH, que aponta uma redução de no mínimo 80% para este tipo de indústria (Pernambuco, 2003).

Ainda segundo a Tabela 13, verifica-se que a matéria orgânica biodegradável do efluente da primeira coleta, dada pela DBO, foi reduzida em apenas 37,17%, não atendendo à remoção mínima de 60% preconizada pela legislação nacional (Brasil, 2011), muito menos a de 90% estipulada pela legislação estadual (Pernambuco, 2003). Entretanto, é importante destacar que na coleta seguinte o valor inicial da DBO foi mais significativo e, uma vez que a eficiência de remoção continuou em desacordo com os valores mínimos exigidos, concluiu-se que o resíduo não estava adequado para ser descartado. Com relação aos metais dissolvidos, constata-se que após o tratamento, nos dois períodos de estudo, nenhum dos elementos químicos avaliados apresentaram resultados acima do permitido pela legislação brasileira (Brasil, 2011).

Por fim, no que diz respeito à cor dos efluentes, o E<sub>1,1</sub> e o E<sub>1,2</sub> visualmente apresentaram coloração azul intensa, enquanto o E<sub>2,1</sub> e o E<sub>2,2</sub> uma tonalidade amarelada. Ao fazer uma análise quantitativa da cor aparente, com base nos índices de absorção DFZ atribuídos às amostras, vê-se que não foram respeitados os padrões de 7,0 m<sup>-1</sup> (DFZ<sub>436nm</sub>), 5,0 m<sup>-1</sup> (DFZ<sub>525nm</sub>) e 3,0 m<sup>-1</sup> (DFZ<sub>620nm</sub>) exigidos pela legislação ambiental alemã (Anhang 38, Allgemeinen Rahmen-Abwasser-VwV) para descarte de efluentes industriais. Evidencia-se que esta norma internacional foi utilizada, posto que até o momento no Brasil não há uma legislação específica que delimite padrões de cor para efluentes que venham a ser despejados em corpos receptores enquadrados na classe especial. Nesta categoria estão inseridas as águas destinadas à preservação do equilíbrio natural das comunidades aquáticas, segundo critérios do CONAMA (Brasil, 2011).

Diante do aspecto não favorável da cor, somando-se às características não conformes apresentadas pelos efluentes tratados através dos processos disponíveis na ETE da lavanderia investigada, amostras do E<sub>1,1</sub> e o E<sub>2,1</sub> foram submetidas aos sistemas foto-Fenton/*sunlight*/CB/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e foto-Fenton/*sunlight*/CB/FeS<sub>2</sub>. Com isto, buscou-se avaliar o

emprego do processo foto-Fenton primeiro como uma forma de tratamento primário para o efluente bruto (em substituição ao processo de coagulação/floculação realizado na empresa) e depois como tratamento terciário (polimento) para o efluente já previamente tratado.

#### 4.3.1 Tratamento via processo foto-Fenton dos efluentes bruto e previamente tratado

De modo a obedecer aos padrões exigidos para descarte de águas residuárias industriais, procurou-se com o uso de processo oxidativo avançado descolorir e reduzir a concentração da matéria orgânica dos efluentes. A princípio, nos ensaios com o E<sub>1,1</sub>, ao ajustar o pH da amostra para 5 (semelhante ao definido para a solução de corantes na primeira etapa da pesquisa), verificou-se com o passar do tempo a formação de flóculos na solução e depósito de lodo no fundo dos reatores.

Este evento significativo de coagulação após a mudança de pH pode ser atribuído principalmente à precipitação do amido, que é um dos constituintes do efluente da lavanderia, originado após a desengomagem das peças de roupas. Isto foi ponderado com base em trabalhos da literatura, onde o composto já foi investigado como auxiliar do processo de floculação, apresentando-se inclusive como uma alternativa aos coagulantes de alumínio geralmente utilizados (Abujazar *et al.*, 2022; Hu; Hu; Yang, 2022; Asharuddin *et al.*, 2021). Sendo assim, devido à coagulação associada à redução do pH, conclui-se que as metodologias via POA propostas na presente pesquisa não poderiam ser aplicadas como tratamento primário. Com isso, faz-se necessário o emprego em conjunto de outros métodos de remediação, podendo ser utilizado inclusive um processo de coagulação/floculação, tal como foi realizado na ETE.

À vista disso, na sequência, procurou-se melhorar as condições do efluente anteriormente tratado pela empresa (E<sub>2,1</sub>), ressubmetendo-o a uma espécie de polimento através dos sistemas POA estudados. Nos ensaios, o ajuste do pH e a quantidade de membranas de NC empregados como fonte de ferro foram os mesmos estabelecidos para a solução aquosa contendo a mistura dos corantes em estudo. Deste modo, sistemas independentes em pH 5 foram conduzidos aos tratamentos, tendo sido utilizadas em um deles 11 unidades do CB/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e no outro, 4 unidades de CB/FeS<sub>2</sub>. Quanto ao H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, a sua concentração inicial foi variada entre 150-900 mg·L<sup>-1</sup> (foto-Fenton/*sunlight*/CB/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) e 100-300 mg·L<sup>-1</sup> (foto-Fenton/*sunlight*/CB/FeS<sub>2</sub>).

Após as amostras do E<sub>2,1</sub> permanecerem em ausência de radiação por 30 min para alcançar o equilíbrio adsorção/dessorção na superfície dos NC, o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> foi adicionado e o sistema de irradiação ligado para iniciar a reação de oxidação. As curvas de decaimento dos

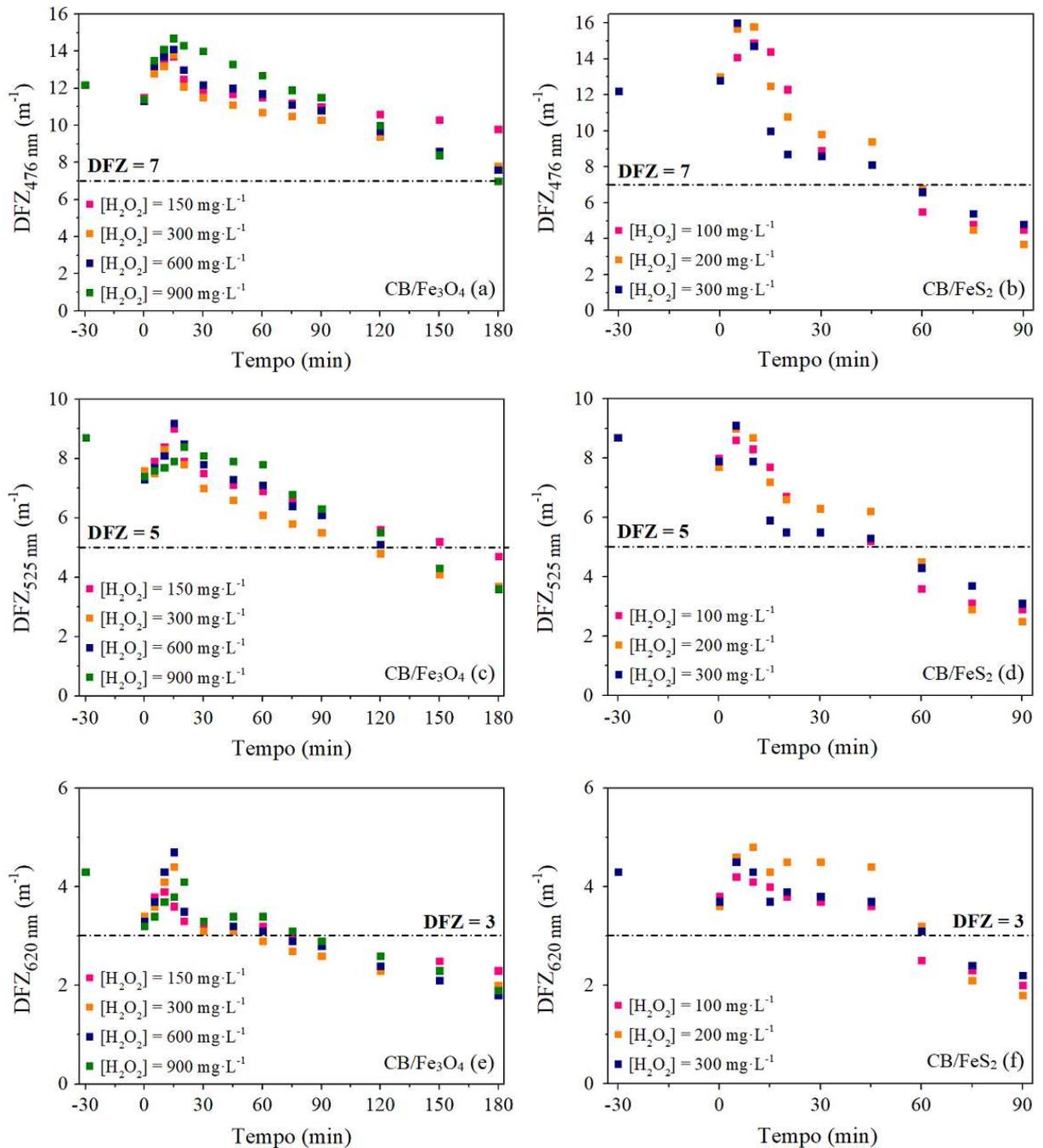
coeficientes DFZ monitorados em diferentes tempos por um período total de 180 min (CB/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) e 90 min (CB/FeS<sub>2</sub>) estão expostas na Figura 22. Destaca-se que inicialmente não foram realizados experimentos empregando apenas o ferro já presente no efluente (< 2,0 mg·L<sup>-1</sup>). Isto foi definido baseado nos estudos desenvolvidos por Santana, Napoleão e Duarte (2021) e Rodríguez *et al.* (2020), no qual os pesquisadores relataram a necessidade de adição de uma fonte extra de ferro para melhorar a eficiência do processo foto-Fenton.

Através da referida figura, de um modo geral, observa-se uma redução dos valores de DFZ nos primeiros 30 min em que as soluções estiveram no escuro, antes de iniciar o POA. Embora o fenômeno não tenha sido visualizado a olho nu, sugere-se que semelhante ao ocorrido com o efluente bruto, uma quantidade de amido desta vez remanescente do processo de coagulação/floculação possa ter precipitado após o ajuste do pH. Outra possibilidade diz respeito à formação de precipitados gelatinosos de hidróxido de alumínio em pH ácido-neutro, uma vez que sais deste metal são utilizados como agente floculante no tratamento físico-químico da indústria. Logo, considera-se que uma porção residual do floculante provavelmente se encontrava presente no E<sub>2,1</sub>.

Por meio da Figura 22, verifica-se também o aumento dos valores de DFZ nos primeiros minutos da reação de degradação, que indica a possível formação de subprodutos que absorvem nos três comprimentos de onda avaliados. Contudo, percebe-se a partir do decaimento das curvas, que junto às substâncias iniciais estes intermediários de reação também podem ter sido degradados ao longo do tempo.

Com relação à quantidade de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> adicionada, para o sistema que empregou o NC de CB/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (Figura 22(a), (c) e (e)), constata-se que não houve diferença expressiva ao fazer uso de  $300 \leq [\text{H}_2\text{O}_2] \leq 900 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ . Entretanto, apenas com a utilização de  $900 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  do oxidante foi possível atender a todos os padrões estabelecidos para descarte. Já para o NC de CB/FeS<sub>2</sub> (Figura 22(b), (d) e (f)), vê-se que as três condições avaliadas para degradação foram adequadas para redução dos níveis de cor, inclusive em um tempo de tratamento bem menor que o obtido quando se fez uso do óxido de ferro como catalisador.

Figura 22 - Influência da concentração inicial de  $\text{H}_2\text{O}_2$  na degradação do efluente têxtil tratado através dos sistemas foto-Fenton/*sunlight*/CB/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$  e foto-Fenton/*sunlight*/CB/ $\text{FeS}_2$ , monitorada por meio dos índices (a) e (b)  $\text{DFZ}_{476\text{nm}}$ , (c) e (d)  $\text{DFZ}_{525\text{nm}}$  e (e) e (f)  $\text{DFZ}_{620\text{nm}}$ . Condições: pH = 5, 11 MB e t = 120 min (CB/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ); e pH = 5, 4 MB e t = 90 min (CB/ $\text{FeS}_2$ )



Fonte: A Autora (2024).

Além dos valores de DFZ, com o objetivo de melhor analisar as condições experimentais estudadas, a conversão da matéria orgânica também foi determinada (Tabela 14). Para uso do NC CB/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , a análise de DQO foi realizada no tempo de 180 min, enquanto para o CB/ $\text{FeS}_2$

foram estipulados os tempos de 60 e 75 min de tratamento a depender da concentração de  $H_2O_2$  investigada.

Tabela 14 - Resultados da redução (%) da demanda química de oxigênio (DQO) ao variar a concentração inicial de  $H_2O_2$  para tratamento de efluentes têxteis

NC	[ $H_2O_2$ ] ( $mg \cdot L^{-1}$ )	% Redução da DQO do $E_{2,1}$ após POA			% Redução da DQO do $E_{2,1}$ na ETE + %Redução da DQO do $E_{2,1}$ após POA		
		60 min	75 min	180 min	60 min	75 min	180 min
CB/ $Fe_3O_4$	150	-	-	17,12	-	-	61,50
	300	-	-	33,01	-	-	68,89
	600	-	-	41,56	-	-	72,86
	900	-	-	52,15	-	-	77,77
CB/ $FeS_2$	100	50,14	-	-	76,84	-	-
	200	-	52,88	-	-	78,11	-
	300	-	62,27	-	-	84,75	-

NC = Nanocompósito.

Fonte: A Autora (2024).

De acordo com a Tabela 14, verifica-se que a utilização do processo foto-Fenton sob radiação solar artificial como etapa complementar ao tratamento convencional aplicado na indústria permitiu converter a matéria orgânica em diferentes níveis. Observam-se comportamentos equivalentes para os dois NC, onde o aumento da concentração de  $H_2O_2$  refletiu positivamente na redução da DQO inicial do  $E_{2,1}$ .

Ainda através da análise desta tabela, também podem ser constatados os dados de eficiência total ao tratar o efluente bruto da lavanderia empregando os processos físico-químicos da ETE seguidos pelos métodos individuais propostos neste trabalho. De acordo com os resultados expostos, vê-se que apenas o efluente submetido a tratamento através do sistema foto-Fenton/*sunlight*/CB/ $FeS_2$  (fazendo uso de  $300 \text{ mg} \cdot L^{-1}$  de  $H_2O_2$ ) apresentou uma redução total de DQO em concordância com o mínimo de 80% aceito pela CPRH para descarte de efluentes oriundos do segmento têxtil. O sistema foto-Fenton/*sunlight*/CB/ $Fe_3O_4$ , embora tenha exibido resultado próximo ao recomendado (quando utilizado  $900 \text{ mg} \cdot L^{-1}$  do oxidante), não foi capaz de reduzir a DQO ao valor aceitável pela legislação.

Conforme já discutido, esta superioridade apresentada pelo NC CB/ $FeS_2$  em questão de eficiência (menor tempo de tratamento, menor quantidade de  $H_2O_2$  e maior redução de DQO) pode ter relação com a maior quantidade de ferro lixiviada para a amostra do efluente após o

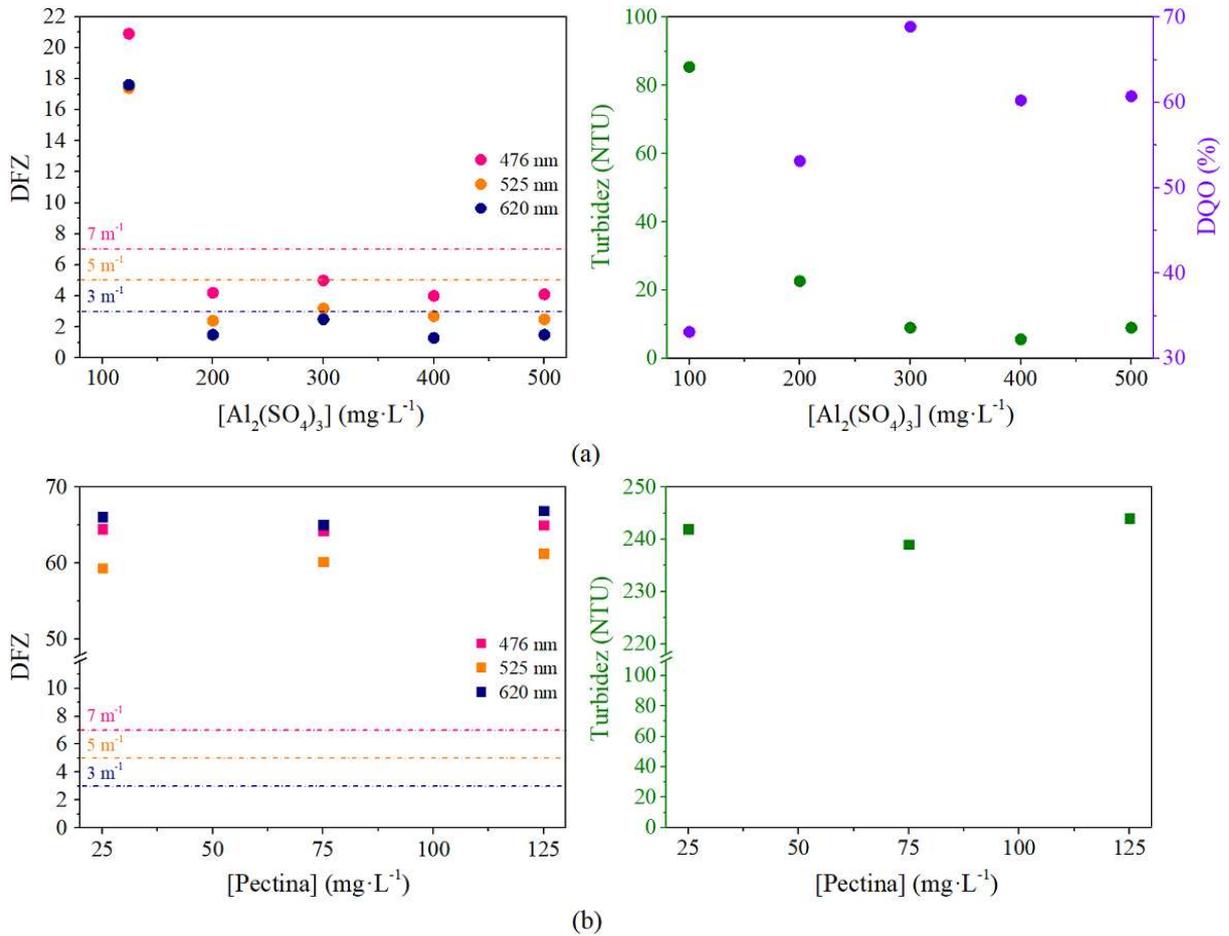
tratamento. Para este NC, constataram-se concentrações do metal em solução variando entre 4,40 e 5,87 mg·L<sup>-1</sup>, enquanto nos ensaios utilizando o CB/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> elas variaram de 2,46 até 4,03 mg·L<sup>-1</sup>, nas respectivas ordens das [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] expostas na Tabela 14.

Com base nos resultados de todos os ensaios realizados para os efluentes têxteis e tendo visto que a combinação entre o método físico-químico de coagulação/floculação utilizado na ETE e o processo oxidativo proposto nesta pesquisa foi capaz de melhorar as condições iniciais do efluente bruto no que tange à matéria orgânica, resolveu-se investigar um novo método físico-químico de coagulação/floculação utilizando pectina como agente coagulante/floculante.

#### **4.3.2 Tratamento via processo de coagulação/floculação**

Em testes preliminares, verificou-se que a aplicação do biomaterial como único agente coagulante/floculante não conduziu a bons resultados, uma vez que não foi capaz de reduzir a cor, a turbidez e a DQO do efluente. Resultados diferentes foram obtidos para os ensaios com uso isolado de sulfato de alumínio, que é o coagulante utilizado na ETE da lavanderia. As respostas para os diferentes testes, nas diferentes concentrações de pectina e sal de alumínio, podem ser observadas na Figura 23.

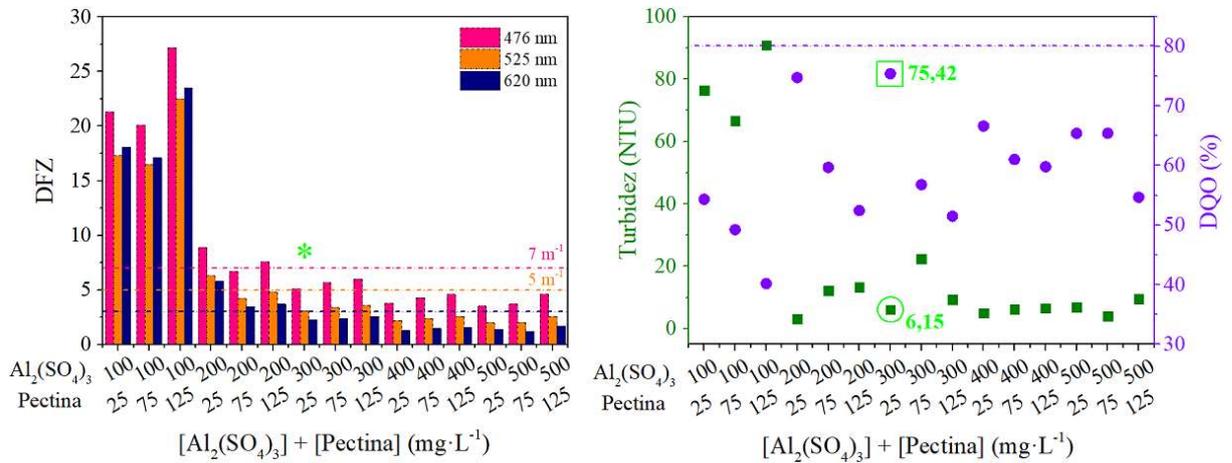
Figura 23 - Efeito da concentração inicial de (a)  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  na redução da cor (coeficientes DFZ), turbidez e DQO e da (b) pectina na redução da cor (coeficientes DFZ) e turbidez



Fonte: A Autora (2024).

A partir da Figura 23, confirma-se que as eficiências alcançadas com a pectina foram expressivamente inferiores às observadas para o sal de alumínio, podendo ter relação com o fenômeno denominado reestabilização por repulsão. Ele explica que as partículas de pectina e os poluentes presentes no efluente, possivelmente com cargas semelhantes, não conseguiram estabelecer uma atração adequada entre si, o que impediu a agregação para formação de flocos e, por conseguinte, dificultou o processo de coagulação (Koul *et al.*, 2022). Diante desses resultados iniciais, optou-se por testar a pectina apenas como floculante, empregando-a como uma espécie de complemento e não como substituta ao coagulante metálico. Na Figura 24 estão apresentados os resultados obtidos para todos os ensaios que combinaram  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  e pectina em diferentes concentrações.

Figura 24 - Efeito da concentração inicial de  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  e pectina na redução da cor (coeficientes DFZ), turbidez e DQO



Fonte: A Autora (2024).

De um modo geral, com base nos dados expostos na Figura 24, percebe-se que o emprego de pectina como complemento ao sulfato de alumínio auxiliou no tratamento, visto que aumentou as eficiências anteriormente observadas, nos termos de redução da cor, turbidez e DQO. Em sua pesquisa, Haryanto *et al.* (2024) atribuem estes resultados à capacidade que este biomaterial possui para adsorver pequenos flocos previamente formados por ação do coagulante, agregando-os e os sedimentando mais rapidamente.

Comparados aos ensaios controles que utilizaram apenas  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ , tal como mostrado anteriormente, observou-se que a adição de pectina na menor concentração avaliada foi suficiente para originar flocos maiores e aparentemente mais estáveis. Entretanto, ainda se baseando na Figura 24, constata-se que o aumento da concentração inicial de pectina atuou de forma negativa, reduzindo a eficiência do processo, independentemente da quantidade do sal de alumínio utilizada. Segundo Mao *et al.* (2020), o excesso de material polimérico, como é o caso da pectina, ocasiona uma espécie de revestimento de suas partículas, que resulta em uma reversão de cargas e dispersão das moléculas poluentes, dificultando a formação dos flocos.

Dentre as condições avaliadas, o ensaio que empregou  $300 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  de  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  e  $25 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  de pectina mostrou-se como o mais vantajoso, tendo reduzido a cor aparente do efluente aos níveis de descarte aceitáveis; diminuído a turbidez; e reduzido satisfatoriamente a DQO em 75,42%. Especificamente para esta condição foram realizadas análises complementares de sólidos totais e sólidos suspensos, os quais foram reduzidos para  $926 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  e  $14 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , respectivamente, correspondendo a 79,37% e 96,48% do valor inicial (efluente bruto). Contudo, com relação à DQO, embora o resultado apresentado tenha sido superior à redução de DQO de 52,46% alcançada através do tratamento aplicado na ETE industrial, destaca-se que em

nenhuma das quinze condições investigadas pelo uso combinado de sulfato de alumínio mais pectina, atingiu-se o limite mínimo de 80% para conversão da matéria orgânica. Sendo assim, buscando-se enquadrar o resíduo nas exigências estabelecidas para descarte, aplicaram-se os sistemas foto-Fenton/*sunlight*/CB/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e o foto-Fenton/*sunlight*/CB/FeS<sub>2</sub> como forma de polimento ao efluente inicialmente tratado por coagulação/floculação com Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> e pectina, nas condições supracitadas.

O uso combinado do processo físico-químico com o POA gerou resultados satisfatórios, tanto para o sistema utilizando o CB/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> como para o do CB/FeS<sub>2</sub>, os quais promoveram reduções totais de DQO maiores que os 80% preconizados, sendo iguais a 84,40% e 88,15%, nesta ordem. Quanto à fração biodegradável, esta foi reduzida, atingindo níveis de 60,56% e 63,24% da DBO inicial do efluente. Contudo, destaca-se que embora estejam de acordo com a lei nacional (> 60%), estes valores são inferiores ao orientado pela legislação vigente do estado de Pernambuco (> 90%). De qualquer modo, concluiu-se inicialmente que os tratamentos sugeridos para o resíduo melhoraram a sua condição de descarte e, não menos importante, evidencia-se que o tratamento que incorporou material orgânico como auxiliar de coagulação é apropriado, mas deve ser melhor avaliado em estudos posteriores.

## 5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste item, encontram-se expostas as conclusões alcançadas a partir dos experimentos realizados ao longo desta pesquisa. Uma vez que foi possível enxergar novas possibilidades para aprimoramento dos estudos, encontram-se também listadas algumas sugestões para trabalhos futuros. Por fim, estão enumeradas as produções científicas frutos desta tese.

### 5.1 CONCLUSÃO

Os resultados obtidos nesta pesquisa mostraram que as metodologias utilizadas para a síntese de nanopartículas catalíticas de magnetita e pirita, preparação do resíduo de vagem e produção de celulose bacteriana foram apropriadas, o que foi constatado através das análises de caracterização. A partir dos materiais iniciais supracitados, foi possível produzir quatro tipos de nanocompósitos, cuja aplicação foi destinada à catálise através das reações de Fenton. Novamente através das técnicas de caracterização, observou-se que ambos os catalisadores foram produzidos no suporte vegetal e imobilizados na matriz polimérica, comprovando que os métodos empregados para fixação dos compostos de ferro foram adequados.

Todos os nanocompósitos produzidos apresentaram atividade catalítica quando aplicados aos processos Fenton, foto-Fenton, sono-Fenton e sono-foto-Fenton. Estes se mostraram viáveis para degradar os quatro corantes têxteis empregados no estudo. Entretanto, destaca-se que nas condições experimentais utilizadas inicialmente, a presença de radiação foi importante para aumentar a eficiência do tratamento Fenton, sobretudo quando aplicada a luz solar artificial (foto-Fenton), que mostrou ser mais adequada que a radiação ultrassônica (sono-Fenton). Neste trabalho, a combinação entre os dois tipos de radiação não promoveu melhorias nos níveis de degradação obtidos através do emprego individual da luz solar artificial e, portanto, o sistema foto-Fenton/*sunlight* foi o mais eficiente para tratamento dos corantes específicos. Além disso, verificou-se que os compósitos produzidos com celulose bacteriana (CB/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e CB/FeS<sub>2</sub>) foram superiores ao do resíduo de vagem (RVG/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e RVG/FeS<sub>2</sub>), levando-se em consideração quesitos como eficiência, custo e facilidade de manuseio.

A técnica de MSR através de um planejamento CCD permitiu analisar o comportamento dos parâmetros operacionais envolvidos no processo foto-Fenton. Na região investigada, o pH da solução a ser tratada, a concentração de oxidante adicionada para início da reação e a quantidade de membranas de nanocompósitos disposta no sistema foram fatores relevantes para o tratamento. Diante dessas observações, obtiveram-se dois modelos empíricos

confiáveis para a elaboração de previsões estatisticamente válidas no que diz respeito à eficiência da fotodegradação. As superfícies de resposta geradas por estes modelos possibilitaram a visualização das condições ideais de operação para os dois sistemas de tratamento propostos no trabalho.

A avaliação cinética mostrou que nos sistemas compostos por CB/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e CB/FeS<sub>2</sub> a degradação dos corantes através do processo foto-Fenton sob radiação solar foi mais rápida nos primeiros minutos de tratamento, principalmente para o NC com pirita. Para ambos, até alcançar a eficiência de cerca de 99% de degradação, houve desaceleração da reação e, portanto, a concentração dos contaminantes decaiu em dois estágios. Os modelos de pseudo-primeira ordem e o de BMG, utilizados para representação dos dados cinéticos, foram precisos para descrever os eventos.

Os dados de carbono orgânico total permitiram atestar não só a degradação dos corantes como também a sua mineralização, revelando indícios de que as substâncias poluentes foram convertidas em compostos inertes ao meio ambiente. Contudo, é importante ressaltar que esta expectativa apenas poderia ser confirmada após análises complementares mais específicas, que neste estudo não puderam ser realizadas devido a limitações operacionais.

Os nanocompósitos mostraram-se estáveis em termos catalíticos, sendo possível obter dados de degradação reprodutíveis ao final de pelo menos quinze ciclos de reutilização dos materiais. Ao término dos tratamentos utilizados para degradar os corantes, observou-se efeito tóxico para as espécies de sementes avaliadas, fato que pode indicar a formação de produtos intermediários. Em contraste, os organismos da espécie *Artemia Salina* não foram sensíveis às soluções tratadas, corroborando, por sua vez, a importância de avaliar diferentes representações da biota de modo a assegurar a eficiência dos tratamentos baseados em POA. Ao realizar uma análise comparativa entre os compósitos, considerando-se a eficiência, o custo do processo, o tempo de tratamento e, principalmente, a capacidade de reúso, o CB/FeS<sub>2</sub> mostrou-se superior ao CB/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, mesmo este possuindo propriedade magnética.

Com relação ao efluente têxtil, a aplicação do POA foto-Fenton como tratamento primário substituto ao processo de coagulação/floculação realizado na lavanderia não apresentou bons resultados. Por outro lado, quando aplicados como metodologia complementar ao processo físico-químico citado, os sistemas propostos na pesquisa foram capazes de melhorar as condições do efluente previamente tratado na ETE industrial. Além disso, eles também foram eficientes para melhorar as condições para descarte de um segundo efluente tratado por um novo método de coagulação/floculação também proposto neste trabalho. Este último estudo revelou que a pectina extraída do albedo da casca de maracujá pode ser um bom

material para auxiliar nos processos de coagulação que utilizam sulfato de alumínio como agente principal.

De um modo geral, a pesquisa realizada confirma que o tratamento de corantes têxteis através do processo foto-Fenton é viável e ressalta que as investigações acerca do uso de catalisadores à base de ferro suportados em novos materiais devem ser conduzidas. Em resumo, foi possível trazer para a comunidade acadêmica elucidações sobre lacunas ainda existentes na literatura no que diz respeito ao emprego de POA como metodologia de tratamento de poluentes orgânicos.

## 5.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

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

- Investigar o emprego do POA foto-Fenton por meio da utilização de radiação solar natural, visando a aplicação em estações de tratamento de efluentes de indústrias têxteis;
- Avaliar a utilização do POA em função da sazonalidade do processamento do efluente, bem como das condições ambientais durante o ano;
- Realizar novos testes de toxicidade frente a outros organismos;
- Analisar a toxicidade de efluentes têxteis;
- Verificar a formação de intermediários de reação em equipamento de cromatografia líquida de alta eficiência acoplado a espectrometria de massas, de modo a prever a rota de degradação dos compostos;
- Fazer um *scale-up* para montagem de estação de tratamento de efluentes;
- Desenvolver modelos cinéticos que possam representar fidedignamente o processo de degradação;
- Realizar estudos mais aprofundados para possibilitar o uso da pectina como coagulante/floculante.

## 5.3 ARTIGOS PUBLICADOS

Até o momento, esta tese de doutorado possibilitou a produção de três artigos, os quais foram publicados em periódicos de circulação internacional. Seus títulos, junto aos seus respectivos códigos de identificação digital (DOI), estão apresentados a seguir.

- *Reuse of agro-industrial green bean pod residue for the production of original catalytic composites and application in Fenton reactions* (<https://doi.org/10.1007/s11270-023-06077-2>) (Apêndice H);
- *Original nanostructured bacterial cellulose/pyrite composite: Photocatalytic application in advanced oxidation processes* (<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2023.137953>) (Apêndice I);
- *Efficient microbial cellulose/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanocomposite for photocatalytic degradation by advanced oxidation process of textile dyes* (<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2023.138453>) (Apêndice J).

## REFERÊNCIAS

ABIQUIM - Associação Brasileira da Indústria Química. Corantes e pigmentos: aplicações. Disponível em: <[http://www.abiquim.org.br/corantes/cor\\_aplicacoes.asp](http://www.abiquim.org.br/corantes/cor_aplicacoes.asp)>. Acesso em 17 dez. 2020.

ABIT. Associação Brasileira da Indústria Têxtil e de Confecção. Perfil do setor. Disponível em: <<http://www.abit.org.br/cont/perfil-do-setor>>. Acesso em: 17 jan. 24.

ABUJAZAR, M. S. S.; KARAAĞAÇ, S. U.; AMR, S. S. A.; ALAZAIZA, M. Y.; BASHIR, M. J. Recent advancement in the application of hybrid coagulants in coagulation-flocculation of wastewater: A review. **Journal of Cleaner Production**, v. 345, p. 131133, 2022.

ADEGOKE, K. A.; ADEGOKE, O. R.; ARAOYE, A. O.; OGUNMODEDE, J.; AGBOOLA, O. S.; BELLO, O. S. Engineered raw, carbonaceous, and modified biomass-based adsorbents for Rhodamine B dye removal from water and wastewater. **Bioresource Technology Reports**, v. 18, p. 101082, 2022.

AGUILAR, C. A.; LA CRUZ, A.; MONTALVO, C.; RUIZ-MARÍN, A.; OROS-RUIZ, S.; FIGUEROA-RAMÍREZ, S. J.; ABATAL, M.; ANGUEBES, F.; CÓRDOVA-QUIROZ, V. Effect of kinetics on the photocatalytic degradation of acetaminophen and the distribution of major intermediate with anatase-Ag synthesized by sol gel under visible irradiation. **Frontiers in Environmental Science**, v. 10, p. 943776, 2022.

AHMAD, M. M. Characterization and antioxidant activities of polysaccharides extracted from flageolet bean pods waste. **Current Research in Green and Sustainable Chemistry**, v. 4, p. 100154, 2021.

AHMED, M. A.; MOHAMED, A. A. Advances in ultrasound-assisted synthesis of photocatalysts and sonophotocatalytic processes: A review. **Iscience**, v. 27, n. 1, p. 108583, 2024.

AL MAYYAH, A.; AL-ASADI, H. A. A. Advanced Oxidation Processes (AOPs) for Wastewater Treatment and Reuse: A Brief Review. **Asian Journal of Applied Science and Technology**, v. 2, n. 3, p. 18-30, 2018.

ALAZAIZA, M. Y. D.; ALBAHNASAWI, A.; ALI, G. A. M.; BASHIR, M. J. K.; NASSANI, D. E.; MASKARI, T. A.; AMR, S. S. A.; ABUJAZAR, M. S. S. Application of natural noagulants for pharmaceutical removal from water and wastewater: a review. **Water**, v. 14, p. 140-155, 2022.

ALBALAWI, A. E.; KHALAF, A. K.; ALYOUSIF, M. S.; ALANAZI, A. D.; BAHARVAND, P.; SHAKIBAIE, M.; MAHMOUDVAND, H. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@piroctone olamine magnetic nanoparticles: Synthesize and therapeutic potential in cutaneous leishmaniasis. **Biomedicine & Pharmacotherapy**, v. 139, p. 111566, 2021.

AL-HUSSEINY, R. A.; EBRAHIM, S. E. Effective Removal of Methylene Blue from Wastewater Using Magnetite/Geopolymer Composite: Synthesis, Characterization and Column Adsorption Study. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 139, p. 109318, 2022.

ALIZADEH, Z.; JONOUSH, Z. A.; REZAEI, A. Three-dimensional electro-Fenton system supplied with a nanocomposite of microbial cellulose/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> for effective degradation of tetracycline. **Chemosphere**, v. 317, p. 137890, 2023.

AL-MAMUN, M. R.; KADER, S.; ISLAM, M. S.; KHAN, M. Z. H. Photocatalytic activity improvement and application of UV-TiO<sub>2</sub> photocatalysis in textile wastewater treatment: A review. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 7, n. 5, p. 103248, 2019.

AL-TOHAMY, R.; ALI, S. S.; LI, F.; OKASHA, K. M.; MAHMOUD, Y. A. G.; ELSAMAHY, T.; JIAO, H.; FU, Y.; SUN, J. A critical review on the treatment of dye-containing wastewater: Ecotoxicological and health concerns of textile dyes and possible remediation approaches for environmental safety. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 231, p. 113160, 2022.

AMORIM, J. D. P.; SOUZA, K. C.; DUARTE, C. R.; DUARTE, I. S.; RIBEIRO, F. A. S.; SILVA, G. S.; FARIAS, P. M. A.; STINGL, A.; COSTA, A. F. S.; VINHAS, G. M.; SARUBBO, L. A. Plant and bacterial nanocellulose: production, properties and applications in medicine, food, cosmetics, electronics and engineering. A review. **Environmental Chemistry Letters**, v. 18, p. 851-869, 2020.

ARIZA-PINEDA, F. J.; MACÍAS-QUIROGA, I. F.; HINOJOSA-ZAMBRANO, D. F.; RIVERA-GIRALDO, J. D.; OCAMPO-SERNA, D. M.; SANABRIA-GONZÁLEZ, N. R. Treatment of textile wastewater using the Co(II)/NaHCO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oxidation system. **Heliyon**, v. 9, n. 12, p. e22444, 2023.

ASHARUDDIN, S. M.; OTHMAN, N.; ALTOWAYTI, W. A. H.; BAKAR, N. A.; HASSAN, A. Recent advancement in starch modification and its application as water treatment agent. **Environmental Technology & Innovation**, v. 23, p. 101637, 2021.

AYED, S. B.; MANSOUR, L.; VAIANO, V.; HARRATH, A. H.; AYARI, F.; RIZZO, L. Magnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-natural iron ore/calcium alginate beads as heterogeneous catalyst for Novacron blue dye degradation in water by (photo) Fenton process. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 438, p. 114566, 2023.

AYYAPPAN, V. G.; VHATKAR, S. S.; BOSE, S.; SAMPATH, S.; DAS, S. K.; SAMANTA, D.; MANDAL, A. B. Incorporations of gold, silver and carbon nanomaterials to kombucha-derived bacterial cellulose: Development of antibacterial leather-like materials. **Journal of the Indian Chemical Society**, v. 99, n. 1, p. 100278, 2022.

AZCUNE, G.; GRIFFERO, L.; PAREJA, L.; RÍOS, J. M.; GALBÁN-MALAGÓN, C.; PÉREZ-PARADA, A. Trends in the monitoring of legacy and emerging organic pollutants in protected areas. **Trends in Environmental Analytical Chemistry**, v. 34, p. e00165, 2022.

AZIZ, M. A.; ZUBAIR, M.; SALEEM, M. Development and testing of cellulose nanocrystal-based concrete. **Case Studies in Construction Materials**, v. 15, p. e00761, 2021.

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

BANG, W. Y.; ADEDEJI, O. E.; KANG, H. J.; KANG, M. D.; YANG, J.; LIM, Y. W.; JUNG, Y. H. Influence of cellulose nanocrystal addition on the production and characterization of bacterial nanocellulose. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 193, p. 269-275, 2021.

BANO, N.; KHAN, S.; HAMID, Y.; BANO, F.; KHAN, A. G.; ULLAH, M. A.; LI, T.; ULLAH, H.; BOLAN, N.; RINKLEBE, J.; SHAHEEN, S. M. Seed nano-priming with multiple nanoparticles enhanced the growth parameters of lettuce and mitigated cadmium (Cd) bio-toxicity: An advanced technique for remediation of Cd contaminated environments. **Environmental Pollution**, v. 344, p. 123300, 2024.

BAO, C.; WANG, H.; SUN, S.; Comprehensive simulation of resources and environment carrying capacity for urban agglomeration: A system dynamics approach. **Ecological Indicators**, v. 138, p. 108874, 2022.

BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria**. 4 ed. Porto Alegre: Bookman, 2010.

BASHIR, A.; PANDITH, A. H.; QUREASHI, A.; MALIK, L. A., GANI, M.; PEREZ, J. M. Catalytic propensity of biochar decorated with core-shell nZVI@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>: A sustainable photo-Fenton catalysis of methylene blue dye and reduction of 4-nitrophenol. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 1074, n. 1, p. 107401, 2022.

BAXENDALE, J. H.; WILSON, J. A. The photolysis of hydrogen peroxide at high light intensities. **Transactions of the Faraday Society**, v. 53, p. 344-356, 1957.

BEHNAJADY, M. A.; MODIRSHAHLA, N.; GHANBARY, F. A kinetic model for the decolorization of CI Acid Yellow 23 by Fenton process. **Journal of Hazardous Materials**, v. 148, n. 1-2, p. 98-102, 2007.

BENSALAH, J. Removal of the textile dyes by a resin adsorbent polymeric: Insight into optimization, kinetics and isotherms adsorption phenomenally. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 161, p. 111975, 2024.

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

BESSA, W.; TRACHE, D.; DERRADJI, M.; TARCHOUN, A. F. Kevlar fabric reinforced polybenzoxazine composites filled with silane treated microcrystalline cellulose in the interlayers: The next generation of multi-layered armor panels. **Defence Technology**, v. 18, n. 11, p. 2000-2007, 2022.

BLANCO, A.; MONTE, M.C.; CAMPANO, C.; BALEA, A.; MERAYO, N.; NEGRO, C. Nanocellulose for industrial use: Cellulose nanofibers (CNF), cellulose nanocrystals (CNC), and bacterial cellulose (BC). In: **Handbook of Nanomaterials for Industrial Applications**. Amsterdam: Elsevier, p. 74-126, 2018.

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

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

BROWN, A. J. An acetic ferment which forms cellulose. **Journal of the Chemical Society**, v.49, p.432-439, 1886.

BURUAGA-RAMIRO, C.; FERNÁNDEZ-GÁNDARA, N.; CABAÑAS-ROMERO, L. V.; VALENZUELA, S. V.; PASTOR, F. J.; DIAZ, P.; MARTINEZ, J. Lytic polysaccharide monoxygenases and cellulases on the production of bacterial cellulose nanocrystals. **European Polymer Journal**, v. 163, p. 110939, 2022.

CALADO, V.; MONTGOMERY, D. **Planejamento de Experimentos usando o Statistica**. 1 ed. Rio de Janeiro: E-papers, 2003.

CALEGARE, A. J. A. **Introdução ao Delineamento de Experimentos**. 2 ed. São Paulo: Blucher, 2009.

CAO, Z.; XU, J.; TAN, W.; TANG, H.; LI, H.; LI, Y. Enhanced degradation of Rhodamine B through activating peroxydisulfate by humic acid-Fe incorporated biochar: Kinetics and mechanism studies. **Journal of Molecular Liquids**, v. 396, p. 123962, 2024.

CASTILLO-SUÁREZ, L. A.; LINARES-HERNÁNDEZ, I.; MARTÍNEZ-MIRANDA, V.; GARDUÑO-PINEDA, L.; CASTAÑEDA-JUÁREZ, M.; TEUTLI-SEQUEIRA, E. A. Denim industry wastewater treatment by a heterogeneous solar-Fenton process catalyzed by Fe supported on recycled polyethylene terephthalate (PET) by ultrasonic modification. **Journal of Environmental Management**, v. 351, p. 119929, 2024.

CAZÓN, P.; VÁZQUEZ, M. Improving bacterial cellulose films by ex-situ and in-situ modifications: a review. **Food Hydrocolloids**, v. 113, p. 106514, 2021.

CHANGOTRA, R.; HE, Q. S.; DHIR, A. Striking dual functionality of iron pyrite-graphene oxide nanocomposites in water treating and water splitting reactions. **Chemical Engineering Journal**, v. 442, n. 1, p. 136201, 2022.

CHANTHIWONG, M.; MONGKOLTHANARUK, W.; EICHHORN, S. J.; PINITSOONTORN, S. Controlling the processing of co-precipitated magnetic bacterial cellulose/iron oxide nanocomposites. **Materials & Design**, v. 196, p. 109148, 2020.

CHEN, C.; DENG, S.; TIAN, H.; KOU, X.; YU, H.; HUANG, J.; LOU, X.; YUAN, H. Novel bioactive sponge mats composed of oxidized bacterial cellulose and chitosan-gum Arabic microcapsules loaded with cinnamon essential oil for enhancing meat preservation. **Food Hydrocolloids**, v. 148, p. 109496, 2024.

CHEN, Q.; YAN, Z.; GUO, L.; ZHANG, H.; ZHANG, L.; KIM, K.; LI, X.; WANG, W. Enhancing the acid orange dye degradation efficiency of Mg-based glassy alloys with inducing porous structure and zinc oxide. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 831, p. 154817, 2020b.

CHEN, T.; PENG, Y.; QIU, M.; YI, C.; XU, Z. Heterogenization of homogeneous catalysts in polymer nanoparticles: From easier recovery and reuse to more efficient catalysis. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 489, p. 215195, 2023a.

CHEN, W. H.; HOANG, A. T.; NIŽETIĆ, S.; PANDEY, A.; CHENG, C. K.; LUQUE, R.; ONG, H. C. O.; THOMAS, S.; NGUYEN, X. P. Biomass-derived biochar: From production to application in removing heavy metal-contaminated water. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 160, p. 704-733, 2022.

CHEN, X. L.; LI, F.; CHEN, H.; WANG, H.; LI, G. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> functionalized biochar as a heterogeneous catalyst for dyes degradation in water under Fenton processes. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 8, n. 4, p. 103905, 2020a.

CHEN, X.; DING, L.; MA, G.; YU, H.; WANG, X.; ZHANG, N.; ZHONG, J. Use of bacterial cellulose in the restoration of creased Chinese Xuan paper. **Journal of Cultural Heritage**, v. 59, p. 23-29, 2023b.

CHERIF, S.; DJELAL, H.; FIRMIN, S.; BONNET, P.; FREZET, L.; KANE, A.; ASSADI, A. A.; TRARI, M.; YAZID, H. The impact of material design on the photocatalytic removal efficiency and toxicity of two textile dyes. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 29, p. 66640-66658, 2022.

CHONG, Z. T.; SOH, L. S.; YONG, W. F. Valorization of agriculture wastes as biosorbents for adsorption of emerging pollutants: Modification, remediation and industry application. **Results in Engineering**, v. 17, p. 100960, 2023.

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

DEAN, A.; VOSS, D.; DRAGULJIC, D. **Design and Analysis of Experiments**. 2 ed. Berlin: Springer, 2017.

DESHMUKH, A. R.; DIKSHIT, P. K.; KIM, B. S. Green in situ immobilization of gold and silver nanoparticles on bacterial nanocellulose film using Punica granatum peels extract and their application as reusable catalysts. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 205, p. 169-177, 2022.

DING, R.; HU, S.; XU, M.; HU, Q.; JIANG, S.; XU, K.; TREMBLAY, P.; ZHANG, T. The facile and controllable synthesis of a bacterial cellulose/polyhydroxybutyrate composite by co-culturing *Gluconacetobacter xylinus* and *Ralstonia eutropha*. **Carbohydrate Polymers**, v. 252, p. 117137, 2021.

DING, X.; GUTIERREZ, L.; CROUE, J. P.; LI, M.; WANG, L.; WANG, Y. Hydroxyl and sulfate radical-based oxidation of RhB dye in UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and UV/persulfate systems: Kinetics, mechanisms, and comparison. **Chemosphere**, v. 253, p. 126655, 2020.

DOGAN, E. C.; KILICOGLU, O.; NARCI, A. O.; MERT, B. K.; DURNA, E.; AKBACAK, U. A.; AYDINER, C. Fenton and photo-Fenton processes integrated with submerged

ultrafiltration for the treatment of pulp and paper industry wastewater. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, n. 5, p. 105878, 2021.

DU, C.; SONG, Y.; SHI, S.; JIANG, B.; YANG, J.; XIAO, S. Preparation and characterization of a novel Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-graphene-biochar composite for crystal violet adsorption. **Science of the Total Environment**, v. 711, p. 134662, 2020.

DÜKKANCI, M.; VINATORU, M.; MASON, T. J. The sonochemical decolourisation of textile azo dye Orange II: effects of Fenton type reagents and UV light. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 21, n. 2, p. 846-853, 2014.

DUTTA, S.; ADHIKARY, S.; BHATTACHARYA, S.; ROY, D.; CHATTERJEE, S.; CHAKRABORTY, A.; BANERJEE, D.; GANGULY, A.; NANDA, S.; RAJAK, P. Contamination of textile dyes in aquatic environment: Adverse impacts on aquatic ecosystem and human health, and its management using bioremediation. **Journal of Environmental Management**, v. 353, p.120103, 2024.

ELGARAHY, A. M.; ELOFFY, M. G.; GUIBAL, E.; ALGHAMDI, H. M.; ELWAKEEL, K. Z. Use of biopolymers in wastewater treatment: A brief review of current trends and prospects. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, v. 64, p. 292-320, 2023.

ELMA, M.; SARASWATI, N. K. D. A.; SIMATUPANG, P. F. A.; FEBRIYANTI, R.; RAHMA, A.; MUSTALIFAH, F. R. Hydrogel derived from water hyacinth and pectin from banana peel as a membrane layer. **Materials Today: Proceedings**, v. 87, p. 13-17, 2023.

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

ENOKIHARA, G. H.; LOURES, C. C. A.; IZÁRIO FILHO, H. J.; ALCÂNTARA, M. A. K.; SIQUEIRA, A. F.; RÓS, P. C. M.; NAPOLEÃO, D. A. S.; AGUIAR, L. G. Kinetic modelling of total organic carbon degradation in dairy wastewater. **Environmental Technology**, v. 45, n. 5, p. 880-887, 2024.

ESTEVEES, B. M.; RODRIGUES, C. S. D.; MADEIRA, L. M. Wastewater treatment by heterogeneous Fenton-like processes in continuous reactors. In: **Applications of Advanced Oxidation Processes (AOPs) in Drinking Water Treatment**. Berlin: Springer, p. 211-255, 2017.

FAGHIHINEZHAD, M.; BAGHDADI, M.; SHAHIN, M. S.; TORABIAN, A. Catalytic ozonation of real textile wastewater by magnetic oxidized g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> modified with Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles as a novel catalyst. **Separation and Purification Technology**, v. 283, p. 120208, 2022.

FARAHMANDZADEH, F.; MOLAEI, M.; SALEHI, S.; MOLAHOSSEINI, E. Simultaneous and fast degradation of Methylene Blue, Methylene Orange, and Rhodamine B dyes by high-performance rGO/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ZnSe magnetic nanocomposites. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 685, p. 133229, 2024.

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

FEDOROV, K.; DINESH, K.; SUN, X.; SOLTANI, R. D. C.; WANG, Z.; SONAWANE, S.; BOCZKAJ, G. Synergistic effects of hybrid advanced oxidation processes (AOPs) based on hydrodynamic cavitation phenomenon—a review. **Chemical Engineering Journal**, v. 432, p. 134191, 2022.

FENG, K.; HUANG, W.; FU, Z.; HU, X.; FAN, J.; LIU, E. Effective H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Free photo-Fenton processes over ZnSe nanosheets for photocatalytic degradation of dyes and antibiotics. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 134, p. 104312, 2022.

FENG, L.; CAO, X.; WANG, Z. L.; ZHANG, L. A transparent and degradable bacterial cellulose-based film for triboelectric nanogenerator: Efficient biomechanical energy harvesting and human health monitoring. **Nano Energy**, v. 120, p. 109068, 2024b.

FENG, Q.; WANG, C.; MIAO, X.; WU, M. A novel paper-based electrochemiluminescence biosensor for non-destructive detection of pathogenic bacteria in real samples. **Talanta**, v. 267, p. 125224., 2024a.

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

FERREIRA, S. L. C. **Introdução às Técnicas de Planejamento de Experimentos**. 1ed. Salvador: Vento Leste, 2015.

FERRER, A.; ALCIATURI, C.; FANEITE, A.; RÍOS, J. Analyses of Biomass Fibers by XRD, FT-IR, and NIR. In: **Analytical Techniques and Methods for Biomass**. Berlin: Springer, p. 45-83, 2016.

FIGUEIREDO, F. F.; SOUZA FREITAS, T. K. F.; DIAS, G. G.; GERALDINO, H. C. L.; SCANDELAI, A. P. J.; VILVERT, A. J.; GARCIA, J. C. Textile-effluent treatment using Aloe vera mucilage as a natural coagulant prior to a photo-Fenton reaction. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 429, p. 113948, 2022.

FITO, J.; KEFENI, K. K.; NKAMBULE, T. T. The potential of biochar-photocatalytic nanocomposites for removal of organic micropollutants from wastewater. **Science of The Total Environment**, v. 829, p. 154648, 2022.

FONSECA, D. F.; VILELA, C.; PINTO, R. J.; BASTOS, V.; OLIVEIRA, H.; CATARINO, J.; FAÍSCA, P.; ROSADO, C.; SILVESTRE, A. J. D.; FREIRE, C. S. Bacterial nanocellulose-hyaluronic acid microneedle patches for skin applications: In vitro and in vivo evaluation. **Materials Science and Engineering: C**, v. 118, p. 111350, 2021.

FOROUHAR, A.; HAMDAMI, N.; DJELVEH, G.; LECERF, D.; RIHOUEY, C.; GARDARIN, C.; PIERRE, G.; URSU, A. V.; MICHAUD, P. Effects of high voltage dielectric barrier discharge on the extraction and properties of pectins from watermelon rinds. **Innovative Food Science & Emerging Technologies**, v. 91, p. 103558, 2024.

GALATTI, L. G.; BARUQUE-RAMOS, J. Circular economy indicators for measuring social innovation in the Brazilian textile and fashion industry. **Journal of Cleaner Production**, v. 363, p. 132485, 2022.

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

GAO, M.; LI, J.; BAO, Z.; HU, M.; NIAN, R.; FENG, D.; AN, D.; LI, X.; XIAN, M.; ZHANG, H. A natural in situ fabrication method of functional bacterial cellulose using a microorganism. **Nature Communications**, v. 10, n. 437, 2019.

GAO, R.; HUANG, Z.; XU, J.; XUE, Y.; ZHANG, T.; ZHANG, Q.; XIAO, J.; HONG, J. Pollutant degradation by Fenton-like system with Prussian blue analogs (PBAs) on cotton and modified oyster shell: Via re-Fenton reaction. **Separation and Purification Technology**, v. 334, p. 126339, 2024.

GAUR, N.; SHARMA, S.; YADAV, N. Environmental pollution. In: **Green Chemistry Approaches to Environmental Sustainability**. Amsterdam: Elsevier, p. 23-41, 2024.

GENNARI, A.; FÜHR, A. J.; VOLPATO, G.; SOUZA, C. F. V. Magnetic cellulose: versatile support for enzyme immobilization - a review. **Carbohydrate Polymers**, v. 246, p. 116646, 2020.

GHARIB, A. A.; BLUMBERG, J.; MANNING, D. T.; GOEMANS, C.; ARABI, M. Assessment of vulnerability to water shortage in semi-arid river basins: The value of demand reduction and storage capacity. **Science of The Total Environment**, v. 871, p. 161964, 2023.

GHAZALI, A. A.; A. B. D.; RAHMAN, S.; SAMAH, R. A. Preparation and characterisation of pineapple peel waste as nanoadsorbent incorporated into Pebax 1657 nanocomposite membrane for CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> separation. **Materials Today: Proceedings**, v. 41, p. 1, p. 88-95, 2021.

GHOSH, S.; SAHU, M. Ultrasound for the degradation of endocrine disrupting compounds in aqueous solution: A review on mechanisms, influence of operating parameters and cost estimation. **Chemosphere**, v. 349, p. 140864, 2024.

GOKULAKRISHNAN, B.; SATISKUMAR, G. Facilely prepared heterogeneous Fenton catalyst Fe (Fe<sub>0.69</sub>Al<sub>0.31</sub>)<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@C for catalytic wet peroxide oxidation of ciprofloxacin in batch and continuous reactor: Reaction intermediates and toxicity evaluation. **Separation and Purification Technology**, v. 333, p. 125690, 2024.

GOMES JÚNIOR, O.; BATISTA, L. L.; UEIRA-VIEIRA, C.; SOUSA, R. M.; STARLING, M. C. V.; TROVÓ, A. G. Degradation mechanism of fipronil and its transformation products, matrix effects and toxicity during the solar/photo-Fenton process using ferric citrate complex. **Journal of Environmental Management**, v. 269, p. 110756, 2020.

GRUBBS, F. E.; BECK, G. Extension of sample sizes and percentage points for significance tests of outlying observations. **Technometrics**, v. 14, n. 4, p. 847-854, 1972.

GUL, B. Y.; PEKGENC, E.; VATANPOUR, V.; KOYUNCU, I. A review of cellulose-based derivatives polymers in fabrication of gas separation membranes: Recent developments and challenges. **Carbohydrate Polymers**, v. 321, p. 121296, 2023.

GUO, Q.; ZHU, W.; YANG, D.; WANG, X.; LI, Y.; GONG, C.; YAN, J.; ZHAI, J.; GAO, X.; LUO, Y. A green solar photo-Fenton process for the degradation of carbamazepine using natural pyrite and organic acid with in-situ generated H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. **Science of The Total Environment**, v. 784, p. 147187, 2021a.

GUO, X.; JIA, J.; XU, Y.; MENG, Q.; ZHA, F.; TANG, X.; TIAN, H. FeS<sub>2</sub>-Fe<sub>1-x</sub>S heterostructure as a high-efficient Fenton-like catalyst for ultrafast degradation of orange II. **Applied Surface Science**, v. 556, p. 149786, 2021b.

GUO, X.; JIA, J.; GAO, P.; ZHANG, T.; ZHA, F.; TANG, X.; TIAN, H.; ZUO, Z. Flower-like FeMoO<sub>4</sub>@1T-MoS<sub>2</sub> micro-sphere for effectively cleaning binary dyes via photo-Fenton oxidation. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 622, p. 284-297, 2022.

GUO, X.; WANG, K.; XU, Y. Tartaric acid enhanced CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-catalyzed heterogeneous photo-Fenton-like degradation of methylene blue. **Materials Science and Engineering: B**, v. 245, p. 75-84, 2019.

GÜZEL, M.; AKPINAR, Ö. Preparation and characterization of bacterial cellulose produced from fruit and vegetable peels by *Komagataeibacter hansenii* GA2016. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 162, p. 1597-1604, 2020.

HAMIDI, B.; MAKAREM, M. A.; RAHIMPOUR, M. R. Generation and characteristics of mineral oils and hydrocarbons wastewater from petroleum industries. In: **Advanced Technologies in Wastewater Treatment**. Amsterdam: Elsevier, p. 1-27, 2023.

HAMLAOUI, M.; SAHRAOUI, A.; BOULEBD, H.; ZERTAL, A. Kinetics of three commercial textile dyes decomposition by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and UV/acetone processes: an experimental comparative study and DFT calculations. **Journal of Molecular Liquids**, v. 383, p. 122212, 2023.

HAN, J.; SHIM, E.; KIM, H. R. Effects of cultivation, washing, and bleaching conditions on bacterial cellulose fabric production. **Textile Research Journal**, v. 89, n. 6, p. 1094-1104, 2019.

HAN, Z.; SANI, B.; MROZIK, W.; OBST, M.; BECKINGHAM, B.; KARAPANAGIOTI, H. K.; WERNER, D. Magnetite impregnation effects on the sorbent properties of activated carbons and biochars. **Water Research**, v. 70, p. 394-403, 2015.

HARYANTO, F. M. K.; RUMONDOR, A. V. M.; KRISTIANTO, H.; PRASETYO, S.; SUGIH, A. K. The utilization of pectin as natural coagulant-aid in congo red dye removal. **Journal of Multidisciplinary Applied Natural Science**, v. 4, n. 1, p. 39-48, 2024.

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, p. 112463, 2022.

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

HE, K.; GUO, X.; WANG, G.; XIONG, J.; PENG, H.; LAI, F.; HE, J. Excellent treatment effect of actual wastewater from a pesticide plant using electro-Fenton process catalyzed by natural pyrite. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 11, n. 6, p. 111211, 2023.

HEYDARI, S.; ASEFNEJAD, A.; NEMATI, N. H.; GOODARZI, V.; VAZIRI, A. Fabrication of multicomponent cellulose/polypyrrole composed with zinc oxide nanoparticles for improving mechanical and biological properties. **Reactive and Functional Polymers**, v. 170, p. 105126, 2022.

HOFFMANN, M. R.; HUA, I.; HOCHMER, R. Application of ultrasound irradiation for degradation of chemical contaminants in water. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 3, p. 164-172, 1996.

HOSPIDIUK-KARWOWSKI, M.; BOKHARI, S. M.; CHI, K.; MONCAL, K. K.; OZBOLAT, V.; OZBOLAT, I. T.; CATCHMARK, J. M. Dual-charge bacterial cellulose as a potential 3D printable material for soft tissue engineering. **Composites Part B: Engineering**, v. 231, p. 109598, 2022.

HU, X.; HU, P.; YANG, H. Influences of charge properties and hydrophobicity on the coagulation of inorganic and organic matters from water associated with starch-based coagulants. **Chemosphere**, v. 298, p. 134346, 2022.

HU, Y.; YUE, M.; YUAN, F.; YANG, L.; CHEN, C.; SUN, D. Bio-inspired fabrication of highly permeable and anti-fouling ultrafiltration membranes based on bacterial cellulose for efficient removal of soluble dyes and insoluble oils. **Journal of Membrane Science**, v. 621, p. 118982, 2021.

HUANG, B.; YANG, C.; ZENG, H.; ZHOU, L. Multivalent iron-based magnetic porous biochar from peach gum polysaccharide as a heterogeneous Fenton catalyst for degradation of dye pollutants. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 253, p. 126753, 2023a.

HUANG, C.; YE, Q.; DONG, J.; LI, L.; WANG, M.; ZHANG, Y.; ZHANG, Y.; WANG, X.; WANG, P.; JIANG, Q. Biofabrication of natural Au/bacterial cellulose hydrogel for bone tissue regeneration via in-situ fermentation. **Smart Materials in Medicine**, v. 4, p. 1-14, 2023b.

HUANG, H.; WANG, Y.; ZOU, C.; TAO, J.; QU, D.; MA, X.; LIU, P.; WAN, Y.; XU, Y. Titania tube-in-tube scaffolds with multilength-scale structural hierarchy and structure-enhanced functional performance. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 119, n. 31, p. 17552-17560, 2015.

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

HUANG, W. M.; CHEN, J. H.; NAGARAJAN, D.; LEE, C. K.; VARJANI, S.; LEE, D. J., CHANG, J. S. Immobilization of *Chlorella sorokiniana* AK-1 in bacterial cellulose by co-culture and its application in wastewater treatment. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 137, p. 104286, 2022.

HUSSAIN, S.; YAQUB, A.; BHATTI, Z. A.; KHAN, R.; AJAB, H.; ISA, M. H. Electrocoagulation of reactive orange 16 textile dye solution using steel, aluminum, and copper metal plates as electrodes. **Surface Engineering and Applied Electrochemistry**, v. 59, n. 5, p. 661-669, 2023.

IDUMAH, C. I. Novel trends in conductive polymeric nanocomposites, and bionanocomposites. **Synthetic Metals**, v. 273, p. 116674, 2021.

INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA, QUALIDADE E TECNOLOGIA – (INMETRO). **DOC-CGCRE-008 Orientação sobre validação de métodos analíticos**. Revisão 09, 2020.

IEMI - Instituto de Estudos e Marketing Industrial. Têxtil e Confecção Diagnóstico. Disponível em: Acesso em: 13 dez. 2020.

INOUE, B. S.; STREIT, S.; SCHNEIDER, A. L. S.; MEIER, M. M. Bioactive bacterial cellulose membrane with prolonged release of chlorhexidine for dental medical application. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 148, p. 1098-1108, 2020.

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

ISMAIL, G. A.; SAKAI, H. Review on effect of different type of dyes on advanced oxidation processes (AOPs) for textile color removal. **Chemosphere**, v. 291, n.3, p. 132906, 2022.

JAGABA, A. H.; BIRNIWA, A. H.; USMAN, A. K.; MU'AZU, N. D.; YARO, N. S. A.; SOJA, U. B.; ABIOYE, K. J.; ALMAHBASHI, N. M. Y.; AL-DHAWI, B. N. S.; NOOR, A.; LAWAL, I. M. Trend and current practices of coagulation-based hybrid systems for pulp and paper mill effluent treatment: mechanisms, optimization techniques and performance evaluation. **Journal of Cleaner Production**, v. 429, p. 139543, 2023.

JAIN, M.; KHAN, S. A.; SHARMA, K.; JADHAO, P. R.; PANT, K. K.; ZIORA, Z. M.; BLASKOVICH, M. A. Current perspective of innovative strategies for bioremediation of organic pollutants from wastewater. **Bioresource Technology**, v. 344, part B, p. 126305, 2022.

JAIN, P.; LIN, R. Y. T.; MISHRA, K.; HANDRAL, H.; DUBEY, N. Three-dimensional eco-friendly bacterial nanocellulose (BNC) scaffold for regenerative dentistry: Characterization, cytocompatibility and differentiation potential. **Dental Materials**, v. 40, n. 1, p. 151-157, 2024.

JAN, B. M.; DAHARI, M. B.; ABRO, M.; IKRAM, R. Exploration of waste-generated nanocomposites as energy-driven systems for various methods of hydrogen production; A review. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 47, n. 37, p. 16398-16423, 2022.

JANG, E. J.; PADHAN, B.; PATEL, M.; PANDEY, J. K.; XU, B.; PATEL, R. Antibacterial and biodegradable food packaging film from bacterial cellulose. **Food Control**, v. 153, p. 109902, 2023.

JIN, K.; HOU, K.; WANG, J.; ZHAI, S.; FAN, Z.; ZHAO, Y.; XIE, K.; CAI, Z.; FENG, X. Composite membranes with multifunctionalities for processing textile wastewater: Simultaneous oil/water separation and dye adsorption/degradation. **Separation and Purification Technology**, v. 320, p. 124176, 2023.

JIN, R.; DENG, C.; LIU, G.; ZHAI, S.; QI, D. Heterogeneous catalysis of FeOOH in-situ loaded biochar for reactive red X-3B: Catalytic mechanism based on Fenton-like system. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 12, n. 1, p. 111702, 2024.

JITESHWARAN, T.; OKLA, M. K.; JANANI, B.; ABDEL-MAKSOU, M. A.; ALWASEL, Y. A.; ALATAR, A. A.; AL-AMRI, S. S.; KHAN, S. S. Harnessing iron-rich biochar boosted single crystalline  $\text{Co}_2\text{VO}_4$  nano-hexagons: A green photo-Fenton catalyst for rifampicin remediation and byproduct toxicity evaluation. **Surfaces and Interfaces**, v. 45, p. 103828, 2024.

JOHARI, N. A.; YUSOF, N.; ISMAIL, A. F. Performance of mixed matrix ultrafiltration membrane for textile wastewater treatment. **Materials Today: Proceedings**, v. 65, n. 7, p. 3015-3019, 2022.

JONSIRIVILAI, B.; TORGBO, S.; SUKYAI, P. Multifunctional filter membrane for face mask using bacterial cellulose for highly efficient particulate matter removal. **Cellulose**, v. 29, n. 11, p. 6205-6218, 2022.

JURKEVICZ, C. S.; PORTO, F. V. A.; TISCHER, C. A.; FRONZA, M.; ENDRINGER, D. C.; RIBEIRO-VIANA, R. M. Papain covalent immobilization in bacterial cellulose films as a wound dressing. **Journal of Pharmaceutical Sciences**, v. 113, n. 2, p. 427-433, 2024.

JUSTINO, N. M.; BATTISTELLI, A. A.; LAPOLLI, F. R.; LOBO-RECIO, M. Á.; SOUZA, K. V. D.; NAGEL-HASSEMER, M. E. Degradação sazonal de efluentes têxteis por processo foto-Fenton solar mediado por ferrioxalato: descoloração e comportamento dos sólidos. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 28, n. 1, p. 33-43, 2019.

KAINTH, S.; SHARMA, P.; PANDEY, O. P. Green sorbents from agricultural wastes: A review of sustainable adsorption materials. **Applied Surface Science Advances**, v. 19, p. 100562, 2024.

KAITHERI, A.; PADMANABHAN, S. K.; PAL, S.; STOPPA, M.; LICCIULLI, A. Silver phosphate-bacterial cellulose nanocomposites as visible light photocatalyst for wastewater purification. **Carbohydrate Polymer Technologies and Applications**, v. 6, p. 100365, 2023.

KALIA, S.; DALVI, V.; NAIR, V. K.; SAMUCHIWAL, S.; MALIK, A. Hybrid electrocoagulation and laccase mediated treatment for efficient decolorization of effluent generated from textile industries. **Environmental Research**, v. 228, p. 115868, 2023.

KAMARUDIN, N. S.; JUSOH, R.; SETIABUDI, H. D.; SUKOR, N. F.; SHARIFFUDDIN, J. H. Potential nanomaterials application in wastewater treatment: Physical, chemical and biological approaches. **Materials Today: Proceedings**, v. 42, n. 1, p. 107-114, 2021.

KARIMIFARD, S.; MOGHADDAM, M. R. A. Application of response surface methodology in physicochemical removal of dyes from wastewater: a critical review. **Science of the Total Environment**, v. 640, p. 772-797, 2018.

KARKI, S.; HAZARIKA, G.; YADAV, D.; INGOLE, P. G. Polymeric membranes for industrial applications: Recent progress, challenges and perspectives. **Desalination**, v. 573, p. 117200, 2024.

KASSAB, Z.; ABDELLAOUI, Y.; SALIM, M. H.; EL ACHABY, M. Cellulosic materials from pea (*Pisum Sativum*) and broad beans (*Vicia Faba*) pods agro-industrial residues. **Materials Letters**, v. 280, p. 128539, 2020.

KAYAN, I.; OZ, N. A.; KANTAR, C. Comparison of treatability of four different chlorophenol-containing wastewater by pyrite-Fenton process combined with aerobic biodegradation: Role of sludge acclimation. **Journal of Environmental Management**, v. 279, p. 111781, 2021.

KHADEMIAN, E.; SALEHI, E.; SANAEPUR, H.; GALIANO, F.; FIGOLI, A. A systematic review on carbohydrate biopolymers for adsorptive remediation of copper ions from aqueous environments-part A: Classification and modification strategies. **Science of the Total Environment**, v. 738, p. 139829, 2020.

KHALEEL, G. F.; ISMAIL, I.; ABBAR, A. H. Kinetic modeling of a solar photo-electro-Fenton process for treating petroleum refinery wastewater. **Case Studies in Chemical and Environmental Engineering**, v. 8, p. 100460, 2023.

KHAN, W. U.; AHMED, S.; DHOBLE, Y.; MADHAV, S. A critical review of hazardous waste generation from textile industries and associated ecological impacts. **Journal of the Indian Chemical Society**, v. 100, n. 1, p. 100829, 2023b.

KHAN, Z. U. H.; GUL, N. S.; SABAHAHAT, S.; SUN, J.; TAHIR, K.; SHAH, N. S.; MUHAMMAD, N.; RAHIM, A.; IMRAN, M.; IQBAL, J.; KHAN T. M.; KHASIM, S.; FAROOQ, U.; WU, J. Removal of organic pollutants through hydroxyl radical-based advanced oxidation processes. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 267, p. 115564, 2023a.

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

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

KHEDULKAR, A. P.; THAMILSELVAN, A.; DOONG, R. A.; PANDIT, B. Sustainable high-energy supercapacitors: Metal oxide-agricultural waste biochar composites paving the way for a greener future. **Journal of Energy Storage**, v. 77, p. 109723, 2024.

KISHOR, R.; PURCHASE, D.; SARATALE, G. D.; SARATALE, R. G.; FERREIRA, L. F. R.; BILAL, M.; CHANDRA, R.; BHARAGAVA, R. N. Ecotoxicological and health concerns of persistent coloring pollutants of textile industry wastewater and treatment approaches for environmental safety. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, n. 2, p. 105012, 2021.

KORE, V. S.; MANJARE, S. D.; TARALKAR, S. V. Intensified degradation of reactive blue 222 (RB222) textile dye by a hybrid AOP system of hydrodynamic cavitation coupled with inline UV and PMS oxidant. **Journal of Water Process Engineering**, v. 56, p. 104472, 2023.

KOUL, B.; BHAT, N.; ABUBAKAR, M.; MISHRA, M.; ARUKHA, A. P.; YADAV, D. Application of natural coagulants in water treatment: A sustainable alternative to chemicals. **Water**, v. 14, n. 22, p. 3751, 2022.

KRATHUMKHET, N.; IMAE, T.; PARADEE, N. Electrically controlled transdermal ibuprofen delivery consisting of pectin-bacterial cellulose/polypyrrole hydrogel composites. **Cellulose**, v. 28, p. 11451-11463, 2021.

KUMARI, P.; KUMAR, A. P. ADVANCED OXIDATION PROCESS: A remediation technique for organic and non-biodegradable pollutant. **Results in Surfaces and Interfaces**, v. 11, p. 100122, 2023.

LANKATHILAKA, K. W.; SILVA, R. M.; MANTILAKA, M. M. M. G. P. G.; SILVA, K. N. Magnetite nanoparticles incorporated porous kaolin as a superior heavy metal sorbent for water purification. **Groundwater for Sustainable Development**, v. 14, p. 100606, 2021.

LE, T. T. N.; TRUONG, H. B.; HOA, L. T.; LE, H. S.; TRAN, T. T. T.; MANH, T. D.; LE, V. T.; DINH, Q. K.; NGUYEN, X. C. Cu<sub>2</sub>O/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/UiO-66 nanocomposite as an efficient fenton-like catalyst: Performance in organic pollutant degradation and influencing factors based machinelearning. **Heliyon**, v. 9, n. 10, p. e20466, 2023.

LEAL, T. W.; LOURENÇO, L. A.; BRANDÃO, H. D. L.; SILVA, A.; SOUZA, S. M. G. U.; SOUZA, A. A. U. Low-cost iron-doped catalyst for phenol degradation by heterogeneous Fenton. **Journal of hazardous materials**, v. 359, p. 96-103, 2018.

LEGRINI, O.; OLIVEROS, E.; BRAUN, A. M. Photochemical Processes for Water Treatment. **Chemical Reviews**, v. 93, n. 2, p. 671-698, 1993.

LEI, Y.; WANG, J.; JIANG, B.; LIU, H.; DING, M.; ZHANG, Y.; YUAN, Y.; GAO, G. Revolutionary solar evaporation system: Harnessing the power of bacterial cellulose/Ag NPs/polypyrrole with its promoted antibacterial applications. **Applied Surface Science**, v. 644, p. 158751, 2024.

LESCANO, M. R.; LOPEZ, A. O.; ROMERO, R. L.; ZALAZAR, C. S. Degradation of chlorpyrifos formulation in water by the UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process: Lumped kinetic modelling of total

organic carbon removal. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 404, p. 112924, 2021.

LI, D.; ZHAO, Z.; GUO, J.; SHEN, R.; XU, F. Magnetic nanoscaled Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> composite: UV-Fenton reaction to degrade AO-7 dye. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 149, p. 110389, 2023a.

LI, G.; NANDGAONKAR, A. G.; WANG, Q.; ZHANG, J.; KRAUSE, W. E.; WEI, Q.; LUCIA, L. A. Laccase-immobilized bacterial cellulose/TiO<sub>2</sub> functionalized composite membranes: Evaluation for photo-and bio-catalytic dye degradation. **Journal of Membrane Science**, v. 525, p. 89-98, 2017.

LI, W.; ZHU, Q.; YIN, X.; GAO, Z.; WEI, K.; LIU, S.; ZHANG, X.; CHEN, H.; ZHANG, Y.; HAN, W. Enhanced heterogeneous Fenton catalysis by carbon nanotube-loaded Mn doped FeS<sub>2</sub> catalysts for pollutant degradation: Co-enhancement effect of Fe-S-Mn and Fe-SC linkages. **Separation and Purification Technology**, v. 335, p. 126150, 2024.

LI, X.; QIN, Y.; JIA, Y.; LI, Y.; ZHAO, Y.; PAN, Y.; SUN, J. Preparation and application of Fe/biochar (Fe-BC) catalysts in wastewater treatment: A review. **Chemosphere**, v. 274, p. 129766, 2021.

LI, Y.; WANG, J.; JIA, Z.; ZHOU, Y.; CHAO, X.; LI, J.; LI, Y.; XING, H. Deacidification and consolidation of brittle book paper using bacterial cellulose composite with zinc oxide nanoparticles. **Journal of Cultural Heritage**, v. 64, p. 83-91, 2023b.

LIAO, W.; LIU, X.; ZHAO, Q.; LU, Z.; FENG, A.; SUN, X. Physicochemical, antibacterial and food preservation properties of active packaging films based on chitosan/ε-polylysine-grafted bacterial cellulose. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 253, n. 5, p. 127231, 2023.

LIMA, V. N.; RODRIGUES, C. S.; BRANDÃO, Y. B.; BENACHOUR, M.; MADEIRA, L. M. Optimisation of the degradation of 4-nitrophenol by Fenton's process. **Journal of Water Process Engineering**, v. 47, p. 102685, 2022.

LIN, R.; LI, Y.; YONG, T.; CAO, W.; WU, J.; SHEN, Y. Synergistic effects of oxidation, coagulation and adsorption in the integrated Fenton-based process for wastewater treatment: A review. **Journal of Environmental Management**, v. 306, p. 114460, 2022.

LIU, G.; ZOU, F.; HE, W.; LI, J.; XIE, Y.; MA, M.; ZHENG, Y. The controlled degradation of bacterial cellulose in simulated physiological environment by immobilization and release of cellulase. **Carbohydrate Polymers**, v. 314, p. 120906, 2023b.

LIU, L. P.; YANG, X. N.; YE, L.; XUE, D. D.; LIU, M.; JIA, S. R.; HOU, Y.; CHU, L.; ZHONG, C. Preparation and characterization of a photocatalytic antibacterial material: graphene oxide/TiO<sub>2</sub>/bacterial cellulose nanocomposite. **Carbohydrate Polymers**, v. 174, p. 1078-1086, 2017.

LIU, R.; JING, N.; SONG, Y.; SUN, W. Green and efficient comprehensive utilization of pyrite concentrate: A mineral phase reconstruction approach. **Separation and Purification Technology**, v. 276, p. 119425, 2021.

LIU, Y.; QU, W.; LIU, Y.; MA, H. Chemical, structural and functional properties of pectin from tomato pulp under different peeling methods. **Food Chemistry**, v. 403, p. 134373, 2023a.

LOPES, F. C. S. M. R.; ROCHA, M. G. C.; BARGIELA, P.; FERREIRA, H. S.; PIRES, C. A. M. Ag/TiO<sub>2</sub> photocatalyst immobilized onto modified natural fibers for photodegradation of anthracene. **Chemical Engineering Science**, v. 227, p. 115939, 2020.

LOU, J.; BABADI, M. R.; OTADI, M.; TARAHOMI, M.; VAN LE, Q.; KHONAKDAR, H. A.; LI, C. Agricultural waste valorization towards (nano) catalysts for the production of chemicals and materials. **Fuel**, v. 351, p. 128935, 2023.

LOZANO, C. G.; DAVILA, A. F.; ADAMS, E. L.; FAIREN, A. G.; DUPORT, L. G. Quantifying Fenton reaction pathways driven by self-generated H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> on pyrite surfaces. **Scientific Reports**, v. 7, p. 43703, 2017.

LU, H.; SUN, S.; SUN, J.; PENG, X.; LI, N.; ULLAH, M. W.; ZHANG, Y.; CHEN, L.; ZHOU, J. Sustainable production of flocculant-containing bacterial cellulose composite for removal of PET nano-plastics. **Chemical Engineering Journal**, v. 469, p. 143848, 2023.

LUO, X.; JIANG, L.; ZHAO, R.; WANG, Y.; XIAO, X.; GHAZOUANI, S.; YU, L.; MAI, Z.; MATSUYAMA, H.; JIN, P. Energy-efficient trehalose-based polyester nanofiltration membranes for zero-discharge textile wastewater treatment. **Journal of Hazardous Materials**, v. 465, p. 133059, 2024.

LUO, Y.; LIANG, J.; ZENG, G.; CHEN, M.; MO, D.; LI, G.; ZHANG, D. Seed germination test for toxicity evaluation of compost: Its roles, problems and prospects. **Waste Management**, v. 71, p. 109-114, 2018.

LUO, Y.; WU, X.; DING, X. Environmental impacts of textiles in the use stage: A systematic review. **Sustainable Production and Consumption**, v. 36, p. 233-245, 2023.

LV, X.; LI, G.; PANG, Z.; LI, D.; LEI, L.; LV, P.; MUSHTAQ, M.; WEI, Q. Fabricate BC/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@PPy 3D nanofiber film as flexible electrode for supercapacitor application. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 116, p. 153-160, 2018.

MA, H.; LI, J. B.; LIU, W. W.; MIAO, M.; CHENG, B. J.; ZHU, S. W. Novel synthesis of a versatile magnetic adsorbent derived from corncob for dye removal. **Bioresource Technology**, v. 190, p. 13-20, 2015.

MAGNETITE MINERAL DATA. General Magnetite Information. Disponível em: <http://webmineral.com/data/Magnetite.shtml#.Xz2Wm-hKjIU>. Acesso em: 19 de agosto de 2020.

MAO, Y.; MILLETT, R.; LEE, C. S.; YAKUBOV, G.; HARDING, S. E.; BINNER, E. Investigating the influence of pectin content and structure on its functionality in bio-flocculant extracted from okra. **Carbohydrate polymers**, v. 241, p. 116414, 2020.

MARGHAKI, N. S.; JONOUSH, Z. A.; REZAEI, A. Chromium (VI) removal using microbial cellulose/nano-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@polypyrrole: Isotherm, kinetic and thermodynamic studies. **Materials Chemistry and Physics**, v. 278, p. 125696, 2022.

MARTINS, D.; MIGLIORINI, F. L.; TEODORO, K. B. R.; FACURE, M. H. M.; CORRÊA, D. S. Nanocompósitos poliméricos. In: **Nanotecnologia Aplicada a Polímeros**. Brasil: Blucher, p. 133-170, 2022.

MEHRKHAH, R.; PARK, S. Y.; LEE, J. H.; KIM, S. Y.; LEE, B. H. A comparative study of advanced oxidation-based hybrid technologies for industrial wastewater treatment: An engineering perspective. **Chemical Engineering Science**, v. 286, p. 119675, 2024.

MENG, S.; WU, H.; XIAO, D.; LAN, S.; DONG, A. Recent advances in bacterial cellulose-based antibacterial composites for infected wound therapy. **Carbohydrate Polymers**, v. 316, p. 121082, 2023.

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

MOHAMMADI, M. A.; ASGHARI, S.; ASLIBEIKI, B. Surface modified Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles: A cross-linked polyethylene glycol coating using plasma treatment. **Surfaces and Interfaces**, v. 25, p. 101271, 2021.

MOHAMMADI, S.; JABBARI, F.; BABAEIPOUR, V. Bacterial cellulose-based composites as vehicles for dermal and transdermal drug delivery: A review. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 242, n. 3, p. 124955, 2023.

MOHAMMED, S.; PRATHISH, K. P.; JEEVA, A.; SHUKLA, S. Integrated Fenton-like and ozonation based advanced oxidation processes for treatment of real-time textile effluent containing azo reactive dyes. **Chemosphere**, v. 349, p. 140766, 2024.

MOHAN, H.; RAMALINGAM, V.; KARTHI, N.; MALATHIDEVI, S.; SHIN, T.; VENKATACHALAM, J.; SERALATHAN, K. K. Enhanced visible light-driven photocatalytic activity of reduced graphene oxide/cadmium sulfide composite: Methylparaben degradation mechanism and toxicity. **Chemosphere**, v. 264, p. 128481, 2021.

MOHAPATRA, T.; GHOSH, P. Photo-Fenton remediation of textile wastewater in fluidized-bed reactor using modified laterite: hydrodynamic study and effect of operating parameters. **Chemical Engineering Journal**, v. 473, p. 145324, 2023.

MOHITE, R.; GARG, A. Performance of supported copper catalysts for oxidative degradation of phenolics in aqueous medium: optimization of reaction conditions, kinetics, catalyst stability, characterization, and reusability. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 59, n. 29, p. 12986-12998, 2020.

MOMINA; AHMAD, K. Study of different polymer nanocomposites and their pollutant removal efficiency: Review. **Polymer**, v. 217, p. 123453, 2021.

MONTEIRO, R. T.; SANTANA, R. M. R.; SILVA, A. M. R. B.; LUCENA, A. L. A.; ZAIDAN, L. E. M. C.; SILVA, V. L.; NAPOLEÃO, D. C. Degradation of the pharmaceuticals nimesulide and ibuprofen using photo-Fenton process: toxicity studies, kinetic modeling and use of artificial neural networks. **Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental**, v. 22, n. 3, p. 1-21, 2018.

MONTGOMERY, D. C. **Design and Analysis of Experiments**. 10 ed. New Jersey: Wiley, 2020.

MORADI, M.; ELAHINIA, A.; VASSEGHIAN, Y.; DRAGOI, E. N.; OMIDI, F.; KHANEGHAH, A. M. A review on pollutants removal by sono-photo-Fenton processes. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 8, n. 5, p. 104330, 2020.

MOREIRA, V. R.; LEBRON, Y. A. R.; COUTO, C. F.; MAIA, A.; MORAVIA, W. G.; AMARAL, M. C. S. Process development for textile wastewater treatment towards zero liquid discharge: Integrating membrane separation process and advanced oxidation techniques. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 157, p. 537-546, 2022.

MUJTABA, M.; FRACETO, L.; FAZELI, M.; MUKHERJEE, S.; SAVASSA, S. M.; MEDEIROS, G. A.; PEREIRA, A. E. S.; MANCINI, S. D.; LIPPONEN, J.; VILAPLANA, F. Lignocellulosic biomass from agricultural waste to the circular economy: A review with focus on biofuels, biocomposites and bioplastics. **Journal of Cleaner Production**, v. 402, p. 136815, 2023.

MUKHERJEE, J.; LODH, B. K.; SHARMA, R.; MAHATA, N.; SHAH, M. P.; MANDAL, S.; GHANTA, S.; BHUNIA, B. Advanced oxidation process for the treatment of industrial wastewater: A review on strategies, mechanisms, bottlenecks and prospects. **Chemosphere**, v. 345, p. 140473, 2023.

MUNOZ, M.; PEDRO, Z. M.; CASAS, J. A.; RODRIGUEZ, J. J. Preparation of magnetite-based catalysts and their application in heterogeneous Fenton oxidation—a review. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 176, p. 249-265, 2015.

MYERS, R. H.; MONTGOMERY, D. C. **Response Surface Methodology: Process and Product Optimization Using Designed Experiments**. 4 ed. New Jersey: Wiley, 2016.

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

NAFI'SHEHAB, Z.; JAMIL, N. R.; ARIS, A. Z.; SHAFIE, N. S. Spatial variation impact of landscape patterns and land use on water quality across an urbanized watershed in Bentong, Malaysia. **Ecological Indicators**, v. 122, p. 107254, 2021.

NAIK, V. A.; THAKUR, V. A. Hydrothermal synthesis of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@rGO@CdS/Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> nanocomposite as an efficient, recyclable magnetic photocatalyst for photo-Fenton dye degradation and chromium VI reduction under sunlight. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 160, p. 111962, 2024.

NAMAKKA, M.; RAHMAN, R.; SAID, K. A. M. B.; MANNAN, M. A.; PATWARY, A. M. A Review of Nanoparticle Synthesis Methods, Classifications, Applications, and Characterization. **Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management**, v. 20, p. 100900, 2023.

NAPOLEÃO, D. C.; ZAIDAN, L. M. C.; RODRIGUEZ-DIAZ, J. M.; SANTANA, R. M. R.; MONTENEGRO, M. C. B. S. M.; ARAÚJO, A. N.; BENACHOUR, M.; SILVA, V. L. 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.

NAPOLEÃO, D. C.; BRANDÃO, Y. B.; BENACHOUR, M.; SILVA, V. L. Estudo do processo Foto-Fenton para tratamento de fármacos: otimização e modelagem cinética. **SCIENTIA PLENA**, v. 9, n. 9, p. 094201-1, 2013.

NAVYA, P. V.; GAYATHRI, V.; SAMANTA, D.; SAMPATH, S. Bacterial cellulose: A promising biopolymer with interesting properties and applications. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 220, p. 435-461, 2022.

NIE, X.; LI, G.; LI, S.; LUO, Y.; LUO, W.; WAN, Q.; AN, T. Highly efficient adsorption and catalytic degradation of ciprofloxacin by a novel heterogeneous Fenton catalyst of hexapod-like pyrite nanosheets mineral clusters. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 300, p. 120734, 2022.

NOVOSELOVA, L. Y. Nanoscale magnetite: New synthesis approach, structure and properties. **Applied Surface Science**, v. 539, p. 148275, 2021.

OKE, N.; MOHAN, S. Development of nanoporous textile sludge based adsorbent for the dye removal from industrial textile effluent. **Journal of Hazardous Materials**, v. 422, p. 126864, 2022.

ORAL, O.; KANTAR, C.; YILDIZ, I. Influence of pyrite on oxidative treatment of diclofenac with zero-valent iron/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> system coupled with chemical precipitation under controlled and uncontrolled pH conditions. **Journal of Cleaner Production**, v. 438, p. 140869, 2024.

PAN, X.; LI, J.; MA, N.; MA, X.; GAO, M. Bacterial cellulose hydrogel for sensors. **Chemical Engineering Journal**, v. 461, p. 142062, 2023.

PANDEY, D.; DAVEREY, A.; DUTTA, K.; ARUNACHALAM, K. Bioremoval of toxic malachite green from water through simultaneous decolorization and degradation using laccase immobilized biochar. **Chemosphere**, v. 297, p. 134126, 2022.

PANG, X.; SARVOTHAMAN, V. P.; SKILLEN, N.; WANG, Z.; ROONEY, D. W.; RANADE, V. V.; ROBERTSON, P. K. Kinetic Modelling of the Photocatalytic Degradation of diisobutyl phthalate and coupling with acoustic cavitation. **Chemical Engineering Journal**, v. 444, p. 136494, 2022.

PANHWAR, A.; JATOI, A. S.; MAZARI, S. A.; KANDHRO, A. Water resources contamination and Health Hazards by Textile Industry Effluent and Glance at Treatment Techniques: A Review. **Waste Management Bulletin**, v. 1, n. 4, p. 158-163, 2024.

PARVULESCU, O. C.; ISOPENCU, G.; BUSUIOC, C.; RADUCANU, C.; MOCANU, A.; DELEANU, I.; STOICA-GUZUN, A. Antimicrobial bacterial cellulose composites as textile materials. **In Antimicrobial Textiles from Natural Resources**, p. 513-556, Woodhead Publishing, 2021.

PENG, Q.; LI, Y.; GAO, C.; LIU, Z.; WANG, X.; FATEHI, P.; WANG, S.; KONG, F. MXene/bacterial cellulose/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/methyltrimethoxysilane flexible film with hydrophobic for effective electromagnetic shielding. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 243, p. 125195, 2023.

PEREIRA, E. B.; MARTINS, F. R.; GONÇALVES, A. R.; COSTA, R. S.; LIMA, F. J. L.; RUTHER, R.; ABREU, S.; TIEPOLO, G. M.; PEREIRA, S. V.; SOUZA, J. F. Atlas Brasileiro de Energia Solar, 2<sup>nd</sup> ed. Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, E-book (88 pp), 2017.

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

PHAN, H. T.; NGUYEN, K. D.; NGUYEN, H. H.; DAO, N. T.; LE, P. T.; LE, H. V. Nata de coco as an abundant bacterial cellulose resource to prepare aerogels for the removal of organic dyes in water. **Bioresource Technology Reports**, v. 24, p. 101613, 2023.

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

PINHEIRO, S. K. P.; LIMA, A. K. M.; MIGUEL, T. B. A. R.; SOUZA FILHO, A. G.; FERREIRA, O. P.; DA PONTES, M. S.; GRILLO, R.; MIGUEL, E. C. Assessing toxicity mechanism of silver nanoparticles by using brine shrimp (*Artemia salina*) as model. **Chemosphere**, v. 347, p. 140673, 2024.

PŁOSKA, J.; GARBOWSKA, M.; PLUTA, A.; TASIAK-RÓŻAŃSKA, L. Bacterial cellulose-innovative biopolymer and possibilities of its applications in dairy industry. **International Dairy Journal**, v. 140, p. 105586, 2023.

POLLI, A. D.; OLIVEIRA JUNIOR, V. A.; RIBEIRO, M. A. S.; POLONIO, J. C.; ROSINI, B.; OLIVEIRA, J. A. S.; BINI, R. D.; GOLIAS, H. C.; FÁVARO-POLONIO, C. Z.; ORLANDELLI, R. C.; VICENTINI, V. E. P.; COTICA, L. F.; PERALTA, R. M.; PAMPHILE, J. A.; AZEVEDO, J. L. Synthesis, characterization, and reusability of novel nanobiocomposite of endophytic fungus *Aspergillus flavus* and magnetic nanoparticles (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) with dye bioremediation potential. **Chemosphere**, v. 340, p. 139956, 2023.

PONNUSAMI, A. B.; SINHA, S.; ASHOKAN, H.; PAUL, M. V.; HARIHARAN, S. P.; ARUN, J.; GOPINATH, K. P.; LE, Q. H.; PUGAZHENDHI, A. Advanced oxidation process (AOP) combined biological process for wastewater treatment: A review on advancements, feasibility and practicability of combined techniques. **Environmental Research**, v. 237, n. 1, p. 116944, 2023.

POPA, L.; GHICA, M. V.; TUDOROIU, E. E.; IONESCU, D. G.; DINU-PÎRVU, C. E. Bacterial Cellulose - A remarkable polymer as a source for biomaterials tailoring. **Materials**, v. 15, n. 3, p. 1054, 2022.

PREETHI; SHANMUGAVEL, S. P.; KUMAR, G.; YOGALAKSHMI, K. N.; GUNASEKARAN, M.; RAJESH, B. J. Recent progress in mineralization of emerging contaminants by advanced oxidation process: A review. **Environmental Pollution**, v. 341, p. 122842, 2024.

PRIYA, A.K.; MURUGANANDAM, M.; RAJAMANICKAM, S.; SIVARETHINAMOHAN, S.; GADDAM, M. K. R.; VELUSAMY, P.; GOMATHI, R.; RAVIDIRAM, G.; GURUGUBELLI, T. R.; MUNIASAMY, S. K. Impact of climate change and anthropogenic activities on aquatic ecosystem—A review. **Environmental Research**, v. 238, n. 2, p. 117233, 2023.

PRUSTI, P.; RATH, S. S.; DASH, N.; MEIKAP, B. C.; BISWAL, S. K. Pelletization of hematite and synthesized magnetite concentrate from a banded hematite quartzite ore: A comparison study. **Advanced Powder Technology**, v. 32, n. 10, p. 3735-3745, 2021.

QIAN, X.; XU, Y.; XU, Y. Bacterial cellulose based TiO<sub>2</sub>-CdS nanocomposite gel with enhanced photocatalytic activity for adsorptive degradation of cationic dye. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 259, n. 1, p. 127873, 2024.

QIAO, W.; QIAO, Y.; GAO, G.; LIAO, Z.; WU, Z.; SARIS, P. E. J.; XU, H.; QIAO, M. A novel co-cultivation strategy to generate low-crystallinity bacterial cellulose and increase nisin yields. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 202, p. 388-396, 2022.

RABELLO, M. S. **Estrutura e propriedades de polímeros**. Campina Grande: Editora do Autor, *E-book* (269 p.). ISBN 978-65-00-19354-1, 2021.

RAHEB, I.; MANLLA, M. S. Kinetic and thermodynamic studies of the degradation of methylene blue by photo-Fenton reaction. **Heliyon**, v. 7, n. 6, p. e07427, 2021.

RANGEL, F.; CORTELETTI, R. F. O polo de confecções do Agreste Pernambucano: Origens e configurações atuais. **Estudos de Sociologia**, v. 27, p. e022013, 2022.

RAVICHANDRAN, S.; VARTHAMANAN, Y.; ELANGOVEN, T.; RAGUPATHI, C.; MURUGESAN, S. Effect of polyaniline/FeS<sub>2</sub> composite and usages of alternates counter electrode for dye-sensitized solar cells. **Materials Today: Proceedings**, v. 49, n. 7, p. 2615-2619, 2022.

REN, L.; KONG, X.; SU, J.; ZHAO, D.; DONG, W.; LIU, C.; LIU, C.; LUO, L.; YAN, B. Oriented conversion of agricultural bio-waste to value-added products-A schematic review towards key nutrient circulation. **Bioresource Technology**, v. 346, p. 126578, 2022.

REVIN, V.; LIYASKIN, E.; NAZARKINA, M.; BOGATYREVA, A.; SHCHANKIN, M. Cost-effective production of bacterial cellulose using acidic food industry by-products. **Brazilian Journal of Microbiology**, v. 49, p. 151-159, 2018.

RIBEIRO, J. P.; SARINHO, L.; NUNES, M. I. Application of life cycle assessment to Fenton processes in wastewater treatment - A review. **Journal of Water Process Engineering**, v. 57, p. 104692, 2024.

RODRÍGUEZ, S.; LORENZO, D.; SANTOS, A.; ROMERO, A. Comparison of real wastewater oxidation with Fenton/Fenton-like and persulfate activated by NaOH and Fe(II). **Journal of Environmental Management**, v. 255, p. 109926, 2020.

ROSA, J. M.; TAMBOURGI, E. B.; VANALLE, R. M.; GAMARRA, F. M. C.; SANTANA, J. C. C.; ARAÚJO, M. C. Application of continuous H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV advanced oxidative process as an option to reduce the consumption of inputs, costs and environmental impacts of textile effluents. **Journal of Cleaner Production**, v. 246, p. 119012, 2020.

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

RUBINA, S.; VINEETHA, P. K.; ANAS, S. An efficient polymer supported Fenton type catalyst for photodegradation of organic dyes. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 449, p. 115410, 2024.

SÁ, I. C.; OLIVEIRA, P. M.; NOSSOL, E.; BORGES, P. H. S.; LEPRI, F. G.; SEMAAN, F. S.; DORNELLAS, R. M.; PACHECO, W. F. Modified dry bean pod waste (*Phaseolus vulgaris*) as a biosorbent for fluorescein removal from aqueous media: Batch and fixed bed studies. **Journal of Hazardous Materials**, v. 424, part D, p. 127723, 2022.

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

SAIDI, M.; AMIRNIA, R. Recent advances on application of Metal-Organic framework based catalysts in biodiesel production Process: A review of catalyst types and Activity, challenges and opportunities. **Fuel**, v. 363, p. 130905, 2024.

SALAMA, D. M.; ABD EL-AZIZ, M. E.; EL-NAGGAR, M. E.; SHAABAN, E. A.; ABDEL-WAHED, M. S. Synthesis of an eco-friendly nanocomposite fertilizer for common bean based on carbon nanoparticles from agricultural waste biochar. **Pedosphere**, v. 31, n. 6, p. 923-933, 2021.

SALEH, A. K.; SOLIMAN, N. A.; FARRAG, A. A.; IBRAHIM, M. M.; EL-SHINNAWY, N. A.; ABDEL-FATTAH, Y. R. Statistical optimization and characterization of a biocellulose produced by local Egyptian isolate *Komagataeibacter hansenii* AS. 5. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 144, p. 198-207, 2020.

SALEH, R.; TAUFIK, A. Degradation of methylene blue and congo-red dyes using Fenton, photo-Fenton, sono-Fenton, and sonophoto-Fenton methods in the presence of iron (II, III) oxide/zinc oxide/graphene (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ZnO/graphene) composites. **Separation and Purification Technology**, v. 210, p. 563-573, 2019.

SALIDKUL, N.; MONGKOLTHANARUK, W.; FAUNGNAWAKIJ, K.; PINITSOONTORN, S. Hard magnetic membrane based on bacterial cellulose-barium ferrite nanocomposites. **Carbohydrate Polymers**, v. 264, p. 118016, 2021.

SÁNCHEZ-MONTES, I.; SANTOS, G. O.; DOS SANTOS, A. J.; FERNANDES, C. H.; SOUTO, R. S.; CHELME-AYALA, P.; EL-DIN, M. G.; LANZA, M. R. V. Toxicological aspect of water treated by chlorine-based advanced oxidation processes: A review. **Science of The Total Environment**, v. 878, p. 163047, 2023.

SANJAY, M. R.; MADHU, P.; JAWAID, M.; SENTHAMARA KANNAN, P.; SENTHIL, S.; PRADEEP, S. Characterization and properties of natural fiber polymer composites: A comprehensive review. **Journal of Cleaner Production**, v. 172, p. 566-581, 2018.

SANTANA, R. M. R. **Tratamento de corantes têxteis através de processos Fenton: desempenho catalítico de reações homogêneas e heterogêneas, cinética de degradação e ensaios ecotoxicológicos**. 2020. 120 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2020.

SANTANA, R. M. R.; CHARAMBA, L. C. V.; NASCIMENTO, G. E.; OLIVEIRA, J. G. C.; SALES, D. C. S.; DUARTE, 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, & Soil Pollution**, v. 230, p. 1-13, 2019.

SANTANA, R. M. R.; NAPOLEÃO, D. C.; DUARTE, M. M. B. Treatment of textile matrices using Fenton processes: influence of operational parameters on degradation kinetics, ecotoxicity evaluation and application in real wastewater. **Journal of Environmental Science and Health, Part A**, v. 56, n. 10, p. 1165-1178, 2021.

SANTANA, R. M. R.; NAPOLEÃO, D. C.; SANTOS JÚNIOR, S. G.; GOMES, R. K. D. M.; LUCENA, A. L. A.; NASCIMENTO, G. E.; LIMA, V. M. E.; MELO NETO, A. A.; MACHADO, G.; MELO, A.M.M.A.; DUARTE, M. M. B. Sunlight irradiated pyrite-Fenton system for advanced oxidative treatment of textile dyes mixture. **Water, Air, & Soil Pollution**, v. 233, n. 5, p. 1-16, 2022.

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

SANTANA, R. M.; NAPOLEÃO, D. C.; SANTOS JÚNIOR, S. G.; GOMES, R. K. M.; MORAES, N. F.; ZAIDAN, L. E. M. C.; ELIHIMAS, D. R. M.; NASCIMENTO, G. E.; DUARTE, 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**, v. 75, p. 1-12, 2021.

SANTOS, M. R.; MENDES, R. M. L.; RIBEIRO, E. Effects of pulp and pectin concentrations of passion fruit from Caatinga (*Passiflora cincinnata* Mast.) on the production of symbiotic beverages. **Food Chemistry Advances**, v. 3, p. 100450, 2023.

SANTOS, R. F.; RIBEIRO, J. C. L.; CARVALHO, J. M. F.; MAGALHÃES, W. L. E.; PEDROTI, L. G.; NALON, G. H.; LIMA, G. E. S. Nanofibrillated cellulose and its applications in cement-based composites: A review. **Construction and Building Materials**, v. 288, p. 123122, 2021.

SARI, A. K.; MAJLAN, E. H.; LOH, K. S.; WONG, W. Y.; ALVA, S.; KHAERUDINI, D. S.; YUNUS, R. M. Effect of acid treatments on thermal properties of bacterial cellulose produced from cassava liquid waste. **Materials Today: Proceedings**, v. 57, p. 1174-1178, 2022.

SARKAR, J.; MRIDHA, D.; SARKAR, J.; ORASUGH, J. T.; GANGOPADHYAY, B.; CHATTOPADHYAY, D.; ROYCHOWDHURY, T.; ACHARYA, K. Synthesis of nanosilica from agricultural wastes and its multifaceted applications: A review. **Biocatalysis and Agricultural Biotechnology**, v. 37, p. 102175, 2021.

SCARIA, J.; GOPINATH, A.; NIDHEESH, P. V. A versatile strategy to eliminate emerging contaminants from the aqueous environment: Heterogeneous Fenton process. **Journal of Cleaner Production**, v. 278, p. 124014, 2021.

SELLAOUI, L.; GERHARDT, R.; DHAOUDI, F.; CHEBAANE, S.; MANAI, L.; AZHARY, A.; SAEDOON, H.; FARIAS, B. S.; DOTTO, G. L.; CADAVAL JÚNIOR, T. R. S.; PINTO, L. A. A.; BONILLA-PETRICIOLET, A. Novel films prepared from spirulina and chitosan for textile pollutant removal: Experiments and theoretical study of adsorption equilibrium via an advanced theoretical approach. **Separation and Purification Technology**, v. 329, p. 125158, 2024.

SELMANI, A.; KOVAČEVIĆ, D.; BOHINC, K. Nanoparticles: From synthesis to applications and beyond. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 303, p. 102640, 2022.

SELVINSIMPSON, S.; RANI, S. E. G. D.; KUMAR, A. G.; RAJARAM, R.; LYDIA, I. S.; CHEN, Y. Photocatalytic activity of SnO<sub>2</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanocomposites and the toxicity assessment of *Vigna radiata*, *Artemia salina* and *Danio rerio* in the photodegraded solution. **Environmental Research**, v. 195, p. 110787, 2021.

SHAIDA, M. A.; VERMA, S.; TALUKDAR, S.; KUMAR, N.; MAHTAB, M. S.; NAUSHAD, M.; FAROOQI, I. H. Critical analysis of the role of various iron-based heterogeneous catalysts for advanced oxidation processes: A state of the art review. **Journal of Molecular Liquids**, v. 374, p. 121259, 2023.

SHANG, L.; LI, W.; WANG, X.; MA, L.; LI, L.; DUAN, Q.; LI, Y. Preparation of magnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@PDA/CuS core-shell nanocomposite as a green photocatalyst. **Synthetic Metals**, v. 292, p. 117230, 2023.

SHARMA, P.; MITTAL, M.; YADAV, A.; AGGARWAL, N. K. Bacterial cellulose: Nano-biomaterial for biodegradable face masks—A greener approach towards environment. **Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management**, v. 19, p. 100759, 2023.

SHATOOTI, S.; MOZAFFARI, M.; REITER, G.; ZAHN, D.; DUTZ, S. An investigation on the heat dissipation in Zn-substituted magnetite nanoparticles, coated with citric acid and

pluronic F127 for hyperthermia application. **Physica B: Condensed Matter**, v. 625, p. 413468, 2022.

SHEKHO, M. S.; HASSAN, N. E. A review on techniques for the cleaning of wastewater. **GSC Advanced Research and Reviews**, v. 18, n. 1, p. 118-128, 2024.

SHI, Z.; JAYATISSA, A. H.; PEIRIS, F. C. Fabrication of semiconducting pyrite thin films from hydrothermally synthesized pyrite (FeS<sub>2</sub>) powder. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 27, n. 1, p. 535-542, 2016.

SILVA, M. G.; SANTANA, I. L. S.; HENRIQUE, M. A.; SANTANA, R. M. R.; VINHAS, G. M.; NAPOLEÃO, D. C. Production and application of bacterial Cellulose/Fe nanocomposite for degradation of aqueous mixture of textile dye. **Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management**, v. 19, p. 100770, 2023.

SINGHANIA, R. R.; PATEL, A. K.; TSENG, Y. S.; KUMAR, V.; CHEN, C. W.; HALDAR, D.; SAINI, J. K.; DONG, C. D. Developments in bioprocess for bacterial cellulose production. **Bioresource Technology**, v. 344, p. 126343, 2022.

SINGHSA, P.; NARAIN, R.; MANUSPIYA, H. Physical structure variations of bacterial cellulose produced by different *Komagataeibacter xylinus* strains and carbon sources in static and agitated conditions. **Cellulose**, v. 25, p. 1571-1581, 2018.

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

SRIPLAI, N.; MONGKOLTHANARUK, W.; EICHHORN, S. J.; PINITSOONTORN, S. Magnetic bacterial cellulose and carbon nanofiber aerogel by simple immersion and pyrolysis. **Journal of Materials Science**, v. 55, n. 9, p. 4113-4126, 2020.

SRIPLAI, N.; PINITSOONTORN, S. Bacterial Cellulose-based Magnetic Nanocomposites: A Review. **Carbohydrate Polymers**, v. 254, p. 117228, 2021.

SRIPLAI, N.; SIRIMA, P.; PALAPORN, D.; MONGKOLTHANARUK, W.; EICHHORN, S. J.; PINITSOONTORN, S. White magnetic paper based on a bacterial cellulose nanocomposite. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 6, n. 42, p. 11427-11435, 2018.

STANLEY, J. T.; THANARASU, A.; KUMAR, P. S.; PERIYASAMY, K.; RAGHUNANDHAKUMAR, S.; PERIYARAMAN, P.; DEVARAJ, K.; DHANASEKARAN, A.; SUBRAMANIAN, S. Potential pre-treatment of lignocellulosic biomass for the enhancement of biomethane production through anaerobic digestion-A review. **Fuel**, v. 318, p. 123593, 2022.

SUHAN, M. B. K.; MAHTAB, S. 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.

SUN, L.; HU, D.; ZHANG, Z.; DENG, X. Oxidative degradation of methylene blue via PDS-based advanced oxidation process using natural pyrite. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, v. 16, n. 23, p. 4773, 2020.

SUN, M.; LI, D.; XI, Y.; QIN, X.; LIAO, Y.; LIU, X.; JIA, S.; XIE, Y.; ZHONG, C. NIR-triggered bacterial cellulose-based wound dressings for multiple synergistic therapy of infected wound. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 259, p. 129033, 2024.

SUNEETHA, M.; KIM, H.; HAN, S. S. Bone-like apatite formation in biocompatible phosphate-crosslinked bacterial cellulose-based hydrogels for bone tissue engineering applications. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 256, p. 128364, 2024.

SYEDA, H. I.; YAP, P. A review on three-dimensional cellulose-based aerogels for the removal of heavy metals from water. **Science of The Total Environment**, v. 807, p. 150606, 2022.

TAN, H. F.; OOI, B. S.; LEO, C. P. Future perspectives of nanocellulose-based membrane for water treatment. **Journal of Water Process Engineering**, v. 37, p. 101502, 2020.

TANVEER, R.; YASAR, A.; 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, p. 102547, 2022.

TAPIAS, Y. A. R.; DI MONTE, M. V.; PELTZER, M. A.; SALVAY, A. G. Bacterial cellulose films production by Kombucha symbiotic community cultured on different herbal infusions. **Food Chemistry**, v. 372, p. 131346, 2022.

TECHASAMRAN, M.; CHAROENSUK, S.; THAN-ARDNA, B.; SAIN, M.; MANUSPIYA, H. Fabrication of a colorimetric film based on bacterial cellulose/metal coordination framework composite for monitoring food spoilage gas. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 253, n. 4, p. 127038, 2023.

TEJASHWINI, D. M.; HARINI, H. V.; NAGASWARUPA, H. P.; NAIK, R.; DESHMUKH, V. V.; BASAVARAJU, N. An in-depth exploration of eco-friendly synthesis methods for metal oxide nanoparticles and their role in photocatalysis for industrial dye degradation. **Chemical Physics Impact**, v. 7, p. 100355, 2023.

THOMAS, N.; DIONYSIOU, D. D.; PILLAI, S. C. Heterogeneous Fenton catalysts: A review of recent advances. **Journal of Hazardous Materials**, v. 404, p. 124082, 2021.

THONGSRIKHEM, N.; TAOKAEW, S.; SRIARIYANUN, M.; KIRDPONPATTARA, S. Antibacterial activity in gelatin-bacterial cellulose composite film by thermally crosslinking with cinnamaldehyde towards food packaging application. **Food Packaging and Shelf Life**, v. 31, p. 100766, 2022.

TOOR, U. A.; DUONG, T. T.; KO, S. Y.; HUSSAIN, F.; OH, S. E. Optimization of Fenton process for removing TOC and color from swine wastewater using response surface method (RSM). **Journal of Environmental Management**, v. 279, p. 111625, 2021.

TORGBO, S.; SUKYAI, P. Fabrication of microporous bacterial cellulose embedded with magnetite and hydroxyapatite nanocomposite scaffold for bone tissue engineering. **Materials Chemistry and Physics**, v. 237, p. 121868, 2019.

TRAN, H. T.; LIN, C.; LAM, S. S.; LE, T. H.; HOANG, H. G.; BUI, X. T.; RENE, E. R.; CHEN, P. H. Biodegradation of high di-(2-Ethylhexyl) phthalate (DEHP) concentration by food waste composting and its toxicity assessment using seed germination test. **Environmental Pollution**, v. 316, n. 2, p. 120640, 2023.

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

TURECK, B. C.; HACKBARTH, H. G.; NEVES, E. Z.; GARCIA, M. C. F.; APATI, G. P.; RECOUVREUX, D. D. O. S.; PEZZIN, A. P. T.; SCHNEIDER, A. L. D. S. Obtaining and characterization of bacterial cellulose synthesized by *Komagataeibacter hansenii* from alternative sources of nitrogen and carbon. **Matéria**, v. 26, n. 4, p. 13092, 2021.

UDDIN, M. A.; RAHMAN, M. M.; HAQUE, A. N. M. A.; SMRITI, S. A.; DATTA, E.; FARZANA, N.; CHOWDHURY, S.; HAIDER, J.; SAYEM, A. S. M. Textile colouration with natural colourants: A review. **Journal of Cleaner Production**, v. 349, p. 131489, 2022.

UNAL, B. O.; BILICI, Z.; UGUR, N.; ISIK, Z.; HARPUTLU, E.; DIZGE, N.; OCAKOGLU, K. Adsorption and Fenton oxidation of azo dyes by magnetite nanoparticles deposited on a glass substrate. **Journal of Water Process Engineering**, v. 32, p. 100897, 2019.

USMAN, U. L.; ALLAM, B. K.; SAJAD, S.; SINGH, N. B.; BANERJEE, S. Plant leaves extract assisted eco-friendly fabrication of ZnO-SnO<sub>2</sub>@Chitosan for UV-induced enhanced photodegradation of single and ternary mixtures of Rhodamine B. **Nano-Structures & Nano-Objects**, v. 37, p. 101072, 2024.

VATHSALA, V.; SINGH, S. P.; BISHNOI, M.; VARGHESE, E.; SAURABH, V.; KHANDELWAL, A.; KAUR, C. Ultrasound-assisted extraction (UAE) and characterization of citrus peel pectin: Comparison between pummelo (*Citrus grandis* L. Osbeck) and sweet lime (*Citrus limetta* Risso). **Sustainable Chemistry and Pharmacy**, v. 37, p. 101357, 2024.

VINAYAGAM, V.; PALANI, K. N.; GANESH, S.; RAJESH, S.; AKULA, V. V.; AVOODAIAPPAN, R.; KUSHWAHA, O. S.; PUGAZHENDHI, A. Recent developments on advanced oxidation processes for degradation of pollutants from wastewater with focus on antibiotics and organic dyes. **Environmental Research**, v. 240, n. 2, p. 117500, 2024.

WAHID, F.; ZHAO, X. Q.; CUI, J. X.; WANG, Y. Y.; WANG, F. P.; JIA, S. R.; ZHONG, C. Fabrication of bacterial cellulose with TiO<sub>2</sub>-ZnO nanocomposites as a multifunctional membrane for water remediation. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 620, p. 1-13, 2022.

WANG, C.; SHI, P.; WANG, Z.; GUO, R.; YOU, J.; ZHANG, H. Efficient wastewater disinfection through FeOOH-mediated photo-Fenton reaction: A review. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 11, n. 6, p. 111269, 2023a.

WANG, F. P.; ZHAO, X. J.; WAHID, F.; ZHAO, X. Q.; QIN, X. T.; BAI, H.; JIA, S. R. Sustainable, superhydrophobic membranes based on bacterial cellulose for gravity-driven oil/water separation. **Carbohydrate Polymers**, v. 253, p. 117220, 2021.

WANG, J.; LIU, H.; GAO, Y.; YUE, Q.; GAO, B.; LIU, B.; GUO, K.; XU, X. Pilot-scale advanced treatment of actual high-salt textile wastewater by a UV/O<sub>3</sub> pressurization process: Evaluation of removal kinetics and reverse osmosis desalination process. **Science of The Total Environment**, v. 857, p. 159725, 2023c.

WANG, J.; TAVAKOLI, J.; TANG, Y. Bacterial cellulose production, properties and applications with different culture methods – A review. **Carbohydrate Polymers**, v. 219, p. 63-76, 2019.

WANG, L.; ZHOU, C.; YUAN, Y.; JIN, Y.; LIU, Y.; JIANG, Z.; LI, X.; DAI, J.; ZHANG, Y.; SIYAL, A. A.; AO, W.; FU, J.; QU, J. Catalytic degradation of crystal violet and methyl orange in heterogeneous Fenton-like processes. **Chemosphere**, v. 344, p. 140406, 2023b.

WANG, L.; CHEN, C.; ZHU, B. Earnings pressure, external supervision, and corporate environmental protection investment: Comparison between heavy-polluting and non-heavy-polluting industries. **Journal of Cleaner Production**, v. 385, p. 135648, 2023.

WANG, X.; WANG, Y.; CHEN, N.; SHI, Y.; ZHANG, L. Pyrite enables persulfate activation for efficient atrazine degradation. **Chemosphere**, v. 244, p. 125568, 2020.

WEI, B.; WANG, C.; HE, Y.; RAN, G.; SONG, Q. A novel FeS<sub>2</sub>@g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> composite with enhanced photo-Fenton catalytic activity for pollutant degradation. **Composites Communications**, v. 24, p. 100652, 2021.

WU, Y.; LIU, Y. L.; JIA, H. P.; CHEN, K. H.; WU, F. F.; GAO, J.; HU, Y.; CHEN, Y.; HUANG, C. Effect of in-situ biochemical modification on the synthesis, structure, and function of xanthan gum based bacterial cellulose generated from Tieguanyin oolong tea residue hydrolysate. **Food Chemistry**, v. 432, p. 137133, 2024.

WU, Q.; SIDDIQUE, M. S.; WANG, H.; CUI, L.; WANG, H.; PAN, M.; YAN, J. Visible-light-driven iron-based heterogeneous photo-Fenton catalysts for wastewater decontamination: A review of recent advances. **Chemosphere**, v. 313, p. 137509, 2023.

XI, J.; LOU, Y.; CHU, Y.; MENG, L.; WEI, H.; DAI, H.; XU, Z.; XIAO, H.; WU, W. High-flux bacterial cellulose ultrafiltration membrane with controllable pore structure. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 656, p. 130428, 2023.

XIAO, J.; WANG, L.; ZHANG, H.; MA, N.; TAO, M.; ZHANG, W. Immobilization of Pd (0) nanoparticles on gemini quaternary ammonium functionalized polyacrylonitrile fibers as highly active catalysts for heck reactions and 4-nitrophenol reduction. **Chemical Engineering Science**, v. 247, p. 117053, 2022.

XU, D.; HENG, Y.; QIN, X.; HU, D. Membrane-based symmetric supercapacitors composed of cellulose solution-derived polydopamine-modified separators and polypyrrole/graphene-doped polydopamine-modified electrodes. **Journal of Energy Storage**, v. 50, p. 104640, 2022.

XU, H. Y.; LI, B.; SHI, T. N.; WANG, Y.; KOMARNENI, S. Nanoparticles of magnetite anchored onto few-layer graphene: A highly efficient Fenton-like nanocomposite catalyst. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 532, p. 161-170, 2018.

XU, L.; ZHANG, X.; HAN, J.; GONG, H.; MENG, L.; MEI, X.; SUN, Y.; QI, L.; GAN, L. Degradation of emerging contaminants by sono-Fenton process with in situ generated H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and the improvement by P25-mediated visible light irradiation. **Journal of Hazardous Materials**, v. 391, p. 122229, 2020.

YADAV, B.; SELLAMUTHU, B.; TYAGI, R. D. Degradation of organic micro-pollutants by ultraviolet radiation. In: **Current Developments in Biotechnology and Bioengineering**. Amsterdam: Elsevier, p. 427-455, 2020.

YAN, P.; WANG, H.; WANG, M.; CHAI, C.; YE, Y. Efficient degradation of methylene blue by FeS<sub>2</sub>/MoS<sub>2</sub> in heterogeneous Fenton-like process. **Journal of Water Process Engineering**, v. 56, p. 104479, 2023.

YANG, L.; CHEN, C.; HU, Y.; WEI, F.; CUI, J.; ZHAO, Y.; XU, X.; CHEN, X.; SUN, D. Three-dimensional bacterial cellulose/polydopamine/TiO<sub>2</sub> nanocomposite membrane with enhanced adsorption and photocatalytic degradation for dyes under ultraviolet-visible irradiation. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 562, p. 21-28, 2020.

YANG, Z.; ZHU, P.; YAN, C.; WANG, D.; FANG, D.; ZHOU, L. Biosynthesized Schwertmannite@Biochar composite as a heterogeneous Fenton-like catalyst for the degradation of sulfanilamide antibiotics. **Chemosphere**, v. 266, p. 129175, 2021.

YAO, Y.; HU, H.; YIN, H.; MA, Z.; TAO, Z.; QIU, Y.; WANG, S. Pyrite-embedded porous carbon nanocatalysts assembled in polyvinylidene difluoride membrane for organic pollutant oxidation. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 608, p. 2942-2954, 2022.

YE, G.; ZHOU, J.; HUANG, R.; KE, Y.; PENG, Y.; ZHOU, Y.; WENG, Y.; LING, C.; PAN, W. Magnetic sludge-based biochar derived from Fenton sludge as an efficient heterogeneous Fenton catalyst for degrading Methylene blue. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 10, n. 2, p. 107242, 2022.

YE, J.; LI, J.; WANG, X.; WANG, Q.; WANG, S.; WANG, H.; ZHU, H.; XU, J. Preparation of bacterial cellulose-based antibacterial membranes with prolonged release of drugs: Emphasis on the chemical structure of drugs. **Carbohydrate Polymers**, v. 323, p. 121379, 2024.

YOON, Y.; CHO, M. Understanding atrazine elimination via treatment of the enzyme-based Fenton reaction: Kinetics, mechanism, reaction pathway, and metabolites toxicity. **Chemosphere**, v. 349, p. 140982, 2024.

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

YU, C.; XIONG, Z.; ZHOU, H.; ZHOU, P.; ZHANG, H.; HUANG, R.; YAO, G.; LAI, B. Marriage of membrane filtration and sulfate radical-advanced oxidation processes (SR-AOPs) for water purification: Current developments, challenges and prospects. **Chemical Engineering Journal**, v. 433, n. 3, p. 133802, 2022.

YU, F.; WANG, Y.; MA, H.; ZHOU, M. Hydrothermal synthesis of FeS<sub>2</sub> as a highly efficient heterogeneous electro-Fenton catalyst to degrade diclofenac via molecular oxygen effects for Fe(II)/Fe(III) cycle. **Separation and Purification Technology**, v. 248, p. 117022, 2020.

YU, S.; ZHANG, W.; DONG, X.; WANG, F.; YANG, W.; LIU, C.; CHEN, D. A review on recent advances of biochar from agricultural and forestry wastes: Preparation, modification and applications in wastewater treatment. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 12, n. 1, p. 111638, 2024.

YUSUFF, A. S.; OBENDE, B. A.; EGBOSIUBA, T. C. Photocatalytic decolorization of textile effluent over ZnO nanoparticles immobilized on eucalyptus bark biochar: Parametric optimization, kinetic and economic analyses. **Water Resources and Industry**, v. 31, p. 100245, 2024.

ZAKI, N.; HADOUDI, N.; CHARKI, A.; BENSITEL, N.; OUARGHI, H. E.; AMHAMDI, H.; AHARI, M. H. Advancements in the chemical treatment of potable water and industrial wastewater using the coagulation-flocculation process. **Separation Science and Technology**, v. 58, n. 15-16, p. 2619-2630, 2023.

ZHANG, B.; DUAN, W.; WANG, Y.; DAI, L.; CAI, B.; KONG, L.; FAN, J.; ZHANG, G.; WANG, L.; WU, W.; NING, R. Recent advances of cellulose nanofiber-based materials in cell culture: From population to single-cell. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 1666, p. 117159, 2023.

ZHANG, F.; LIU, J.; YUE, H.; CHENG, G.; XUE, X. Enhanced photo-Fenton catalytic activity by spherical FeS<sub>2</sub> nanoparticles and photoelectric property of hybrid FeS<sub>2</sub>/rGO. **Vacuum**, v. 192, p. 110433, 2021b.

ZHANG, H.; XUE, G.; CHEN, H.; LI, X. Hydrothermal synthesizing sludge-based magnetite catalyst from ferric sludge and biosolids: Formation mechanism and catalytic performance. **Science of the Total Environment**, v. 697, p. 133986, 2019.

ZHANG, M. K.; LING, X. H.; ZHANG, X. H.; HAN, G. Z. A novel alginate/PVA hydrogel-supported Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> particles for efficient heterogeneous Fenton degradation of organic dyes. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 652, p. 129830, 2022b.

ZHANG, Q.; CHUANG, K. T. Lumped kinetic model for catalytic wet oxidation of organic compounds in industrial wastewater. **AIChE Journal**, v. 45, n. 1, p. 145-150, 1999.

ZHANG, Q.; ZHANG, Y.; LI, Y.; DING, P.; XU, S.; CAO, J. Green synthesis of magnetite nanoparticle and its regulatory effect on fermentative hydrogen production from lignocellulosic hydrolysate by *Klebsiella* sp. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 46, n. 39, p. 20413-20424, 2021a.

ZHANG, Q.; ZHENG, D.; BAI, B.; HU, N.; WANG, H. Solar-driven photothermal-Fenton removal of ofloxacin through waste natural pyrite with dual-function. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 641, p. 128574, 2022a.

ZHANG, X.; HUANG, H.; CHEN, S.; XU, Y.; XU, F. Mono-component bacterial cellulose heterogeneous membrane mediated by ionic liquids for osmotic energy harvesting. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 258, n. 2, p. 128984, 2024.

ZHANG, X.; KOU, J.; SUN, C. A comparative study of the thermal decomposition of pyrite under microwave and conventional heating with different temperatures. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 138, p. 41-53, 2019.

ZHAO, W.; XU, Y.; DORADO, C.; CHAU, H. K.; HOTCHKISS, A. T.; CAMERON, R. G. Modification of pectin with high-pressure processing treatment of fresh orange peel before pectin extraction: Part I. The effects on pectin extraction and structural properties. **Food Hydrocolloids**, v. 149, p. 109516, 2024.

ZHENG, Z.; WANG, Z.; WANG, X.; LIU, D. Blue light-triggered chemical reactions underlie phosphate deficiency-induced inhibition of root elongation of arabidopsis seedlings grown in petri dishes. **Molecular plant**, v. 12, n. 11, p. 1515-1523, 2019.

ZHOU, B.; WANG, J. J.; DANGAL, P.; LOMNICKI, S.; ROY, A. D.; PARK, J. H. A novel sugarcane residue-derived bimetallic Fe/Mn-biochar composite for activation of peroxymonosulfate in advanced oxidation process removal of azo dye: Degradation behavior and mechanism. **Journal of Water Process Engineering**, v. 58, p. 104740, 2024.

ZHOU, C.; YANG, Z.; XUN, X.; MA, L.; CHEN, Z.; HU, X.; WU, X.; WAN, Y.; AO, H. De novo strategy with engineering a multifunctional bacterial cellulose-based dressing for rapid healing of infected wounds. **Bioactive materials**, v. 13, p. 212-222, 2022.

ZHU, W.; ZUO, W.; WANG, P.; ZHAN, W.; ZHANG, J.; LI, L.; TIAN, Y.; QI, H.; HUANG, R. Fe-NC heterogeneous Fenton-like catalyst for the degradation of tetracycline: Fe-N coordination and mechanism studies. **Chinese Chemical Letters**, *in press*, p. 109341, 2023b.

ZHU, Y.; XIE, Q.; DENG, F.; NI, Z.; LIN, Q.; CHENG, L.; CHEN, X.; QIU, R.; ZHU, R. The differences in heterogeneous Fenton catalytic performance and mechanism of various iron minerals and their influencing factors: a review. **Separation and Purification Technology**, v. 325, p. 124702, 2023a.

ZHU, Y.; ZHU, R.; XI, Y.; ZHU, J.; ZHU, G.; HE, H. Strategies for enhancing the heterogeneous Fenton catalytic reactivity: a review. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 255, p. 117739, 2019.

## APÊNDICE A - VALIDAÇÃO DO MÉTODO ANALÍTICO PARA QUANTIFICAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DA MISTURA DE CORANTES

A validação do método foi realizada com base na norma técnica do Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia (INMETRO) (INMETRO, 2020). Linearidade, precisão, exatidão, limites de detecção (LD) e de quantificação (LQ) da curva analítica (construída no comprimento de onda de 508 nm) foram os parâmetros de desempenho avaliados.

A linearidade foi determinada a partir dos valores de absorvância obtidos para réplicas autênticas de cada concentração da curva analítica, seguida de uma análise estatística dos dados de cada ponto da curva, a qual foi realizada através do teste de Grubbs (Grubbs; Beck, 1972) e de Cochran (referência) (Tabela A1). Após os respectivos testes mostraram a inexistência de *outliers* ( $G < G_{\text{tabelado}}$ ) e a homocedasticidade das variâncias ( $C < C_{\text{tabelado}}$ ), construiu-se uma curva analítica para quantificação dos corantes (Figura A1). Uma vez obtido um coeficiente de correlação linear ( $r$ ) próximo a 1 e, tendo sido observado um comportamento aleatório de seus resíduos, sem qualquer tendência, foi possível constatar a linearidade do método.

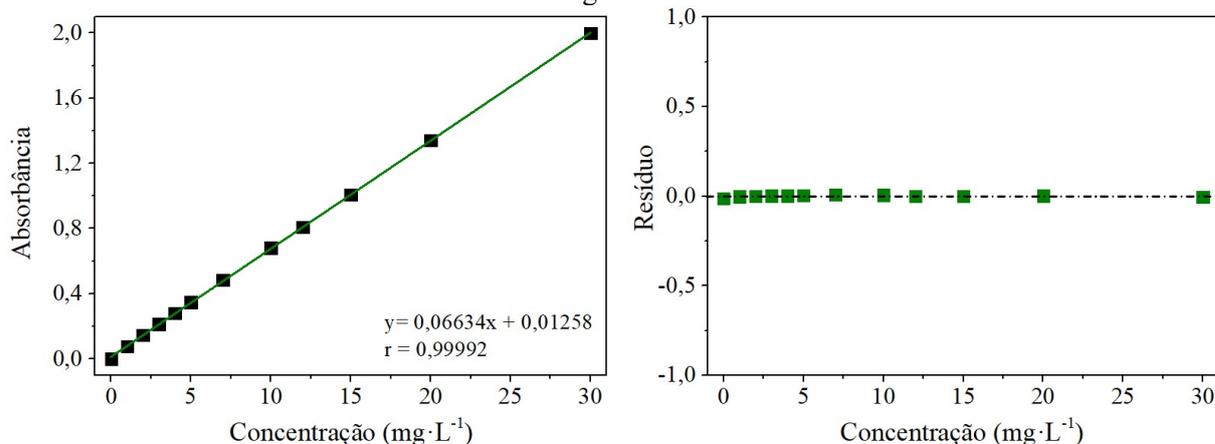
Tabela A1 - Resultados das médias das absorvâncias com valores obtidos para  $G_{<}$  e  $G_{>}$  do teste de Grubbs e suas respectivas variâncias para o teste de Cochran

Concentração ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	Média da absorvância	$G_{<}$	$G_{>}$	Variância
1	0,076	2,212	1,749	$3,0 \times 10^{-6}$
2	0,145	1,744	1,980	$1,6 \times 10^{-6}$
3	0,213	1,438	1,943	$4,2 \times 10^{-6}$
4	0,281	1,804	1,742	$4,3 \times 10^{-6}$
5	0,348	1,863	2,097	$9,8 \times 10^{-6}$
7	0,484	1,588	1,876	$23,2 \times 10^{-6}$
10	0,681	1,839	1,911	$36,0 \times 10^{-6}$
12	0,808	1,784	1,973	$66,3 \times 10^{-6}$
15	1,006	2,104	1,913	$44,3 \times 10^{-6}$
20	1,341	1,905	1,638	$71,9 \times 10^{-6}$
30	1,998	1,486	1,981	$54,0 \times 10^{-6}$
				<b>Variância máxima</b> = $71,9 \times 10^{-6}$
				<b>Soma das variâncias</b> = $356,7 \times 10^{-6}$
				<b>C calculado</b> = 0,2015

$G_{\text{tabelado}} = 2,23$  (Nível de confiança = 95%)

$C_{\text{tabelado}} = 0,2098$  (Nível de confiança = 95%)

Figura A1 - Curva para quantificação da mistura de corantes em solução e resíduos deixados pela regressão



O parâmetro precisão foi avaliado através da repetibilidade, sendo expressa pelo percentual do coeficiente de variação, cujos valores foram determinados com base nos dados de absorbância obtidos para 4 diferentes concentrações da faixa de trabalho (baixa, média e alta), com 10 repetições em cada nível (Tabela A2). Verificou-se que para todas as concentrações analisadas, o coeficiente de variação ficou abaixo dos valores máximos de aceitação para repetibilidade estabelecidos pelo INMETRO (2020), que é de até 11,0% para a concentração de 1 mg·L<sup>-1</sup> e de até 6,4% para a de 50 mg·L<sup>-1</sup>. Com isso, uma vez que os resultados alcançados são menores que os valores percentuais mencionados, afirma-se que o método empregado foi preciso.

Tabela A2 - Teste da precisão analisado através do coeficiente de variação para diferentes concentrações da curva analítica

Concentração (mg·L <sup>-1</sup> )	Média da absorbância	CV(%)
1	0,076	2,28
5	0,348	0,90
20	1,341	0,63
30	1,998	0,19

CV(%) = coeficiente de variação em percentual

A exatidão foi avaliada pelo método da fortificação, contemplando diferentes concentrações dentro da faixa linear da curva analítica (Tabela A3). Os percentuais de recuperação variaram entre 95,25% e 104,10%, apresentando um CV de até 0,39%, que foi determinado a partir de uma quintuplicata. Uma vez que esses dados estavam dentro da faixa

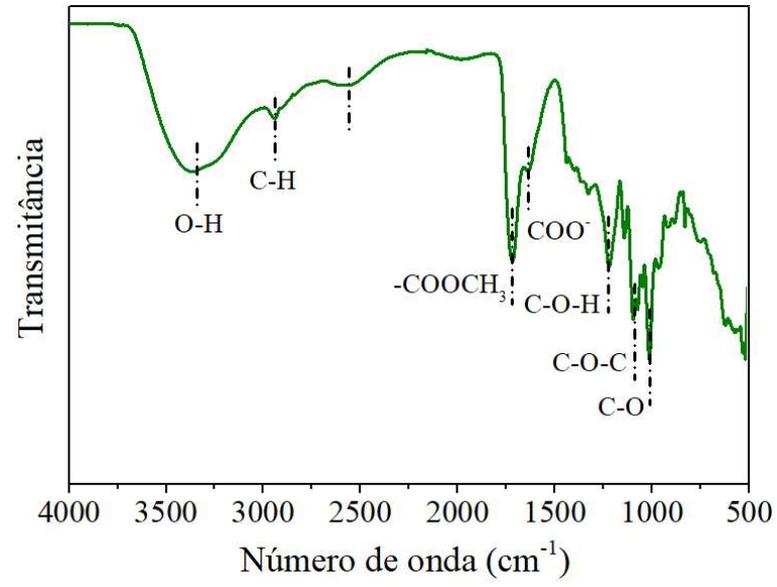
de 80 a 110% estabelecida pelo INMETRO (2020) para concentrações de analito entre 1 e 30  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , considerou-se o método analítico exato.

Tabela A3 - Resultados obtidos para o teste de exatidão expresso através da taxa de recuperação (%)

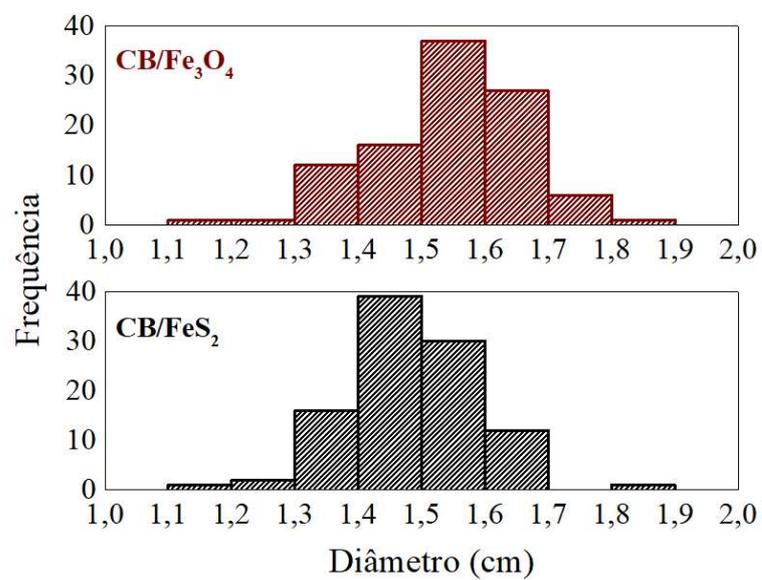
Concentração teórica ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	Concentração experimental ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	Recuperação (%)	Recuperação média (%)	CV (%)
3,0	2,86	95,25	95,65	0,23
	2,87	95,75		
	2,87	95,75		
	2,87	95,75		
	2,87	95,75		
10,5	10,75	102,36	102,59	0,30
	10,76	102,51		
	10,78	102,65		
	10,75	102,36		
	10,82	103,09		
25,5	26,29	103,09	103,47	0,39
	26,39	103,50		
	26,54	104,10		
	26,32	103,20		
	26,38	103,44		

CV(%) = coeficiente de variação em percentual

Os respectivos limites de detecção e quantificação calculados para a curva analítica foram iguais a 0,04 e 0,13  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ . Estes resultados indicaram que seria possível detectar concentrações dos corantes acima de 0,04  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , no entanto, apenas concentrações iguais ou superiores a 0,13  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  poderiam ser medidas com exatidão.

**APÊNDICE B – FT-IR DA PECTINA**

**APÊNDICE C - HISTOGRAMA DO DIÂMETRO MÉDIO DAS MEMBRANAS DE  
CB/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> E CB/FeS<sub>2</sub>**



**APÊNDICE D – DADOS DE TEMPERATURA E PERDA DE MASSA OBTIDOS  
 ATRAVÉS DA ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA REALIZADA PARA Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>,  
 FeS<sub>2</sub>, RVG/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, RVG/FeS<sub>2</sub>, CB/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> E CB/FeS<sub>2</sub>**

AMOSTRA	EVENTO	T <sub>inicial</sub> (°C)	T <sub>máxima</sub> (°C)	T <sub>final</sub> (°C)	m <sub>inicial</sub> (%)	m <sub>final</sub> (%)	PERDA (%)
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	1	35,7	74,0	173,0	100,0	97,7	2,3
	2	209,0	274,0	342,0	97,5	96,4	1,1
FeS <sub>2</sub>	1	70,5	94,5	120,0	100,0	99,6	0,4
	2	197,5	242,0	289,5	98,2	85,3	12,9
	3	475,5	533,0	559,0	82,0	58,5	23,5
RVG	1	50,0	86,5	124,0	99,7	97,6	2,1
	2	224,5	293,0	315,0	96,0	73,1	22,9
	3	321,0	352,5	395,0	71,1	39,4	31,7
CB	1	35,0	46,5	102,8	100,0	91,4	8,6
	2	131,0	153,3	173,5	89,9	86,9	3,0
	3	191,7	280,3	316,8	86,0	55,5	30,5
	4	327,2	398,7	492,3	55,0	47,5	7,5
RVG/Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	1	39,8	60,3	98,8	98,9	95,7	3,2
	2	263,3	312,8	324,3	90,5	75,1	15,4
	3	330,3	351,8	382,8	72,9	55,4	17,5
RVG/FeS <sub>2</sub>	1	35,0	60,6	95,1	100,0	96,5	3,5
	2	217,6	254,1	292,6	91,7	78,8	12,9
	3	470,1	499,6	528,6	62,6	55,7	6,9
CB/Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	1	35,0	57,7	100,0	100,0	97,6	2,4
	2	163,3	209,8	238,0	96,2	85,0	11,2
	3	276,3	313,7	352,8	83,3	63,7	19,6
	4	380,0	490,8	572,5	62,7	54,7	8,0
CB/FeS <sub>2</sub>	1	35,0	54,0	104,5	100,0	99,6	0,4
	2	158,0	209,3	239,7	98,6	86,8	11,8
	3	282,0	315,3	355,7	82,3	71,3	11,0
	4	376,0	480,7	572,3	70,3	59,2	11,1

T = temperatura; m = massa

**APÊNDICE E - ESTUDO DE ADSORÇÃO DOS COMPÓSITOS COM BASE NO  
PERCENTUAL DE REMOÇÃO DOS CORANTES EM ESTUDO**

Tempo (min)	% de remoção no $\lambda=508$ nm			
	RVG/Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	RVG/FeS <sub>2</sub>	CB/Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	CB/FeS <sub>2</sub>
<b>10</b>	0,59±0,05	6,83±1,13	0,21±0,06	0,02±0,01
<b>20</b>	0,59±0,04	7,22±0,59	0,34±0,02	0,14±0,03
<b>30</b>	0,66±0,02	7,41±0,10	1,79±0,30	1,59±0,28
<b>40</b>	0,73±0,02	7,54±0,24	1,86±0,14	1,86±0,17
<b>50</b>	0,73±0,00	7,54±0,08	2,00±0,25	1,93±0,13
<b>60</b>	0,79±0,01	7,61±0,15	2,00±0,07	1,93±0,05
<b>90</b>	1,00±0,13	7,67±1,02	2,05±0,07	2,00±0,10
<b>120</b>	1,00±0,03	±0,07	2,07±0,01	2,07±0,03

**APÊNDICE F - TABELA DE ANÁLISE DA VARIÂNCIA OBTIDA APÓS AJUSTE DOS DADOS DE DEGRADAÇÃO AOS MODELOS QUADRÁTICOS ASSOCIADOS AOS SISTEMAS FOTO-FENTON/*SUNLIGHT*/CB/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> E FOTO-FENTON/*SUNLIGHT*/CB/FeS<sub>2</sub>**

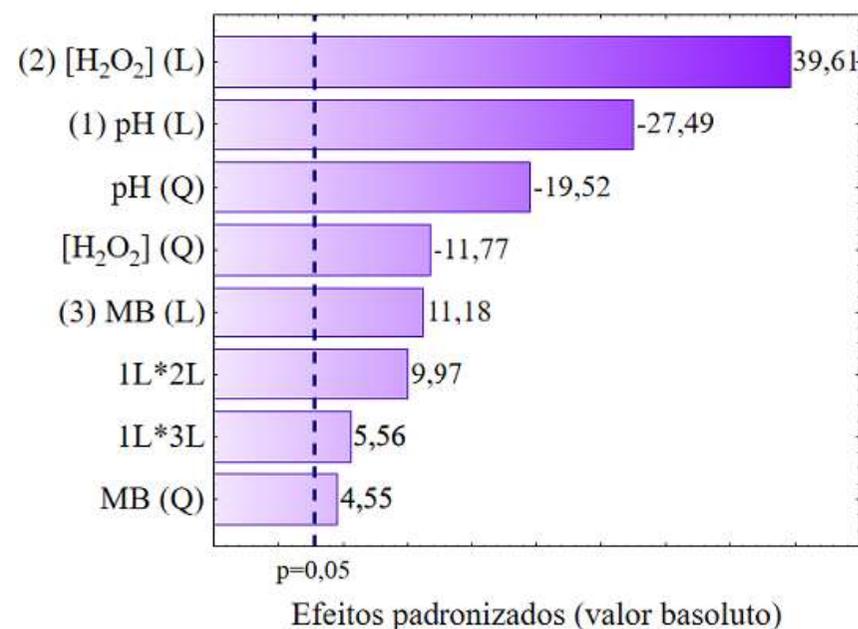
Fator	CB/Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>					CB/FeS <sub>2</sub>				
	SQ	g.l.	MQ	F	p	SQ	g.l.	MQ	F	p
pH (L)	162,27	1	162,27	755,91	<0,01	156,04	1	156,04	831,22	≈0,00
pH (Q)	81,83	1	81,83	381,17	<0,01	22,82	1	22,82	121,55	≈0,00
[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] (L)	336,78	1	336,78	1568,82	<0,01	95,40	1	95,40	508,23	≈0,00
[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] (Q)	29,72	1	29,72	138,47	<0,01	13,22	1	13,22	70,45	≈0,00
MB (L)	26,82	1	26,82	124,93	<0,01	415,25	1	415,25	2212,08	≈0,00
MB (Q)	4,45	1	4,45	20,73	0,01	182,85	1	182,85	974,04	≈0,00
pH(L)*H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (L)	21,35	1	21,35	99,47	<0,01	14,60	1	14,60	77,81	≈0,00
pH(L)*MB(L)	6,64	1	6,64	30,94	<0,01	68,85	1	68,85	366,80	≈0,00
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (L)*MB(L)	<b>0,33</b>	<b>1</b>	<b>0,33</b>	<b>1,55</b>	<b>0,28</b>	32,20	1	32,20	171,53	≈0,00
Falta de ajuste	<b>5,81</b>	<b>5</b>	<b>1,16</b>	<b>5,41</b>	<b>0,06</b>	<b>4,85</b>	<b>5</b>	<b>0,97</b>	<b>5,17</b>	<b>0,07</b>
Erro Puro	<b>0,86</b>	<b>4</b>	<b>0,21</b>			<b>0,75</b>	<b>4</b>	<b>0,19</b>		
<b>Total</b>	<b>676,08</b>	<b>18</b>				<b>980,51</b>	<b>18</b>			

SQ = soma quadrática; g.l. = número de graus de liberdade; MQ = média quadrática

**APÊNDICE G - TABELA DE ANÁLISE DA VARIÂNCIA E GRÁFICO DE PARETO OBTIDOS APÓS RECALCULAR O EFEITO DE INTERAÇÃO [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]\*MB NÃO SIGNIFICATIVO PARA AJUSTE DOS DADOS DE DEGRADAÇÃO AO MODELOS QUADRÁTICO ASSOCIADO AO SISTEMA FOTO-FENTON/SUNLIGHT/CB/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>**

Fator	SQ	g.l.	MQ	F	p
pH (L)	162,27	1	162,27	755,91	<0,01
pH (Q)	81,83	1	81,83	381,17	<0,01
[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] (L)	336,78	1	336,78	1568,82	<0,01
[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] (Q)	29,72	1	29,72	138,47	<0,01
MB (L)	26,82	1	26,82	124,93	<0,01
MB (Q)	4,45	1	4,45	20,73	0,01
pH(L)*H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (L)	21,35	1	21,35	99,47	<0,01
pH(L)*MB(L)	6,64	1	6,64	30,94	<0,01
Falta de ajuste	6,14	6	1,02	4,77	0,08
Erro Puro	0,86	4	0,21		
<b>Total</b>	<b>676,08</b>	<b>18</b>			

SQ = soma quadrática; g.l. = número de graus de liberdade; MQ = média quadrática



## APÊNDICE H - ARTIGO PUBLICADO

Water Air Soil Pollut (2023) 234:51  
<https://doi.org/10.1007/s11270-023-06077-2>



## Reuse of Agro-industrial Green Bean Pod Residue for the Production of Original Catalytic Composites and Application in Fenton Reactions

Rayany Magali da Rocha Santana · Daniella Carla Napoleão · Rayssa Kelen de Mendonça Gomes · Alex Leandro Andrade de Lucena · Vanessa de Oliveira Marques Cavalcanti · Glória Maria Vinhas · Marta Maria Menezes Bezerra Duarte

Received: 13 November 2022 / Accepted: 7 January 2023  
 © The Author(s), under exclusive licence to Springer Nature Switzerland AG 2023

**Abstract** During the research, the structure of bean pod residues (BPRs) was evaluated as a support medium to fix magnetite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) and pyrite ( $\text{FeS}_2$ ) particles, forming composites capable of acting as catalysts for Fenton reactions. The respective iron particles were synthesized through coprecipitation and hydrothermal methods that allowed the synthesis of these particles and led to the formation of BPR/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$  and BPR/ $\text{FeS}_2$  composites. The success of the methodologies used was confirmed from the characterization analyses using the FTIR, XRD, SEM-EDS, and TG techniques. The high catalytic potential of BPR/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$  and BPR/ $\text{FeS}_2$  was verified after use for the degradation of the aqueous mixture of four textile dyes using the Fenton (36.20%/53.33%), photo-Fenton (94.69%/90.86%), sono-Fenton (73.70%/58.98%), and sono-photo-Fenton (74.01%/62.22%). The BPR/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$  showed greater catalytic activity and, therefore, its reuse capacity was evaluated through the photo-Fenton system with solar radiation. It was evidenced

that the material is stable, having a high potential for reuse. Thus, it can be stated that a new applicability was granted to bean pod waste, appearing as an alternative to solve solid waste problems. Linked to this, the proposed immobilization of iron particles, which are commonly placed in suspension for catalysis of Fenton reactions, helped to fill in yet another gap, which still exists in the literature on AOP treatments.

**Keywords** AOP · Catalytic composite · Catalytic degradation · Iron nanoparticles

### 1 Introduction

Several environmental problems have been generating concern among the scientific community. Two of them deserve to be highlighted given the impacts caused: the generation of solid waste and the contamination of water with organic pollutants, such as the textile dyes (Karić et al., 2022). A valuation of this type of residue can directly help in the treatment of these contaminants, being the proposal of the present work.

Agroindustrial residues form a category of lignocellulosic biomass, which is available in abundance in the environment (Awogbemi et al., 2021; Ghashghaie et al., 2022). A variety of herbaceous biomaterials are included in these residues, such as straw, stems, leaves, pods, and bagasse, which have been used as a carbonaceous source and offer benefits due to their

**Supplementary Information** The online version contains supplementary material available at <https://doi.org/10.1007/s11270-023-06077-2>.

R. M. da Rocha Santana · D. C. Napoleão (✉) · R. K. de Mendonça Gomes · A. L. A. de Lucena · V. de Oliveira Marques Cavalcanti · G. M. Vinhas · M. M. B. Duarte  
 Department of Chemical Engineering, Universidade Federal de Pernambuco, Av. Dos Economistas S/N, Recife, Pernambuco 50740-590, Brazil  
 e-mail: daniella.napoleao@ufpe.br

## APÊNDICE I - ARTIGO PUBLICADO

Chemosphere 319 (2023) 137953



Contents lists available at ScienceDirect

Chemosphere

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/chemosphere](http://www.elsevier.com/locate/chemosphere)

## Original nanostructured bacterial cellulose/pyrite composite: Photocatalytic application in advanced oxidation processes

Rayany Magali da Rocha Santana<sup>a</sup>, Daniella Carla Napoleão<sup>a,\*</sup>,  
Joan Manuel Rodriguez-Diaz<sup>b,c,\*</sup>, Rayssa Kelen de Mendonça Gomes<sup>a</sup>, Marina Gomes Silva<sup>a</sup>,  
Ramón Raudel Peña Garcia<sup>d</sup>, Glória Maria Vinhas<sup>a</sup>, Marta Maria Menezes Bezerra Duarte<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Chemical Engineering Department, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, PE, Brazil

<sup>b</sup> Departamento de Procesos Químicos, Facultad de Ciencias Matemáticas, Físicas y Químicas, Universidad Técnica de Manabí, Portoviejo, Manabí, 130104, Ecuador

<sup>c</sup> Laboratorio de Análisis Químicos y Biotecnológicos, Instituto de Investigación, Universidad Técnica de Manabí, Portoviejo, Manabí, 130104, Ecuador

<sup>d</sup> Academic Unit of Cabo de Santo Agostinho, Universidade Federal Rural de Pernambuco, Cabo de Santo Agostinho, PE, Brazil

### HIGHLIGHTS

- Nanoparticles of the pyrite were synthesized from hydrothermal method.
- Nanoparticles of the pyrite were immobilized on the bacterial cellulose (BC) structure.
- An original catalytic composite of BC/pyrite composite was produced.
- The composite presented catalytic activity when applied to the Fenton and photo-Fenton processes.
- The new polymeric composite showed low iron leaching.

### GRAPHICAL ABSTRACT



### ARTICLE INFO

Handling Editor: Elena Niculina Niculina Dragoi

**Keywords:**  
AOP  
Biopolymer  
Catalytic composite  
Catalytic degradation  
Hydrothermal synthesis  
Iron nanoparticles

### ABSTRACT

The development of an original catalytic composite of bacterial cellulose (BC) and pyrite ( $\text{FeS}_2$ ) for environmental application was the objective of this study. Nanoparticles of the  $\text{FeS}_2$  were synthesized from the hydrothermal method and immobilized on the BC structure using ex situ methodology. In the BC, the FTIR and XRD analyzes showed the absorption band associated with the Fe-S bond and crystalline peaks attributed to the pyrite. Thus, the immobilization of the iron particles on the biopolymer was proven, producing the composite BC/ $\text{FeS}_2$ . The use of the SEM technique also ratifies the composite production by identifying the fibrillar structure morphology of the cellulose covered by  $\text{FeS}_2$  particles. The total iron concentration was  $54.76 \pm 1.69 \text{ mg L}^{-1}$ , determined by flame atomic absorption analysis. TG analysis and degradation tests showed respectively the thermal stability of the new material and its high catalytic potential. A multi-component solution of textile dyes was used as the matrix to be treated via advanced oxidative processes. The composite acted as the catalyst for the Fenton and photo-Fenton processes, with degradations of 52.87 and 96.82%, respectively. The material

\* Corresponding author. Departamento de Procesos Químicos, Facultad de Ciencias Matemáticas, Físicas y Químicas, Universidad Técnica de Manabí, Portoviejo, Manabí, 130104, Ecuador.

\*\* Corresponding author.

E-mail addresses: [rayany.rocha@ufpe.br](mailto:rayany.rocha@ufpe.br) (R.M.R. Santana), [daniella.napoleao@ufpe.br](mailto:daniella.napoleao@ufpe.br) (D.C. Napoleão), [joan.rodriguez@utm.edu.ec](mailto:joan.rodriguez@utm.edu.ec) (J.M. Rodriguez-Diaz), [rayssa.kelen@ufpe.br](mailto:rayssa.kelen@ufpe.br) (R.K.M. Gomes), [marina.gomess@ufpe.br](mailto:marina.gomess@ufpe.br) (M.G. Silva), [ramon.raudel@ufpe.br](mailto:ramon.raudel@ufpe.br) (R.R.P. Garcia), [gloria.vinhas@ufpe.br](mailto:gloria.vinhas@ufpe.br) (G.M. Vinhas), [marta.duarte@ufpe.br](mailto:marta.duarte@ufpe.br) (M.M.M.B. Duarte).

<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2023.137953>

Received 25 November 2022; Received in revised form 30 December 2022; Accepted 22 January 2023

Available online 26 January 2023

0045-6535/© 2023 Elsevier Ltd. All rights reserved.

## APÊNDICE J - ARTIGO PUBLICADO

Chemosphere 326 (2023) 138453



Contents lists available at ScienceDirect

Chemosphere

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/chemosphere](http://www.elsevier.com/locate/chemosphere)

## Efficient microbial cellulose/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanocomposite for photocatalytic degradation by advanced oxidation process of textile dyes

Rayany Magali da Rocha Santana<sup>a</sup>, Daniella Carla Napoleão<sup>a,\*</sup>,  
Joan Manuel Rodriguez-Diaz<sup>b,c,\*</sup>, Rayssa Kelen de Mendonça Gomes<sup>a</sup>, Marina Gomes Silva<sup>a</sup>,  
Victor Marcelo Estolano de Lima<sup>d</sup>, Antônio Acacio de Melo Neto<sup>d</sup>, Glória Maria Vinhas<sup>a</sup>,  
Marta Maria Menezes Bezerra Duarte<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Chemical Engineering Department, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, Pernambuco, Brazil

<sup>b</sup> Departamento de Procesos Químicos, Facultad de Ciencias Matemáticas, Físicas y Químicas, Universidad Técnica de Manabí, Portoviejo, Manabí, 130104, Ecuador

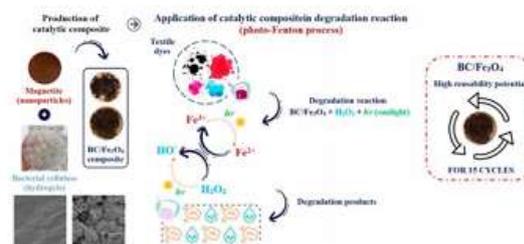
<sup>c</sup> Laboratorio de Análisis Químicos y Biotecnológicos, Instituto de Investigación, Universidad Técnica de Manabí, Portoviejo, Manabí, 130104, Ecuador

<sup>d</sup> Civil Engineering Department, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, Pernambuco, Brazil

## HIGHLIGHTS

- The ex situ synthesis methodology of the BC/magnetite composite was efficient.
- Degradation of textile dyes was faster in the presence of the BC/magnetite composite and sunlight.
- A second-order polynomial mathematical model was constructed to predict degradation levels.
- The composite showed low leaching of iron and high stability after 15 cycles of use.
- Significant toxicity was not observed in the solution treated via photo-Fenton/BC/magnetite.

## GRAPHICAL ABSTRACT



## ARTICLE INFO

Handling Editor: Elena Niculina Niculina Dragoi

## Keywords:

Catalytic composite  
Textile wastewater  
Fenton catalysis  
Response surface methodology  
Advanced oxidation

## ABSTRACT

Fenton-type advanced oxidative processes (AOP) have been employed to treat textile dyes in aqueous solution and industrial effluent. The work focused on assisting the limitations still presented by the Fenton process regarding the use of suspended iron catalysts. Soon, a nanocomposite of bacterial cellulose (BC) and magnetite (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) was developed. It has proven to be superior to those available in the literature, exhibiting purely catalytic properties and high reusability. Its successful production was verified through analytical characterization, while its catalytic potential was investigated in the treatment of different textile matrices. In initial tests, the photo-Fenton process irradiated and catalyzed by sunlight and BC/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> discolored 92.19% of an aqueous mixture of four textile dyes. To improve the efficiency, the design of experiments technique evaluated the influence of the variables pH, [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]<sub>0</sub>, and the number of BC/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> membranes. 99.82% of degradation was

\* Corresponding author. Departamento de Procesos Químicos, Facultad de Ciencias Matemáticas, Físicas y Químicas, Universidad Técnica de Manabí, Portoviejo, Manabí, 130104, Ecuador.

\*\* Corresponding author.

E-mail addresses: [rayany.rocha@ufpe.br](mailto:rayany.rocha@ufpe.br) (R.M.R. Santana), [daniella.napoleao@ufpe.br](mailto:daniella.napoleao@ufpe.br) (D.C. Napoleão), [joan.rodriguez@utm.edu.ec](mailto:joan.rodriguez@utm.edu.ec) (J.M. Rodriguez-Diaz), [rayssa.kelen@ufpe.br](mailto:rayssa.kelen@ufpe.br) (R.K.M. Gomes), [marina.gomess@ufpe.br](mailto:marina.gomess@ufpe.br) (M.G. Silva), [victor.estolano@ufpe.br](mailto:victor.estolano@ufpe.br) (V.M.E. Lima), [antonio.meloneto@ufpe.br](mailto:antonio.meloneto@ufpe.br) (A.A. Melo Neto), [gloria.vinhas@ufpe.br](mailto:gloria.vinhas@ufpe.br) (G.M. Vinhas), [marta.duarte@ufpe.br](mailto:marta.duarte@ufpe.br) (M.M.M.B. Duarte).

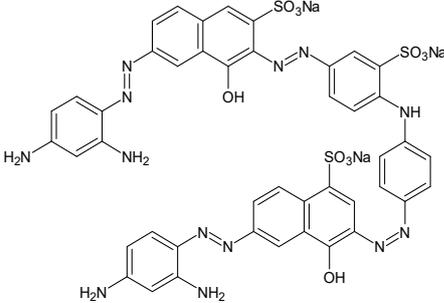
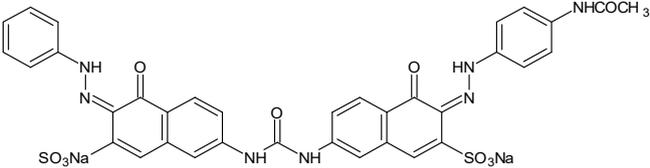
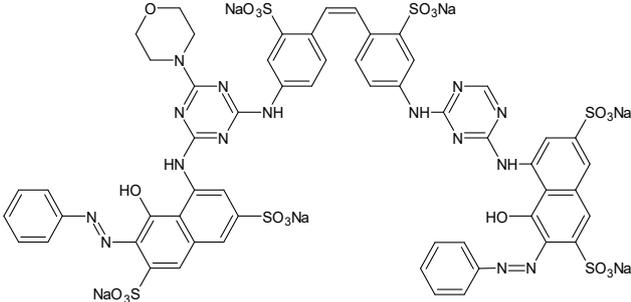
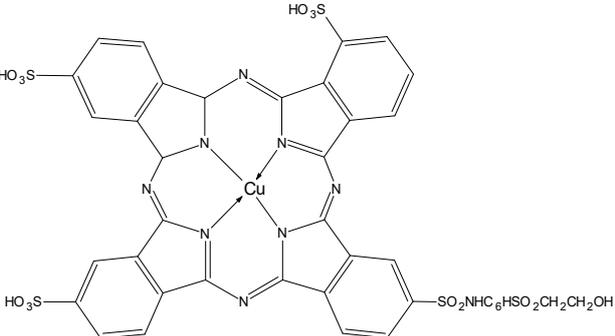
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2023.138453>

Received 4 December 2022; Received in revised form 19 February 2023; Accepted 17 March 2023

Available online 21 March 2023

0045-6535/© 2023 Elsevier Ltd. All rights reserved.

## ANEXO A - CARACTERÍSTICAS QUÍMICAS DOS CORANTES

Corante	Fórmula e massa molecular (g·mol <sup>-1</sup> )	Estrutura química
<b>Preto direto 22 (35435)</b>	$C_{44}H_{32}N_{13}Na_3O_{11}S_3$ (1083,97)	
<b>Vermelho direto 23 (29160)</b>	$C_{35}H_{25}N_7Na_2O_{10}S_2$ (813,73)	
<b>Vermelho direto 227 (Não catalogado)</b>	$C_{60}H_{46}N_{16}Na_6O_{22}S_6$ (1673,43)	
<b>Azul reativo 21 (18097)</b>	$C_{40}H_{25}CuN_9O_{14}S_5$ (1079,54)	

Fonte: adaptado de Santana, Napoleão e Duarte (2021).