

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS
Departamento de Engenharia Química

G

E

Q



**Trabalho de Conclusão de
Curso**

**DEGRADAÇÃO DOS CORANTES TÊXTEIS
REMAZOL VERMELHO RB 133% E AZUL REATIVO
BF-5G UTILIZANDO PROCESSO FOTO-FENTON
COM RADIAÇÃO LED**

Jôley Victor Lima Ramos

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Marta Maria Menezes Bezerra Duarte

Co-orientadora: Dr.^a Grazielle Elisandra do Nascimento

**DEGRADAÇÃO DOS CORANTES TÊXTEIS REMAZOL VERMELHO RB 133% E
AZUL REATIVO BF-5G UTILIZANDO PROCESSO FOTO-FENTON COM
RADIÇÃO LED**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado a Coordenação do Curso de Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial à obtenção do grau Bacharel em Engenharia Química.

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Marta Maria Menezes Bezerra Duarte
Co-orientadora: Dr.^a Grazielle Elisandra do Nascimento

Recife
2022

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,
através do programa de geração automática do SIB/UFPE

Ramos, Jôley Victor Lima.
Degradação dos corantes têxteis Remazol Vermelho RB 133% e Azul
Reativo BF-5G utilizando processo Foto-Fenton com radiação LED / Jôley Victor
Lima Ramos. - Recife, 2022.
48 : il., tab.

Orientador(a): Marta Maria Menezes Bezerra Duarte
Cooorientador(a): Grazielle Elizandra do Nascimento
Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) - Universidade Federal de
Pernambuco, Centro de Tecnologia e Geociências, Engenharia Química -
Bacharelado, 2022.

Inclui referências.

1. Cinética. 2. Degradação. 3. POA. 4. Toxicidade. I. Duarte, Marta Maria
Menezes Bezerra. (Orientação). II. Nascimento, Grazielle Elizandra do .
(Coorientação). IV. Título.

660 CDD (22.ed.)



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL
UNIVERSIDADE FEDERAL DE
PERNAMBUCO CENTRO DE
TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA
QUÍMICA
COORDENAÇÃO DO CURSO DE ENGENHARIA
QUÍMICA

MAPA DE NOTAS

NOME DO EXAMINADO: **JÔLEY VICTOR LIMA RAMOS**

CURSO: **ENGENHARIA QUÍMICA**

DISCIPLINA: **TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO**

Tema: **“Degradação dos corantes têxteis Remazol Vermelho RB 133% e Azul Reativo BF-5G utilizando processo foto-Fenton com radiação LED.”**

DATA: **18/05/022**

HORÁRIO: **09:00h**

OBS.: **A DEFESA SERÁ REMOTA PELO LINKMEET.GOOGLE.COM/TXG-ZSXR-CSK**

Redação	Apresentação Oral	Domínio	Média e Resultado	Observações
9,0	9,0	9,0	9,0	

Orientador (a): MARTA MARIA MENEZES BEZERRA DUARTE

1º Examinador (a): OTIDENE ROSSITER SÁ DA ROCHA

2º Examinador (a): RAYANY MAGALI DA ROCHA SANTANA

Universidade Federal de Pernambuco – UFPE, CNPJ:
24.134.488/0001-08 Departamento de Engenharia Química - CTG
Av. Prof. Artur de Sá S/N, Cidade Universitária, CEP
50740-521 Recife-PE Fone (81) 2126-7293, e-mail:
secretaria.eq@ufpe.br

AGRADECIMENTOS

A Deus, meu Senhor e Salvador, que em tudo me sustentou, concedendo graça e misericórdia em todos os dias da minha vida.

A meus pais, João Julião Ramos Filho e Ângela Lúcia Lima, por todo amor, incentivo e paciência. Por me levantarem, me enchendo de forças, quando estas não existiam mais.

A meus amigos, em especial André Filipe Torres de Oliveira e Maria Eduarda Fidelis de Medeiros, por todo apoio, cuidado e incentivo. Por acreditarem em mim, mesmo quando nem eu acreditava.

À Professora Dr.^a Marta Maria Menezes Bezerra Duarte por ser um exemplo de profissional, ética e profunda dedicação. Por todo conhecimento e tempo compartilhados na orientação deste trabalho.

À Dr.^a Grazielle Elisandra do Nascimento, pela co-orientação neste trabalho e por toda presteza, atenção e paciência em me ajudar.

Ao Laboratório de Engenharia Ambiental e de Qualidade, por toda estrutura necessária para a realização do trabalho e por toda a amabilidade e ajuda de cada pessoa que trabalha ali.

À Lavanderia Nossa Senhora do Carmo-Caruaru, por ter cedido os corantes utilizados neste trabalho.

Ao Núcleo de Química Analítica Avançada de Pernambuco – NUQAAPE (FACEPE, Processo APQ-0346-1.06/14) pelo apoio financeiro.

Ao apoio recebido do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPq – Brasil.

“Ele nos libertou do império das trevas e nos transportou para o reino do Filho do seu amor, no qual temos a redenção, a remissão dos pecados”.

Colossenses 1:13-14

RESUMO

Os corantes são utilizados no beneficiamento de produtos da indústria têxtil. Entretanto, estes compostos podem causar sérios danos ao meio ambiente se forem descartados sem o devido tratamento. Posto isso, este trabalho teve por objetivo estudar a eficiência dos métodos de fotólise e de processos oxidativos avançados (POA) na degradação da mistura dos corantes remazol vermelho RB 133% e azul reativo BF-5G. Soluções contendo os corantes separados e em mistura, na concentração de $25 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de cada, foram submetidas a varredura espectral de 200 a 800 nm através de espectrofotometria na região do UV/VIS, visando identificar os comprimentos de onda (λ) característicos. Após a identificação dos λ e da constatação que o pH da solução não os deslocam, foram construídas curvas analíticas na faixa linear de 1 a $25 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Foram calculados para cada curva os valores do limite de quantificação (LQ), detecção (LD), coeficiente de correlação linear (r) e o coeficiente de variação (CV). Visando selecionar dentre alguns processos oxidativos qual promoveria maior degradação dos corantes em mistura, foram realizados ensaios de fotólise, fotoperoxidação, Fenton e foto-Fenton, empregando as radiações ultravioleta do tipo UV-C e LED. Além disso, foi avaliada a influência das concentrações de peróxido de hidrogênio ($[\text{H}_2\text{O}_2]$) e ferro ($[\text{Fe}]$) na eficiência de remoção dos corantes. Em seguida, realizou-se estudo da evolução cinética de degradação da mistura dos corantes com ajuste dos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e um proposto por Chan e Chu. Por fim, foi avaliada a toxicidade da solução contendo os corantes antes e após o melhor tratamento, utilizando sementes de agrião (*Nasturtium Officinale*). Na varredura espectral foram identificados os λ de 287, 532 e 615 nm e pode-se associar os valores de 532 e 615 nm a grupos cromóforos e 287 nm a grupos aromáticos. O método de degradação selecionado foi o foto-Fenton associado a radiação LED por apresentar degradação dos corantes e menor consumo energético quando comparado ao processo associado à radiação UV-C. As concentrações de H_2O_2 e Fe de $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ e $1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ respectivamente, foram as que permitiram obter os melhores resultados, dentre as estudadas. Os modelos cinéticos avaliados apresentaram bom ajuste aos dados experimentais, com valores de k_1 maiores para os grupos cromóforos do que para os aromáticos. Os grupos cromóforos foram degradados em cerca de 99% após 45 min, enquanto os associados ao λ 287 nm apresentaram degradação de 92% só após 90 min. A análise da toxicidade indicou que a solução após tratamento reduziu o crescimento das raízes, indicando toxicidade na solução. Portanto, o sistema foto-Fenton associado a radiação LED foi eficiente na degradação dos corantes Remazol Vermelho RB 133% e Azul Reativo BF-5G, devendo ser associado a outras técnicas de tratamento.

Palavras-chave: Cinética. Degradação. POA. Toxicidade.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Estrutura química do corante Remazol Vermelho RB 133%.....	15
–		
Figura 2	Estrutura química do corante Azul Reativo BF-5G.....	16
–		
Figura 3	Desenho esquemático dos fotorreatores utilizados nos ensaios, as medidas estão em cm. A- Com radiação o UV-C e B - Com radiação LED.....	27
–		
Figura 4	Varredura espectral dos corantes separadamente e em mistura.....	30
–		
Figura 5	Influência do pH da solução nos picos do espectro da mistura de corantes.....	31
–		
Figura 6	Porcentagem de degradação utilizando os diferentes POA com radiações: A – LED e B – UV-C.....	32
–		
Figura 7	Avaliação do efeito da [H ₂ O ₂] no % de degradação da mistura dos corantes Remazol Vermelho 133% e Azul Reativo BF-5G.....	35
–		
Figura 8	Avaliação do efeito da [Fe] no % de degradação da mistura dos corantes Remazol Vermelho 133% e Azul Reativo BF-5G.....	36
–		
Figura 9	Ajuste cinético das curvas de degradação da mistura de corantes Remazol Vermelho 133% e Azul Reativo BF-5G para os modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e proposto por Chan e Chu.....	37

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 -	Classificação de corantes segundo seus métodos de fixação nas fibras...	14
Tabela 2 -	Classificação dos processos oxidativos avançados conforme o sistema homogêneo.....	18
Tabela 3 -	Parâmetros das curvas analíticas.....	31
Tabela 4 -	Constantes dos modelos cinéticos de pseudo-prmeira ordem, pseudo-segunda ordem e proposto por Chan e Chu.....	39
Tabela 5 -	Dados dos ensaios de toxicidade utilizando sementes <i>Nasturtium Officinale</i> (agrião).....	40

LISTA DE SIGLAS E ABREVIACÕES

CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
CV	Coefficiente de variância
CRA	Comprimento da raiz total na amostra
CRC	Comprimento da raiz total no controle negativo
DBO	Demanda bioquímica de oxignio
DQO	Demanda química de oxignio
ICR	ndice de crescimento relativo
IG	ndice de germinao
INMETRO	Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia
LD	Limite de deteco
LQ	Limite de quantificao
pH	Potencial hidrogeniônico
POA	Processos oxidativos avançados
SGA	Número de sementes germinadas na amostra
SGC	Número de sementes germinadas no controle negativo
UV	Radiao ultravioleta

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	9
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	12
2.1	INDÚSTRIA TÊXTIL	12
2.2	CORANTES TÊXTEIS	13
2.3	TRATAMENTO DE EFLUENTES	14
2.4	PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS	14
2.4.1	Fotoperoxidação	18
2.4.2	Fenton	19
2.4.3	Foto-Fenton	21
2.4.4	Radiações	22
2.5	TOXICIDADE	23
2.6	MODELOS CINÉTICOS	24
3	METODOLOGIA	26
3.1	PREPARAÇÃO E QUANTIFICAÇÃO DOS CORANTES.....	26
3.2	SELEÇÃO DO PROCESSO OXIDATIVO AVANÇADO.....	26
3.3	DEFINIÇÃO DAS CONDIÇÕES DE TRABALHO	28
3.4	ESTUDO CINÉTICO DE DEGRADAÇÃO DOS CORANTES.....	28
3.5	AVALIAÇÃO DA ECOTOXICIDADE.....	29
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	30
4.1	QUANTIFICAÇÃO DOS CORANTES.....	30
4.2	SELEÇÃO DO PROCESSO OXIDATIVO AVANÇADO.....	32
4.3	DEFINIÇÃO DAS CONDIÇÕES DE TRABALHO.....	34
4.3.1	Avaliação da concentração do peróxido de hidrogênio	34
4.3.2	Avaliação da concentração de ferro	35
4.4	ESTUDO CINÉTICO DE DEGRADAÇÃO DOS CORANTES	37
4.5	AVALIAÇÃO DA ECOTOXICIDADE.....	39
5	CONCLUSÕES	41
	REFERÊNCIAS	40

1 INTRODUÇÃO

Com o crescimento da população mundial e das indústrias, grandes quantidades de poluentes são lançados no meio ambiente. Grande parte dos contaminantes orgânicos são originados do processamento do petróleo, da fabricação de produtos químicos, das indústrias de papel e celulose, de fertilizantes, de detergentes e das têxteis (LIMEIRA; DE OLIVEIRA, 2021; ZAZOU *et al.* 2019). Os rejeitos gerados por essas atividades causam desequilíbrio no meio ambiente, pois são destinados ao solo (pesticidas e efluentes), à atmosfera (gases e material particulado) e a corpos aquáticos (efluente industrial e esgoto doméstico) (MACHADO, 2018; FERNANDEZ-GONZÁLEZ, 2020).

A poluição gerada pelo lançamento de resíduos no ambiente causa preocupação de modo geral. Dentre os diversos tipos de poluição, o descarte de efluentes industriais sem o devido tratamento se destaca (JAIN *et al.* 2020; LACERDA *et al.* 2020). Sendo assim, faz-se necessário dar maior atenção para a poluição das águas devido à sua vital importância para a existência humana, bem como para o meio ambiente.

Segundo Petersen, Heynen e Pellicciotti (2016), apesar do volume de água no planeta Terra ser elevado (1,41 bilhões de km³), 97,5% dessa água encontra-se como água salgada nos mares e oceanos e 2,5% como água doce. Destes, 70% se encontram na forma de geleiras e o restante divide-se em águas subterrâneas, no solo, na superfície, na atmosfera e nos seres vivos. Como o processo de dessalinização ainda tem um custo elevado, o homem dispõe somente de 2.000 km³ de água doce para satisfazer suas necessidades. Diante disso, tem-se o desafio de se utilizar os recursos hídricos de forma sustentável e a necessidade de que os efluentes gerados sejam devidamente tratados.

Dentre os efluentes que podem causar contaminação hídrica, os da indústria têxtil merecem destaque devido à presença de corantes que são em sua maioria considerados recalcitrantes. Dentre eles, a classe dos reativos compreende 12% de todo corante sintético comercializado no mundo, sendo amplamente utilizados devido a sua versatilidade. Esses corantes possuem radicais, a exemplo da clorotriazina, que se ligam covalentemente com a fibra durante o processo de tingimento (BANSAL *et al.* 2012). O corante azul reativo BF-5G é um corante reativo bifuncional que contém grupos reativos como sulfonatos e clorotriazina além dos grupos cromóforos azo e antraquinona (CUNHA; SILTA; LEITE; 2014). Outro corante que também pertence ao grupo dos corantes reativos é o corante remazol vermelho

RB 133%, que possui ligação azo como grupo cromóforo e sulfonatos como grupos reativos (SALARI; TEHRANI; MOTAMEDI; 2021).

Efluentes contendo esses corantes devem receber atenção especial, pois quando descartados sem o tratamento adequado podem causar problemas ambientais, por possuírem forte coloração, baixa biodegradabilidade, impedirem a penetração de raios solares interferindo no processo da fotossíntese, além de afetarem geneticamente os organismos expostos a eles, causando danos a fauna e a flora (BARATHI *et al.* 2019; LACERDA *et al.* 2020; SILVA *et al.* 2020).

Diante desse cenário, no Brasil a Resolução do Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA) N° 430 de 2011, que dispõe de condições, parâmetros e diretrizes para gestão do lançamento de efluentes em corpos de água receptores, não possui diretrizes específicas limites para os corantes. No entanto, estabelece que o efluente não deverá causar ou possuir potencial para causar efeitos tóxicos aos organismos aquáticos no corpo receptor, de acordo com os critérios de ecotoxicidade estabelecidos pelo órgão ambiental competente. Sendo assim, é necessário o tratamento dos efluentes antes de seu descarte (BRASIL, 2011).

Os tratamentos convencionais de efluentes geralmente se dão a partir de sistemas que combinam processos físicos, químicos e biológicos. Tais métodos vêm se apresentando ineficazes na remoção de corantes têxteis, tendo em vista que na maioria dos casos ocorre apenas a transferência destes para outras fases. Isto gera uma nova fonte de poluição que precisa ser tratada (INNOCENZI *et al.* 2019). **Por isso, tratamentos alternativos como os processos oxidativos avançados (POA) vêm sendo utilizados para complementar o tratamento de efluentes têxteis** (DÓRIA *et al.* 2018). Os POA vêm sendo utilizados para degradação de compostos recalcitrantes como os corantes, devido à sua forte capacidade oxidativa (SANTANA *et al.* 2017).

No contexto supracitado, os POA têm destaque especial nas pesquisas relacionadas ao tratamento de compostos orgânicos, como os corantes, por serem métodos que têm mostrado boa eficiência de degradação destes (NAPOLEÃO *et al.* 2018). O método se dá através da geração de radicais livres reativos, especialmente o radical hidroxila. Estes podem ser produzidos, dentre outras formas, a partir de reações envolvendo peróxido de hidrogênio (H₂O₂) ou ozônio, combinados ou não com uma fonte de radiação (SANTANA *et al.* 2017).

O processo que combina radiação e peróxido de hidrogênio é chamado fotoperoxidação e é mais eficiente do que a radiação e o peróxido utilizados separadamente, pois envolve a

fotólise de H_2O_2 para formação de radicais hidroxila que são altamente reativos. Outro tipo de processo é o Fenton, em que combina o H_2O_2 interage com íons ferrosos formando radicais hidroxila e normalmente é realizado em condições ácidas. Quando se adiciona radiação ao processo Fenton, tem-se o processo Foto-Fenton (NASCIMENTO *et al.* 2021).

Dos diferentes tipos de radiação utilizados em POA, *light-emitting diodes* (LED) é uma alternativa para a substituição das fontes de radiação convencionais, devido à sua baixa demanda de energia e longa vida útil. Além disso, possuem outras vantagens como não precisar de circuitos específicos; são mais compactas; não há problemas relacionados ao mercúrio e possuem baixo tempo de aquecimento (NASCIMENTO *et al.* 2021).

Diante do exposto, o objetivo deste trabalho foi avaliar a degradação da mistura de corantes têxteis Remazol Vermelho RB 133% e Azul Reativo BF-5G, empregando processos oxidativos avançados com radiação LED e UV-C. Visando atender o objetivo geral foram delineados os seguintes objetivos específicos:

- Identificar os comprimentos de onda característicos de cada corante via espectrofotometria na região do ultravioleta/visível;
- Selecionar o processo (fotólise, fotoperoxidação, Fenton e foto-Fenton)/radiação (UV-C e LED) mais eficiente;
- Definir as melhores condições operacionais a partir do estudo das variáveis envolvidas no processo selecionado;
- Estudar a cinética de degradação monitorando as concentrações dos corantes e utilizar os modelos cinéticos existentes na literatura para ajuste dos dados experimentais obtidos;
- Avaliar a ecotoxicidade da amostra de corantes antes e após submissão ao melhor tratamento.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

A água é um recurso de grande importância para a manutenção da vida na Terra. É essencial para todas as espécies e é necessária para quase todas as atividades humanas, desde água para consumo à produção de comida e energia (PETERSEN; HEYNEN; PELLICCIOTTI, 2016). Por isso, o grande desafio é o suprimento destas necessidades e dos ecossistemas, pois tal recurso vem sendo ameaçado de muitas formas. Dentre elas, a modificação das cargas de nutrientes e sedimentos, mudanças na temperatura e aumento da poluição devido a fertilizantes, pesticidas e rejeitos industriais (NOREEN *et al.* 2021).

A disponibilidade de água com as características próprias para consumo tem causado preocupação em todo o mundo, pois a produção de efluentes químicos tóxicos e seus tratamentos ineficientes têm adicionado dificuldades ao suprimento global de água (NOREEN *et al.* 2021). Tais efluentes, quando lançados nos corpos aquáticos de forma inadequada, podem ter efeito tóxico sobre a fauna e a flora a depender do tempo de exposição e de sua disponibilidade no meio (SANTANA, 2020).

Esses efluentes possuem componentes orgânicos de difícil remoção e suas concentrações aumentam devido a seu contínuo lançamento nos corpos receptores. Além disso, tais substâncias orgânicas podem ser mutagênicas e apresentar potencial toxicológico, o que pode gerar sérios problemas à flora e a fauna (RAYAROTH *et al.* 2021; SILVA, 2018).

Dentre os seguimentos causadores de poluição e contaminação da água, merece destaque a indústria têxtil. Essas indústrias demandam uma alta quantidade de água e por isso gera grandes volumes de efluentes com compostos orgânicos de difícil degradação, entre eles os corantes (CURIC; DOLAR; BOSNJAK, 2021).

2.1 INDÚSTRIA TÊXTIL

A cadeia de produção da indústria têxtil, em síntese, se inicia com o manuseio a seco da matéria-prima, a saber, as fibras têxteis. Tais fibras podem ser de origem natural (lã, juta ou algodão) ou sintética (nylon ou poliéster). Após tratamento inicial, são transformadas em fios através do processo de fiação, que pode ser por extrusão contínua, no caso das fibras sintéticas, e formação de véu, torção e estiramento para as fibras naturais. Após o processo de fiação, inicia-se a tecelagem, que consiste no entrelaçamento de fios no sentido longitudinal com fios na transversal, e em seguida o acabamento. Por fim, tem-se a etapa de

beneficiamento, onde ocorre a mercerização, alcalinização, purga, alvejamento químico e tingimento (WADA, 2017; LINO, 2021).

O setor têxtil brasileiro, no ano de 2020, produziu 1,91 toneladas de produtos, beneficiando, 24,6 mil unidades produtivas formais em todo o país, com isso obteve faturamento de 161 bilhões de reais. Além disso, a cadeia produtiva conta com 1,36 milhão de empregados diretos (ABIT, 2021). Além das fábricas de confecção, o processo de fabricação de tecido também envolve a etapa de beneficiamento, que acontece em lavanderias têxteis ou também chamadas de lavanderias/tinturarias industriais (DIAS *et al* 2018).

Dentro deste contexto, pode ser destacado o polo têxtil do agreste Pernambucano, com maior contribuição das lavanderias/tinturarias localizadas nos municípios de Caruaru e Toritama, cujo produto mais vendido é o jeans (DIAS *et al.* 2018). Tal polo por seu tamanho, constitui uma aglomeração produtiva, sendo o segundo maior centro de confecção nacional. Localmente, este polo produz mais de 800 milhões de peças anualmente, sendo responsável por 60% da produção têxtil do estado de Pernambuco e 16% da produção nacional (SILVA; XAVIER; 2020).

Nas lavanderias/tinturarias industriais ocorrem os processos de amaciagem, lavagem, tingimento, descoloração, entre outros (MOURA *et al.* 2021). A atividade de lavagem de tecidos como o jeans, causa poluição hídrica devido à presença de compostos químicos provenientes das etapas de tingimento das peças (SANTOS; CARMO, 2021). Uma lavanderia de médio porte pode consumir entre 50.000 e 300.000 L·mês⁻¹ de água, por isso são consideradas potencialmente impactantes, pois podem gerar grandes volumes de efluentes (QUEIROGA, 2020).

A indústria de processamento têxtil, por seu alto consumo de água, gera grandes volumes de efluentes. Tais efluentes apresentam alta carga de matéria orgânica dissolvida, em que um dos compostos presentes são os corantes que não se fixaram às fibras durante o processo de tingimento (SOUZA; PONTES; 2019).

2.2 CORANTES TÊXTEIS

Os corantes, de forma geral, podem ser definidos como compostos químicos pigmentados e de intensa coloração, os quais possuem a capacidade de proporcionar cor quando aplicados, geralmente em solução aquosa, a diversos materiais. Os corantes têxteis são substâncias que interagem com um substrato têxtil, reagindo ou não, durante o processo de coloração (SANTANA, 2020).

Os corantes químicos possuem alta demanda no mercado mundial, por isso, estima-se que 70.000 toneladas são utilizadas na indústria têxtil todos os anos e aproximadamente 40% se convertem em poluentes. Além disso, os efluentes têxteis compreendem de 17 a 20% de todo efluente industrial (LIU *et al.* 2021).

Existe grande quantidade de moléculas que dão origem aos compostos utilizados para coloração. Estas possuem dois constituintes principais que são o grupamento cromóforo, responsável pela cor, e o grupo funcional, responsável pela interação do corante com as fibras têxteis no processo de tingimento. Uma das classificações atribuídas aos corantes leva em consideração a sua forma de fixação às fibras. Sendo assim, eles podem ser classificados em: ácidos, básicos, diretos, dispersivos, reativos, solventes, sulfurados e à cuba (Tabela 1) (NATARAJAN; BAJAJ; TAYADE; 2018).

Tabela 1 – Classificação de corantes segundo seus métodos de fixação nas fibras.

Corante	Método de aplicação
Ácido	Geralmente em banhos de tintura neutros a ácidos.
Básico	Aplicados em banhos de tintura ácidos.
Direto	Aplicados em soluções neutras ou levemente alcalinas contendo eletrólito.
Dispersivo	Dispersões aquosas aplicadas sob alta temperatura e pressão.
Reativos	Se liga covalentemente à fibra sob influência da temperatura e pH.
Solventes	Dissolução no substrato.
Sulfurados	Substrato aromático em cuba com sulfeto de sódio e reoxidado a enxofre insolúvel contendo produtos na fibra.
À Cuba	Corantes solubilizado em água por redução em bissulfito de sódio, então é esgotado na fibra e reoxidado.

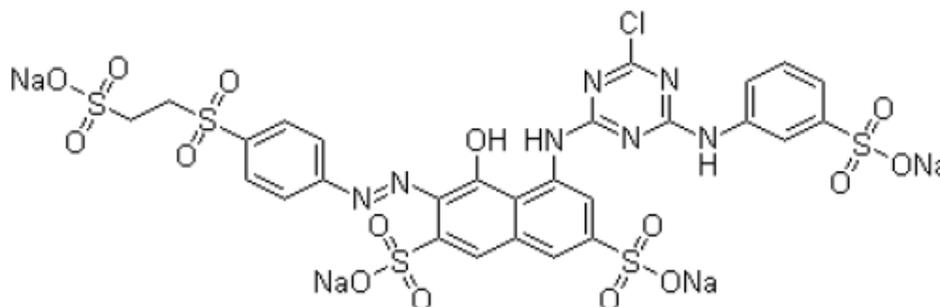
Fonte: Adaptado de Natarajan; Bajaj; Tayade (2018).

Outra forma de se classificar os corantes é pelos grupamentos presentes, com destaque para os corantes do tipo azo (-N=N-). Neste grupo estão inseridos cinco tipos diferentes: ácidos, diretos, solventes, dispersos e reativos. Assim, eles representam o grupo de corantes mais diversificado. Estes corantes possuem cores intensas, brilho, estabilidade química e alta resistência. Com isso, os azo-corantes são importantes na produção de tecidos, representando certa de 70% de toda produção mundial (NATARAJAN; BAJAJ; TAYADE, 2018; LEAL *et al.* 2021).

Os corantes reativos são compostos que apresentam alta solubilidade em água e possuem grupos funcionais capazes de se ligarem com um determinado substrato. Estes corantes possuem três estruturas principais, o grupo cromóforo, responsável pela cor, o grupo sulfonato que confere solubilidade e caráter aniônico, e uma estrutura reativa que se liga quimicamente com as fibras têxteis. Além disso, os corantes reativos possuem maior resistência à lavagem do que os corantes diretos e têm uma gama mais ampla de cores brilhantes do que os corantes à cuba e azoicos (KIMURA, 1999).

O corante remazol vermelho RB 133% ($C_{27}H_{18}ClN_7O_{15}S_5Na_4$, Figura 1), que é um dos mais utilizados na indústria têxtil, classificado como azo-corante, é conjugado com compostos aromáticos e possui alta solubilidade em água. Além disso, é derivado do grupo antraceno e possui forte coloração, que advém do seu caráter ressonante, onde o átomo de enxofre atua como dissipador de elétrons e os anéis aromáticos tendem a perder energeticamente, com a excitação do sistema benzenóide (SARASWATI; SASTRAWIDANA, 2021; GUIMARÃES, 2019).

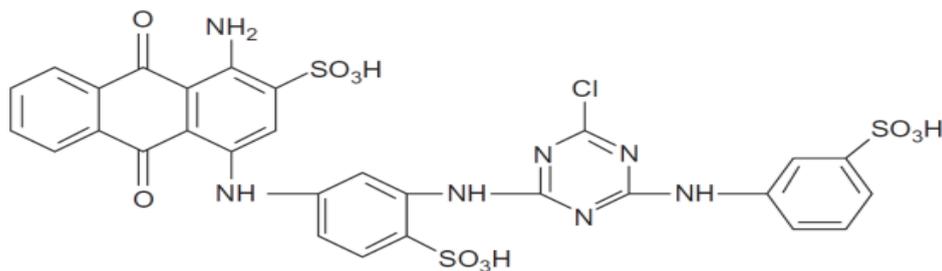
Figura 1 – Estrutura química do corante Remazol Vermelho RB 133%.



Fonte: Ribeiro (2011)

O corante azul reativo BF-5G ($C_{25}H_{14}ClN_{10}Na_4O_{16}S_5$) também é um dos utilizados pelas lavanderias industriais e pertence à classe dos corantes reativos bifuncionais (BF) (PAULA; PAULA; RODRIGUES, 2020). Estes são compostos por um arranjo de cromóforos ligados a dois sistemas reativos, o grupamento vinil sulfona e o grupamento clorotriazina. Estes corantes conferem grande economia ao processo, pois sua dupla possibilidade de reação aliada à escolha correta do cromóforo e ainda aos grupos solubilizantes, fazem desta classe os corantes de melhor reprodutibilidade existentes no mercado para processos de esgotamento (TEXPAL, 2021). A estrutura química do corante azul reativo BF-5G está apresentada na Figura 2.

Figura 2 – Estrutura química do corante azul reativo BF-5G.



Fonte: Scheufele (2014)

Segundo Samsami *et al.* (2020), os corantes possuem alta solubilidade e difícil degradação biológica. Tal caráter recalcitrante confere a estas substâncias resistência aos tratamentos de efluentes convencionais, sendo necessários tratamentos complementares.

2.3 TRATAMENTO DE EFLUENTES

A destinação adequada dos efluentes possui grande importância na diminuição dos impactos ambientais, o que carece de procedimentos definidos de coleta e tratamento. A seleção da tecnologia que melhor se adequa ao tratamento de determinado efluente depende dos contaminantes a serem eliminados e da legislação a ser atendida, tendo em vista que as operações unitárias e os processos têm aplicabilidade para classes específicas de contaminantes. Além disso, a técnica a ser determinada para o tratamento deve ser fundamentada no potencial de cada uma para redução do contaminante de interesse, podendo-se combinar duas ou mais técnicas para definir um sistema de tratamento (MARTINS, 2011).

Os tratamentos de efluentes da indústria têxtil são divididos em físicos, químicos e biológicos. Dentre os processos existentes, pode-se destacar a coagulação/floculação seguida da decantação, degradação biológica, flotação, degradação fotoquímica e oxidação química (MAHMOUD *et al.* 2021). Segundo Silva *et al.* (2020), os tratamentos biológicos não apresentam boa eficiência para os efluentes têxteis, devido a sua natureza complexa e refratária. Já os tratamentos físico-químicos como coagulação/floculação seguida da decantação e flotação envolvem apenas transferência de fase, gerando um resíduo a ser tratado. Assim, faz-se necessário tratamentos complementares, que possam ser associados aos

convencionais como etapa de pré ou pós-tratamento, de forma a evitar uma nova forma de poluição.

Diante do abordado, os processos oxidativos avançados vêm se destacando como boa alternativa aos processos de tratamento convencionais, podendo ser utilizado como tratamento adicional (FRANÇA *et al.* 2020). Embora a fotólise não seja considerada um processo oxidativo avançado é utilizada para avaliação do efeito da radiação na degradação de compostos orgânicos.

2.4 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS

Os processos oxidativos avançados (POA) baseiam-se na geração de radicais hidroxilas (HO^\bullet), que possuem potencial padrão (E_0) no valor de 2,73 V, por isso apresentam grande capacidade oxidativa. Devido a isto, são capazes de promover modificações na estrutura dos compostos contaminantes podendo produzir gás carbônico (CO_2), água (H_2O) e sais inorgânicos (FRANÇA *et al.* 2020; NIDHEESH; ZHOU; OTURAN, 2018). Os radicais hidroxila (HO^\bullet) podem ser formados a partir do peróxido de hidrogênio (H_2O_2), ozônio (O_3) e outros oxidantes fortes, associados ou não à radiação (SILLANPAA; NCIBI; MATILAININ, 2018).

Uma vez gerados, os radicais hidroxila podem interagir com a matéria orgânica através de três mecanismos principais: abstração de hidrogênio (Equação 1), adição eletrofílica ao radical (Equação 2) e transferência de elétrons (Equação 3) (SILLANPAA; NCIBI; MATILAININ, 2018; LEGRINI *et al.* 1993).



Em que RH são hidrocarbonetos alifáticos e RX são hidrocarbonetos clorados.

Os POA podem ser classificados em sistemas heterogêneos, quando há presença de catalisadores sólidos em solução, e homogêneos, quando estes se encontram dissolvidos. A classificação dos POA conforme Deng e Zhao (2015), para sistemas homogêneos está apresentada na Tabela 2.

Tabela 2 – Classificação dos processos oxidativos avançados conforme o sistema homogêneo.

Sistema homogêneo	
O ₃ / H ₂ O ₂ / <i>hν</i>	Com radiação
H ₂ O ₂ / <i>hν</i>	
O ₃ / <i>hν</i>	
Fe ²⁺ /H ₂ O ₂ / <i>hν</i> (Foto-Fenton)	
O ₃ / H ₂ O ₂	Sem radiação
O ₃ /OH ⁻	
H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ (Fenton)	
Fe ³⁺ /H ₂ O ₂ (Fenton-Like)	
S ₂ O ₈ ²⁻	
ClO ₂	
KMnO ₄	

Fonte: Adaptado de DENG; ZHAO (2015)

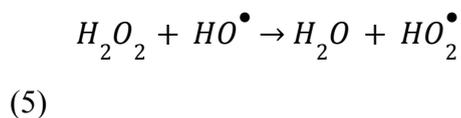
Dentre os processos citados, os mais comumente utilizados para degradação de corantes são os de fotoperoxidação (H₂O₂/*hν*) (SILVA *et al.* 2020), Fenton (SOUZA; PONTES, 2019) e foto-Fenton (SILVA *et al.* 2020).

2.4.1 Fotoperoxidação

Na fotoperoxidação os radicais hidroxila (HO[•]) podem ser gerados através de sistemas baseados em peróxido de hidrogênio (H₂O₂) juntamente com radiação (*hν*). Neste sistema, a produção do HO[•] envolve cisão homolítica da molécula de peróxido, que é causada por quebra de ligação *sigma* de elevada energia (Equação 4), formando dois HO[•]. Tais radicais são responsáveis pela oxidação da matéria orgânica e formação de radicais orgânicos, estes reagindo com o H₂O₂ podem formar novos HO[•] (FIOREZE *et al.* 2014).



Deve-se atentar para a dosagem de peróxido a ser utilizada, pois tal composto em excesso pode funcionar como um capturador de radicais hidroxila (HO^\bullet), gerando água (H_2O) e o íon hidroperoxila (HO_2^\bullet), diminuindo assim a eficiência do processo, como pode ser visto na Equação 5 (MOURA, 2021).



Silva *et al.* (2020) estudaram a degradação do corante Azul de Metileno utilizando processos oxidativos avançados incluindo fotoperoxidação com as radiações LED, UV-C e solar. Foram utilizadas solução do corante com concentração de $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ e de peróxido de hidrogênio de 100 e $200 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Foi observado que este processo não foi eficiente para a eliminação do corante, com degradação máxima de 23% utilizando-se radiação solar.

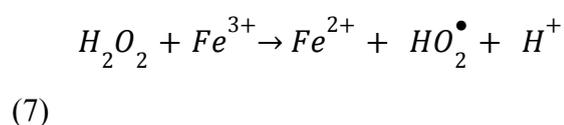
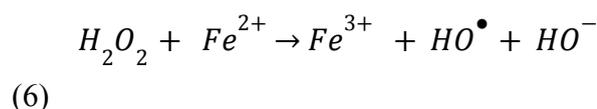
Estudo realizado por Ramos *et al.* (2020) analisou a degradação do corante Índigo-Carmim utilizando fotólise direta e o processo de fotoperoxidação, o qual foi mais eficiente. Os experimentos foram realizados com concentração de $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ do corante e quando necessária adição de peróxido de hidrogênio em concentrações de 0,7 a $0,9 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$. A remoção de carbono orgânico total (COT) foi de apenas 17,34% e, por isto, os autores concluíram que o tratamento proposto não foi eficiente na degradação do corante têxtil.

Além da fotoperoxidação, há os processos baseados em Fenton, no qual o reagente foi utilizado pela primeira vez em 1894 por H. J. H. Fenton, onde se relatou a ativação do peróxido de hidrogênio (H_2O_2) por íons ferrosos (Fe^{2+}) na oxidação do ácido tartárico.

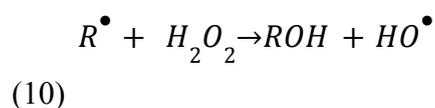
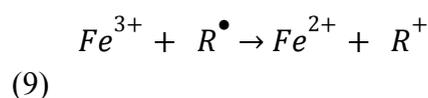
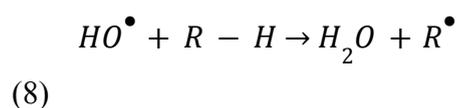
2.4.2 Fenton

A reação Fenton é comumente utilizada industrialmente, pois possui boa performance na oxidação de compostos orgânicos além de seu caráter não tóxico. A reação principal envolvida nos processos baseados em Fenton envolve a interação dos íons Fe^{2+} com o H_2O_2 para geração de íons hidroxila (HO^\bullet). Tal reação ocorre em meio aquoso e em pH ácido, tendo em vista que as reações de Fenton normalmente apresentam maior eficiência para pH da solução igual a 3 (SUHAN *et al.* 2021; CAI, 2020).

No processo Fenton, o íon ferroso (Fe^{2+}) inicia a reação catalisando a decomposição do peróxido de hidrogênio, onde é gerado o radical hidroxila e o íon férrico (Fe^{3+}) (Equação 6). O H_2O_2 oxida o íon férrico a íon ferroso, porém na presença de íon Fe^{3+} pode produzir o radical hidroperoxila (HO_2^\bullet) (Equação 7) que possui menor capacidade oxidativa que o radical hidroxila, diminuindo a eficiência da reação. Além disso, os íons férricos produzidos podem acumular progressivamente e causar formação de lodo no sistema Fenton (CAI, 2020).



Os poluentes (R) são oxidados pelos radicais hidroxilas através de determinados métodos de degradação (Equações 8 a 10). Desta forma, pode haver reações dos radicais orgânicos intermediários (R^\bullet) com íons férricos (Fe^{3+}), ocorrendo a regeneração de íons ferrosos (Fe^{2+}) (SILVA *et al.* 2021).



Souza e Pontes (2019) estudaram a utilização de processo Fenton para tratamento de efluente sintético contendo corantes. Para este estudo, foi utilizada solução de corante com concentração de $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. As proporções de íons Fe^{2+} e H_2O_2 empregadas foram de 1:18, 1:22 e 1:25. O processo foi conduzido com pH em torno de 3 e o tempo de tratamento foi variado de 10 a 60 minutos. Ao final foi constatado que a proporção de íons ferrosos e peróxido de hidrogênio mais eficiente foi de 1:18, obtendo-se uma eficiência de remoção do corante de 90,3%.

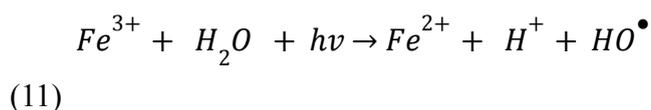
Em estudo realizado por Torres e Carvalho (2019) foi analisada a degradação do corante azul reativo 222, aplicando os processos de fotoperoxidação, Fenton, foto-Fenton e ozonização. Para o processo Fenton, utilizou-se solução de corante de $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, o pH 3, a concentração de H_2O_2 ($[\text{H}_2\text{O}_2]$) foi de $5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ e de íons Fe^{2+} ($[\text{Fe}]$) na faixa de 0,5 a $50 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$. O processo foi avaliado com base na remoção da cor e a remoção de COT. O sistema Fenton obteve resultados de remoção de cor em torno de 60%, porém a redução de COT foi menor que 25%.

Suhan *et al.* (2021), estudaram a degradação do corante Preto de Sudão em meio aquoso utilizando processo Fenton. O experimento foi conduzido utilizando concentrações de corantes de $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $70 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ e $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, o pH das soluções foi ajustado para em 3. A concentração de íons Fe^{2+} foi na faixa de 25 a $300 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ e a de H_2O_2 na faixa de 50 a $600 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Os melhores resultados foram obtidos para $[\text{H}_2\text{O}_2]$ de $150 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ e $[\text{Fe}^{2+}]$ de $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, a degradação obteve valores em torno de 95%.

Devido a algumas limitações do processo Fenton, como baixa degradação de alguns corantes, pesquisadores associam este processo à radiação, visando o aumento da degradação dos compostos orgânicos, sendo chamado de processo foto-Fenton (MALSAVAD; SAKARE, 2020; SOUZA *et al* 2018).

2.4.3 Foto-Fenton

O processo Fenton, quando combinado com radiação, é chamado foto-Fenton. Nele, o íon férrico (Fe^{3+}) formado na etapa anterior é regenerado a íons ferrosos e produz radicais hidroxila adicionais (Equação 11). Estes íons regenerados pela radiação proporcionam vantagem ao processo foto-Fenton, pois favorecem a formação de radicais hidroxilas, diminuindo a formação de lodo (LEBRON *et al.* 2021; FRANÇA *et al.* 2020).



Souza *et al.* (2018) realizaram estudo empregando o processo foto-Fenton na degradação dos corantes têxteis vermelho direto 23 e vermelho direto 227 utilizando lâmpada *sunlight* (luz solar artificial). Soluções de trabalho, com mistura dos corantes na concentração

de $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ no pH 3 foram submetidas à degradação. A quantificação foi realizada em espectrofotômetro de ultravioleta/visível para os comprimentos de onda característicos dos corantes. As $[\text{H}_2\text{O}_2]$ e $[\text{Fe}^{2+}]$ foram de $80 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ e $2,5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, respectivamente. A solução foi exposta à radiação durante 90 minutos e para estas condições a degradação dos compostos orgânicos foi superior a 93%, indicando que o sistema de tratamento proposto apresentou boa eficiência.

Estudo realizado por Borba (2019) buscou avaliar a degradação do corante índigo carmim por processo foto-Fenton. O estudo avaliou as melhores condições de pH (2,5-3,5), de $[\text{H}_2\text{O}_2]$ ($29,5$ - $130,5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) e $[\text{Fe}^{2+}]$ ($13,2$ - $40 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$). Foram acompanhados os comprimentos de onda de 254, 284, 310 e 610 nm, em que o último representa o grupo cromóforo. A melhor performance para o método se deu em pH 2,8, $[\text{H}_2\text{O}_2]$ de 29,5 e $[\text{Fe}^{2+}]$ de $13,2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, com degradação de 74, 98, 85 e 100% para os compostos que absorvem nos comprimentos de 254, 284, 310 e 610 nm, respectivamente.

Malsavad e Sakare (2020), estudaram a aplicação dos processos Fenton e foto-Fenton na degradação do corante vermelho congo. Para o processo foto-Fenton foi utilizado foto-reator com lâmpadas UV-C. O experimento foi conduzido utilizando uma solução com concentração de $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ e pH 3. As $[\text{H}_2\text{O}_2]$ e de $[\text{Fe}^{2+}]$ que promoveram melhores resultados foram de $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ e $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, respectivamente. A remoção de cor foi constatada através da redução dos valores de absorbância, cujo valor foi de 93% para um tempo de reação de 120 minutos.

Foi realizado um estudo comparativo, por Silva *et al.* (2021), da degradação do corante preto reativo (RB5), pelos processos UV/ H_2O_2 , Fenton e foto-Fenton. Também foi analisado o efeito da concentração do H_2O_2 , assim como o efeito da carga inicial de corante sobre a taxa de remoção de cor. O estudo mostrou que independente das condições operacionais o processo foto-Fenton obteve as melhores taxas de degradação quando comparado aos processos UV/ H_2O_2 e Fenton. A condição que melhor forneceu o resultado foi a relação de $[\text{H}_2\text{O}_2]:[\text{RB5}]$ igual a $24,5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}: 25 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ e $[\text{Fe}^{2+}]$ de $15 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, na qual ocorreu completa remoção de cor em apenas 10 minutos.

Foi ainda realizado estudo por Benassi *et al.* (2021), que avaliaram a degradação do corante azul índigo empregado em indústria têxtil, utilizando os processos Fenton e foto-Fenton. A análise foi realizada em meio ácido, com pH 2,8 e a concentração de corante de $2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$. As concentrações de $[\text{H}_2\text{O}_2]$ e de $[\text{Fe}^{2+}]$ empregadas foram de $1500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ e 75

mg·L⁻¹, respectivamente. Obteve-se valores de conversão remoção de cor entre 79,76%, indicando que o processo pode ser utilizado para degradação do corante em estudo.

O emprego de diferentes tipos de radiação pode apresentar resultados distintos quando estas são associadas ao processo Fenton. Por isto, faz-se necessária a seleção adequada do tipo de radiação, tendo em vista melhorar a eficiência do processo e preferencialmente apresentar o baixo custo.

2.4.4 Radiações

A radiação ultravioleta vem sendo muito utilizada nas tecnologias de tratamento de diferentes tipos de poluentes, tais como pesticidas, fármacos, estrogênios e corantes. Isto se dá devido ao seu bom desempenho para otimizar a mineralização de compostos orgânicos. As lâmpadas de radiação UV geralmente possuem formato cilíndrico, um padrão fixo de radiação, longo tempo de aquecimento e carecem de equipamento elétrico auxiliar para operar (SILVA *et al.* 2020; KESHAVARZFATHY, 2019).

Diante desses fatos, a radiação LED vem se mostrando como uma alternativa para processos fotoassistidos, pois são lâmpadas menores, robustas, podem ser operadas com suprimento de energia convencional, consomem pouca energia, possuem baixo tempo de aquecimento, são estáveis, possuem alta pureza espectral além de permitirem emissão em comprimentos de onda mais longos, não contem mercúrio e possuem longa vida útil. Tais aspectos fazem da radiação LED uma boa alternativa para os processos fotoassistidos, apesar de serem mais caras do que as lâmpadas UV convencionais (SILVA *et al.* 2020; KESHAVARZFATHY, 2019).

No estudo realizado por Silva *et al.* (2020) foram utilizadas lâmpadas LED como alternativa as fontes de radiação comumente utilizadas em POA, dentre eles o foto-Fenton. No experimento, a [Fe²⁺] utilizada foi de 5 mg·L⁻¹, o pH da solução foi ajustado para 3 e [H₂O₂] utilizada foi de 100 mg·L⁻¹. Observou-se que a utilização de LED no processo foto-Fenton resultou na degradação de 99,9% do corante.

Nascimento *et al.* (2021) estudou a degradação de mistura de compostos utilizados na indústria têxtil, a saber o surfactante brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) e os corantes amarelo ouro RNL-150% e azul reativo BF-5G, utilizando processos oxidativos avançados, como Fenton e foto-Fenton, associados a radiações LED e UV-C. O estudo foi conduzido em pH 3,5, [H₂O₂] de 50 mg·L⁻¹ e [Fe²⁺] de 3 mg·L⁻¹. Concluiu-se que o processo foto-Fenton

utilizando radiação *LED* nas condições apresentadas foi capaz de degradar 99% dos grupos cromóforos em 180 min.

2.5 MODELOS CINÉTICOS

Reações químicas, apresentam características cinéticas singulares que podem se adequar a modelos matemáticos já conhecidos. Estes, possibilitam a previsão do comportamento de processos químicos mesmo com um número reduzido de dados disponíveis (WIENS; COPAN; SCHAEFER, 2019).

Quando compostos orgânicos são submetidos a processos oxidativos avançados, de forma geral, apresentam modelagem cinética de pseudo-primeira ordem (Equação 12) (KHUZWAYO; CHIRWA, 2017). Outros modelos de possível representação são os de pseudo-segunda ordem (MOUSSOUT *et al.* 2018) (Equação 13) e o modelo proposto por Chan e Chu (2003) (Equação 14).

$$\frac{C}{C_0} = \exp(-k_1 \cdot t)$$

(12)

$$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{1+k_2 \cdot t \cdot C_0}$$

(13)

$$\frac{C}{C_0} = 1 - \frac{t}{\rho + \sigma \cdot t}$$

(14)

Em que: C_0 e C são as concentrações inicial e no tempo t , respectivamente; k_1 (min^{-1}) e k_2 ($\text{L} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$) são as constantes de taxa dos modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem; ρ (min) e σ (adimensional) são duas constantes do modelo de Chan e Chu relacionadas à cinética reacional e à capacidade oxidativa do sistema, respectivamente.

Estudo realizado por Suhan *et al.* 2021 analisou a cinética de degradação do corante preto Sudão B para diferentes modelos cinéticos, utilizando processo Fenton. O experimento foi realizado em pH 3 e as melhores condições de $[\text{H}_2\text{O}_2]$ e $[\text{Fe}^{2+}]$ foram de $150 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ e $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, respectivamente. Para tais condições, a degradação foi de 95% e o modelo cinético de

melhor ajuste a curva de degradação foi o de pseudo-segunda ordem, apresentando coeficiente de regressão linear (R^2) de 0,99.

Raheb e Manlla (2021) avaliaram a degradação do corante azul de metileno através do processo foto-Fenton. O experimento foi realizado em pH neutro e os valores de $[H_2O_2]$ e $[Fe^{2+}]$ foram de $80 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ e $6 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, respectivamente. Foram utilizados os modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem e foi possível observar que o modelo de melhor ajuste dos dados de concentração foi o de pseudo-primeira ordem, apresentando R^2 de 0,998.

2.6 TOXICIDADE

A degradação de compostos orgânicos não promove necessariamente a redução da sua toxicidade. Isto se deve ao fato de que durante o tratamento oxidativo é possível que haja a formação de compostos intermediários, que podem ser igualmente ou até mais tóxicos que os poluentes iniciais. Sendo assim, o ensaio de toxicidade é importante como uma outra forma de determinação da eficiência do POA (WANG; WANG; 2021).

Nestes ensaios podem ser utilizados diferentes tipos de organismos, dentre eles microrganismos, animais e plantas. Estes serão submetidos a testes baseados em ensaios ecotoxicológicos. Tais testes podem ser realizados através do contato dos organismos com as soluções antes e pós-tratamento. Em seguida, é verificado se houve danos no comportamento fisiológico dos organismos, o que pode ser usado para indicar toxicidade no efluente (WANG; WANG; 2021).

Apesar de ainda menos utilizados do que testes com animais, os ensaios utilizando vegetais vêm se mostrando viáveis e são cada vez mais comuns. Estes métodos são considerados eficazes na avaliação da toxicidade, além de serem práticos, de boa sensibilidade e baixo custo (PRIAC; BADOT; CRINI, 2017). Os testes têm por objetivo observar o efeito fitotóxico na germinação e desenvolvimento das raízes de sementes, tendo em vista que a presença de poluentes tóxicos pode prejudicar seu crescimento natural. Por isso, após a submissão de sementes as amostras que se deseja investigar, quantifica-se as sementes que germinaram e se determina o crescimento de sua radícula (DUARTE *et al.* 2018).

Napoleão *et al.* (2018) avaliaram a degradação do corante têxtil laranja direto 26 submetidos ao processo Fenton. Após serem otimizadas as condições operacionais com

relação ao pH, [H₂O₂] e [Fe], observou-se que foi possível degradar mais de 90% dos compostos que absorvem nos comprimentos de onda acompanhados (238, 304 e 495 nm), no tempo de 120 min. Foi avaliada então a toxicidade com *Lactuca sativa* e observou-se que houve inibição da germinação e do crescimento radicular das sementes.

Borba *et al.* (2019) estudaram a toxicidade e a degradação de solução contendo o corante índigo carmim via processo foto-Fenton utilizando radiação UV-C. O estudo foi conduzido em pH 2,8, com [H₂O₂] de 29,5 mg·L⁻¹ e [Fe²⁺] de 13,2 mg·L⁻¹. A toxicidade foi avaliada ao longo do tempo, numa faixa de 5 a 120 min. Foi observado que o percentual de germinação foi reduzido após 60 min de tratamento e houve inibição de crescimento das radículas entre 15 e 45 min. Tais resultados indicam aumento da toxicidade na solução tratada, o que sugere formação de intermediários mais tóxicos.

Além da toxicidade, outro fator importante a ser avaliado nos processos oxidativos avançados é o comportamento da evolução cinética da degradação dos compostos.

3 METODOLOGIA

Neste capítulo serão apresentadas as metodologias para preparação das soluções e quantificação dos corantes, definição das condições de trabalho, estudo cinético de degradação dos corantes e avaliação da toxicidade das soluções utilizadas no desenvolvimento da pesquisa.

3.1 PREPARAÇÃO E QUANTIFICAÇÃO DOS CORANTES

Os corantes têxteis azul reativo BF-5G e remazol vermelho RB 133% foram utilizados nos ensaios de degradação utilizados nesta pesquisa. Eles foram gentilmente doados pela lavanderia/tinturaria Nossa Senhora do Carmo, situada em Caruaru-PE. As soluções de trabalho preparadas e empregadas no decorrer do estudo foi composta pela mistura de $25 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de cada um dos corantes.

Esta solução, assim como a individual de cada corante foi analisada através da técnica de espectrofotômetro de ultravioleta/visível (UV-Vis), em equipamento da Thermo Scientific, modelo Genesys 10S. Inicialmente, foi realizada varredura espectral na faixa de comprimento de onda (λ) de 200 a 800 nm, visando identificar os λ característicos dos corantes. Foram também realizadas varreduras da solução de trabalho (mistura) em diferentes pH (faixa de 3 a 5), os quais foram utilizados ao longo do estudo. Isto foi feito de modo a verificar se o ajuste do pH causaria deslocamento dos λ identificados.

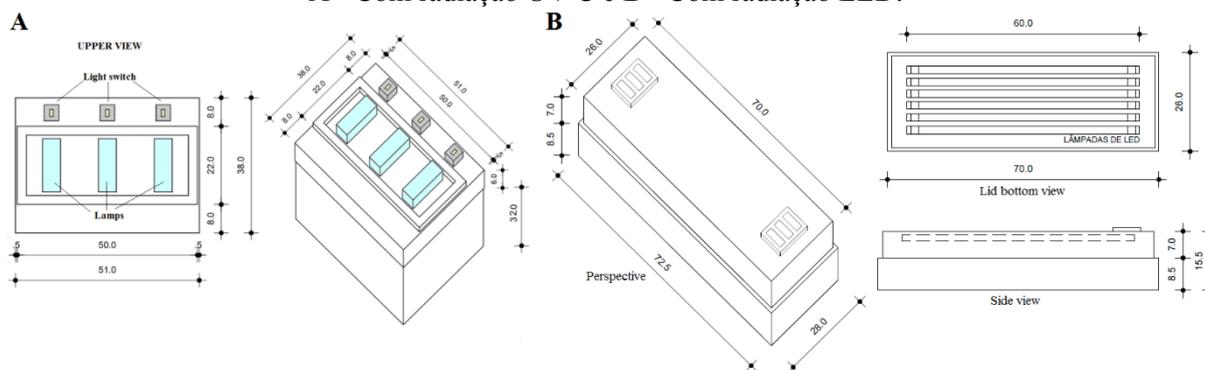
Em seguida, para quantificação dos corantes antes e após a submissão aos tratamentos, foram construídas as curvas analíticas λ identificados numa faixa de concentração de 1 a $25 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. De forma a garantir a confiabilidade dos dados obtidos através das destas curvas, foram calculados os limites de detecção (LD), limites de quantificação (LQ), bem como o coeficiente de variação (CV) para cada método, conforme Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia (INMETRO, 2020). Além disso, foram avaliados os coeficientes de correlação (r) e os erros residuais obtidos a partir da construção das curvas analíticas.

3.2 SELEÇÃO DO PROCESSO OXIDATIVO AVANÇADO

Visando a seleção do processo oxidativo avançado (POA) que forneceria o maior percentual (%) de degradação da mistura dos corantes em estudo, foram realizados ensaios de

fotoperoxidação, Fenton e foto-Fenton, empregando as radiações UV-C e LED, quando aplicáveis. Além disso, ensaios de fotólise também foram realizados, de modo a verificar a contribuição isolada das radiações, sem que fosse preciso adicionar reagentes. Os fotorreatores utilizados para a degradação da solução da mistura dos corantes estão apresentados na Figura 3. Os fotorreatores utilizados são compostos por uma caixa de madeira revestida com papel alumínio, equipadas com lâmpadas UV-C de potência total de 90 W e lâmpadas LED de potência total 60 W). Estas se encontravam dispostas em paralelo na parte interna da tampa. A emissão de fótons para as lâmpadas LED, mensurada utilizando um radiômetro (Empórionet), foi de $3,9 \times 10^4 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$ na faixa do visível e de $28,0 \times 10^{-2} \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$ na faixa do UV-A/UV-B. Para a lâmpadas UV-C a emissão de fótons foi de $17,8 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$.

Figura 3 – Desenho esquemático dos fotorreatores utilizados nos ensaios (as medidas estão em cm). A - Com radiação UV-C e B - Com radiação LED.



Fontes: ZAIDAN *et al.* 2017; NASCIMENTO *et al.* 2020.

Nos ensaios de degradação foram utilizados 50 mL da solução de trabalho contidos em um béquer de 100 mL. Estes foram colocados diretamente nos fotorreatores por 60 min e, ao final, a amostra foi retirada e analisada imediatamente. No ensaio do processo Fenton as lâmpadas permaneceram desligadas.

Para os ensaios de fotoperoxidação, Fenton e foto-Fenton foi utilizado como oxidante peróxido de hidrogênio padronizado (H_2O_2 , 35% v/v, Química Moderna) na concentração de $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Nos ensaios Fenton e foto-Fenton foi empregado como fonte de ferro o sulfato ferroso heptahidratado na concentração de ferro de $1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. O pH das soluções a serem degradadas foi ajustado com soluções de ácido sulfúrico (H_2SO_4), ambas na concentração de $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, com auxílio de pHmetro (Quimis, Q400AS). Para os ensaios Fenton e foto-Fenton o pH foi ajustado para 3 e os ensaios de fotoperoxidação foram conduzidos no pH natural da solução de 5. As condições utilizadas neste estudo foram estabelecidas com base em estudos anteriores realizados por Nascimento *et al.* 2021.

3.3 DEFINIÇÃO DAS CONDIÇÕES DE TRABALHO

De posse do sistema de tratamento (POA/radiação) que apresentou maior eficiência na degradação dos corantes têxteis em mistura, passou-se à etapa de investigação das condições experimentais. Deste modo, para avaliação do efeito da concentração de peróxido de hidrogênio ($[H_2O_2]$), foram transferidas amostras de 50 mL da solução de trabalho para béqueres de 100 mL. Manteve-se constante a concentração de ferro $[Fe]$ em $1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ e a $[H_2O_2]$ foi variada na faixa de 30 a $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. O pH das soluções foi ajustado para 3 e em seguida as amostras foram colocadas no fotoreator selecionado. O experimento foi conduzido durante 60 min e após esse tempo as concentrações dos corantes foram quantificadas em todas as curvas analíticas construídas.

Para avaliar a influência da $[Fe]$ os ensaios foram realizados utilizando os mesmos ~~de~~ 50 mL da solução contendo a mistura de corantes, que foram transferidos para béqueres de 100 mL. Foram avaliadas as $[Fe]$ de 1, 2, 3, 4 e $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ mantendo a $[H_2O_2]$ selecionada no estudo anterior, bem como fazendo uso do dobro desta concentração. O pH das soluções foi ajustado para 3. Em seguida as amostras foram conduzidas ao tratamento por 60 min. Ao final deste tempo elas foram quantificadas imediatamente.

3.4 ESTUDO CINÉTICO DE DEGRADAÇÃO DOS CORANTES

Uma vez definidas as condições de trabalho, a evolução cinética de degradação foi avaliada. Os ensaios de degradação foram realizados utilizando nove béqueres contendo 50 mL da solução de trabalho e as amostras foram retiradas nos tempos individuais de 10, 20, 30, 45, 60, 90, 120, 150 e 180 min. Estas foram ~~e~~ quantificadas para acompanhar o decaimento da concentração dos corantes ao logo do tempo.

Os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem (Equação 12), pseudo-segunda ordem (Equação 13) e o não-linear de pseudo-primeira ordem proposto por Chan e Chu (2003) (Equação 14); foram avaliados a partir do coeficiente de regressão linear (R^2) e valor de erro residual (RSS).

3.5 AVALIAÇÃO DA ECOTOXICIDADE

A toxicidade aguda das amostras de corantes antes e após tratamento foi avaliada comparando a germinação de sementes de *Nasturtium Officinale* (agrião) com os controles negativo (água destilada) e positivo (ácido bórico 3%). Vale ressaltar que o pH das soluções foi neutralizado antes dos ensaios.

A metodologia empregada foi adaptada do trabalho desenvolvido por Santos *et al.* (2019). Nela, as sementes de agrião foram expostas as soluções antes e após tratamento e aos controles negativo e positivo por um período de 120 h, a uma temperatura de $20 \pm 1^\circ\text{C}$ e ao abrigo de luz. Nesses ensaios, 10 sementes foram dispostas sobre papel de filtro em placas de Petri e umedecidas com 2 mL das soluções a serem analisadas.

Ao término da incubação, foram contabilizadas as sementes que apresentaram germinação, com posterior avaliação do seu crescimento radicular. Em seguida, de posse dos dados, foram calculados os índices de crescimento relativo (ICR) e de germinação (IG), conforme Young *et al.* (2012).

$$ICR = \frac{CRA}{CRC} \quad (15)$$

$$IG = ICR \times \frac{SGA}{SGC} \quad (16)$$

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

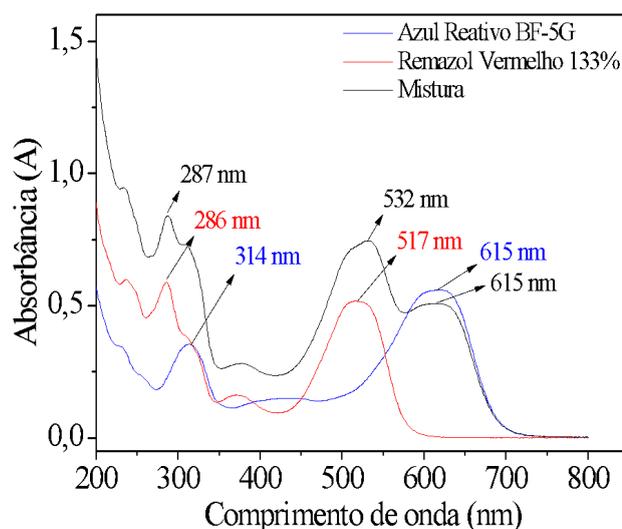
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos para o tratamento da mistura de corantes Azul Reativo BF-5G e Remazol Vermelho 133% em solução aquosa.

4.1 QUANTIFICAÇÃO DOS CORANTES

Visando a identificação dos comprimentos de onda característicos de cada corante estudado e da mistura destes, foi realizado uma varredura espectral na faixa de 200 a 800 nm, por espectrofotometria de absorção no UV/Vis. Na Figura 4 podem ser observados os espectros que correspondem aos corantes Azul Reativo BF-5G, Remazol Vermelho 133% e a mistura de ambos em solução aquosa.

Figura 4 – Varredura espectral dos corantes azul reativo BF-5G e remazol vermelho RB 133% separadamente e em mistura.



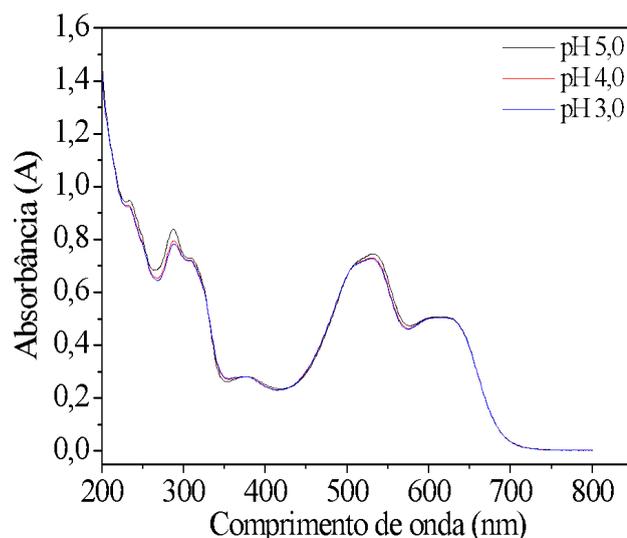
Fonte: o autor (2022).

A partir dos espectros individuais dos corantes (Figura 4), verificou-se o comprimento de onda de máxima absorvância de 517 nm para o corante Remazol Vermelho 133% e de 615 nm para o Azul Reativo BF-5G, os quais são correspondentes aos grupos orgânicos insaturados (cromóforos) que conferem a cor das substâncias. Destaca-se ainda a presença de picos em 286 e 314 nm, também associados aos respectivos corantes. Estes, na região do ultravioleta representam a presença de anéis aromáticos nos compostos estudados, conforme Pavia *et al.* (2017). Para a mistura dos corantes foram identificados três

comprimentos de onda (λ) de 287, 532 e 615 nm, os quais foram utilizados na construção das curvas analíticas e quantificação das concentrações dos corantes.

Os espectros da Figura 5 representam as soluções da mistura de corantes em diferentes valores de pH. Tal estudo foi realizado a fim de observar se ocorreria deslocamento dos picos de máxima absorção.

Figura 5 – Influência do pH da solução nos picos do espectro da mistura de corantes.



Fonte: o autor (2022)

Na Figura 5 pode ser observado que o pH da solução não influencia na posição dos picos característicos dos corantes anteriormente identificados. Isto garantiu a confiabilidade com relação à quantificação, quando utilizadas as curvas analíticas construídas nos λ de 287, 532 e 625 nm. Deste modo, tais λ foram selecionados para acompanhamento, sendo possível por meio deles quantificar as soluções antes e após tratamento. Para tal, foram construídas curvas analíticas na faixa de 1 a 25 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ e seus parâmetros analíticos estão representados na Tabela 3.

Tabela 3 – Parâmetros das curvas analíticas construídas para os λ de 287, 532 e 615 nm.

λ (nm)	LD ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	LQ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	CV (%)	r	Erro residual
287	0,03	0,10	1,03	0,999	0,008
532	0,06	0,23	2,28	0,999	0,013
615	0,03	0,13	1,25	0,999	0,008

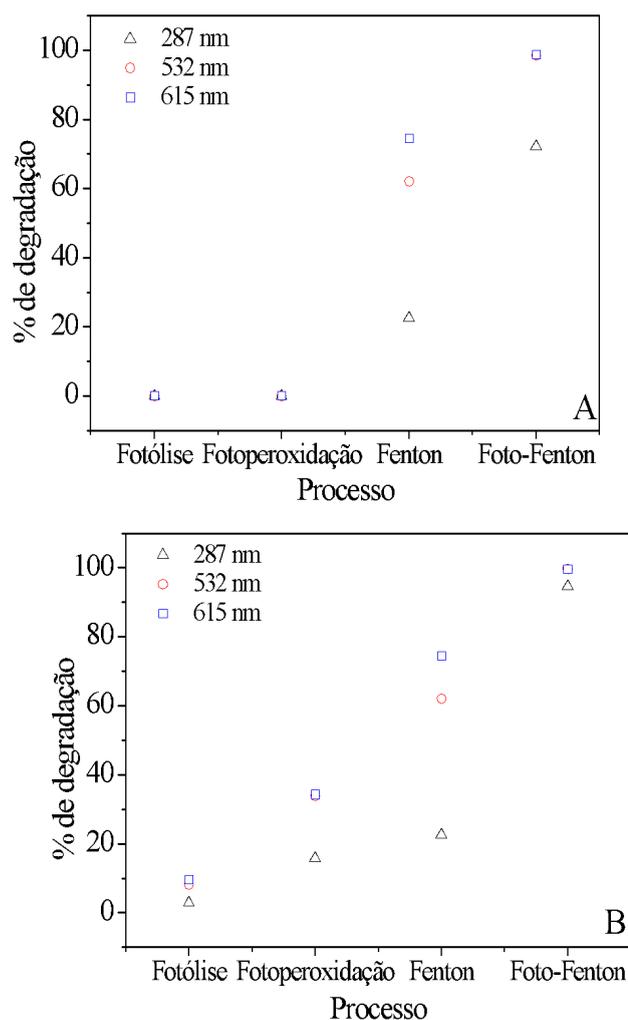
Conforme a Tabela 3, os valores dos r próximos a 1 e dos baixos erros residuais demonstram a linearidade do método. Além disso, é possível observar através dos valores do

coeficiente de variação (CV), todos menores do que 3%, que o método possui boa precisão, pois segundo Harris (2017), quanto menor o valor de CV mais a precisa é a série de dados.

4.2 SELEÇÃO DO PROCESSO OXIDATIVO AVANÇADO

Após encontrados os λ característicos da mistura de corantes, foi realizado um estudo preliminar para selecionar dentre alguns processos de oxidação avançada, qual deles promoveria a maior degradação da mistura de corantes estudados. Os resultados obtidos para a fotólise e para os POA de fotoperoxidação, Fenton e foto-Fenton estão apresentados na Figura 6.

Figura 6 – Percentual de degradação utilizando o processo de fotólise e os diferentes POA com radiações: A – LED e B – UV-C. Condições operacionais: $C_0 = 25 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; $[\text{Fe}] = 1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; pH para fotólise e fotoperoxidação = 5; pH para o Fenton e foto-Fenton = 3 e tempo de tratamento = 60 min.



Fonte: O autor (2022)

Como pode ser observado na Figura 6, os processos de fotólise direta e fotoperoxidação utilizando radiação UV-C obtiveram resultados 10% maior do que estes processos utilizando a radiação LED. Ainda assim, tais processos se mostraram ineficientes na degradação dos corantes, apresentando percentuais de degradação inferiores a 40% para os compostos que absorvem nos três comprimentos de onda utilizando a radiação UV-C.

Para os processos Fenton e foto-Fenton, é possível observar na Figura 6, uma maior degradação dos corantes comparado aos outros dois processos supracitados, tendo a radiação aumentado a eficiência. O método sem radiação apresentou degradação de 60 e 70% para os compostos que absorvem nos λ de 532 e 615 nm, respectivamente. Para o processo foto-Fenton sob radiação UV-C, os compostos que absorvem nos três comprimentos de onda apresentaram degradação maior que 95% após 60 min. Com a radiação LED os compostos que absorvem nos λ de 532 e 615 nm apresentaram degradação acima de 95% e no λ de 287 nm a degradação foi de 70%.

Segundo Lebron *et al.* (2021), a maior eficiência do processo foto-Fenton se dá devido a regeneração dos íons Fe^{2+} pela fonte luminosa. Isto gerou um processo cíclico, em que houve formação de íons Fe^{3+} na presença de H_2O_2 e posterior redução a Fe^{2+} na presença de água e radiação, conforme a Equação 11 apresentada no subitem 2.4.3.

Verifica-se ainda, a partir da Figura 6, que há maior dificuldade na degradação do grupo químico referente ao λ de 287 nm. Este λ está associado aos anéis aromáticos presentes na molécula dos compostos, em que a transição $\pi^* \rightarrow \pi^*$ requer maior absorção de energia para a quebra das ligações. Os λ associados ao grupo cromóforo apresentam ligação azo ($-\text{N}=\text{N}-$) na qual a transição $n \rightarrow \pi^*$ requer menor energia para ser quebrada (ERTUGAY; ACAR, 2017).

Muito embora o processo foto-Fenton com radiação UV-C tenha apresentado degradação superior ao LED para o comprimento de onda de 287 nm, selecionou-se a radiação LED para os experimentos subsequentes, tendo em vista que esta radiação também apresentou boa degradação com menor gasto energético.

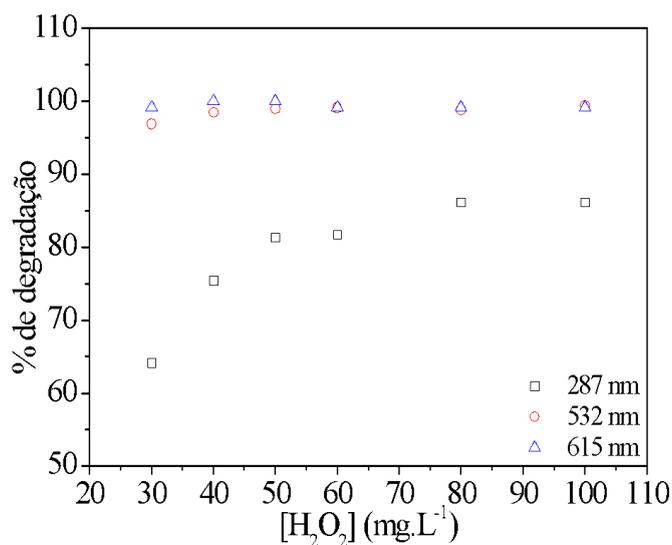
4.3 DEFINIÇÃO DAS CONDIÇÕES DE TRABALHO

Como base nos resultados apresentados no item anterior, foram avaliados os efeitos da concentração de peróxido de hidrogênio e do ferro no processo de degradação da mistura dos corantes Remazol Vermelho RB 133% e Azul Reativo BF-5G. Os ensaios foram realizados submetendo a solução de trabalho ao sistema foto-Fenton/LED.

4.3.1 Avaliação da concentração do peróxido de hidrogênio

A concentração de peróxido de hidrogênio ($[H_2O_2]$) foi avaliada tendo em vista que a degradação dos compostos orgânicos está ligada diretamente à quantidade deste oxidante no meio reacional, pois este composto é fonte radicais HO^\bullet ativos. (ESTEVES; RODRIGUES; MADEIRA, 2017). A degradação da mistura de corantes foi analisada para os diferentes valores de $[H_2O_2]$. O tempo do experimento foi de 60 min e os resultados obtidos estão apresentados na Figura 7.

Figura 7 – Avaliação do efeito da $[H_2O_2]$ no % de degradação da mistura dos corantes Remazol Vermelho 133% e Azul Reativo BF-5G. Condições operacionais: $C_0 = 25 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (cada corante); pH da solução = 3; $[Fe] = 1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; $[H_2O_2] = 30, 40, 50, 60, 80$ e $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ e tempo de tratamento = 60 min



Fonte: o autor (2022)

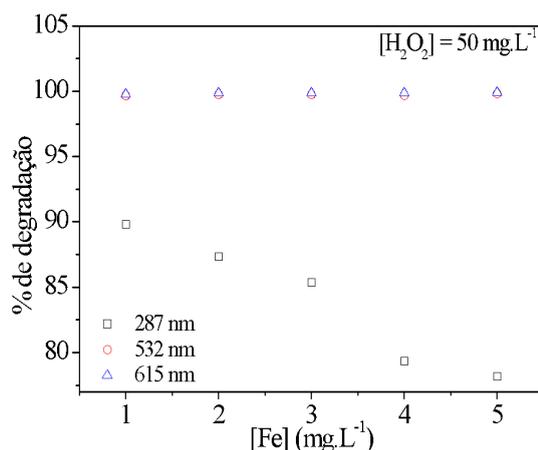
Percebe-se através da Figura 7 que ocorreu um aumento em torno de 18% na degradação dos compostos associados ao λ de 287 nm quando a $[H_2O_2]$ foi de 30 para 50 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, no entanto a partir desta concentração o aumento na degradação foi inferior a 3%. Para os demais λ (532 e 615 nm) a degradação foi acima de 95% para todas as $[H_2O_2]$. Posto isso, o valor de 50 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ foi selecionado, tendo em vista a eficiência de degradação apresentada nesta condição, com menor custo operacional comparado as demais condições de 60 a 100 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

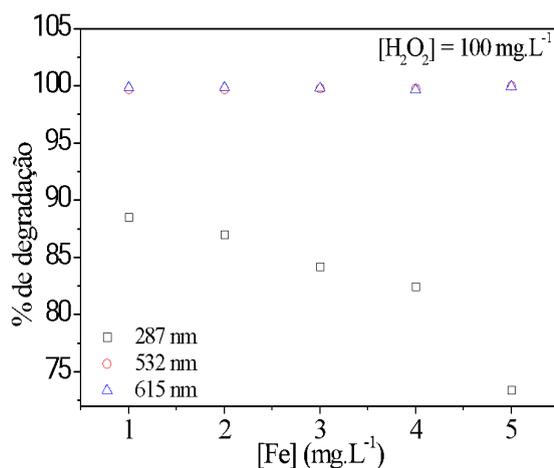
Comportamento semelhante foi observado por Nascimento *et al.* (2021), no qual realizaram estudo de degradação de uma mistura contendo os corantes Azul Reativo BF-5G e Amarelo Ouro RNL-150%, além do surfactante brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB), empregando radiação LED. Foram testados os valores de $[H_2O_2]$ de 40, 50, 60, 70, 80, 90 e $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ e verificou-se que os valores de degradação aumentaram até $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, ficando constantes até o valor de $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

4.3.2 Avaliação da concentração de ferro

Tendo em vista que a reação de Fenton também é afetada pela $[Fe]$ no meio, pois este catalisa a reação de decomposição do H_2O_2 , foi realizado estudo para avaliar a quantidade que promoveria uma maior degradação da mistura dos corantes. Os ensaios foram realizados fixando-se a $[H_2O_2]$ em $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ conforme estudo anterior. Decidiu-se também utilizar a $[H_2O_2]$ de $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, a fim de verificar se com o aumento da disponibilidade de H_2O_2 na presença de maiores $[Fe]$, aumentaria a geração de radicais no meio. Os percentuais de degradação da mistura dos corantes para avaliação do efeito da $[Fe]$ estão apresentadas na Figura 8.

Figura 8 – Avaliação do efeito da $[Fe]$ no % de degradação da mistura dos corantes Remazol Vermelho 133% e Azul Reativo BF-5G. Condições operacionais: $C_0 = 25 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (cada corante); pH da solução = 3; $[Fe] = 1, 2, 3, 4, 5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; $[H_2O_2] = 50 \text{ e } 100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ e tempo de tratamento = 60 min





Através da Figura 8 é possível observar que para valores de $[Fe]$ acima de $1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ há decréscimo na degradação do grupo associado ao λ de 287 nm para ambos os valores fixados de $[H_2O_2]$. Esta diminuição está associada à autoinibição do radical oxidante, que é convertido a íons hidroxila devido ao excesso de Fe, segundo Bensalah, Dbira e Bedoui (2019). Para os demais valores de λ (532 e 615 nm) a degradação foi acima de 95% para todos os valores de $[Fe]$ empregadas, indicando eficiência na eliminação dos grupos cromóforos.

Tendo em vista que os valores de degradação foram os mesmos para os dois valores fixados de $[H_2O_2]$, foi mantido o valor de $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ selecionado no estudo anterior, o que confere menor custo operacional ao processo. Além disso, foi selecionado também a $[Fe]$ no valor de $1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, pois obteve-se degradação máxima.

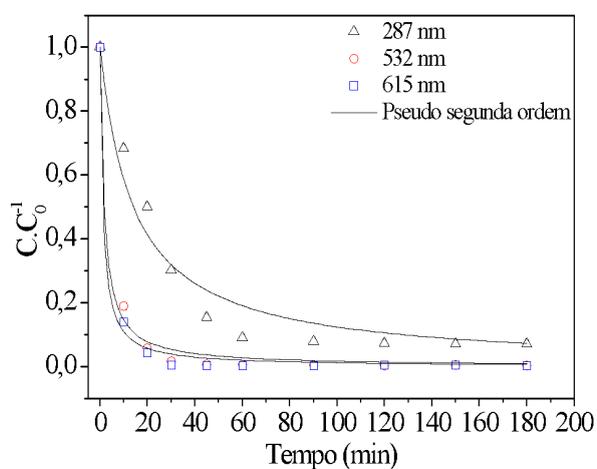
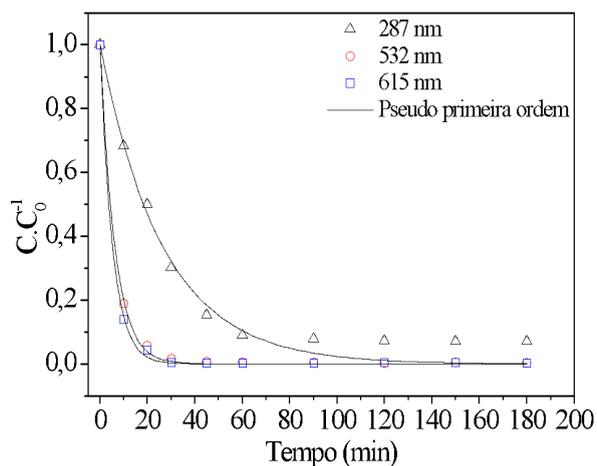
O resultado obtido corrobora com o estudo realizado por Nascimento *et al.* (2021), no qual foi avaliada a degradação de uma mistura de corantes e um surfactante utilizando radiação UV-C. Foram testadas $[Fe]$ de 1 a $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ e verificou-se que a maior degradação foi obtida para o valor de $1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, o qual foi selecionado para estudos subsequentes. Após selecionado o método e definidas as condições operacionais do sistema, foi realizado estudo cinético.

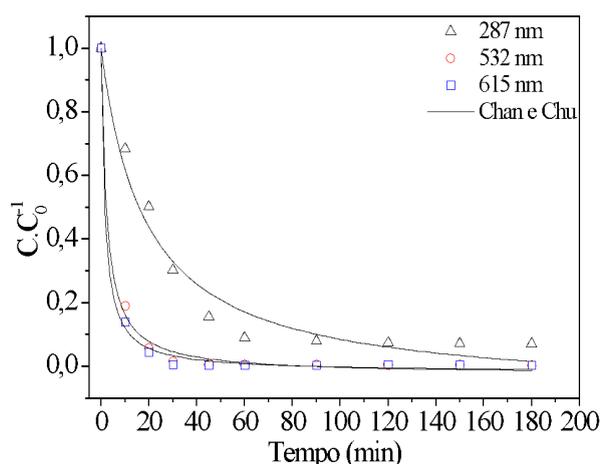
4.4 ESTUDO CINÉTICO DE DEGRADAÇÃO DOS CORANTES

Utilizando o sistema foto-Fenton com radiação LED nas condições definidas nas etapas anteriores, acompanhou-se a evolução da cinética de degradação da mistura de corantes e foi realizado ajustes dos modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda

ordem e o proposto por Chan e Chu (2003). Os resultados podem ser visualizados na Figura 9.

Figura 9 – Ajuste cinético das curvas de degradação da mistura de corantes Remazol Vermelho 133% e Azul Reativo BF-5G para os modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e proposto por Chan e Chu (2003). Condições operacionais: $C_0 = 25 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (cada corante); pH da solução = 3; $[\text{Fe}] = 1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$





Fonte: o autor (2022)

Pode-se observar a partir da Figura 9 que a estabilização do sistema foi atingida a partir de 45 min de exposição para os grupos cromóforos (532 e 615 nm), com % de degradação superiores a 99%. Para o λ de 287 nm, a estabilização ocorreu a partir de 90 min com 92% de degradação. Além disso, pôde ser visualizado que os dados de degradação dos compostos que absorvem nos três λ estudados foram representados pelos modelos avaliados. Os parâmetros cinéticos das curvas foram calculados para melhor avaliação dos ajustes e estão apresentados na Tabela 4.

Tabela 4 – Constantes dos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e Chan e Chu.

λ (nm)	Pseudo-primeira ordem			Pseudo-segunda ordem			Chan e Chu			
	k_1	R^2	RSS	k_2	R^2	RSS	$1/\rho$	$1/\sigma$	R^2	RSS
287	0,04	0,98	0,02	0,003	0,96	0,04	0,05	1,08	0,97	0,03
532	0,16	0,99	0,0005	0,02	0,99	0,006	0,46	1,02	0,99	0,003
615	0,19	0,99	0,0005	0,04	0,99	0,003	0,65	1,02	0,99	0,002

De acordo com a Tabela 4, todos os modelos cinéticos apresentaram R^2 acima de 0,96, o que indica ajuste satisfatório aos dados de degradação obtidos. Além disso, pode-se observar que os valores de RSS dos modelos foram próximos para os λ de 532 e 615 nm e apresentou maiores valores para o λ de 287 nm.

Vale destacar que os valores de k_1 foram maiores para os grupos cromóforos, correspondentes aos λ de 532 e 615 nm, indicando maior velocidade de degradação quando

comparado ao grupo aromático ($\lambda = 287$ nm). Este comportamento corrobora com fato de que os grupos aromáticos serem mais estáveis quimicamente e por isso mais difíceis de degradar.

Resultado semelhante foi obtido no estudo realizado por Raheb e Manlla (2021), no qual foi avaliada a degradação do corante azul de metileno através do processo foto-Fenton. Foram utilizados os modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem e foi possível observar que os modelos ajustaram bem os dados de degradação obtidos para temperaturas de 333 K, com destaque para o de pseudo-primeira ordem, apresentando R^2 de 0,998.

Após estudo cinético foi realizada avaliação da toxicidade da solução contendo os corantes antes e depois do tratamento para determinar eficiência do método na eliminação de compostos nocivos ao meio ambiente. Para tal, foi utilizada sementes de *Nasturtium Officinale* (agrião) como organismo-teste.

4.5 AVALIAÇÃO DA ECOTOXICIDADE

A partir dos dados obtidos de germinação e crescimento da radícula, foram calculados os valores de ICR (Equação 15, item 3.5) e IG (Equação 16, item 3.6). Os resultados estão representados na Tabela 5. Vale ressaltar que não ocorreu germinação nas amostras do controle positivo.

Tabela 5 – Dados dos ensaios de toxicidade utilizando sementes *Nasturtium Officinale* (agrião).

Solução	Sementes germinadas (\pm desvio padrão)	Comprimento das raízes em cm (\pm desvio padrão)	ICR	IG (%)
Controle negativo	10 \pm 0,00	4,10 \pm 0,10	1	100
Antes do tratamento	7,33 \pm 1,15	2,70 \pm 0,20	0,66	48,3
Após tratamento	9,00 \pm 0,00	1,47 \pm 0,32	0,36	32,2

A partir da Tabela 5, pode-se observar que as sementes submetidas à solução antes do tratamento apresentaram inibição na germinação das sementes e no crescimento das raízes, indicando que há compostos tóxicos na solução que necessitam de tratamento. Após

submissão da solução ao método de degradação proposto, houve aumento na germinação das sementes, contudo o crescimento das raízes foi menor do que na solução sem tratamento.

Ao avaliar os valores de ICR e IG, comparativamente aos valores do controle negativo, percebe-se que a solução após tratamento causou maior impacto negativo nas sementes que a solução sem tratamento. Estes resultados estão de acordo com estudo realizado por Borba *et al* (2019) onde foi realizada a degradação do corante índigo carmim através de processo foto-Fenton e em seguida foi feito ensaios de toxicidade. No trabalho foi constatado que a solução após tratamento apresentou um maior poder inibitório, sugerindo a formação de intermediários mais tóxicos. Outro fator relevante é que, conforme Zheng et al. (2019), a presença do ferro na solução é prejudicial para a atividade celular das plantas e a acumulação deste metal nas raízes inibe o seu crescimento.

Diante dos resultados de toxicidade obtidos, percebe-se que a solução ainda é nociva para o organismo submetido a ela. Contudo o POA apresenta potencial para degradação da mistura de corantes se for associado a outras técnicas de tratamento, como processos físico-químicos ou biológicos, tendo em vista que utilizar métodos em conjunto pode aumentar a eficiência na degradação de compostos orgânicos.

5 CONCLUSÕES

Dentre os processos avaliados, o foto-Fenton obteve os melhores resultados de degradação dos corantes em estudo. Posto isso, foi selecionado o sistema foto-Fenton empregando radiação LED, pois apresenta menor custo energético, não contém mercúrio e apresenta boa degradação quando comparado a radiação UV-C.

Posteriormente, através do estudo cinético, foi possível constatar que os modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e o proposto por Chan e Chu, foram eficientes para representar os dados experimentais da degradação da mistura dos corantes. Além disso, foi constatado que a degradação dos grupos cromóforos é mais rápida do que dos grupos aromáticos.

Por último, afim de avaliar a toxicidade das soluções antes e após o tratamento, verificou-se que embora a germinação frente a solução após tratamento tenha sido maior que a inicial, ocorreu inibição no crescimento das radículas. Sendo assim, seria necessário avaliar a toxicidade frente a outras espécies de sementes, bem como outros organismos.

Diante do exposto, pode-se concluir que o método foto-Fenton utilizando radiação LED, por sua capacidade de degradar os corantes Azul Reativo BF-5G e Remazol Vermelho RB 133%, apresenta potencial para ser empregado na degradação destes compostos juntamente com outras técnicas de tratamento físico-químicas e/ou biológicas.

REFERÊNCIAS

- ABIT. **Associação Brasileira da Indústria Têxtil e de Confecção**. 2022. Perfil do setor. Disponível em: <http://www.abit.org.br/cont/perfil-do-setor>. Acesso em: 23 Fev. 2022.
- BANSAL, P.; SUD, D. Photodegradation of commercial dye, CI reactive blue 160 using ZnO nanopowder. **Separation and purification technology**, v. 85, p.112-119, 2012.
- BARATHI S.; Karthik C.; SELVARAJ N.; PADIKASAN I.A. Biodegradation of textile dye Reactive Blue 160 by *Bacillus firmus* (Bacillaceae: Bacillales) and non-target toxicity screening of their degraded products. **Toxicol Reports**, v. 7, p. 16-22, 2019.
- BENASSI, J. C., SANCHEZ, A. A. C., da COSTA, S. A., DA COSTA, S. M. Evaluation of color removal efficiencies and kinetic parameters of Fenton (H_2O_2/Fe^{2+}) and photo-Fenton ($H_2O_2/Fe^{2+}/UV$) processes in the treatment of a textile wastewater containing indigo blue. **Brazilian Journal of Development**, v. 7, n. 11, p. 102327-102347, 2021.
- BORBA, F. H.; PELLENZ, L.; BUENO F.; dos SANTOS ANTES, B.; INTICHER, J. J. Investigação da toxicidade aguda (*Lactuca Sativa*) e da degradação do corante Índigo Carmim pelo processo de oxidação foto-Fenton. **Fronteiras: Journal of social, technological and environmental Science**, v. 8, n. 2, p. 307-332, 2019.
- BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011. Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), Brasília, DF, 2005
- CAI, Q. Q.; JOTHINATHAN, L.; DENG, S. H.; ONG, S. L.; NG H. Y.; HU, J. Y. **Fenton and ozone-based AOP processes for industrial effluent treatment**. Department of Civil & Environmental. Engineering, National University of Singapore. 2021.
- CUNHA, R. S.; SILVA, G. P.; LEITE, R. H. L. **Eletro-oxidação dos corantes reativos Azul BF-5G e vermelho BF-4B utilizando eletrodos de titânio platinado**. Congresso Brasileiro de Engenharia Química. P. 1-7. 2014.
- DE SÁ, F. P.; PEREIRA, A.; GOMES F. B.; DE LIMA BORGES, E. Fotodescoloração dos corantes alimentícios vermelho eritrosina e azul brilhante por fotólise direta. **Brazilian Journal of Development**, v. 6, n. 7, p 46707-46718. 2020.
- DENG, Y.; ZHAO, R. Advanced oxidation processes (AOPs) in wastewater treatment. **Current Pollution Reports**, v. 1, p. 167-176, 2015.
- DIAS, F. F. S.; SILVA P. B. V.; SANTOS, A. F. M. S.; ANDRADE, J. G.; ALBUQUERQUE, I. L. Tratamento de efluente têxtil através de processo oxidativo avançado ($H_2O_2/TiO_2/UV$). **Revista Geama**, v. 4, n. 3, p 4-9, 2018.
- DÓRIA, A. R.; GONZAGA, I. M. D.; DE SALLES PUPO, M. M.; BANDA, G. R. S. **Processos oxidativos avançados: fundamentos e aplicações no tratamento de efluentes industriais**. Congresso de engenharia, Ciência e Tecnologia. 2018.
- DUARTE, A. F. S.; KRAUSE, M. S.; MARTINS, A. L. C.; MIGUEL, M. D.; MIGUEL, O. G. Atividade fitotóxica de *Guettarda Uruguensis* (RUBIACEAE) sobre a germinação e crescimento de sementes de *Lactuca Sativa*. **Visão Acadêmica**, v. 18, n. 4, p. 777-780. 2018.

ERTUGAY, N.; ACAR, F. N. Removal of COD and color from Direct Blue 71 azo dye wastewater by Fenton's oxidation: Kinetic study. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 10, p. 1158-1163, 2017.

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

FERNANDEZ-GONZÁLEZ, R.; MARTIN-LARA, M. A.; BLÁZQUEZ, G.; TENORIO, G.; CALERO, M. Hydrolized olive cake as novel adsorbent for copper removal from fertilizer industry wastewater. **Journal of Cleaner Production**, v. 268, 2020.

FIGUEIREDO M.; SANTOS E. P.; SCHMACHTENBERG N. Processos oxidativos avançados: fundamentos e aplicação ambiental. **Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental**, v. 18, n. 1, p. 79-91. 2014.

FRANÇA, A. A. C.; MOITA NETO, J. M.; RIOS, M. A. S.; PEREIRA, A. D.; LIRA, M. A. T.; MARTINS, L. M.; MATOS, J. M.; SÁ, J. L. S.; SILVA, C. E. Degradação de efluente têxtil sintético utilizando os processos oxidativos avançados foto-Fenton artificial e foto-Fenton solar. **Revista virtual de química**, v. 13, n. 2, p. 1-12. 2020.

GUARATINI, C.C.I.; ZANONI M.V.B. Corantes têxteis. **Química nova**, v. 23, n. 1, p. 71-78

GUIMARÃES, Cynthia Ribeiro. **Óxidos a base de Ca(Zr,Sn)O₃, aplicados na fotodegradação dos corantes Remazol Vermelho 133% e Remazol Amarelo Ouro**. Universidade Estadual da Paraíba, Centro de Ciências e Tecnologia, 2019.

INNOCENZI, V.; PRISCIANDARO, M.; CENTOFANTI, M.; VEGLIO F. Comparison of performances of hydrodynamic cavitation in combined treatments based on hybrid induced advanced Fenton process for degradation of azo-dyes. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 7, n. 3, p 1-9. 2019.

JAIN, S.; SHAH, A. P.; SHIMPI, N. G. An efficient photocatalytic degradation of organic dyes under visible light using zinc stannate (Zn₂SnO₄) nanorods prepared by microwave irradiation. **Nano-struct & nano-objects**, v. 21, p. 1-9. 2020.

JARDIM, W.F. As indústrias químicas e a preservação ambiental. **Revista de Química industrial**, n.692, p.16-18, 1993.

KESHAVARZFATHY, M.; TAGHIPOUR, F. Radiation modeling of ultraviolet light-emitting diode (UV-LED) for water treatment. **Journal of fotochemistry & Photobiology A: Chemistry**, v. 377, p 58-66. 2019.

KHUZWAYO, Z.; CHIRWA, E. M. N.; Analysis of catalyst photo-oxidation selectivity in the degradation of polyorganochlorinated pollutants in batch systems using UV and UV/TiO₂. **South African Journal of Chemical Engineering**. v. 23, p. 17-25, 2017.

KIMURA, I. Y.; GONÇALVES Jr., A. C.; STOLBERG, J.; LARANJEIRA, M. C. M.; DE FÁVERE, V. T. **Efeito do pH e do tempo de contato na adsorção de corantes reativos por microesferas de quitosana**. Universidade Estadual de Maringá. Grupo de Pesquisa em Quitinas e Aplicações Tecnológicas (QUITECH). 1999.

LACERDA E.H.C.; MONTEIRO F.C.; KLOSS J.R.; FUJIWARA S.T. Bentonite clay modified with Nb₂O₅: an efficient and reused photocatalyst for the degradation of reactive textile dye. **Photochem Photobiol**, v. 388, p. 112884. 2020.

LEAL, A. N. R.; OLIVEIRA, L. B. C.; LIMA, A. C. A.; AGUIAR, M. F.; SILVA, J.; FILHO, I. J. C. Remazol red dye removal in water solutions using a mixed adsorbent composed of *aspergillus niger* and elephant grass. **Gestão e sustentabilidade ambiental**, v. 10, n. 3, p. 358-376. 2021

LEBRON, Y. A. R.; MOREIRA, V. R.; MAIA, A.; COUTO, C. F.; MORAVIA, W. G.; AMARAL M. C. S. Integrated photo-Fenton and membrane-based techniques for textile effluent reclamation. **Separation and purification technology**, v. 272, p. 118932. 2021.

LEGRINI, O.; OLIVEROS, E.; BRAUN, A. M. Photochemical processes for water treatment. **Chemical reviews**, v. 93, n. 2, p. 671-698. 1993.

LIMEIRA, V.; DE OLIVEIRA E. S. Análise da eletroflotação no tratamento na água produzida da indústria petrolífera. **Caderno de graduação – Ciências exatas e Tecnológicas**, v. 7, n. 1, p. 155-168, 2021.

LINO, Luiz Filipe Monteiro. **Aplicação de processos oxidativos avançados no tratamento de efluentes da indústria têxtil e degradação e corantes**. Instituto de Geociências e Ciências Exatas. Universidade Estadual Paulista, 2021.

LIU, L.; CHEN, Z.; ZHANG, J.; SHAN D.; WU, Y.; BAI, L.; WANG, B. Treatment of industrial dye wastewater and pharmaceutical residue wastewater by advanced oxidation processes and its combination with nanocatalysts: a review. **Journal of Water Process Engineering**, v. 42, p. 1-19. 2021.

MACHADO, E. P.; XAVIER, C. R.; COUTO, G. H. C. Tratamento de efluente Kraft em lagoa aerada facultativa empregando enzimas lignocelulolíticas. **Interciência**, v. 43, n. 8, p. 590-596, 2018.

MAHMOUD, M. E.; KAHLIFA, M. A.; EL-MALLAH, N. M.; HASSOUBA, H. M.; NABIL, G. M. Performance of MnO₂ nanoparticles-coated cationic CTAB for detoxification and decolorization of sulfonated remazol red and reactive black 5 dyes from water. **International Journal of Environmental Science and Technology**, v. 19, n. 1, p. 141-158. 2021.

MALSAVAD, S. K. S.; SAKARE, P. K. Application of photo Fenton process for treatment of textile Congo-red dye solution. **Materials Today**, v. 46, n. 11, p. 5291-5297. 2020.

MARTINS, Leonardo Madeira. **Estudo da aplicação de processos oxidativos avançados no tratamento de efluentes têxteis visando seu reuso**. Dissertação (Mestrado) – Curso de Desenvolvimento e Meio Ambiente, Universidade Federal do Piauí. 2011.

MOURA, L. S.; SILVA, C. L.; REIS, A. C. S.; MARINHO, E. P.; NÓBREGA, A. C. V.; CARNEIRO, A. M. P. Caracterização de lodo produzido nas lavanderias têxteis da região do Agreste de Pernambuco para uso em materiais de construção alternativos. **Research, Society and Development**, v. 10, n. 4. 2021.

MOURA, Maressa Maria de Melo. **Degradação dos fármacos cetoprofeno, tenoxicam e meloxicam por processo oxidativos avançados**. Tese de doutorado. Universidade Federal de Pernambuco. 2021.

MOUSSOUT, H. *et al.* Critical of linear and nonlinear equations of pseudo-first order and pseudo-second order kinetic models. **Karbala International Journal of Modern Science**. v. 4, p. 244-254, 2018.

NAPOLEÃO, D. C.; DA ROCHA SANTANA, R. M., de AGUIAR SILVA, P. K., CHARAMBA, L. V. C., & do NASCIMENTO, G. E. **Estudo da degradação do corante têxtil Laranja Direto 26 frente ao processo Fenton: acompanhamento cinético e avaliação de toxicidade**. Engenharia Sanitária e Ambiental, 2018.

NASCIMENTO, G. E.; DE FREITAS, R. A.; RODRÍGUES-DIAZ, J. M.; DA SIVA, P. M.; NAPOLEÃO, T. H.; DUARTE, M. M. B. Degradation of the residual textile mixture cetyltrimethylammonium bromide/Remazol yellow gold RNL-150%/reactive blue BF-5G: evaluation photo-oxidation and photo-Fenton processes in LED and UV-C photoreactors. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 28, n. 45, p. 64630-64641, 2021.

NATARAJAN, S.; BAJAJ, H.; TAYADE, R. J. Recent advances based on the synergetic effect of adsorption for removal of dyes from wastewater using photocatalytic process. **Journal of Environment sciences**, v. 65, p. 201-222. 2018.

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

NOREEN S.; THAIRA, M.; GHANKHAR, M.; HAFIZ, I.; BHATTI, H. N.; NADEEM, R.; MURTAZA, A.; YASEEN, M.; SHEIKH, A. A.; NASEEM, Z.; YOUNAS, F. Treatment of textile wastewater containing acid dye using novel polymeric graphene oxide nanocomposites (GO/PAN, GO/PPy, GO/PSTy). **Journal of Materials Research and Technology**, 2021.

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

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

PETERSEN, L.; HEYNEN, M.; PELLICCIOTTI, F. Freshwater resources: past, present and future. **International Encyclopedia of Geography: people, the Earth, Environment and technology**, p 1-11. 2016.

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

QUEIROGA, G. M.; MELO, D. C. P.; LAMARDO, E. Z. Desempenho de ETEs de lavanderias têxteis do polo de confecções do município de Caruaru, agreste pernambucano, que utilizam processos físico-químicos. **Revista eletrônica do PRODEMA**, v. 13, n. 2, p. 55-71, 2020.

RAMOS, R. O.; ALBUQUERQUE, M. V. C.; LOPES, W. S.; SOUZA, J. T.; LEITE, V. D. Degradation of índigo carmine by photo-Fenton, Fenton, H₂O₂/UV-C and direct UV-C: Comparison pathways, products and kinetics. **Journal of water process engineering**, v. 37, p. 101535-101544. 2020.

RAYAROTH, M. P.; ARAVINDAKUMAR, C. T.; SHAH, N. S.; BOCZKAJ, G. Advanced oxidation processes (AOPs) based wastewater treatment – unexpected nitration

side reactions – a serious environmental issue: A review. **Chemical Engineering Journal**, v. 430, p 1-15. 2021.

RIBEIRO, Jefferson Pereira. **Estudo da otimização do processo H₂O₂/UV para degradação do corante Remazol vermelho RB 133%**. Dissertação de mestrado. Universidade federal do Ceará, 2011.

SALARI, N.; TEHRANI, R. M. A.; MOTAMEDI, M. Zeolite modification with cellulose nanofiber/magnetic nanoparticles for the elimination of reactive red 198. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 176, p. 342-351. 2021.

SAMSAMI, S.; MOHAMADIZANIANI, M.; SARRAFZADEH, M. H.; RENE, E. R.; FIROOZBAHR, M. Recent advances in the treatment of dye dye-containing wastewater from textile industries: overview and perspectives. **Process Safety of Environmental Protection**, v. 143, p. 138-163, 2020.

SANTANA, Rayany Magali da Rocha **Tratamento de corantes têxteis através de processos Fenton: desempenho catalítico de reações homogêneas e heterogêneas, cinética de degradação e ensaios ecotoxicológicos**. Dissertação de mestrado. Universidade Federal de Pernambuco. Recife, 2020.

SANTANA, R. M. R.; NASCIMENTO, G. E.; NAPOLEÃO, D. C.; DUARTE, M. M. M. B. Degradation and kinetic study of reactive blue BF-5G and Remazol red RB 133% dyes using Fenton and photo-Fenton process. **Revista Eletrônica em Gestão, Educação, e Tecnologia Ambiental – REGET**, v. 21, n. 2, p. 104-108, 2017.

SANTOS, C. N.; CARMO, B. C. O desafio da sustentabilidade nas lavanderias industriais de Cianorte. **Brazilian Journal of Development**. v. 6, n. 10, p 83771-83785. 2020.

SARASWATI, N. L. P. A.; SASTRAWIDANA, I. D. K Absorption of Remazol red dye from textile waste using activated carbon from coconut shell. **Material sciences and Engineering**, v. 1115, n. 1, p. 1-7. 2021.

SCHEUFELE, F. B. **Estudo da remoção do corante Azul Reativo 5G utilizando bagaço de cana-de-açúcar como adsorvente**. Universidade Estadual de Maringá. Departamento de Engenharia Química. 2014.

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

SILVA, A. M.; SANTOS, T. N.; SANTOS, R.; PESSOA, T. S.; ANJOS, L. C. A.; SOBRINHO, N. A. S.; SALES, P. B. P. Low- cost flow photoreactor for degradation of reactive black 5 dye by UV/H₂O₂, Fenton and photo-Fenton processes: a performance comparison. **Ambiente & Água – an interdisciplinary journal of applied Science**, v. 16, n. 3, p. 1-17. 2021.

SILVA, B. L.; XAVIER, M. G. P. Inovação e tecnologia em lavanderias de jeans do polo têxtil do agreste Pernambucano e a implementação das atividades de reuso de água. **Brazilian Journal of Development**. v. 6, n. 6, p 41458-41476. 2020.

SILVA, H. V. C.; SANTANA, R. M. da R.; NAPOLEÃO, D. C.; SALGADO, J. B. de A.; DUARTE, M. M. M. B. **Avaliação da degradação da mistura de corantes têxteis Azul Reativo 21 e Amarelo Reativo 186 por processo foto-Fenton**. Simpósio Ítalo-Brasileiro de Engenharia Sanitária Ambiental. 2018.

SILVA, M. P.; SOUZA, Z. S. B.; FRAGA, T. J. M.; CARVALHO, M. N.; FREIRE, E. M. P. L. Estudo comparativo da utilização de radiação Led-visível, UV e solar em diferentes processos oxidativos avançados para tratamento do corante azul de metileno. Associação brasileira de engenharia sanitária e ambiental. 2020.

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

SOUZA, A. P. S.; PONTES, P. P. **Utilização de processo Fenton para tratamento de efluente contendo corante disperso**. Associação brasileira de engenharia sanitária e ambiental, 2019.

SUHAN, M. B. K; MAHTAB, S. M. T.; AZIZ, W.; AKTER, S.; ISLAM, M. S. Sudan black B dye degradation in aqueous solution by Fenton oxidation process: Kinetics and cost analysis. **Case Studies in Chemical and Environmental Engineering**, v. 4, p. 1-11 2021.

TEXPAL INDÚSTRIA QUÍMICA LTDA. Disponível em: <<http://www.texpal.com.br/lavanderia.html>> Acesso em 24 de Fev. 2022.

TORRES, L. M.; CARVALHO, W. A. **Estudo comparativo de degradação do corante Reactive Blue 222 aplicando os sistemas: UV/H₂O₂, Fenton, foto-Fenton e Ozônio**. Congresso brasileiro de engenharia sanitária e ambiental. 2019.

WADA, Amanda Ayumi. **Tratamento de efluentes de tingimento por processos oxidativos avançados: revisão da literatura**. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia Têxtil) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Apucarana, 2017.

WANG, J.; WANG, S. Toxicity changes of wastewater during various advanced oxidation processes treatment: An overview. **Journal of Cleaner production**, v. 315, p. 1-13. 2021.

WIENS, A. E.; COPAN, A. V.; SCHAEFER, H. F. Multi-fidelity Gaussian process modeling for chemical energy surfaces. **Chemical Physics Letters: X**, v. 3, 2019.

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

ZAIDAN, L. E. M. C., PINHEIRO, R. B., SANTANA, R. M. R., CHARAMBA, L. V. C., NAPOLEÃO, D. C., SILVA, V. L. Evaluation of efficiency of advanced oxidative process in degradation of 2-4 dichlorophenol employing UV-C radiation reactor. **Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental – REGET**, v. 21, n. 2, p. 147–157. 2017.

ZAZOU, H.; AFANGA H.; AKHOUAIRI, S.; OUCHTAK, H.; ADDI, A. A.; AKBOR, R. A.; ASSABBANE, A.; DOUCH, J.; ELMCHAOURI, A.; DUPLAY, J.; JADA, A.; HAMDANI, M. Treatment of textile industry wastewater by electrocoagulation coupled with electrochemical advanced oxidation process. **Journal of water process engineering**, 2019.

ZHENG, Z., WANG, Z., WANG, X., LIU, D. Blue light-triggered chemical reactions underlie phosphate deficiency-induced inhibition of root elongation of Arabidopsis

seedlings grown in petri dishes. **Molecular Plant**, v. 12, n. 11, p. 1515–1523. 2019.

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

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. 1-5. 2021.

DE PAULA, L. N. R.; DE PAULA, G. M.; RODRIGUES, M. G. F. Adsorption of the reactive blue BF-5G dye on MCM-41 synthesized from Chocolate clay. **Cerâmica [online]**, v. 66, n. 379, p. 269-276. 2020

HARRIS, D. C. **Análise Química Quantitativa**. 9^a ed., Rio de Janeiro: LTC, 2017.