

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ

LARISSA SUCHODOLAK

**AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA DO PROCESSO OXIDATIVO AVANÇADO H₂O₂/UV
NA FOTODEGRADAÇÃO DO CORANTE TÊXTIL AZUL REATIVO 19**

PATO BRANCO

2023

LARISSA SUCHODOLAK

**AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA DO PROCESSO OXIDATIVO AVANÇADO H₂O₂/UV
NA FOTODEGRADAÇÃO DO CORANTE TÊXTIL AZUL REATIVO 19**

**Evaluation of the efficiency of the advanced oxidative process H₂O₂/UV in the
photodegradation of Reactive Blue 19 textile dye**

Trabalho de conclusão de curso de graduação apresentada como requisito para obtenção do título de Bacharel em Química da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR).

Orientador: Marcio Barreto Rodrigues

PATO BRANCO

2023



Esta licença permite download e compartilhamento do trabalho desde que sejam atribuídos créditos ao(s) autor(es), sem a possibilidade de alterá-lo ou utilizá-lo para fins comerciais. Conteúdos elaborados por terceiros, citados e referenciados nesta obra não são cobertos pela licença.



TERMO DE APROVAÇÃO

Avaliação da eficiência do processo oxidativo avançado H_2O_2/UV na fotodegradação do corante têxtil Azul Reativo 19

por

Larissa Suchodolak

Este Trabalho de Conclusão de Curso (TCC) foi apresentado(a) em 15 de junho de 2023 às 15:30 h como requisito parcial para a obtenção do título de Bacharel em Química. O candidato foi arguido pela Banca Examinadora composta pelos professores abaixo assinados. Após deliberação, a Banca Examinadora considerou o trabalho Aprovado.

Marcio Barreto Rodrigues
Prof. Orientador

Davi Costa Silva
Membro titular

Edilson da Silva Ferreira
Membro titular

Nota: O Documento original e assinado pela Banca Examinadora encontra-se no SEI processo 23064.027210/2023-09 e documento 3506635.

RESUMO

As indústrias têxteis caracterizam-se pelo elevado consumo de água e grande volume de rejeitos líquidos com elevada carga orgânica e altos níveis de coloração. Entre os compostos presentes nas águas residuais desse setor industrial, destacam-se os corantes. Neste trabalho foi avaliada a eficiência do processo oxidativo avançado H_2O_2/UV na degradação de um efluente simulado contendo 25 mg.L^{-1} de corante têxtil Azul Reativo 19. Para isso, foram testadas diferentes concentrações de peróxido de hidrogênio para identificar a concentração mais viável do agente oxidante. Da mesma forma, H_2O_2 e radiação UV foram aplicadas separadamente para observar o efeito sinérgico do processo oxidativo avançado. A partir dos dados de absorvância obtidos, foi realizado o estudo cinético da reação, mostrando-se adequar a uma equação de pseudo primeira ordem e também avaliada a energia elétrica por ordem (para avaliar a demanda energética), tendo sido observados resultados satisfatórios para o processo oxidativo avançado do tipo H_2O_2/UV . Tendo em vista que houve total descoloração da amostra em 5 min de reação e com a menor concentração de H_2O_2 , as análises para investigar os efeitos tóxicos do efluente foram realizadas nessa condição e no tempo final do tratamento de 90 min. Os resultados da análise de fenóis totais e grupos aromáticos demonstraram redução na concentração destes parâmetros ao decorrer do tempo de tratamento, sugerindo que em períodos maiores de exposição, haveria melhores resultados. Porém, o teste ecotoxicológico revelou menor inibição de crescimento da *A. salina* no início da reação do que no final, sugerindo a produção de intermediários mais tóxicos para a espécie em maior tempo de exposição. Já a mineralização da carga orgânica verificada pela análise de carbono orgânico total, se mostrou pouco significativa, tendo sido observado 32,4% de redução em 90 minutos de tratamento. Apesar da rápida descoloração, os resultados obtidos sugerem a necessidade de estudos complementares no sentido da otimização da eficiência de remoção de espécies transientes tóxicas, especialmente de natureza fenólica.

Palavras-chave: corantes têxteis; azul reativo 19; processos oxidativos avançados; descoloração.

ABSTRACT

Textile industries are characterized by high water consumption and a large volume of liquid waste with a high organic load and high levels of coloring. Among the compounds present in wastewater from this industrial sector, dyes stand out. In this work, the efficiency of the advanced oxidative process H₂O₂/UV in the degradation of a simulated effluent containing 25 mg.L⁻¹ of textile dye Azul Reativo 19 was evaluated. For this, different concentrations of hydrogen peroxide were tested to identify the concentration most viable of the oxidizing agent. Likewise, H₂O₂ and UV radiation were applied separately to observe the synergistic effect of the advanced oxidative process. Based on the absorbance data obtained, a kinetic study of the reaction was carried out, showing that it was suitable for a pseudo first order equation, and the electrical energy was also evaluated in order (to assess the energy demand), with results observed satisfactory for the advanced oxidative process of the H₂O₂/UV type. Bearing in mind that there was total discoloration of the sample within 5 minutes of reaction and with the lowest concentration of H₂O₂, the analyzes to investigate the toxic effects of the effluent were carried out in this condition and at the final treatment time of 90 minutes. The results of the analysis of total phenols and aromatic groups showed a reduction in the concentration of these parameters over the course of treatment, suggesting that in longer periods of exposure, there would be better results. However, the ecotoxicological test revealed less inhibition of *A. salina* growth at the beginning of the reaction than at the end, suggesting the production of more toxic intermediates for the species with longer exposure time. The mineralization of the organic load verified by the analysis of total organic carbon, was not very significant, with a 32.4% reduction observed in 90 minutes of treatment. Despite the rapid discoloration, the results obtained suggest the need for further studies in order to optimize the efficiency of removing toxic transient species, especially of a phenolic nature.

Keywords: textile dyes; reactive blue 19; advanced oxidative processes; discoloration.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	1
2 OBJETIVOS	3
2.1 Geral	3
2.2 Específicos	3
3 REFERENCIAL TEÓRICO	4
3.1 Indústria têxtil	4
3.2 Resíduos gerados pela indústria têxtil	4
3.3 Corante utilizados nas indústrias têxteis	5
3.3.1 Corante reativos	6
3.3.1.1 Corante Azul Reativo 19	6
3.4 Principais tipos de tratamento de efluentes industriais	8
3.4.1 Fotólise e peroxidação	8
3.5 Processos oxidativos avançados	10
3.5.1 Processo H ₂ O ₂ /UV	12
4 MATERIAL E MÉTODOS	14
4.1 Amostras e reagentes	14
4.2 Reator	14
4.3 Procedimento experimental	15
4.3.1 Análise do efeito da fotólise na descoloração da amostra	16
4.3.2 Análise do efeito da peroxidação na descoloração da amostra	16
4.3.3 Análise do efeito da concentração inicial de H ₂ O ₂ na descoloração por fotoperoxidação	16
4.4 Estudo cinético	17
4.5 Análises	17
4.5.1 Carbono orgânico total - COT	18
4.5.2 Fenóis totais	18
4.5.3 Ecotoxicidade	19
4.5.4 Energia elétrica por ordem (EE/O)	19
4.6 Metodologia de tratamento de resíduos	20
5 RESULTADOS	21
5.1 Caracterização do corante Azul Reativo 19	21
5.2 Tratamento do efluente simulado	22
5.2.1 EE/O	25

5.3 Estudo cinético	25
5.4 Análises	27
5.4.1 COT	27
5.4.2 Compostos fenólicos	28
5.4.3 Ecotoxicidade	30
6 CONSIDERAÇÕES FINAIS	31
REFERÊNCIAS	32

1 INTRODUÇÃO

A água é um recurso indispensável para a sobrevivência humana, não somente para a manutenção das atividades biológicas básicas, mas também para o desenvolvimento das atividades produtivas agrícolas ou industriais (REBOUÇAS *et al.*, 2002; BRANCO, 1993). Entretanto, grande parte da água do planeta é salobra, com salinidade superior a 0,5 partes por mil e inferior a 30 partes por mil, ou indisponível, o que faz com que apenas uma pequena parcela, aproximadamente 0,01%, seja aproveitável para suprir todo o consumo mundial (BAIRD, 2002)

Após décadas, o crescimento populacional exacerbado, a urbanização mal planejada, a expansão das atividades industriais e o aumento da produção agrícola têm promovido um aumento da poluição ambiental, especialmente em razão de grandes volumes de resíduos domésticos e efluentes industriais gerados, que, quando não tratados, possuem elevado potencial poluente (DURIGAN, 2012).

Diante deste cenário de desequilíbrio ambiental, as indústrias têxteis, dentre outras, se destacam, principalmente em razão do elevado consumo de água e da geração de efluentes contendo substâncias coloridas e de baixa biodegradabilidade (corantes e pigmentos sintéticos), rejeitados em corpos d'água (MELO *et al.*, 2007; MOREIRA, 1998).

Dentre as classes de corantes com grande aplicação na indústria, estão os corantes reativos. Estes, quando lançados em rios e lagos, apresentam alta estabilidade, característica inerente à alta complexidade das moléculas e excelente solubilidade em água. Assim, a remoção dessas substâncias é dificultada pelos sistemas convencionais de tratamento, baseados em processos físico-químicos e biológicos, incompatíveis com as características dos efluentes gerados (SOUZA, 2006). Além disso, o elevado teor de corantes nos efluentes têxteis resultam em grandes demandas químicas e biológicas de oxigênio (ROSA *et al.*, 2020).

Sendo assim, o estudo de novos sistemas de tratamento mais eficientes e economicamente viáveis, se apresenta bastante relevante. Como alternativa, surgem os processos oxidativos avançados (POAs), que são capazes de degradar quase que completamente os contaminantes (DA SILVA, 2021). Essa tecnologia atua a partir de reações de degradação envolvendo espécies transitórias oxidantes, em especial, radicais hidroxila ($\text{OH}\bullet$), sendo responsáveis por transformar grande parte dos compostos orgânicos em CO_2 , H_2O e ânions inorgânicos (TEIXEIRA e JARDIM, 2004).

Dentre os POAs mais utilizados para a degradação de corantes em efluentes têxteis está o processo H_2O_2 combinado com radiação UV (BOKHARI *et al.*, 2020; ROSA *et al.*, 2020; HAMEED; MOUSA, 2019; NAVARRO *et al.*, 2018). Este processo apresenta pontos positivos, como fato de poder ser realizado em condições ambiente e o oxigênio formado poder ser aproveitado para processo de decomposição biológica (KALRA *et al.*, 2011).

Porém, alguns fatores interferem na eficiência do processo H_2O_2 /UV na degradação dos corantes têxteis. Dentre eles, o potencial hidrogeniônico (pH), a concentração de peróxido de hidrogênio, a intensidade da radiação ultravioleta, a estrutura do corante e a composição do efluente (SKOLAR; LE MARECHAL, 1998). Portanto, para cada corante haverá uma combinação de condições ótimas para obter os melhores resultados de degradação.

Diante desses aspectos, o presente trabalho tem como objetivo estudar os efeitos da concentração de agente oxidante (H_2O_2) em relação ao POA do tipo H_2O_2 /UV, aplicado para a degradação do corante Azul Reativo 19, através das análises de descoloração, demanda química de oxigênio, demanda bioquímica de oxigênio, fenóis totais e ecotoxicidade. Sendo, estes, parâmetros de interesse ambiental, comuns em efluentes reais da indústria têxtil.

2 OBJETIVOS

2.1 Geral

Avaliar a eficiência do processo oxidativo avançado H_2O_2/UV na fotodegradação do corante Azul Reativo 19.

2.2 Específicos

- ✓ Investigar a eficiência dos processos de fotólise e peroxidação, separadamente, na descoloração do corante;
- ✓ Determinar a concentração inicial de H_2O_2 e tempo de reação mais viável na descoloração da amostra de corante tratada via POA do tipo H_2O_2/UV ;
- ✓ Analisar a taxa de descoloração do corante Azul Reativo 19 em relação ao tempo;
- ✓ Determinar o % de redução de carbono orgânico total (COT) e fenóis totais antes e após a aplicação do POA;
- ✓ Analisar a ecotoxicidade do efluente simulado antes e após aplicação do processo oxidativo avançado.
- ✓ Avaliar a energia elétrica por ordem (EE/O)

3 REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 Indústria têxtil

O setor têxtil foi a primeira área de produção a se organizar como indústria e, em consequência do elevado grau de mercantilização da economia inglesa, encontrou grandes mercados internos e externos. A produção têxtil se expandiu, com as condições necessárias de produção e reprodução dos equipamentos nela empregados, devido a quantidade razoável de trabalhadores com a aptidão requerida para a construção de máquinas no setor manufatureiro (CAMARGO NETO, 2005).

No Brasil, este setor é responsável pela geração de muitos empregos, sendo o segundo maior empregador da indústria de transformação, perdendo apenas para alimentos e bebidas juntos. Atualmente, são 1,36 milhões de empregados diretos e 8 milhões, adicionando os indiretos e efeito de renda, dos quais 60% são de mão de obra feminina (ABIT, 2022).

Entretanto, a indústria têxtil utiliza de muitos processos que consomem um grande volume água gerando grandes volumes de rejeitos líquidos. As águas residuais contribuem para a carga poluidora rejeitada no meio ambiente e se não foram corretamente tratadas, são causadoras de sérios problemas ambientais. Estima-se que são produzidas de 1000 a 3000 m³ de águas residuais, no processamento de 12 a 20 toneladas têxteis por dia (GHALY *et al.*, 2014).

3.2 Resíduos gerados pelas indústrias têxteis

De acordo com Pizyblski *et al.* (2013), ao longo da cadeia de produção das indústrias de confecções têxteis, são gerados diversos resíduos (sólidos e líquidos) de composição variada, dependendo do porte da empresa, de sua capacidade produtiva e das tecnologias utilizadas.

Os processos têxteis são geradores de efluentes volumosos e complexos com elevada carga orgânica, elevados níveis de coloração, sólidos suspensos, demanda bioquímica de oxigênio (DBO) e baixas concentrações de oxigênio dissolvido (OD) (VILLELA, 2003). A poluição das águas causada pelo despejo de efluentes industriais tornou-se uma pauta preocupante, devido ao seu impacto na saúde e segurança ambiental. (ODJEGBA; BAMGBOSE, 2012).

Entre os compostos presentes nas águas residuais têxteis, destacam-se os corantes. Estes, quando presentes nos efluentes e não tratados corretamente, podem chegar aos corpos d'água causando a diminuição da penetração da luz e prejudicando a atividade fotossintética das plantas aquáticas, levando ao esgotamento do oxigênio dissolvido (BABAEI *et al.*, 2017).

Além disso, os corantes possuem para o ser humano e animais aquáticos sendo tóxicos com efeitos mutagênicos, carcinogênicos e alergênicos (DA SILVA *et al.*, 2021). Segundo as Resoluções CONAMA nº 397/2008, nº 410/2009 e nº 430/2011, os corpos hídricos são classificados de acordo com as características físicas e químicas que apresentam.

No Brasil, as Resoluções CONAMA nº 357/2005 e 430/2011 apresentam as condições para lançamento de efluentes de fontes poluidoras diretamente nos corpos receptores. Dentre essas condições, encontram-se:

- Corantes provenientes de fontes antrópicas: virtualmente ausentes;
- Não verificação de efeito tóxico crônico a organismos aquáticos, comprovado pela realização de ensaio ecotoxicológico;
- Fenóis totais até 0,5 mg.L⁻¹ C₆H₅OH.

Além disso, o pH do efluente deve estar entre 5 e 9, assim como deve atender outros diversos parâmetros orgânicos e inorgânicos presentes na legislação.

3.3 Corantes utilizados nas indústrias têxteis

De acordo com Guaratini e Zanoni (2000), um corante é uma substância orgânica colorida usada para conferir cor permanente a outras substâncias por absorção seletiva de luz. Os corantes podem ser classificados conforme sua estrutura química - por exemplo azo e antraquinona - ou pelo método pelo qual é fixado à fibra têxtil, dentre eles: corantes reativos, azoicos, ácidos, dispersivos e branqueadores.

No setor fabril, o sucesso dos produtos têxteis está diretamente relacionado com o processo de tingimento. Devido a demanda dos clientes em relação a cores e tons, a disponibilidade comercial de corantes é vasta, são mais de 10.000 corantes têxteis que geram cerca de 7x10⁵ tons no mundo (RAJAGURU *et al.*, 1999; GUARATINI; ZANONI, 2000), sendo 26.500 tons apenas no Brasil (KUNZ *et al.*, 2002).

Para garantir as propriedades exigidas pelo consumidor, como elevado grau de fixação em relação a luz, lavagem e transpiração, a curto e longo prazo, as substâncias que conferem coloração a fibra devem apresentar alta afinidade, resistência aos agentes causadores de desbotamento, uniformidade na coloração e também apresentar-se viável economicamente (GUARATINI; ZANONI, 2000).

Há diferentes aspectos na constituição dos corantes, como o tamanho da molécula, a planaridade e os grupos funcionais. A verificação dos grupos funcionais é a principal forma de

classificar os corantes, sendo divididos entre quatro grupos: cromóforo, responsável pela cor; auxocromo, que proporciona intensidade às cores; de ligações, que proporciona a característica de ligação com a fibra, podendo ser ligações físicas, químicas e oxidação do grupo solúvel; e, por último, o grupo de solubilizantes, que proporciona a solubilidade (SALEM, 2010 *apud* MARÍN, 2015).

3.3.1 Corantes reativos

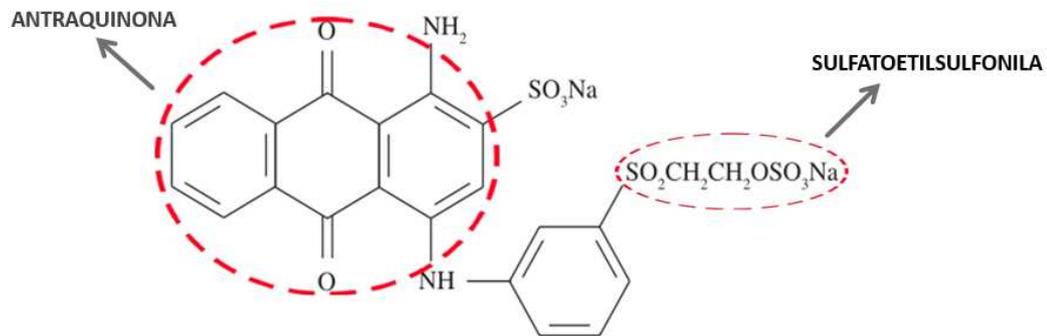
Segundo Guaratini e Zanoni (2000), os corantes podem ser classificados pela estrutura química ou de acordo com o método pelo qual se fixa a fibra têxtil. Alguns dos principais grupos de corantes classificados pelo modo de fixação são os corantes reativos, azoicos, dispersivos e branqueadores. Os reativos constituem a segunda maior classe de corantes e são compostos por moléculas que contêm grupo eletrofílico (reativo), capazes de formar ligação covalente com diferentes fibras têxteis.

Além disso, possuem elevada taxa de solubilidade em água, o que confere maior dificuldade de serem removidos pelos processos convencionais de separação. Os principais tipos de corantes reativos possuem a função azo ($-N=N-$) e antraquinona $((C_6H_6)_2(C=O)_2-)$ como grupos cromóforos, e o grupo clorotriazinila $((CN)_3Cl)$ e sulfatoetilsulfonila ($-SO_2CH_2CH_2OSO_3H$) como grupo reativo (Ribeiro, 2009).

3.3.1.1 Corante Azul Reativo 19

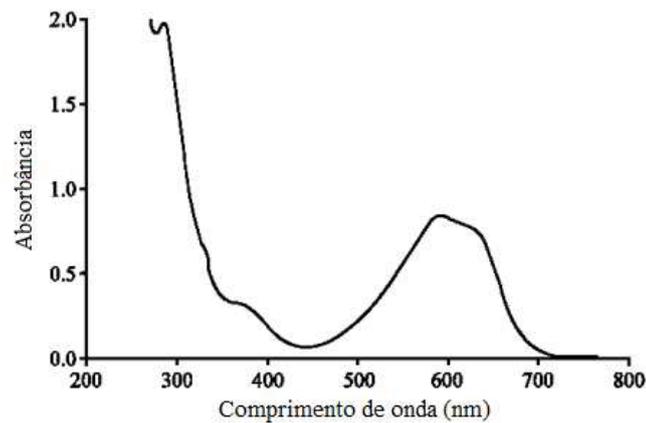
O corante Azul Reativo 19, Azul QR-19 ou Azul Brillhante Remazol (Fig. 1), Color Index 61.200, faz parte do grupo dos corantes reativos, possui como grupo cromóforo antraquinona e como grupo reativo o sulfatoetilsulfonila (WEBER; STICKNEY, 1993). De acordo com Ahmad *et al.* (2014), a fórmula molecular desse composto é $C_{22}H_{16}N_2O_{11}S_3Na_2$, nome científico 1-amino-9,10-dioxo-4-[3-(2-sulfonatoetilsulfonil)anilina] antraceno-2-sulfonato, possui massa molecular de $626,54 \text{ g.mol}^{-1}$ e absorbância $\lambda_{\text{máx}}$ na faixa de 580 a 595 nm, representado no espectro da Figura 2, em 592 nm.

Figura 1 - Estrutura química do corante Azul Reativo 19.



Fonte: Adaptado de Souza (2010).

Figura 2 – Espectro de absorção do corante Azul Reativo 19.



Fonte: Adaptado de Rezaee *et al.* (2008).

É derivado do antraceno e se comporta quimicamente de forma similar aos compostos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, apresentando elevada toxicidade. Devido a elevada estabilidade biológica desse composto, é difícil de ser metabolizado (GALVÃO, 2020).

Esse composto é muito aplicado na indústria de tingimento de fibras celulósicas (ESTEVES *et al.*, 2004) e é muito resistente ao tratamento por oxidação química, por conta da presença da estrutura aromática (antraquinona) estabilizada por ressonância (LIZAMA *et al.*, 2002). Segundo Hao *et al.* (2000), em condições de pH 7 e temperatura de 25°C, o tempo de vida do corante Azul Reativo 19 (AR 19) hidrolisado pode chegar a 46 anos.

3.4 Principais tipos de tratamento de efluentes industriais

De acordo com Arora (2014), estima-se que cerca de 2% dos corantes produzidos são rejeitados diretamente no efluente aquoso e 10% é perdido no processo de coloração. Assim, pode-se supor que por volta de 20% dos corantes entram no ambiente através de efluentes provenientes das instalações de tratamento de águas residuais.

Segundo Freire *et al.* (2000), os efluentes industriais são condicionados a três principais tipos de tratamento, sendo eles os processos físicos, biológicos e químicos. Além disso, esses processos podem atuar em conjunto, melhorando a eficiência do tratamento.

Processos físicos: geralmente, as substâncias contaminantes não são degradadas ou eliminadas, mas apenas são transferidas de fase. O volume na fase líquida é reduzido, mas ficará concentrado na fase sólida, persistindo no geral na forma de iodo, que requer adequada segregação, acondicionamento e destino final.

Processos biológicos: compostos de interesse são utilizados como substrato para crescimento e manutenção de microrganismos, que podem ser aeróbios ou anaeróbios e transformam compostos orgânicos tóxicos em CO_2 e H_2O ou CH_4 e CO_2 , respectivamente. Além disso, em moléculas como do corante AR19, que possuem nitrogênio e enxofre em sua composição, podem ser formados outros gases como amônia (NH_3) e sulfeto de hidrogênio (H_2S). Possuem baixo custo e possibilitam o tratamento de grandes volumes, porém, limitam-se a efluentes que sejam tóxicos aos microrganismos.

Processos químicos: apesar da enorme aplicabilidade dos tratamentos químicos em sistemas ambientais, como purificação de ar, desinfecção e purificação de água e de efluentes industriais, alguns métodos são discutidos. No método de precipitação ocorre a mudança de fase dos compostos, não eliminando completamente o problema ambiental, assim como nos processos físicos. Já no método de incineração, além de muito caro, pode gerar compostos mais tóxicos que o próprio efluente, normalmente dioxinas e furanos.

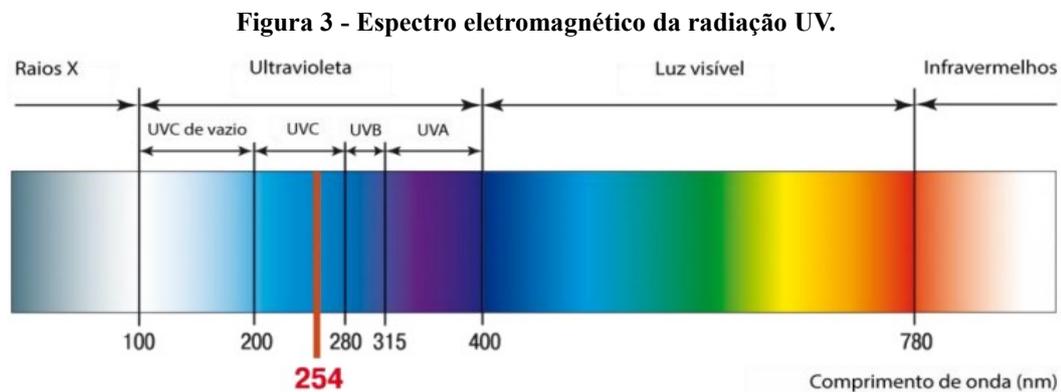
3.4.1 Fotólise e peroxidação

Conforme Henriques (2009), a fotólise direta é um processo físico-químico, pois envolve transferência de elétrons, e ocorre quando um composto se torna instável com a absorção de luz, ocasionando subsequente decomposição. Durante este processo, a radiação absorvida é utilizada para produzir estados eletronicamente excitados das espécies

fotossensíveis, dando início ao processo de desativação. Por exemplo, a fotólise da água, representada na Equação 1.



Além disso, segundo Parsons (2004), a fotólise direta é baseada na irradiação de raios UV em uma matriz aquosa contendo o contaminante, que é compreendida entre 100-400 nm no espectro eletromagnético. A radiação UV se encontra entre a luz visível e os raios-X, e são divididas entre UV-vácuo (100 - 200 nm), UV-C (200 - 280 nm), UV-B (280 - 315 nm) e UV-A (315 - 400 nm), como representado na Figura 3.



Fonte: UVC Smart Systems (2023).

Inúmeras pesquisas têm sido reportadas sobre a degradação de compostos orgânicos em água pela incidência de radiação UV-A, UV-B e UV-C. Porém, de modo geral, os resultados simbolizam certa resistência na remoção de contaminantes da água apenas pela fotólise direta (VULLIET *et al.*, 2004; CARONNA *et al.*, 2006; TSE *et al.*, 2006).

A utilização de processos de oxidação aliados à fotólise direta com radiação ultravioleta (UV), nos sistemas homogêneos, permite que as reações de radicais hidroxila ($\text{OH}\bullet$) ocorram mais rapidamente. Por outro lado, a fotólise direta atuando unicamente sobre o sistema, geralmente, tem eficiência mais baixa, comparado a outros processos envolvendo geração de radicais hidroxila. Dessa forma, o melhor resultado ocorrerá com a combinação dos processos, como $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, O_3/UV e $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ (Ribeiro, 2009).

A peroxidação é um processo de oxidação química, que permite a remoção da carga poluente ou o seu condicionamento para tratamentos subsequentes. Para tratamentos de rotina,

tende a ser de maior custo comparado com processos biológicos, por isso não é tão popular. Ou seja, a aplicação da peroxidação, sob certas circunstâncias, é utilizada para tratar substâncias orgânicas tóxicas ou recalcitrantes a microrganismos, servindo como pré-tratamento para processos biológicos ou processos de transformação de contaminantes orgânicos ou inorgânicos a produtos de oxidação/redução ambientalmente aceitáveis (WEBER; LEBOEUF, 1999).

No estudo de Araújo (2002), pode-se observar que os processos UV e H_2O_2 aplicados separadamente foram incapazes de degradar a concentração empregada do corante Azul Reativo 19. Porém, quando utilizados de maneira combinada, nas condições propostas, estes oxidantes foram capazes de reduzir em 91,1% o valor de carbono orgânico dissolvido (COD) das amostras em 3 horas de tratamento.

Devido às desvantagens dos processos de tratamento convencionais de efluentes têxteis, outros métodos estão sendo estudados. Nesse cenário, os Processos Oxidativos Avançados (POAs) mostram-se capazes de degradar quase que completamente contaminantes, sem geração de resíduos sólidos (DA SILVA, 2021).

Segundo Teixeira e Jardim (2004), os POAs são responsáveis por transformar a grande maioria dos compostos orgânicos em CO_2 , H_2O e ânions inorgânicos, a partir de reações de degradação envolvendo espécies transitórias oxidantes, principalmente os radicais hidroxila ($OH\bullet$).

3.5 Processos oxidativos avançados

Segundo Dezotti (2003), os POAs são tecnologias muito eficientes para destruição de compostos orgânicos de difícil degradação, mesmo que em baixas concentrações. Além disso, podem ser consideradas tecnologias limpas sem a formação de subprodutos sólidos e sem transferência de fase dos poluentes. As principais técnicas envolvem processos de adsorção, precipitação, degradação química, eletroquímica e fotoquímica, e biodegradação (GUARATINI; ZANONI, 2000).

Os POAs se caracterizam pela geração do forte oxidante radical hidroxila, que é capaz de reagir de forma rápida e pouco seletiva com diversos poluentes de relevância ambiental, inclusive corantes têxteis, promovendo a mineralização parcial ou completa do contaminante (ZIMBRON; REARDON, 2009).

O fato dos POAs provocarem a degradação dos contaminantes, por meio de uma sequência de reações químicas, ao invés de apenas os transferir para outra fase, faz desse

método mais vantajoso do que os processos de tratamento convencionais. Além disso, o método apresenta a possibilidade de redução da toxicidade do efluente durante o tratamento, devido ao oxidante ($\text{OH}\bullet$) existir somente durante o processo de oxidação, sendo posteriormente reduzido a hidróxido ou combinados com íons hidrônio (H_3O^+) para produção de água (GOMES, 2009).

Segundo Neamtu *et al.* (2004), os POAs são considerados como potencial alternativa para a descoloração dos corantes, assim como para sua completa mineralização. Se a mineralização completa não for atingida, esses métodos têm capacidade de diminuir a complexidade das estruturas dos corantes, de modo a se tornarem mais facilmente biodegradáveis.

De acordo com Munter (2001), as reações de oxidação com agentes químicos, como peróxido de hidrogênio, ozônio e cloro molecular, normalmente são espontâneas no âmbito da termodinâmica, porém cineticamente desfavorecidas. Entretanto, a velocidade das reações é extremamente alta, estando na faixa de 1 milhão a 1 bilhão de vezes maior que as reações fundamentadas com outros oxidantes químicos, por conta da presença dos radicais hidroxila.

De modo geral, a geração dos radicais hidroxila pode ocorrer em meio homogêneo ou heterogêneo, na presença ou ausência de irradiação (MUNTER, 2001). Segundo Teixeira e Jardim (2004), os POAs que possuem catalisadores dissolvidos no meio, formando uma única fase, são chamados de homogêneos. Já os heterogêneos contam com a presença de catalisadores em forma sólida, formando mais de uma fase com o substrato. Os principais POAs são mostrados na Tabela 1.

Tabela 1 – Principais processos oxidativos avançados.

	Sistemas homogêneos	Sistemas heterogêneos
Com irradiação	UV/ H_2O_2 Foto-Fenton ($\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$) O_3/UV $\text{O}_3/\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Ultrasom}$	Catalisador/UV Catalisador/UV/ H_2O_2 Like Fenton com ferro imobilizado Processos fotoeletroquímicos
Sem irradiação	Fenton ($\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$) $\text{O}_3 - \text{OH}^-$ $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$	Processos eletroquímicos Like Fenton com imobilizado

Fonte: Autoria própria (2023).

Guimarães *et al.* (2012) fizeram um estudo comparativo entre os POAs UV, H₂O₂, UV/H₂O₂, Fe²⁺/H₂O₂ e Fe²⁺/H₂O₂/UV para o corante AR19. O processo que se mostrou mais eficiente foi o foto-Fenton, com redução de 99,4% da coloração e de 94,5% de COD. Em seguida, tem-se o processo UV/H₂O₂, com total remoção da cor e 91,1% de redução de COD, sendo de interesse científico a busca por melhores condições para a redução de COD por meio deste POA.

3.5.1 Processo H₂O₂/UV

Os processos fotoquímicos utilizados para degradação de contaminantes começaram a ser estudados na década de 1970, em que Fujishima e Honda (1972) pesquisaram sobre a fotólise da água utilizando eletrodos de TiO₂.

Somente o peróxido de hidrogênio aplicado como processo de tratamento de águas residuais têxteis é um tanto quanto ineficiente em pH ácido ou básico (TUNAY *et al.*, 1996). Porém, quando irradiado com luz UV, o H₂O₂ é fotolisado para a formação de dois radicais hidroxila (Equação 2), capazes de reagir com contaminantes orgânicos (AL-KDASI *et al.*, 2004). Afinal, de acordo com Kalra *et al.* (2011), os radicais hidroxila livres têm potencial de oxidação de 2,8V, enquanto do peróxido de hidrogênio é 1,78V.



Uma vez gerado o radical hidroxila, seja por adição eletrofílica ou por reação de transferência de elétrons, tem início a degradação do corante (YASSUMOTO *et al.*, 2009).

O processo H₂O₂/UV apresenta vantagens em sua utilização, como a solubilidade em água, estabilidade térmica, procedimentos de operações simples, inexistência de problemas de transferência de massa, nenhuma geração de lodo durante as fases de tratamento, pode ser realizado em condições ambiente e o oxigênio formado pode ser aproveitado para processo de decomposição biológica (FIOREZE *et al.*, 2014; KALRA *et al.*, 2011).

De acordo com Skolar e Le Marechal (1998), os principais fatores que influenciam o processo H₂O₂/UV em águas residuais têxteis são o pH, a concentração de peróxido de hidrogênio, a intensidade da radiação ultravioleta, a estrutura do corante e a composição do efluente. Em geral, a descoloração é mais efetiva em pH 7,0 e elevadas intensidades de radiação,

em uma concentração ótima de peróxido de hidrogênio, que varia de acordo com a classe do corante.

A degradação do corante por $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ é representada nas Equações 3, 4 e 5.



Para a degradação do corante AR 19 por $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, as taxas de reações iniciais em pH ácido e neutro são muito parecidas, ligeiramente influenciadas pelo pH da solução (CHANG *et al.*, 2010). Já em meio alcalino, a taxa de reação inicial decai significativamente. Apesar disso, Azbar *et al.* (2004) e Noreen *et al.* (2023) afirmam que, em geral, melhores resultados de descoloração por processo $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ são encontrados em pH 3. Afinal, o potencial padrão do peróxido de hidrogênio varia de 1,78 V a 0,87 V quando o pH varia de 0 a 14, o que torna o tratamento de efluentes com este oxidante mais promissor em baixos valores de pH (CAVALCANTE, 2005).

O POA representado pela aplicação de peróxido de hidrogênio aliada a irradiação de luz UV foi investigado por alguns autores para a degradação do corante têxtil AR19 (GUIMARÃES *et al.*, 2012; REZAEE *et al.*, 2008; ARAÚJO, 2002). Nesse contexto, foram utilizadas lâmpadas de potências entre 55 e 65 W para os experimentos. Porém, de acordo com Kurbus *et al.* (2002), é evidente que a intensidade da radiação UV tem influência significativa e positiva nos parâmetros ecológicos, uma vez que quanto maior a intensidade de irradiação UV, mais energia é transmitida para a solução de corante, atingindo um maior grau de degradação.

A concentração de peróxido de hidrogênio também tem papel importante quando se refere aos POAs. O aumento da concentração de H_2O_2 reflete em um aumento na eficiência da descoloração até um certo valor crítico, e, quando ultrapassado, faz com que a eficiência comece a diminuir (CHANG *et al.*, 2010; ALATON *et al.*, 1999; GALINDO; KALT, 1998). Chang *et al.* (2010) e Fioreze *et al.* (2014) explicam que, na presença de excesso de H_2O_2 , os radicais hidroxila são consumidos para formar o radical rohidropexila ($\text{HO}_2\bullet$), que tem menor capacidade de oxidação.

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 Amostras e reagentes

O efluente utilizado neste trabalho foi uma solução simulada de efluente com corante AR19, disponibilizado pelo Laboratório de Química da UTFPR, em água destilada. Foram preparados 2 L de solução com concentração de 25 mg.L⁻¹ (SHAHAMAT *et al.*, 2022).

Em seguida, foi feita a caracterização do efluente simulado, pela determinação dos comprimentos de onda de máxima absorbância ($\lambda_{\text{máx}}$), utilizando um equipamento de espectrofotometria de ultravioleta-visível (UV/Vis), modelo Evolution 60S, da marca Thermo Fisher Scientific. Para tal, foi realizada uma varredura na faixa de comprimento de onda de 200 a 800 nm e determinado também o valor do pH da solução. Posteriormente, o percentual de descoloração foi medido pela absorção no $\lambda_{\text{máx}}$ (594 nm) das alíquotas de amostra coletadas nos tempos de 5 a 90 min, pela equação apresentada na Equação 6.

$$\text{Descolorização (\%)} = 1 - \frac{A}{A_0} \times 100 \quad (6)$$

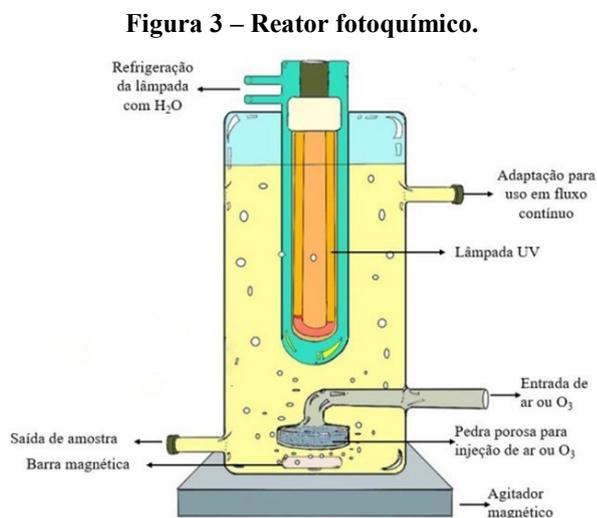
O pH das soluções de corante utilizado para os testes foi fixado em 3, pois em ambiente mais alcalino, uma porção de H₂O₂ é usado para degradação de álcalis, na presença de radiação UV produzindo água e oxigênio em vez de radicais hidroxila (AZBAR *et al.*, 2004, NOREEN *et al.*, 2023) e será ajustado, quando necessário, sob agitação constante (~150 rpm), com soluções de ácido sulfúrico (H₂SO₄) 1 mol.L⁻¹ e de hidróxido de sódio (NaOH) 1 mol.L⁻¹.

O peróxido de hidrogênio utilizado era de 29-32% v/v, nas concentrações 114, 300, 493 mg.L⁻¹ (GUIMARÃES *et al.*, 2012; ARAÚJO, 2002), para análise da influência destas na descoloração do corante AR19. Acima dessas concentrações, ocorre o decaimento do rendimento das reações, já que há formação de radicais hidroperoxila (HO₂•), de menor potencial de oxidação (CHANG *et al.*, 2010; FIOREZE *et al.*, 2014). Todos os reagentes utilizados foram de grau analítico.

4.2 Reator

Para a realização dos experimentos do processo H₂O₂/UV, foi utilizado um reator fotoquímico de escala laboratorial instalado no laboratório N009 da UTFPR *campus* Pato

Branco, da marca Relma, modelo H.P. UV 50F 500 W com 300 mL de capacidade, representado na Figura 3.



Fonte: Autoria própria (2023).

Nesse reator há um compartimento encamisado por outro tubo que permite produzir banho termostático (com circulação de água), evitando aquecimento produzido pela lâmpada UV presente no interior do reator. Além disso, conta com um agitador magnético para homogeneização da amostra durante o procedimento.

4.3 Procedimento experimental

A Tabela 2 apresenta esquematicamente como os testes foram divididos para fotólise, peroxidação e diferentes concentrações de H₂O₂ na combinação H₂O₂/UV.

Tabela 2 – Condições aplicadas para análise de descoloração do corante por meio de UV, H₂O₂ e H₂O₂/UV.

Teste número	Condições do teste	Observação
1	[H ₂ O ₂] ₀ = 0 mg.L ⁻¹ [Corante] ₀ = 25 mg.L ⁻¹	UV = 500 W pH ₀ = 3 Para analisar o efeito da aplicação da fotólise.
2	[H ₂ O ₂] ₀ = 493 mg.L ⁻¹ [Corante] ₀ = 25 mg.L ⁻¹	UV = 0 W pH ₀ = 3 Para analisar o efeito da aplicação da peroxidação.
3-6	[H ₂ O ₂] ₀ = 114 a 493 mg.L ⁻¹ [Corante] ₀ = 25 mg.L ⁻¹	UV = 500 W pH ₀ = 3 Para determinar a melhor concentração de H ₂ O ₂ na descoloração pela combinação de H ₂ O ₂ /UV.

Fonte: Autoria própria (2023).

O tempo de exposição das soluções estudadas à radiação UV é igual ao tempo total de experimento (90 min). Além disso, as reações foram realizadas à temperatura ambiente (22 - 27°C). O volume da solução de corante aplicada no reator foi de 290 mL em cada ensaio e esteve em constante homogeneização durante todo experimento. A descoloração foi calculada pela medida de absorvância das soluções no do corante AR19.

4.3.1 Análise do efeito da fotólise na descoloração da amostra

O reator foi preenchido com a solução de corante AR19 de concentração 25 mg.L⁻¹ e pH 3, valor requerido para o experimento. Alíquotas de 5 mL de amostra foram coletadas em intervalos de tempo de 0, 5, 15, 30, 60 e 90 min, para que fossem medidas e anotadas as absorvâncias no $\lambda_{\text{máx}}$. O início da reação se deu ao ligar a lâmpada UV de 500 W de potência.

4.3.2 Análise do efeito da peroxidação na descoloração da amostra

Assim como o processo anterior, o reator foi abastecido com a solução de corante 25 mg.L⁻¹ e o pH foi conferido e ajustado para 3. Nesta etapa, não foi utilizada a radiação UV. Portanto, a reação iniciou-se com a adição da solução H₂O₂ de 493 mg.L⁻¹ no efluente simulado. Para obter-se os dados da taxa de descoloração da amostra utilizando apenas oxidante na reação, foram coletadas alíquotas de 5 mL da amostra nos tempos 0, 5, 15, 30, 60 e 90 min. A absorvância em cada intervalo de tempo foi medida no $\lambda_{\text{máx}}$ do corante AR19.

4.3.3 Análise do efeito da concentração inicial de H₂O₂ na descoloração por fotoperoxidação

Inicialmente, o reator foi preenchido com a solução de corante Azul Reativo 19 de 25 mg.L⁻¹. Após, o pH da solução ter sido ajustado e aferido para 3, valor requerido para o experimento. Antes do início da reação, a lâmpada UV (potência de 500 W) foi ligada e, enfim, foi adicionado o oxidante H₂O₂ de 114 mg.L⁻¹. A absorvância da amostra foi medida em intervalos de tempo de 0, 5, 15, 30, 60 e 90 min, no $\lambda_{\text{máx}}$ do corante.

O processo se repetiu para as demais concentrações de H₂O₂ (300, 493 mg.L⁻¹). A concentração de solução de corante, os intervalos de tempo de coleta de alíquotas de amostra, o pH e a intensidade da radiação UV mantiveram-se fixos para todos os testes. Assim como a absorvância foi medida no $\lambda_{\text{máx}}$ do corante.

Após a aplicação do processo, pode haver a presença de peróxido de hidrogênio residual, que interfere, principalmente, nas análises de ecotoxicidade das águas residuais. Para

corrigir essa interferência analítica, adicionou-se sulfito de sódio (Na_2SO_3) como agente redutor (KANG et al., 1999). A quantidade de Na_2SO_3 , a ser adicionada nas amostras foi calculada por estequiometria utilizando a Equação 7:



4.4 Estudo cinético

O estudo cinético da descoloração da solução de corante AR19 foram calculadas a partir do modelo de Langmuir-Hinshelwood, onde determinou-se a ordem das reações conforme os modelos de ordem zero, primeira ordem, pseudo-primeira ordem e segunda ordem.

A partir dos estudos cinéticos foi possível prever a velocidade de reação, relacionando com a absorbância. Os modelos são apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 - Ordem de reação relacionando absorbância e tempo para os modelos de ordem zero, primeira ordem, pseudo-primeira ordem e segunda ordem.

Modelos	Relação Absorbância vs Tempo
Ordem zero	$A = A_o - kt$
Primeira ordem	$\ln A = \ln A_o - kt$
Pseudo-primeira ordem	$\ln [A/A_o] = kt$
Segunda ordem	$1/A = 1/A_o + kt$

Fonte: Autoria própria (2023).

Onde, A é a absorbância, t o tempo e A_o a absorbância inicial da solução de corante AR19. A partir de cada representação gráfica dos modelos, obtemos uma reta com inclinação igual a k (constante de velocidade) e coeficiente de correlação (R^2), sendo que o maior valor deste último irá determinar a ordem da reação estudada. Dessa relação, também é possível identificar o tempo de meia vida das amostras.

4.5 Análises

Além da verificação da descoloração das amostras pela diminuição da absorção da luz no $\lambda_{\text{máx}}$, outras análises são relevantes para o estudo da degradação dos corantes. A amostra com melhor resultado de descoloração por meio do POA do tipo $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ (concentração ótima de H_2O_2), passou por análises como carbono orgânico total (COT), determinação de compostos

fenólicos e de ecotoxicidade. As análises foram realizadas em triplicata, antes, durante e após o período de tratamento da solução. Posteriormente também foi realizado o estudo sobre a energia elétrica por ordem do tratamento.

4.5.1 Carbono orgânico total - COT

As análises de COT foram realizadas por meio de um analisador da marca Shimadzu, modelo TOC-L CHN/CSN pertencente ao laboratório multiusuário Central de Análises da UTFPR-DV. O método utilizado para quantificação de carbono total (CT) é o de oxidação catalítica com aquecimento a 680°C. Já para carbono inorgânico (CI), utiliza-se analisador infravermelho não dispersivo. Ao reagir com a solução acidificada pelo reagente para sua determinação, o CI da amostra é convertido em CO₂. A diferença entre CT e CI é o valor do COT (APHA, 2005).

4.5.2 Fenóis totais

A concentração de fenóis totais foi determinada calorimetricamente através do procedimento de Folin-Ciocalteu (Merck) (APHA, 2005).

O método espectroscópico Folin-Ciocalteu baseia-se na redução dos ácidos fosfomolibdico-fosfotungstico pelas hidroxilas fenólicas, originando óxidos azuis de tungstênio (W₈O₂₃) e de molibdênio (Mo₈O₂₃), um complexo que absorve em $\lambda_{\text{máx}} = 740$ nm. A reação ocorre em meio alcalino sendo a solução de carbonato de sódio (Na₂CO₃) a base mais indicada.

Em um tubo de ensaio será adicionado 0,5 mL da solução de corante e, em seguida, 2,5 mL do reagente Folin-Ciocalteu 10% e 2,0 mL de carbonato de sódio 4%. A amostra deverá permanecer em repouso durante 2 h, fora do alcance da luz. Após, será realizada leitura de absorção em espectrofotômetro a 740 nm utilizando como “branco” água destilada. Os resultados serão expressos em mg de equivalentes de ácido gálico (EAG) por 1000 mL de amostra e calculados com base na equação da reta obtida a partir da curva padrão com ácido gálico.

Os valores de fenóis totais do efluente simulado bruto e tratado em 5 e 90 min por POA do tipo H₂O₂/UV foram obtidos a partir da equação da reta da curva padrão de ácido gálico, apresentada na Equação 8.

$$y = 0,192x + 0,0204 \quad (8)$$

Onde o valor de y foi substituído pela absorbância da amostra e x é o número de $\mu\text{gGAE}/0,5 \text{ mL}$ de amostra. Os resultados foram manipulados para se apresentarem em mg.L^{-1} .

4.5.3 Ecotoxicidade

O teste de toxicidade com microcrustáceo foi conduzido pelo método proposto por Guerra (2001), com modificações baseadas na ABNT NBR 13373 (2010), utilizando a *Artemia salina*. O teste baseia-se na contagem do número de náuplios de *A. salina* que estão imóveis ou mortos após 24 h de contato com as amostras.

O meio de cultura foi preparado com 23 g de NaCl, 11 g de $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 4 g de Na_2SO_4 , 1,3 g de $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e 0,7 g de KCl, em solução, com pH ajustado para 9.

Os cistos de *A. salina* foram colocados para eclodir no meio de cultura, por 48 h sob luz contínua e oxigenação. Foram coletados 10 indivíduos ativos (nadando) vistos por lupa e colocados em contato com 10 mL de amostra investigada à temperatura ambiente na presença de luz por 24 h. Após, foi feita a contagem de náuplios mortos ou imóveis.

A análise foi realizada em triplicata, utilizando amostras de efluente bruto e tratado por POA do tipo $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ em 5 e 90 min.

4.5.4 Energia Elétrica por Ordem (EE/O)

A EE/O é definida como o número de kWh.m^{-3} de energia elétrica necessária para degradação de um poluente orgânico em solução aquosa (MAHAMUNI *et al.*, 2010; MATAFONOVA *et al.*, 2018). A equação 9, mostra a equação empregada para o cálculo de EE/O, onde P é a potência da lâmpada (em kW), t é o tempo de irradiação (min), V é o volume da solução do contaminante (em L), e a concentração inicial (C_i) e final (C_f) do poluente.

$$\frac{EE}{O} = \frac{P \times t \times 1000}{V \times 60 \times \log\left(\frac{C_i}{C_f}\right)} \quad (9)$$

A partir da equação, foi comparada a EE/O dos processos de fotólise, peroxidação e fotoperoxidação estudados, a fim de verificar a eficiência energética dos processos separadamente e em conjunto.

4.6 Metodologia de tratamento de resíduos

Os resíduos gerados durante os estudos foram tratados via processos oxidativos avançados para lançamento direto na linha coletora e de acordo com a legislação ambiental vigente.

5 RESULTADOS

5.1 Caracterização do corante Azul Reativo 19

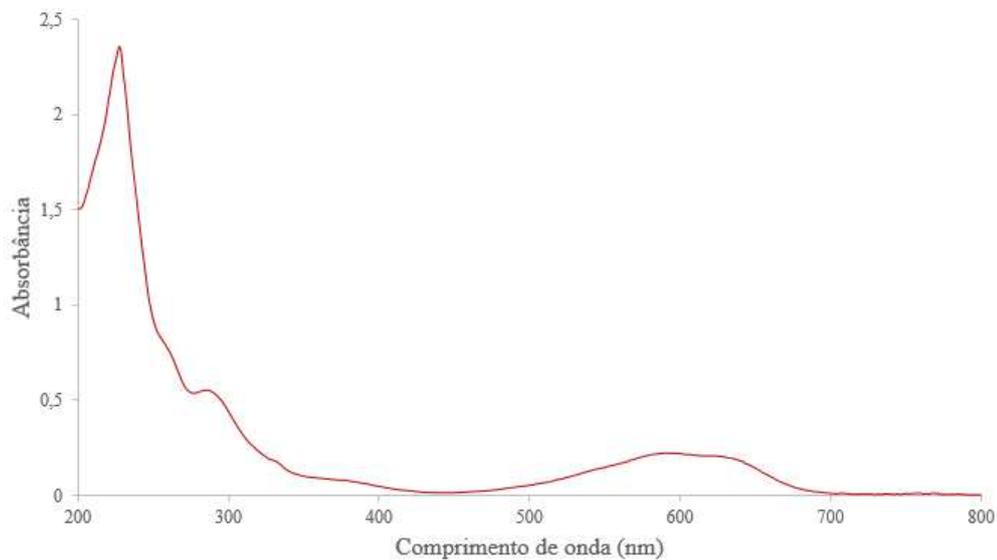
A caracterização da solução simulada contendo o corante AR19 (25 mg.L⁻¹) foi apresentada na Tabela 4. O espectro UV-Vis mostrou que o comprimento de onda de máxima absorção relacionado ao corante AR19 é 594 nm, conforme apresentado na Figura 4.

Tabela 4 - Caracterização do corante AR19 (25 mg.L⁻¹) não tratado.

Parâmetro	Valor
Absorbância	0,225
pH	6,3
Fenóis totais	1,2 mg.L ⁻¹
COT	12,6 mg.L ⁻¹
Ecotoxicidade	96,6%

Fonte: Autoria própria (2023).

Figura 4 - Espectro de absorção do corante Azul Reativo 19.



Fonte: Autoria própria (2023).

Observa-se também no espectro um “ombro” na faixa de 280 a 295 nm, característica de compostos aromáticos, presentes na molécula do corante AR19.

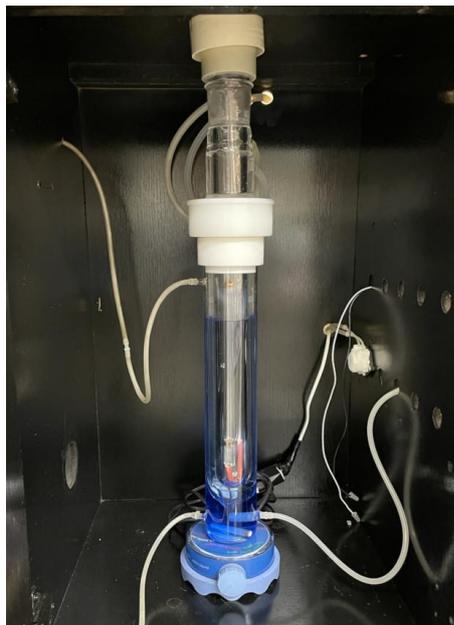
É relevante salientar, que muito embora os parâmetros de relevância ambiental como pH e concentração de fenóis totais estejam abaixo dos limites permitidos pela legislação ambiental vigente (CONAMA 430/2011), o corante reativo possui potencial de converter-se em

espécies transientes de natureza fenólica elevando a concentração deste parâmetro, bem como da toxicidade aguda e por consequência o potencial impactante do efluente. De outra forma, a elevada coloração, mesmo a baixas concentrações (25mg/L), se presente em corpo aquático pode limitar a transmissão de luz, dificultados os mecanismos fotossintéticos e colaborando para a degradação do equilíbrio do compartimento ambiental.

5.2 Tratamento do efluente simulado

Utilizando a metodologia descrita anteriormente, foram realizados diversos ensaios de tratamento com o corante AR19, incluindo fotólise, peroxidação e fotoperoxidação com três concentrações de H_2O_2 . Na Figura 5 é possível observar o sistema de tratamento.

Figura 5 – Reator fotoquímico utilizado para os ensaios de degradação do efluente simulado.



Fonte: Autoria própria (2023).

Os parâmetros utilizados nos ensaios foram apresentados na Tabela 2. Para cada experimento, foram coletadas alíquotas de amostra em determinados espaços de tempo para posteriormente realizar as análises de UV-Vis, no espectrofotômetro apresentado na Figura 6, em que foram realizadas varreduras com o comprimento de onda variando de 200 a 800 nm.

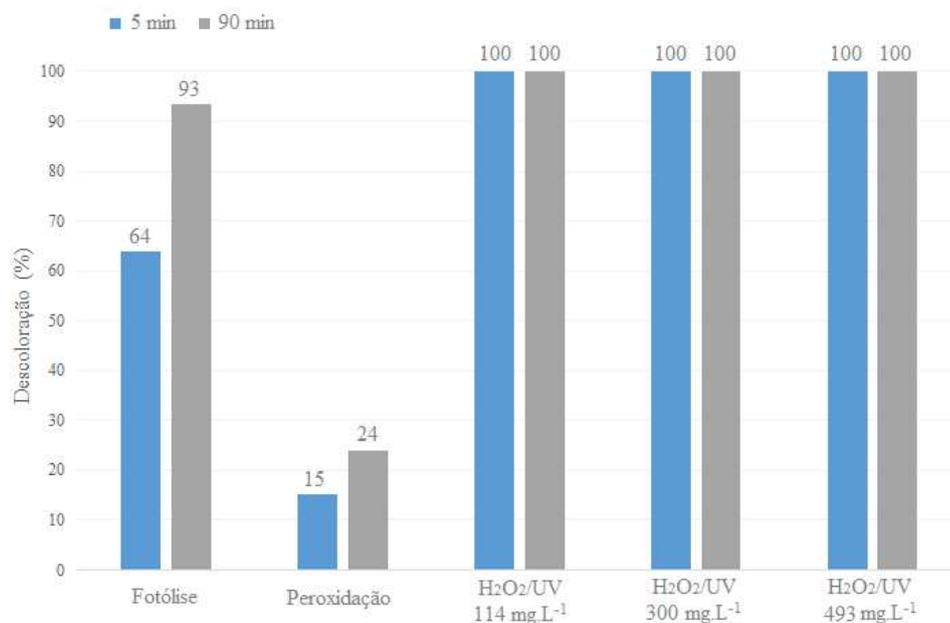
Figura 6 - Espectrofotômetro utilizado para análises de UV-Vis.



Fonte: Autoria própria (2023).

O percentual de descoloração do corante foi analisado verificando a diminuição da absorbância no $\lambda_{\text{máx}}$, de cada ensaio. A Figura 7 mostra que a eficiência de descoloração do grupo cromóforo ($\lambda_{\text{máx}} = 594 \text{ nm}$) utilizando o POA do tipo $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ foi maior que a aplicação da fotólise e peróxido de hidrogênio separadamente, esses resultados foram visualizados também por Rezaee *et al.* (2008).

Figura 7 – Comparação do percentual de descoloração do corante após 5 e 90 min de tratamento.



Fonte: Autoria própria (2023).

Com os dados, pode-se observar que ocorre um efeito sinérgico no que se trata da aplicação do POA. Ou seja, há uma melhora da eficiência na descoloração maior do que a simples soma das duas técnicas aplicadas separadamente.

Além disso, percebe-se que, nas condições do experimento, houve descoloração total da solução de corante AR19 quando aplicado o POA do tipo H_2O_2/UV , tanto na maior, como na menor concentração de peróxido de hidrogênio, assim como ocorreu logo nos 5 minutos de tratamento. Sendo assim, é mais viável economicamente utilizar o menor tempo de reação e a menor concentração de oxidante, no caso, 114 mg.L^{-1} .

A título de ilustração, na figura 8 pode-se observar a descoloração do efluente em 1, 2, 3, 4, 5 e 90 min de tratamento, respectivamente, por H_2O_2/UV com concentração de $114 \text{ mg.L}^{-1} H_2O_2$.

Figura 8 – descoloração do efluente simulado em determinados espaços de tempo de tratamento por H_2O_2/UV .



Fonte: Autoria própria (2023).

Outros autores que trabalharam com a fotoperoxidação do corante AR19, como Guimarães *et al.* (2012) e Araújo (2002), verificaram resultados mais rápidos de descoloração de suas amostras na maior concentração de H_2O_2 (753 mg.L^{-1}) no tempo de, aproximadamente, 80 min. Porém, deve-se considerar que, além da concentração inicial de corante utilizada por estes autores ser 4 vezes maior, a intensidade da lâmpada utilizada foi de 65 W.

Para o azo corante Vermelho Reativo 195, Amorim *et al.* (2009) constatou que a reação de descoloração não é altamente dependente da concentração de H_2O_2 para o tratamento combinado com radiação UV, obtendo tempos de reação muito semelhantes para concentrações entre 40 e 100 mg.L^{-1} de H_2O_2 .

Segundo Kurbus *et al.* (2002), a intensidade da radiação UV tem relevância significativa e positiva para a degradação de corantes. Tendo em vista que a lâmpada utilizada no presente trabalho tem intensidade de 500 W, pode-se propor esse fato como o principal responsável pela descoloração mais rápida da solução.

5.2.1 EE/O

Para o cálculo da EE/O, foram estipuladas as concentrações finais de corante nas soluções tratadas por fotólise, peroxidação e fotoperoxidação com $[H_2O_2] = 114 \text{ mg.L}^{-1}$, a partir da absorbância no $\lambda_{\text{máx}}$ ao final do período de 5 e 90 min.

Os dados obtidos foram aplicados na Equação 9 e os resultados da EE/O para os tratamentos estudados estão apresentados na Tabela 5.

Tabela 5 – Cálculo da EE/O em diferentes tratamentos do corante AR19.

Tratamento	Período (min)	EE/O (kWh.m ⁻³)
Fotólise	5	323,8
	90	2200,6
Peroxidação	5	2006,6
	90	21698,8
Fotoperoxidação	5	61,0
	90	1097,5

Fonte: A autoria própria (2023).

Tendo em vista que os valores de EE/O expressam a energia necessária para remoção de uma ordem de grandeza do contaminante estudado, menores resultados significam menor custo de operação, considerando a aplicação industrial em larga escala dos tratamentos.

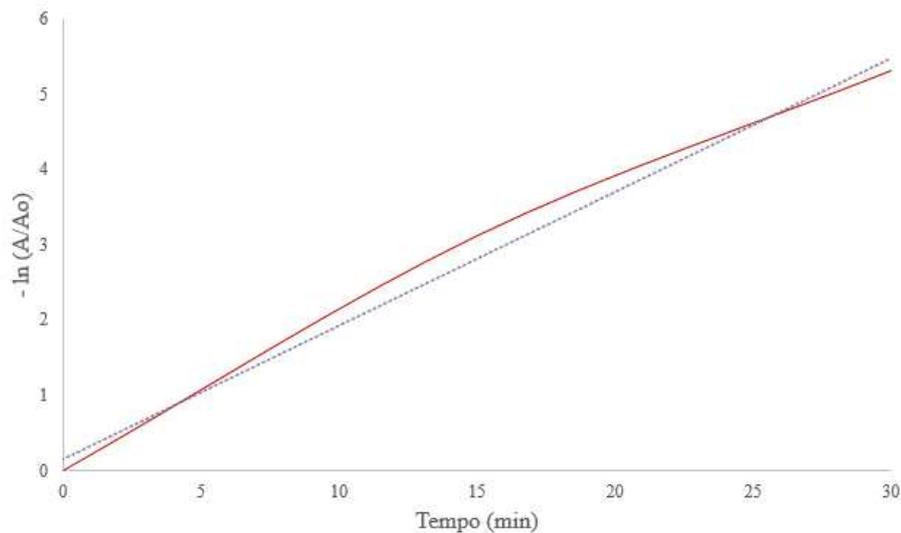
Portanto, percebe-se que o POA combinado pelos processos H_2O_2/UV tem um consumo de energia 81% e 50% menor comparado com a fotólise (em que a descoloração foi melhor observada) em 5 e 90 min, respectivamente. Além disso, a radiação aplicada unicamente não foi capaz de descolorir totalmente a solução de corante, como houve no POA.

5.3 Estudo cinético

O estudo cinético da descoloração do corante AR19 foi realizado pelo modelo de Langmuir-Hinschwood, utilizando fotoperoxidação com $[H_2O_2] = 114 \text{ mg.L}^{-1}$.

Os valores de R^2 indicaram que as curvas obtidas se ajustam em um modelo de cinética de pseudo primeira ordem, pois há linearidade do gráfico $\ln(A/A_0)$ em função do tempo, como mostra a Figura 9.

Figura 9 – Curva de pseudo primeira ordem da descoloração pelo tempo de tratamento do corante AR19.



Fonte: Autoria própria (2023).

A partir da equação da reta do gráfico obtém-se a constante cinética (k) e o coeficiente de correlação da reação (R^2), assim como o tempo de meia vida ($t_{1/2}$) do corante estudado. Os resultados são apresentados na Tabela 6.

Tabela 6 – Valores obtidos na descoloração do corante AR19.

Tempo de reação (min)	R^2	k (min^{-1})	$t_{1/2}$ (min)
30	0,9900	0,1774	3,9

Fonte: Autoria própria (2023).

Dependendo do corante e processo de tratamento utilizado, os valores obtidos a partir do estudo cinético podem ser alterados. Porém, essa ordem de reação corrobora com a literatura em diversos trabalhos que sobre degradação de corantes. Processos de oxidação/redução tendem a reação de pseudo primeira ordem quando relacionado com o desaparecimento da substância de interesse (VIANNA *et al.*, 2008; CUBAS *et al.*, 2020; ZHANG *et al.*, 2012).

5.4 Análises

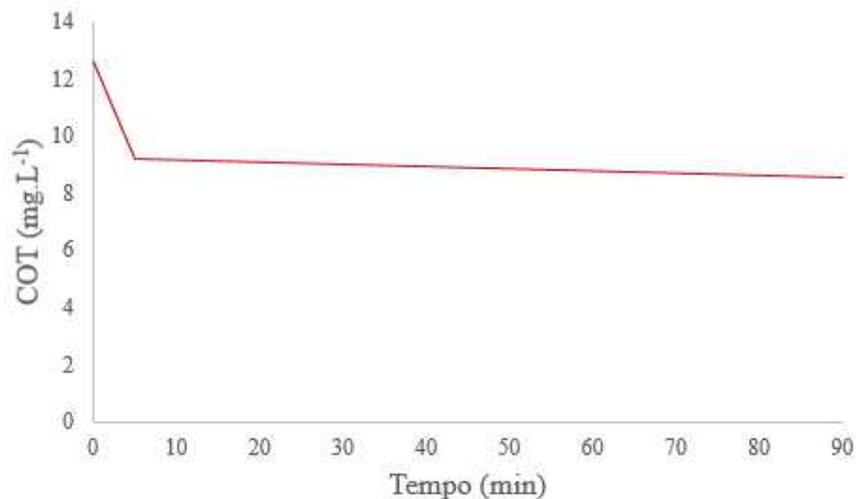
Tendo em vista que o melhor resultado para descoloração ocorreu por POA do tipo $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, com a menor concentração de H_2O_2 aplicada, as análises se restringiram a essas especificações.

No tratamento de efluentes, apenas a descoloração não significa propriamente a degradação do corante. Portanto, foram realizados testes de COT, compostos fenólicos e ecotoxicidade nas amostras em tempo 0, 5 e 90 min de tratamento, a fim de comparar se, além da quebra do grupo cromóforo, há significativa redução do nível de toxicidade do corante com o menor tempo de reação.

5.4.1 COT

Com objetivo de avaliar a remoção da matéria orgânica no efluente sintético, foram realizadas análises de COT das amostras, em que os resultados são apresentados na Figura 10.

Figura 10 – Variação do teor de COT durante a degradação do corante AR19.



Fonte: Autoria própria (2023).

Pode-se observar que nos primeiros 5 min de tratamento por $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ com concentração de peróxido de hidrogênio de 114 mg.L^{-1} houve redução de 27% do COT da amostra de efluente simulado e em 90 min foi de 32,4%, não havendo significativa redução desse parâmetro ao decorrer do tempo.

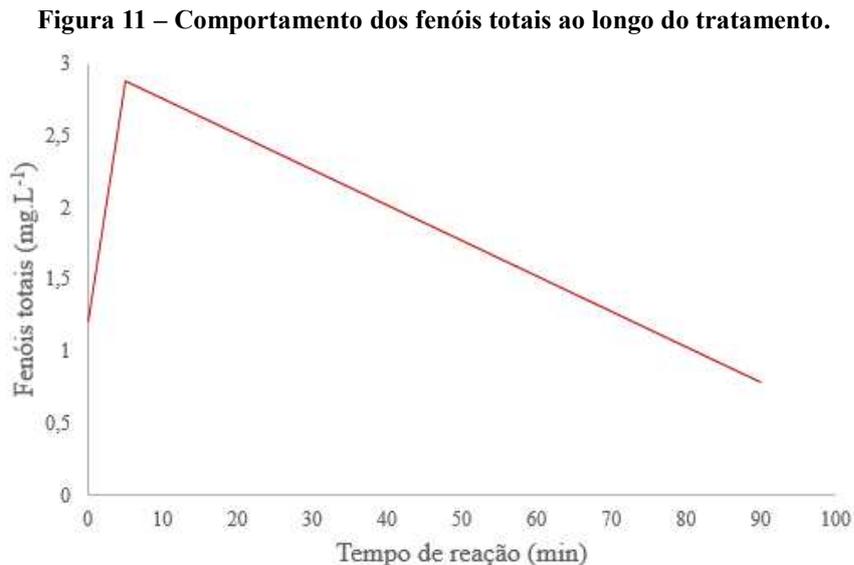
Segundo Guimarães *et al.* (2012) a concentração inicial de peróxido de hidrogênio afeta diretamente nos resultados de COT nas soluções de corante AR19. Em $[\text{H}_2\text{O}_2] = 114 \text{ mg.L}^{-1}$

¹ os autores obtiveram redução de apenas 9% do COT em 180 min de reação, enquanto que para concentrações de 300 a 750 mg.L⁻¹ de H₂O₂ o COT foi reduzido em aproximadamente 90%.

Muito embora a redução de COT verificada não tenha sido alta, existem casos onde a mineralização parcial da carga orgânica já é suficiente para eliminar o problema ambiental causado pelo despejo do efluente nos corpos d'água, tendo assim um custo energético mais baixo e muitas vezes obtendo resultados satisfatórios para compostos tóxicos, como fenóis e demais aromáticos.

5.4.2 Compostos fenólicos

Na amostra inicial de efluente simulado bruto o valor de fenóis totais era de 1,20 mg.L⁻¹, aumentando para 2,88 mg.L⁻¹ em 5 min de tratamento e reduzindo novamente para 0,79 mg.L⁻¹ em 90 min de tratamento. Como é apresentado na figura 11.



Fonte: Autoria própria (2023).

Percebe-se que há um aumento considerável no teor de fenólicos em 5 min de tratamento. Isso pode ser justificado pois a degradação por POA a partir da reação de radicais hidroxila, representa o rompimento da molécula do corante AR19, que possui pelo menos 3 anéis aromáticos em sua estrutura. Dessa forma, logo no início do tratamento, grande quantidade de fenóis são produtos intermediários da reação.

No tempo final do tratamento observa-se 34,2% de redução de fenóis em relação ao efluente bruto. Dessa forma, é possível afirmar que o tempo de reação é essencial para redução

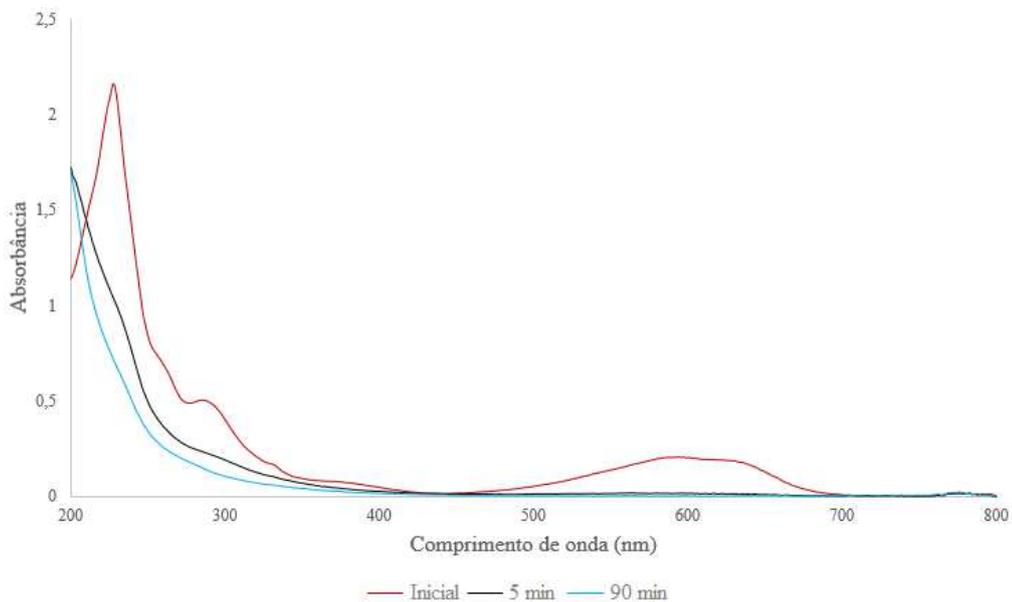
de compostos fenólicos da solução em questão e, possivelmente, se o tratamento fosse continuado em tempos superiores a 90 min, seria possível obter melhores resultados em relação a esse aspecto.

Diferente dos resultados verificados neste trabalho, Amorim (2017) fez a aplicação do POA do tipo Like Fenton em corante têxtil Vermelho Reativo BF-4B e observou aumento significativo de fenóis totais, mesmo em 120 min de reação.

Sendo assim, Maroneze et al. (2016) ressalta que, em alguns casos, a aplicação de POAs pode gerar produtos mais tóxicos e menos biodegradáveis do que a forma inicial em que os compostos se apresentam.

Além dos fenóis, outros diversos compostos aromáticos têm elevada toxicidade. Nesse sentido, em comprimento de onda de 285 nm, característico de grupos aromáticos, a taxa de degradação em 5 e 90 min foi de 52,9% e 69,8%, respectivamente, para o POA do tipo H₂O₂/UV, com concentração de H₂O₂ de 114 mg.L⁻¹. Como mostra a Figura 12.

Figura 12 – Espectro UV/Vis do corante AR19 em diferentes tempos de degradação.



Fonte: Autoria própria (2023).

Dessa forma, percebe-se que, apesar do aumento de fenóis totais no início da reação, ainda há redução considerável de aromáticos no mesmo período. No tempo final do tratamento estudado, a redução de fenóis apresentou 34,2% contra 69,8% de aromáticos em geral.

Na Figura 12, também pode-se observar a redução da absorbância no $\lambda_{\text{máx}}$ do corante (594 nm), já citada anteriormente.

5.4.3 Ecotoxicidade

Do ponto de vista ecotoxicológico, a aplicação do POA estudado foi capaz de reduzir a toxicidade do efluente simulado de indústria têxtil contendo corante AR19, conforme Tabela 7.

Tabela 7 - Resultados obtidos para ecotoxicidade da solução de AR19 em diferentes estágios de tratamento frente a *A. salina*.

Parâmetro	Amostras		
	Efluente bruto	H ₂ O ₂ /UV 5 min	H ₂ O ₂ /UV 90 min
Toxicidade*	96,6%	46,7%	68,8%

*Inibição de crescimento de *A. salina*.

Fonte: Autoria própria (2023).

A toxicidade inicial do efluente bruto foi de 96,6%, sendo reduzida para 46,7% no efluente tratado com H₂O₂/UV em 5 min e 68,8% em 90 min. O aumento da toxicidade em maior período de tratamento pode ser consequência de compostos intermediários formados na reação, que não fenólicos discutidos anteriormente, pois nesse caso, a redução foi observada. No espectro da Figura 12, fica claro que, apesar da menor quantidade, ainda existem aromáticos com elevada toxicidade na solução.

Resultados satisfatórios no teste ecotoxicológico de efluente industrial foram encontrados por Heinz (2017) quando associou tratamento biológico ao POA do tipo Fenton, conseguindo eliminar totalmente a toxicidade da amostra estudada.

Estes resultados confirmam o entendimento de que a aplicação dos POAs tem melhor eficácia em tratamentos de resíduos com elevada biorecalcitrância e menor carga orgânica. Afinal, a carga orgânica presente pode fazer com que ocorra competição por radicais hidroxila, dificultando a mineralização das moléculas de interesse (HUANG *et al.*, 2017).

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os resultados obtidos demonstram ótima aplicabilidade do POA do tipo H_2O_2/UV para descoloração do efluente simulado em qualquer das concentrações utilizadas de peróxido de hidrogênio e a cinética da reação demonstrou assumir pseudo primeira ordem. Além disso, o POA apresentou uma energia elétrica por ordem menor em comparação com fotólise e peroxidação aplicados separadamente, representando um custo operacional reduzido para aplicação em escala industrial.

Porém, muito embora a ausência de coloração seja um fator importante para o descarte de águas residuais nos corpos d'água, esta não significa necessariamente a completa degradação dos compostos tóxicos presentes. Sendo assim, análises de COT, fenóis totais e ecotoxicidade foram importantes para avaliar a eficiência do POA estudado, utilizando 114 mg.L^{-1} de H_2O_2 , por ser a menor e mais viável quantidade de reagente oxidante proposta.

A aplicação do POA estudado permitiu redução dos níveis de compostos aromáticos e fenóis totais. Apesar disso, com os dados é possível afirmar que um maior período de exposição do efluente ao tratamento, permitiria melhores resultados do parâmetro.

Nas análises de COT houve significativa redução do parâmetro nos primeiros 5 min de tratamento, assim como na descoloração da amostra, e no restante do período do tratamento não continuou reduzindo na mesma proporção.

No teste ecotoxicológico em 5 min de tratamento foi visualizado grande efeito tóxico ao crescimento da *A. salina*, sendo que esse efeito teve um aumento ao final do período de reação, provavelmente pelo surgimento de compostos intermediários produzidos mais tóxicos para essa espécie. Dessa forma, sugere-se a realização do teste de ecotoxicidade para outras espécies e repetição para *A. salina*.

Tendo em vista os resultados obtidos, seria relevante incluir a análise de espectro de massas para definir com precisão as espécies intermediárias formadas na reação e, com isso, definir uma combinação de sistemas de tratamento totalmente eficaz para degradação do corante têxtil Azul Reativo 19.

REFERÊNCIAS

ABIT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA TÊXTIL E DE CONFECÇÃO. **Perfil do setor têxtil e de confecção**. Disponível em: <https://www.abit.org.br/cont/perfil-do-setor>. Acesso em: 08 ago. 2022.

AHMAD, M. A.; PUAD, N. A. A.; BELLO, O. S. Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies of synthetic dye removal using pomegranate peel activated carbon prepared by microwave-induced KOH activation. **Water Resources and Industry**, v. 6, p. 18–35, 2014. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.wri.2014.06.002>. Acesso em: 26 set. 2022.

ALATON, I. A.; BALCIOGLU, I. A.; BAHNEMANN, D. W. Advanced oxidation of a reactive dyebath effluent: comparison of O₃, H₂O₂/UV-C and TiO₂/UV-A processes. **Water Research**, v. 36, n. 5 p. 1143-1154, 2002. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(01\)00335-9](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(01)00335-9). Acesso em: 02 out. 2022.

AL-KDASI, A.; IDRIS, A.; SAED, K.; GUAN, C. T. Treatment of Textile Wastewater by Advanced Oxidation Processes - A Review. **Global Nest: the International Journal**, v. 6, n. 3, p. 222-230, 2004. Disponível em: <https://journal.gnest.org/sites/default/files/Journal%20Papers/Al-kdasi-222-230.pdf>. Acesso em: 06 set. 2022.

AMARANTE, C. B.; MÜLLER, A. H.; PÓVOA, M. M.; DOLABELA, M. F. Estudo fitoquímico biomonitorado pelos ensaios de toxicidade frente à *Artemia salina* e de atividade antiplasmódica do caule de aninga (*Montrichardia linifera*). **Acta Amazonica**, v. 41, p. 431-434, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/S0044-59672011000300015>. Acesso em: 20 maio 2023.

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION (APHA). **Standard Methods for the Examinations for Water and Wastewater**. Whashington, D.C: 21. ed., 2005.

AMORIM, C. C.; LEÃO, M. M. D.; MOREIRA, R. F. P. M. Comparação entre diferentes processos oxidativos avançados para degradação de corante azo. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 14, p. 543-550, 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/S1413-41522009000400014>. Acesso em: 20 maio 2023.

AMORIM, J. S. **Degradação de corante têxtil através de coluna permeável reativa de ferro metálico**. 2017. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em química) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Pato Branco, 2017.

ARAÚJO, R. N. **Degradação do corante Azul Reativo 19 usando UV; H₂O₂; UV/H₂O₂ Fenton e Foto-Fenton**: Aplicação em efluentes têxteis. 2002. Dissertação (Mestrado em Saneamento e Meio Ambiente) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2002.

ARORA, S. Textile Dyes: It's Impact on Environment and its Treatment. **Journal of Bioremediation & Biodegradation**, v. 05, n. 03, p. 6199, 2014. Disponível em: <https://www.omicsonline.org/open-access/textile-dyes-its-impact-on-environment-and-its-treatment-2155-6199.1000e146.php?aid=24608>. Acesso em: 15 out. 2022.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT NBR 13373. **Ecotoxicologia aquática – Toxicidade crônica – Método de ensaio com *Ceriodaphnia ssp*** (Crustacea, Cladocera). 3. ed., p. 18, 2010.

AZBAR, N.; YONAR, T.; KESTIOGLU, K. Comparison of various advanced oxidation processes and chemical treatment methods for COD and color removal from a polyester and acetate fiber dyeing effluent. **Chemosphere**, v. 55, p. 35–43, 2004. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2003.10.046>. Acesso em: 18 out. 2022.

BABAEI, A. A.; KAKAVANDI, B.; RAFIEE, M.; KALANTARHORMIZI, F.; PURKARAM, I.; AHMADI, E.; ESMAEILI, S. Comparative treatment of textile wastewater by adsorption, Fenton, UV-Fenton and US-Fenton using magnetic nanoparticles-functionalized carbon (MNP@C). **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 56, p. 163–174, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2017.07.009>. Acesso em: 10 ago. 2022.

BAIRD, C. **Química Ambiental**. 2. ed. Porto Alegre: Bookman, 2002.

BOKHARI, T. H.; AHMAD, N.; JILANI, M. I.; SAEED, D.; USMAN, M.; HAQ, A. U.; REHMAN, R.; IQBAL, M.; NAZIR, A.; JAVED, T. UV/H₂O₂, UV/H₂O₂/SnO₂ and Fe/H₂O₂ based advanced oxidation processes for the degradation of disperse violet 63 in aqueous medium. **Materials Research Express**, v. 7, n. 1, p. 015531, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab6c15>. Acesso em: 02 ago. 2022.

BRANCO, S. M. **Água: origem, usos e preservação**. 1. ed. São Paulo: Moderna, 1993.

CAMARGO NETO, F. P. Os alicerces da revolução industrial inglesa e da construção da paxbritannica: esboço de um quadro sinóptico. **Cadernos da FACECA**, Campinas, v. 14, n. 1, p. 83-89, 2005.

CARONNA, T.; COLLEONI, C.; DOTTI, S.; FONTANA, F.; ROSACE, G. Decomposition of a phthalocyanine dye in various conditions under UV or visible light irradiation. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 184, n. 1-2, p. 135–140, 2006. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2006.04.006>. Acesso em: 07 out. 2022.

CAVALCANTE, A. M. **Técnicas oxidativas para a remoção do teor de matéria orgânica de uma corrente de soda exausta de refinaria de petróleo**. 2005. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Curso de pós-graduação em Engenharia Química, COPPE, Rio de Janeiro, 2005.

CHANG, M. W.; CHUNG, C. C.; CHERN, J. M.; CHEN, T. S. Dye decomposition kinetics by UV/H₂O₂: Initial rate analysis by effective kinetic modelling methodology. **Chemical Engineering Science**, v. 65, n. 1, p. 135–140, 2010. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ces.2009.01.056>. Acesso em: 30 out. 2022.

CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Artigo 14º da Resolução nº 357, 17 de março de 2005**. Ministério do Meio Ambiente. 2005.

CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resolução nº 397, 03 de abril de 2008**. Ministério do Meio Ambiente. 2008.

CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resolução nº 410, 04 de maio de 2009**. Ministério do Meio Ambiente. 2009.

CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resolução nº 430, 13 de maio de 2011**. Ministério do Meio Ambiente. 2011.

CUBAS, P. J.; SEMKIW, A. W., MONTEIRO, F. C., WEINERT, P. L., MONTEIRO, J. F. H. F., FUJIWARA, S. T. Synthesis of CuCr₂O₄ by self-combustion method and photocatalytic activity in the degradation of Azo Dye with visible light. **Journal of Photochemistry & Photobiology A: Chemistry**. v. 401, p. 112797, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2020.112797>. Acesso em: 24 maio 2023.

DA SILVA, M. P. **Desenvolvimento de fotocatalisador à base de grafeno funcionalizado para a degradação de corante têxtil**. 2021. 87 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2021.

DA SILVA, M. P.; DE SOUZA, Z. S. B.; CAVALCANTI, J. V. F. L.; FRAGA, T. J. M.; MOTTA, M. A.; GHISLANDI, M. G. Adsorptive and photocatalytic activity of Fe³O₄ functionalized multilayer graphene oxide in the treatment of industrial textile wastewater. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 28, p. 23684-23698, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s11356-020-10926-6>. Acesso em: 26 ago. 2022.

DEZOTTI, M. **Apostila do Curso da Escola Piloto: Técnicas de Controle Ambiental em efluentes líquidos** – Processos Oxidativos Avançados. Escola Piloto Virtual, PEQ, COPPE, UFRJ, 2003.

DURIGAN, M. A. B.; VAZ, S. R.; PERALTA-ZAMORA, P. Degradação de poluentes emergentes por processos Fenton e foto-Fenton. **Química Nova**, v. 35, n. 7, p. 1381-1387, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/S0100-40422012000700018>. Acesso em: 26 fev. 2023.

e de atividade antiplasmódica do caule de aninga (*Montrichardia linifera*). *Acta Amazonica*,

ESTEVEZ, M. F.; SILVA, J. D. Electrochemical degradation of Reactive Blue 19 Dye in textile wastewater. AUTEX. WORLD TEXTILE CONFERENCE, n. 4, Roubaix, 2004. Disponível em: <https://hdl.handle.net/1822/2032>. Acesso em: 22 out. 2022.

FAGNANI, E.; GUADAGNINI, R. A.; SILVA, G. A.; GUIMARÃES, J. R. Degradação de cafeína e azul de metileno por processos oxidativos avançados. **HOLOS Environment**, v. 13, n. 1, p. 85, 2013. Disponível em: <https://cea-unesp.org.br/holos/article/view/5775/5387>. Acesso em: 10 out. 2022.

FIGLIARELLI, M.; SANTOS, E. P.; SCHMACHTENBERG, N. Processos Oxidativos Avançados: fundamentos e aplicação ambiental. **Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Digital**, v. 18, n.1, p. 79-91, 2014. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.5902/2236117010662>. Acesso em: 18 ago. 2022.

FREIRE, R. S.; PELEGRINI, R.; KUBOTA, L. T.; DURÁN, N. Novas Tendências para o tratamento de resíduos industriais contendo espécies organoclorados. **Química Nova**, v. 23, n. 4, p. 504-511, 2000. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/S0100-40422000000400013>. Acesso em: 20 ago. 2022.

FUJISHIMA, A.; HONDA, K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. **Nature**, v. 238, n. 5358, p. 37-38, 1972. Disponível em:

<https://doi.org/10.1038/238037a0>. Acesso em: 26 out. 2022.

GALINDO, C.; KALT, A.C. UV-H₂O₂ oxidation of monoazo dyes in aqueous media: a kinetic study. **Dyes and Pigments**, v. 40, n. 1, p. 27-35, 1999. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0143-7208\(98\)00027-8](https://doi.org/10.1016/S0143-7208(98)00027-8). Acesso em: 10 ago. 2022.

GALVÃO, C. C. **Avaliação e validação de modelos de equilíbrio e cinético aplicados a adsorção multicomponentes dos corantes têxteis Azul Remazol BTE.RN, Amarelo Remazol BTE.GL e Vermelho Remazol 3R por carvão ativado comercial 141-S**. 2020. 111 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2020.

GHALY, A. E.; ANANTHASHANKAR R.; ALHATTAB M.; RAMAKRISHNAN V. V. Production, Characterization and Treatment of Textile Effluents: A Critical Review. **Journal of Chemical Engineering & Process Technology**, v. 05, n. 01, p. 1–18, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.4172/2157-7048.1000182>. Acesso em: 07 set. 2022.

GOMES, L. M. **Estudo da Otimização do Processo Fenton para o Descoramento de Corantes Azo**. 2009, 106 f. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2009.

GUARATINI, C. C. I.; ZANONI, V. B. Corantes Têxteis. *Química Nova*, v. 23, n. 1, p. 71–78, 2000.

GUERRA, R. Ecotoxicological and chemical evaluation of phenolic compounds in industrial effluents. **Chemosphere**, v.44, n.8, p. 1737-1747, 2001. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(00\)00562-2](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(00)00562-2). Acesso em: 30 out. 2022.

GUIMARÃES, J. R.; MANIERO, M. G.; ARAÚJO, R. N. A comparative study on the degradation of RB-19 dye in an aqueous medium by advanced oxidation processes. *Journal of Environmental Management*, v. 110, p. 33-39, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2012.05.020>. Acesso em: 29 set. 2022.

HAMEED, F. M.; MOUSA, K. M. Study on Kinetic and Optimization of Continuous Advanced Oxidative Decolorization of Brilliant Reactive Red Dye. **Iraqi Journal of Chemical and Petroleum Engineering**, v. 20, n. 1, p. 9-14, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.31699/IJCPE.2019.1.2>. Acesso em: 24 out. 2022.

HAO, O. J.; KIM, H.; CHIANG, P. Decolorization of wastewater. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 30, n. 4, p. 449-505, 2000. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/10643380091184237>. Acesso em: 02 set. 2022.

HEINZ, O. L. **Aplicação do fungo de degradação branca Pleurotus ostreatus (EB 016) na biorremediação do efluente da indústria de compensado**. 2017. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Pato Branco, 2017.

HENRIQUES, D. M. **Cefalosporinas e surfactante não-iônico em efluente hospitalar: Determinação, degradação por meio de fotólise e eletrocoagulação e identificação de subprodutos e metabólitos**. 2009. 119 f. Tese (Doutorado em Química Analítica) – Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2009.

HUANG, D. et al. Combination of Fenton processes and biotreatment for wastewater treatment and soil remediation. **Science of the Total Environment**, v. 574, p. 1599–1610, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.08.199>. Acesso em: 20 maio 2023.

KALRA, S. S.; MOHAN, S.; SINHA, A.; SINGH, G. Advanced Oxidation Processes for Treatment of Textile and Dye Wastewater: A Review. **International Conference on Environmental Science and Development**, v. 4, 2011. Disponível em: <https://www.researchgate.net/publication/264840037>. Acesso em: 29 out. 2022.

KANG, Y. W.; CHO, M.; HWANG, K. Correction of hydrogen peroxide interference on standard chemical oxygen demand test. **Water Research**, v. 33, n. 5, p. 1247-1251, 1999. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(98\)00315-7](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(98)00315-7). Acesso em: 26 fev. 2023.

KUNZ, A.; ZAMORA, P. P.; MORAES, S. G.; DURÁN, N. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. **Química nova**, v. 25, n. 1, p. 78-82, 2002. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/S0100-40422002000100014>. Acesso em: 10 ago. 2022.

KURBUS, T.; SLOKAR, Y. M.; LE MARECHAL, A. M. The study of the effects of the variables on H₂O₂/UV decoloration of vinylsulphone dye: part II. **Dyes and Pigments**, v. 54, n. 1, p. 67-78, 2002. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0143-7208\(02\)00033-5](https://doi.org/10.1016/S0143-7208(02)00033-5). Acesso em: 30 out. 2022.

LIZAMA, C.; FREER, J.; BAEZA, J.; MANSILLA, H. D. Optimized photodegradation of Reactive Blue 19 on TiO₂ and ZnO suspensions. **Catalysis Today**, v. 76, n. 2-4, p. 235-246, 2002. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(02\)00222-5](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(02)00222-5). Acesso em: 26 out. 2022.

MAHAMUNI, N.N. ADEWUYI, Y.G. Advanced oxidation process (AOPs) involving ultrasound for waste water treatment: A review with emphasis on cost estimation. **Ultrasonics Sonochemistry**. v. 17, p. 990-1003, 2010.

MARÍN, S. L. A. **Remoção dos corantes têxteis D.I. Reactive Blue 203 e C.I. Reactive Red 195 mediante o uso de bagaço de maçã como adsorvente**. 2015, 153 f. Dissertação (Mestrado em tecnologia de processos químicos e bioquímicos) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Pato Branco, 2015.

MARONEZE, M. M.; ZEPKA, L. Q.; VIEIRA, J. G.; QUEIROZ, M. I., JACOB-LOPES, E. A tecnologia de remoção de fósforo: Gerenciamento do elemento em resíduos industriais. **Revista Ambiente & Água**, v. 9, p. 445-458, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.4136/ambi-agua.1403>. Acesso em: 20 maio 2023.

MATAFONOVA, G.; BATOEV, V. Recent advances in application of UV light-emitting diodes for degrading organic pollutants in water through advanced oxidation processes: A review. **Water Research**, v. 132, p. 177–189, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.12.079>. Acesso em: 25 maio 2023.

MELO, M. O. B. C.; CAVALCANTI, G. A.; GONÇALVES, H. S.; DUARTE, S. T. V. G. Inovações tecnológicas na cadeia produtiva têxtil: análise e estudo de caso em indústria no Nordeste do Brasil. **Revista Produção Online**, v. 7, n. 2, 2007. Disponível em: <https://doi.org/10.14488/1676-1901.v7i2.75>. Acesso em: 15 ago. 2022.

MOREIRA, R. Inovações tecnológicas e novas formas de gestão do trabalho. IN: Programa Integrar - CNM/CUT - Caderno do aluno - **Trabalho e tecnologia**, p.116-130, 1998.

MUNTER, R. Advanced oxidation processes – current status and prospects. **Proceeding of Estonian Academy of Sciences**, v. 50, n. 2, 2001, p. 59–80.

NAVARRO, P. PELLICER, J. A.; GÓMEZ-LÓPEZ, V. M. Degradation of azo dye by an UV/H₂O₂ advanced oxidation process using an amalgam lamp. **Water and environment journal**, v. 33, n. 3, p. 476-483, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1111/wej.12418>. Acesso em: 29 out. 2022.

NEAMTU, M.; YEDILER, A.; SIMINICEANU, I.; MACOVEANU, M.; KETTRUP, A. Decolorization of disperse red 354 azo dye in water by several oxidation processes — a comparative study. **Dyes and Pigments**, v. 60, p. 61–68, 2004. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0143-7208\(03\)00129-3](https://doi.org/10.1016/S0143-7208(03)00129-3). Acesso em: 10 ago. 2022.

NOREEN, A.; BOKHARI, T. H.; USMAN, M.; YUSAF, A.; SAEED, M.; IQBAL, M. UV, UV/H₂O₂, UV/SnO₂/H₂O₂, UV/TiO₂/H₂O₂, and UV/ZnO/H₂O₂ Efficiency for the Degradation of Reactive Blue 194: By-Product Distribution Evaluation. 2023.

ODJEGBA, V. J.; BAMGBOSE, N. M. Toxicity assessment of treated effluents from a textile industry in Lagos, Nigeria. **African Journal of Environmental Science and Technology**, v. 6, n. 11, p. 438–445, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.5897/AJEST12.133>. Acesso em: 19 ago. 2022.

PARSONS, Simon (Ed.). **Advanced oxidation processes for water and wastewater treatment**. IWA publishing, 2004.

PIZYBLSKI, E. M.; XAVIER, A. A. P.; KOVALESKI, J. L.; GORSKI, G. M.; TORRES, F. Resíduos gerados por uma indústria de confecção têxtil de Ponta Grossa – PR. In: III CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA DE PRODUÇÃO, n. III, Ponta Grossa, 2013.

RAJAGURU, P.; FAIRBAIRN, L. J.; ASHBY, J.; WILLINGTON, M. A.; TURNER, S.; WOOLFORD, L. A.; CHINNASAMY, N.; RAFFERTY, J. A. Genotoxicity studies on the azo dye Direct Red 2 using the in vivo mouse bone marrow micronucleus test. **Mutation Research/Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis**, v. 444, n. 1, p. 175-180, 1999. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S1383-5718\(99\)00081-9](https://doi.org/10.1016/S1383-5718(99)00081-9). Acesso em: 10 ago. 2022.

RAJEH, M. A. B.; KWAN, Y. P.; ZAKARIA, Z.; LATHA, L. Y.; JOTHY, S. L.; SASIDHARAN, S. Acute toxicity impacts of *Euphorbia hirta* L extract on behavior, organs body weight index and histopathology of organs of the mice and Artemia salina. **Pharmacognosy Research**, v. 4, n. 3, p. 170, 2012. Disponível em: <https://www.phcogres.com/article/2012/4/3/1041030974-849099085>. Acesso em: 20 maio 2023.

REBOUÇAS, A. C.; BRAGA JUNIOR, B. P. F.; TUNDISI, J. G. **Águas doces do Brasil**. 2. ed. São Paulo: Escrituras, 2002.

REZAEI, A.; GHANEIAM, M., T.; HASHEMIAN, S. J.; MOUSSAVI, G.; KHAVANIN. A.;

- GHANIZADEH, G. Decolorization of Reactive Blue 19 Dye from Textile Wastewater by the UV/H₂O₂ Process. **Journal of Applied Sciences**, v. 8, n. 6, p. 1108-1112, 2008. Disponível em: <https://scialert.net/abstract/?doi=jas.2008.1108.1112>. Acesso em: 26 out. 2022.
- ROSA, J. M.; TAMBOURGI, E. B.; VANALLE, R. M.; GAMARRA, F. M. C.; SANTANA, J. C. C.; ARAÚJO, M. C. Application of continuous H₂O₂/UV advanced oxidative process as an option to reduce the consumption of inputs, costs and environmental impacts of textile effluents. **Journal of Cleaner Production**, v. 246, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.119012>. Acesso em: 10 ago. 2022.
- SHAHAMAT, Y. D.; MASIHPUR, M.; BORGHEI, P.; RAHMATI, S. H. Removal of azo red-60 dye by advanced oxidation process O₃/UV from textile wastewaters using Box-Behnken design. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 143, p. 109785, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2022.109785>. Acesso em: 17 ago. 2022.
- SLOKAR, Y. M., LE MARECHAL, M. Methods of Decoloration of Textile Wastewaters. **Dyes and Pigments**, v. 37 n. 4, p. 335-356, 1998. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0143-7208\(97\)00075-2](https://doi.org/10.1016/S0143-7208(97)00075-2). Acesso em: 27 ago. 2022.
- SOUZA, C. R. L. **Degradação de corantes reativos e remediação de efluentes têxteis por processos avançados envolvendo ferro metálico**. 2006. 100 f. Dissertação (Mestrado em Química Analítica) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2006. Disponível em: <https://hdl.handle.net/1884/6788>. Acesso em: 26 set. 2022.
- SOUZA, K. V.; ZAMORA, P. G. P.; ZAWADZKI, S. F. Esferas de Quitosana/Fe na Degradação do Corante Azul QR-19 por Processos Foto-Fenton Utilizando Luz Artificial ou Solar. **Polímeros**, v. 20, n. 3, p. 210-214, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/S0104-14282010005000035>. Acesso em: 26 ago. 2022.
- TEIXEIRA, C. P. A. B., JARDIM, W. F. **Processos Oxidativos Avançados: Conceitos teóricos**. 2004, 83 f. Caderno Temático Volume 3 - Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2004.
- TSE, K. C. C.; NG, F. M. F.; YU, K. N. Photodegradation of PADC by UV radiation at various wavelengths. **Polymer Degradation and Stability**, v. 91, n. 10, p. 2380-2388, 2006. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2006.03.017>. Acesso em: 15 out. 2022.
- TUNAY, O.; KABDASLI, I.; EREMEKTAR, G.; ORHON, D. Color removal from textile wastewaters. **Water Science and Technology**, v. 34, n. 11, p. 9-16, 1996. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0273-1223\(96\)00815-3](https://doi.org/10.1016/S0273-1223(96)00815-3). Acesso em: 26 set. 2022.
- UVC Smart Systems. What is ultraviolet (UV) light?. Disponível em: <https://www.uvcsmartsystems.com/en/uvc-technology/>. Acesso em: 10 de fevereiro de 2023.
- VIANNA, V. B.; TÔRRES, A. R., AZEVEDO, E. B. Degradação de corantes ácidos por processos oxidativos avançados usando um reator com disco rotatório de baixa velocidade. **Química Nova**. v. 31, n. 6, p. 1353-1358, 2008. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/S0100-40422008000600015>. Acesso em: 24 maio 2023.
- VILLELA, S. M. **Biodegradação de efluentes industriais na presença de lacase de Aspergillus sp e peroxidase de raiz forte**. 2003. 50 f. Relatório de Estágio – CFM -

Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2003.

VULLIET, E.; EMMELIN, C.; CHOVELON, J. M. Influence of pH and irradiation wavelength on the photochemical degradation of sulfonylureas. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 163, n. 1-2, p. 69–75, 2004. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S1010-6030\(03\)00434-9](https://doi.org/10.1016/S1010-6030(03)00434-9). Acesso em: 19 out. 2022.

WEBER JR, W. J.; LEBOEUF, E. J. Processes for advanced treatment of water. **Water Science and Technology**, v. 40, n. 4-5, p. 11-19, 1999. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0273-1223\(99\)00480-1](https://doi.org/10.1016/S0273-1223(99)00480-1). Acesso em: 07 set. 2022.

WEBER, E. J.; STICKNEY, V. C. Hydrolysis kinetics of reactive blue 19-vinyl sulfone. **Water Research**, Nova Iorque, v. 27, n. 1, p. 63-67, 1993. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/0043-1354\(93\)90195-N](https://doi.org/10.1016/0043-1354(93)90195-N). Acesso em: 02 ago. 2022.

YASSUMOTO, L.; MONEZI, N. M.; TAKASHIMA, K. Descoloração de alguns azocorantes por processos de fotólise direta e H₂O₂/UV. **Ciências Exatas e Tecnológicas**, v. 30, n. 2, p. 117–124, 2009. Disponível em: <https://ojs.uel.br/revistas/uel/index.php/semexatas/article/view/3305/4686>. Acesso em: 15 out. 2022.

ZHANG, C.; ZHU, Z.; ZHANG, H.; HU, Z. Rapid decolorization of Acid Orange II aqueous solution by amorphous zero-valent iron. **Journal of Environmental Sciences**. v. 24, n. 6, p. 1021-1026, 2012. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S1001-0742\(11\)60894-2](https://doi.org/10.1016/S1001-0742(11)60894-2). Acesso em: 24 maio 2023.

ZIMBRON, J. A.; REARDON, K. F. Fenton's oxidation of pentachlorophenol. **Water Research**, v. 43, p. 1821-1840, 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2009.01.024>. Acesso em: 07 set. 2022.