

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA
SETOR DE CIÊNCIAS EXATAS E NATURAIS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA-
ASSOCIAÇÃO AMPLA UEL/UEPG/UNICENTRO

DAVI SIMÃO GALVÃO

IMOBILIZAÇÃO DE CATALISADORES EM MEMBRANAS DE ACETATO
DE CELULOSE PROVENIENTE DE FILTROS DE CIGARRO PARA DEGRADAÇÃO
DE CORANTES

PONTA GROSSA
2024

DAVI SIMÃO GALVÃO

IMOBILIZAÇÃO DE CATALISADORES EM MEMBRANAS DE ACETATO DE
CELULOSE PROVENIENTE DE FILTROS DE CIGARRO PARA DEGRADAÇÃO DE
CORANTES

Tese apresentada como parte das
exigências do Programa de Pós-
Graduação em Química na Universidade
Estadual de Ponta Grossa.

Orientador: Prof. Dr. Sérgio Toshio
Fujiwara (em memória)

Orientadora: Prof.(a) Dr.(a) Christiana
Andrade Pessoa

Coorientadora: Prof.(a) Dr.(a) Elaine
Regina Lopes Tiburtius

PONTA GROSSA
2024

G182 Galvão, Davi Simão
Imobilização de catalisadores em membranas de acetato de celulose
proveniente de filtros de cigarro para degradação de corantes / Davi Simão
Galvão. Ponta Grossa, 2024.
111 f.

Tese (Doutorado em Química - Área de Concentração: Química),
Universidade Estadual de Ponta Grossa.

Orientadora: Profa. Dra. Christiana Andrade Pessoa.

Coorientadora: Profa. Dra. Elaine Regina Lopes Tiburtius.

1. Processo oxidativo avançado. 2. Filtros de cigarro. 3. Membrana
modificada. I. Pessoa, Christiana Andrade. II. Tiburtius, Elaine Regina Lopes. III.
Universidade Estadual de Ponta Grossa. Química. IV.T.

CDD: 540

TERMO DE APROVAÇÃO

Davi Simão Galvão

“Imobilização de catalisadores em membranas de acetato de celulose provenientes de filtros de cigarro para degradação de corantes”

Tese aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor no Programa de Pós- Graduação em Química (Associação UEL/UEPG/UNICENTRO) da Universidade Estadual de Ponta Grossa, pela seguinte banca examinadora:



Profa. Dra. Christiana Andrade Pessoa (Presidente – Orientadora)

UEPG/PR



Profa. Dra. Elaine Regina Lopes Tiburtius (Coorientadora)

UEPG/PR



Profa. Dra. Eryza Guimarães de Castro

UNICENTRO/PR



Prof. Dr. Luís Antônio Pinheiro

UEPG/PR

gov.br Documento assinado digitalmente
SANDRO XAVIER DE CAMPOS
Data: 08/05/2025 16:09:28-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Sandro Xavier Campos

UEPG/PR



Prof. Dr. Patrício Peralta Zamora

Membro – UFPR

Ponta Grossa, 19 de abril de 2024

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, pela vida, pela saúde, e por proporcionar a oportunidade de realizar esse trabalho, além de colocar pessoas ao meu caminho para me ajudar a concluir esta etapa da vida.

Agradeço aos meus pais Nercindo e Nair que foram os propulsores e coluna dos meus estudos e me deram o suporte principal em todos os momentos. Aos meus irmãos e familiares que sobretudo não medem esforços para proporcionar qualquer tipo de colaboração.

Agradeço ao saudoso professor, orientador e amigo Sérgio Toshio Fujiwara, em ter me orientando com tanta dedicação, em acreditar em mim, sou imensamente agradecido pela orientação, compartilhamento do seu conhecimento, por estar sempre presente em todos os momentos em que precisávamos, além disso, de longe foi um verdadeiro pai.

Agradeço a minha orientadora professora Christiana Andrade Pessoa e coorientadora professora Elaine Regina Lopes Tiburtius que aceitaram a me orientar e compartilhar seus conhecimentos, que palavras são incapazes de expressar tal gratidão por tudo que fizeram por nós. Somos imensamente gratos.

Agradeço aos meus amigos que são nossos braços direitos para nos incentivar, aconselhar e sobretudo impulsionar. Aos amigos de grupo de pesquisa: Vitor, Paloma, Caroline, Ricardo, Francielli, Elenice, Aline, Renata, Adolar, Carlos, Josias, Bruna, Karine, Flávia, Naikelly, Aline, Maycon e ao grupo GDMIT, além dos amigos de outros grupos como GDEM, C-LABMU, QAAS e Recursos Hídricos que sem sombra de dúvidas são os grandes agentes deste trabalho contribuindo e compartilhando seus conhecimentos e tempo.

E por fim, sou imensamente agradecido aos professores que contribuíram para o desenvolvimento desse trabalho, aos professores que ministraram suas aulas em suas disciplinas que foram suportes para desenvolvimento do trabalho.

Ninguém caminha sem
aprender a caminhar, sem
aprender a fazer o caminho
caminhando, refazendo e
retocando o sonho pelo qual se
pôs a caminhar.

Paulo Freire

RESUMO

O aproveitamento de resíduos sólidos como material suporte para catalisadores utilizados em processos foto-Fenton heterogêneo e fotocatalise heterogênea é um processo bastante promissor. Assim, o processo torna-se ambientalmente sustentável e surge como uma nova alternativa para o tratamento de águas residuais. Neste estudo, foi utilizado pela primeira vez filtros de cigarros para sintetizar uma membrana modificada com diferentes catalisadores, por exemplo, uma membrana com íons Fe^{3+} e outra com o TiO_2 imobilizado. O principal objetivo foi avaliar a capacidade fotocatalítica das membranas modificadas com Fe e TiO_2 imobilizados que participam dos processos heterogêneos responsáveis pela degradação do azo corante Preto Reativo 5(PR-5) em pH neutro. As técnicas AAS, DRX, DRS, MEV-EDS, FTIR foram usadas para caracterização do material, revelando a presença dos fotocatalisadores na membrana modificada. Para otimizar o processo foto-Fenton foi utilizado um planejamento fatorial de experimentos 2^3 e para o processo de fotocatalise aplicou-se matrix Doehlert. Os resultados do processo de foto-Fenton mostraram uma degradação de 86% do grupo cromóforo. Os estudos de ecotoxicidade utilizando *Lactuca sativa* e *Daphnia magna* mostraram que após o tratamento foto-Fenton o efluente não é tóxico. Além disso, na fotocatalise heterogênea, a degradação da cor do corante PR-5 após 30 minutos foi de 89%. Desta forma, esses resultados mostram que a membrana com Fe e TiO_2 imobilizados é bastante promissora para aplicação na degradação de corantes têxteis em pH neutro e ambientalmente sustentável tendo em vista o aproveitamento de um resíduo para produção do filme.

Palavras-chave: Processo Oxidativo Avançado. Filtros de cigarro. Membrana modificada.

ABSTRACT

The use of solid residues as a support material for catalysts used in heterogeneous photo-Fenton and photocatalysis processes is a very promising process. Thus, the process becomes environmentally sustainable and emerges as a new alternative for wastewater treatment. In this study, cigarette filters were used for the first time to synthesize a modified membrane with different catalysts, for example, a membrane with Fe^{3+} ions and another with immobilized TiO_2 . The main objective was to evaluate the photocatalytic capacity of membranes modified with immobilized Fe and TiO_2 that participate in heterogeneous processes responsible for degrading the azo dye Reactive Black 5 (PR-5) at neutral pH. AAS, DRX, DRS, SEM-EDS, and FTIR techniques were used for material characterization, revealing the presence of photocatalysts in the modified membrane. A factorial design of experiment 2^3 was used to optimize the photo-Fenton process, and a Doehlert matrix was applied for the photocatalysis process. The results of the photo-Fenton process showed an 86% degradation of the chromophore group. Furthermore, ecotoxicity studies using *Lactuca sativa* and *Daphnia Magna* showed that the effluent is not toxic for the photo-Fenton process after treatment. Furthermore, in heterogeneous photocatalysis, the color degradation of the PR-5 dye after 30 minutes was 89%. Thus, these results show that the membrane with immobilized Fe and TiO_2 is very promising for application in the degradation of textile dyes at neutral and environmentally sustainable pH, given the use of a residue for film production.

Keywords: Advanced Oxidative Process. Cigarette Filters. Modified Membrane.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Principais operações que envolvem o beneficiamento têxtil	21
Figura 2 - Estrutura molecular do corante PR-5	25
Figura 3 - Fluxograma de ETE industrial de uma indústria de beneficiamento têxtil	29
Figura 4 - Representação da hidroxilação da especiação de ferro em função do pH. solução de Ferro igual $1 \times 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$ a 25 °C.....	34
Figura 5 - Esquema representativo da reação foto-Fenton	36
Figura 6 - Desenho esquemático da ativação de um semiconductor durante o processo de fotocatalise heterogênea.	38
Figura 7 – Estruturas cristalinas do TiO_2 : Anatase, Rutilo e Brookita.....	41
Figura 8 - Orbital molecular do TiO_2 anatase	41
Figura 9 - Estrutura do acetado de celulose.....	43
Figura 10 – Fluxograma do plano de trabalho para a caracterização dos materiais (MMFC-Fe e MMFC- TiO_2) e monitoramento do corante PR-5.	46
Figura 11 – Desenho esquemático da mododificação da membrana a partir dos filtros de cigarro com íons Fe^{3+} imobilizados	48
Figura 12 – Imagem da membrana modificada a partir dos filtros de cigarro com íons Fe^{3+} e Ti imobilizados.....	48
Figura 13 - Esquema do sistema de tratamento de efluente não contínuo (batelada). (1) lâmpada vapor de mercúrio (125w), (2) protetor de vidro, (3) coletor de amostras, (4) saída de água, (5) membrana modificada a partir de filtros de cigarro, (6) entrada de água, (7) agitador magnético.....	52
Figura 14 - Esquema do sistema de tratamento de efluente não contínuo (batelada). (1) lâmpada vapor de mercúrio (125w), (2) protetor de vidro (foto-fenton) e quartzo (fotocatalise), (3) coletor de amostras, (4) saída de água, (5) membrana modificada a partir de filtros de cigarro, (6) entrada de água, (7) agitador magnético.....	53
Figura 15 - Espectros de infravermelho (FTIR) do: A. C. (acetato de celulose); MMFC (membrana modificada a partir de filtros de cigarros sem íons fe imobilizado); MMFC-Fe (membrana modificada a partir de filtros de cigarros com íons Fe imobilizado) e MMFCR-Fe (membrana modificada a partir de filtros de cigarros com íons fe imobilizado reutilizado).....	59
Figura 16 – Análise de EDS dos materiais (a); imagens MEV (b).....	60
Figura 17 - DRS dos materiais MMFC e MMFC- Fe^{3+}	61

Figura 18 - Representação gráfica do planejamento fatorial 2^3 . Efeito da % fe; efeito do pH, e efeito da concentração de H_2O_2 na degradação do corante PR-5.....	64
Figura 19 - Gráfico de pareto referente a degradação do corante PR-5.	65
Figura 20 – Cinética de primeira ordem da degradação do corante PR-5.	67
Figura 21 – a) comparação dos processos UV- H_2O_2 , adsorção, fotólise, foto-Fenton heterogêneo que ocorrem durante o processo de degradação. b) monitoramento espectroscópico do corante PR-5 pelo processo foto-Fenton.	69
Figura 22 – Comparação da quantidade de Fe, fenóis total, e peróxido residual presente no corante tratado.	71
Figura 23 – Estudo da reutilização das membranas modificadas com ferro em 5 ciclos de reutilização.	74
Figura 24 - DRX dos materiais TiO_2 , MMFC- TiO_2 , MMFC	75
Figura 25 - FTIR do acetato de celulose (A.C.), membrana modificada com TiO_2 (MMFC- TiO_2), membrana modificada sem TiO_2 (MMFC), membrana modificada com TiO_2 reutilizada (MMFCR- TiO_2), TiO_2	77
Figura 26 - Análise de EDS e imagem MEV dos materiais MMFC, MMFC- TiO_2 e MMFCR- TiO_2	78
Figura 27 - Energia de bandgap calculadas pelo método de tauc plot para o TiO_2 ...	79
Figura 28 - pH _{pzc} da membrana MMFC-Ti e TiO_2	80
Figura 29 – Superfície de resposta do planejamento Doehlert para degradação do corante PR-5	83
Figura 30 – Cinética de pseudo-primeira ordem da degradação fotocatalítica do corante PR-5	84
Figura 31 – a) comparação dos processos de adsorção, fotólise, foto-Fenton heterogêneo que ocorrem durante o processo de degradação do corante PR-5. monitoramento espectroscópico do corante PR-5 degradado pelo processo de fotocatalise heterogênea.	85
Figura 32 - Espécies ativas fotocatalíticas	87
Figura 33 – Mecanismo proposto para a degradação do corante PR-5 obtido pela espectroscopia de massa.....	88
Figura 34 – Compostos intermediários como aminas e fenol da degradação fotocatalítica do corante PR-5	89
Figura 35 – Reutilização do material MMFC- TiO_2 para a degradação do corante PR-5	90

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Corantes utilizados na indústria têxtil e o tipo de ligação que faz com a fibra do tecido.....	24
Quadro 2 – Estrutura química dos corantes ácido, direto, básico e reativo	24
Quadro 3 - Processos convencionais de tratamento de efluentes	28
Quadro 4 - Potencial padrão de redução de alguns agentes oxidantes	31
Quadro 5 - Esquema do processo oxidativo avançado	32

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Atribuições e modos vibracionais para as membranas de acetato de celulose	58
Tabela 2 - Níveis de variáveis testadas no planejamento fatorial 2 ³	62
Tabela 3 - Tabela de ANOVA referente a degradação do corante PR-5.....	64
Tabela 4 - Os principais efeitos de cada fator selecionado e testado no planejamento fatorial 2 ³	66
Tabela 5 - Resultados das análises de fitotoxicidade para <i>Lactuca sativa</i> do corante PR-5 antes e após o tratamento.....	72
Tabela 6 - Resultado dos obtidos nos ensaios de toxicidade com <i>Daphnia magna</i> ..	73
Tabela 7 - Atribuições e modos vibracionais para as membranas de acetato de celulose	76
Tabela 8 - Planejamento Doehlert da fotocatalise heterogênea da degradação do corante PR-5.	81
Tabela 9 - Tabela de ANOVA referente a degradação do corante PR-5 utilizado o processo de fotocatalise.....	82

LISTA DE SIGLAS

HO [·]	Radical Hidroxila
O ₂ ^{·-}	Radical superóxido
HO ₂ [·]	Hidroperoxila
H ₂ O ₂	Peróxido de Hidrogênio
Fe ³⁺	Íons férricos
Fe ²⁺	Íons ferrosos
CH ₄	Metano
CO ₂	Dióxido de Carbono
POA	Processo Oxidativo Avançado
UV	Ultravioleta
UV-Vis	Ultravioleta-Visível
mg L ⁻¹	Miligramas por litro
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
IV	Infra-vermelho
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
MMFC-Fe	Membrana Modificada a partir de filtros de cigarro com Fe
MMFC-TiO ₂	Membrana Modificada a partir de filtros de cigarro com TiO ₂
BC	Banda de condução
BV	Banda de valência
DRX	Difratometria de Raio X
MEV-FEG	Microscopia Eletrônica de Varredura de alta resolução
DRS	Espectroscopia de Reflectância Difusa
FT	Fator de Toxicidade
Fd	Fator de diluição
ANOVA	Análise de Variância
EPH	Eletrodo Padrão de Hidrogênio
FIEMG	Federação das Indústrias do Estado de Minas Gerais

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	16
2 REFERENCIAL TEÓRICO	19
2.1 Indústria têxtil	19
2.2 Corantes	22
2.3 Classificação e estrutura dos corantes têxteis	23
2.4 Corantes reativos	25
2.5 Problemas ambientais referentes ao efluente têxtil	26
2.6 Legislação brasileira CONAMA – 430 (2011)	26
2.7 Processo convencionais de tratamento para efluentes da indústria têxtil	27
2.7.1 Tratamento primário	28
2.7.2 Tratamento secundário	29
2.7.3 Tratamento terciário	30
2.8 Processo oxidativo avançado	30
2.8.1 Processo Fenton e foto-Fenton	32
2.8.3 Fotocatálise heterogênea	37
2.9 Semicondutor TiO_2	40
2.10 Filtros de cigarro	43
3 OBJETIVO GERAL	45
3.1 Objetivos específicos	45
4 PARTE EXPERIMENTAL	46
4.1 Estratégia de trabalho	46
4.2 Reagentes	46
4.3 Preparação da membrana de filtros de cigarro	47
4.4 Caracterização da membrana de filtros de cigarro	49
4.4.1 Espectroscopia de absorção atômica (AAS)	49
4.4.2 Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR)	49
4.4.3 Difractometria de raios x (DRX)	49
4.4.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de raios x por dispersão de energia (EDS)	50
4.4.5 Reflectância difusa na região do UV-Vis (DRS)	50
4.4.6 Estudo do ponto de carga zero (PCZ)	51
4.5 Estudo das espécies ativas	51

4.6 Sistema de tratamento do PR-5 pelo processo foto-Fenton	51
4.7 Sistema de tratamento do PR-5 pelo processo de fotocatalise	52
4.8 Planejamento fatorial 2³ do processo foto-Fenton heterogêneo.....	53
4.9 Matriz Doehlert para o processo de fotocatalise heterogênea.....	54
4.10 Controle analítico	54
4.10.1 Monitoramento espectroscópico do corante PR-5.....	54
4.10.2 Peróxido de hidrogênio residual	54
4.10.3 Lixiviação de íons férricos	55
4.10.4 Fenóis totais	55
4.10.5 Aminas	55
4.10.6 Toxicidade do corante PR-5	56
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	57
5.1 Caracterização do material MMCF-Fe	58
5.1.1 Espectroscopia de absorção atômica do material MMCF-Fe	58
5.1.2 Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR)	58
5.1.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de raios x por dispersão de energia (EDS)	60
5.1.4 Espectroscopia de refletância difusa na região UV- Vis (DRS)	61
5.2 Planejamento fatorial 2³	61
5.3 Estudo dos efeitos no processo de degradação do corante PR-5	65
5.4 Estudo cinético da degradação do corante PR-5	66
5.5 Estudo da degradação do corante PR-5.....	67
5.6 Controle analítico do corante Preto Reativo 5 degradado pelo processo foto-Fenton heterogêneo	69
5.7 Toxicidade do corante PR-5	71
5.7.1 Fitotoxicidade para <i>Lactuca sativa</i>	72
5.7.2 Ecotoxicidade aguda para <i>Daphnia magna</i>	72
5.8 Reutilização do material MMFC-Fe	73
5.9 Caracterização do material MMCF-TiO₂.....	74
5.9.1 Difractogramas de raios x do material MMCF-TiO ₂	74
5.9.2 Espectroscopia na região do infravermelho do material MMFC-TiO ₂	75
5.9.3 Microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de raios x por dispersão de energia (MEV-EDS).....	77
5.9.4 Espectros de refletância difusa (DRS)	78

5.9.5 Ponto de carga zero	79
5.10 Matrix Doehlert para o processo de degradação do corante PR-5	80
5.11 Estudo da cinética de degradação do PR-5 por fotocatalise	83
5.12 Estudo de degradação do PR-5 por fotocatalise	84
5.13 Estudo de espécies ativas fotocatalíticas	86
5.14 Estudo dos produtos intermediários da degradação do PR-5	87
5.15 Reutilização e estabilidade do material MMFC-TiO₂	89
6 CONCLUSÃO	91
7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	93
REFERÊNCIAS	94

1 INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, o aumento do descarte de águas residuais sem tratamento adequado em ambientes aquáticos se tornou um grande problema comprometendo a saúde do ecossistema aquático e o fornecimento de água potável (Ray; Beenackers, 1998; Robert; Malato, 2002; Kumara *et al.*, 2020; Singh *et al.*, 2020). Entre várias fontes poluidoras, a indústria têxtil se destaca pela geração de imensas quantidades de água contaminadas por corantes, cerca de 100- 400 L Kg⁻¹ durante a produção de tecidos. Ainda, aproximadamente de 15 a 20% desses corantes utilizados no processo de fabricação não são fixados nas fibras dos tecidos e como consequência é gerado um efluente com forte coloração de tonalidade escura (Ali; Hameed; Ahmed, 2009; Fan *et al.*, 2018; Gao; Guo; Zhang, 2016; Karcher; Kornmüller; Jekel, 2002; Manenti *et al.*, 2015; Prigione *et al.*, 2008a; Roy *et al.*, 2018; Shao *et al.*, 2019). Quando o efluente têxtil é liberado para o meio aquático, aumenta a demanda bioquímica de oxigênio (DBO), demanda química de oxigênio (DQO) e diminui a quantidade de oxigênio dissolvido (OD). Além disso, o corante pode ser tóxico, mutagênico e carcinogênico (Belpaire *et al.*, 2015; Borba *et al.*, 2019; Oliveira *et al.*, 2018; Quadrado; Fajardo, 2017; Roy *et al.*, 2018). Desta forma, o tratamento de efluentes contendo corantes se torna pertinente. Normalmente, águas residuais são tratadas por processos convencionais tais como os físico-químicos (coagulação, sedimentação e filtração) e biológicos (anaeróbios e aeróbios). Essas técnicas podem ser ineficientes para alcançar efluentes com padrão de qualidade regido pelo CONAMA (2011) para lançamento em corpo receptor e acabam por fazer apenas uma transferência de fase das substâncias contaminantes, sendo necessário refinamento adicional para a eliminação de compostos poluentes (Hayat *et al.*, 2015; Nawaz; Ahsan, 2014).

Métodos alternativos para a degradação dessas efluentes são extensivamente investigados. Dentre eles, os Processo Oxidativo Avançado (POA) consiste na geração de espécies ativas oxidantes, principalmente os radicais hidroxilas (HO[•]) que possuem um alto poder oxidante com potencial de 2,8 V vs. EPH. Essas espécies, são responsáveis pela degradação dos compostos resistentes ao processo físico-químico e bioquímico (Babaei *et al.*, 2017; Covei *et al.*, 2019; Esteves *et al.*, 2016; Expósito *et al.*, 2016; Klavarioti; Mantzavinos; Kassinos, 2009; Konstantinou; Albanis, 2003; Lin *et al.*, 2014; Liu; Fan; Wang, 2018; Ntampeglitis *et*

et al., 2006; Pereira da Costa *et al.*, 2020; Somensi *et al.*, 2010; Tan *et al.*, 2013; Tolba *et al.*, 2019; Wen *et al.*, 2018a).

Entre os vários POA, o processo Fenton se mostra bastante promissor na degradação de corantes do tipo azo. E fundamenta-se na reação entre o Fe^{2+} com H_2O_2 , contudo essa reação pode ser mais eficiente quando ocorre na presença de irradiação ultravioleta e visível passando a ser chamada de reações foto-Fenton (Azbar; Yonar; Kestioglu, 2004; Díaz-Angulo *et al.*, 2021a; Feng *et al.*, 2003; Fischbacher; Sonntag; Von; Schmidt, 2017; Durigan; Vaz; Peralta-Zamora, 2012; Hong; Wang; Lu, 2020; Liu *et al.*, 2021; Lucas; Peres, 2006; Martins *et al.*, 2017; Papić *et al.*, 2009; Santos *et al.*, 2018; Shen *et al.*, 2017a; Wei *et al.*, 2017; Xu *et al.*, 2017).

No entanto, a principal desvantagens é a necessidade do controle do pH que deve estar entre 2-4 devido à precipitação de hidróxidos de ferro quando o pH é maior que 4. Ainda, quando o pH é menor que 2, o excesso de H^+ apresenta um ambiente de reação que captura o radical hidroxila diminuindo a cinética de reação. Do mesmo modo que no final da reação, quando a concentração de íons ferro é maior do que permitido pela legislação é necessário removê-lo, pois o excesso provoca contaminação, além do desperdício de catalisador (Azmi *et al.*, 2014a; Hou *et al.*, 2016; Seibert *et al.*, 2017; Zhang *et al.*, 2020).

Além do processo foto-Fenton, a fotocatalise heterogênea (FH) também se mostra promissora para degradação de azo corantes. A fotocatalise heterogênea se baseia na geração de espécies reativas de oxigênio pela irradiação de um semicondutor. Sob irradiação Ultravioleta ou Visível, forma-se o par elétron-lacuna (e^-_{bc}/h^+_{bv}) que reage com o meio, originando radicais ativos como radicais hidroxila ($\text{HO}\cdot$), hidroperoxila ($\text{HO}_2\cdot$) e superóxidos ($\text{O}_2^{\cdot-}$) que são oxidantes e altamente reativos, reagindo com uma gama de poluentes presentes em águas residuais (Cizmic *et al.*, 2017; Che *et al.*, 2020). O TiO_2 tem sido aplicado devido à sua alta eficiência, não toxicidade, baixo custo e estabilidade fotoquímica (Chen *et al.*, 2020; Ferrari-Lima *et al.*, 2015; Kim *et al.*, 2017; Ono *et al.*, 2012; Sangchay; Sikong; Kooptarnond, 2012).

Porém, o TiO_2 é um semicondutor normalmente utilizado de forma livre ou nano partículas em suspensão, o que dificulta a recuperação do fotocatalisador após o tratamento. Além disso, a aplicação do processo é limitada devido ao alto custo associado a não reciclagem do catalisador e, em alguns trabalhos para aumentar a eficiência, o alto consumo de H_2O_2 e a necessidade de manter o pH básico ou ácido.

Para superar os inconvenientes apresentado pelos processos foto-Fenton e fotocatalise heterogênea, ou seja, a utilização de catalisadores na forma de pó, estudos tem sido direcionados à utilização de catalisadores (Fe^{3+} e TiO_2) na forma imobilizada em materiais, como em argilas (Daud; Hameed, 2010; Brito *et al.*, 2018), biopolímeros (Li *et al.*, 2020), acetato de celulose (Ribeiro; Andrade; Fujiwara, 2016), sendo portanto, proposto como um caminho alternativo (Aleksić *et al.*, 2010; Li *et al.*, 2018; Chen *et al.*, 2019; Gao *et al.*, 2020; Glugoski; Cubas; Fujiwara, 2017; Han *et al.*, 2020; Jiang *et al.*, 2020; Li *et al.*, 2020; Lima *et al.*, 2020; Long *et al.*, 2020; Ribeiro; Andrade; Fujiwara, 2016; Wang *et al.*, 2021; Zhang; Wang; Wang, 2020). Portanto, quando materiais orgânicos ou inorgânicos com catalisadores imobilizados são utilizados, evita-se etapas de correção de pH após a degradação, e permite trabalhar em pH perto da neutralidade. Além disso, a imobilização dos catalisadores facilita a separação do fotocatalisador do meio reacional.

Assim, utilizar catalisadores, como Fe^{3+} e TiO_2 , imobilizados em membranas de filtros de cigarro (MMFC-Fe e MMFC- TiO_2) para o tratamento de águas residuais, torna-se promissor. Tendo em vista, filtros de cigarros geralmente são incinerados ou não seguem um destino correto de descarte, assim a reutilização desses materiais está de acordo com Objetivos do Desenvolvimento Sustentável (ODS) (Chevalier *et al.*, 2018; Dobaradaran *et al.*, 2019). Membranas de filtro de cigarros são polímeros obtidos do acetato de celulose e podem ser viáveis como material suporte para fotocatalisadores em reações de foto-Fenton e fotocatalise heterogênea. Essa membrana pode ser preparada a partir de uma mistura de filtros de cigarro, catalisadores e solvente orgânico. Dentro desse contexto, o presente estudo tem como objetivo o desenvolvimento de uma membrana sintetizada a partir de filtros de cigarro suportada com íons Fe^{3+} e TiO_2 para a aplicação como catalisadores em processos heterogêneos de foto-Fenton e fotocatalise heterogênea, respectivamente. O poluente utilizado para avaliar a atividade fotocatalítica é o corante PR-5, visto que esse é um dos corantes mais empregados pela indústria têxtil.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 Indústria têxtil

O sistema industrial brasileiro segue com grandes avanços nas últimas décadas, tendo um papel fundamental na economia. A indústria têxtil está entre os oito setores mais importantes da atividade industrial. O Brasil está na 5ª posição de produção têxtil a nível mundial (China, Índia, EUA, Paquistão, Brasil, respectivamente), e a 4ª maior em produção confeccionista, sendo o mercado nacional responsável por 97,5% do consumo dessa produção e 2,5% é destinado a exportações (ABIT, 2023; Glugoski; Cubas Fujiwara, 2017).

A fim de alcançar o produto têxtil final, várias etapas são realizadas durante o processo industrial, sendo as principais descritas a seguir:

Obtenção das fibras têxteis: Pode-se classificar uma fibra têxtil como um material natural, provindo de vegetais, animais ou mineral. Estas fibras podem ser divididas em dois grupos as denominadas fibras naturais, como a lã, o algodão, linho, seda, entre outros. O segundo grupo as sintéticas produzidas a partir de monômeros do petróleo transformados por processos envolvendo reagentes químicos, por exemplo, o poliéster e a poliamida. O material sintético possui uma boa flexibilidade, suavidade, elasticidade, resistência e tenacidade propicio as aplicações têxteis (CONMETRO, 2022).

Fiação: Esta etapa de fiação caracteriza-se por ser o momento da obtenção dos fios a partir da matéria prima (fibras). O tipo de matéria fibrosa define o tipo de procedimento a ser utilizado para o processo de fiação, sendo que a capacidade de produção dos fios depende, principalmente, do setor de abertura e do tipo e eficiência do filatório a ser utilizado. Em geral, o fio pode ser definido como um agrupamento de fibras lineares ou filamentos, que formam uma linha contínua com características têxteis (Alcântara; Daltin, 1996).

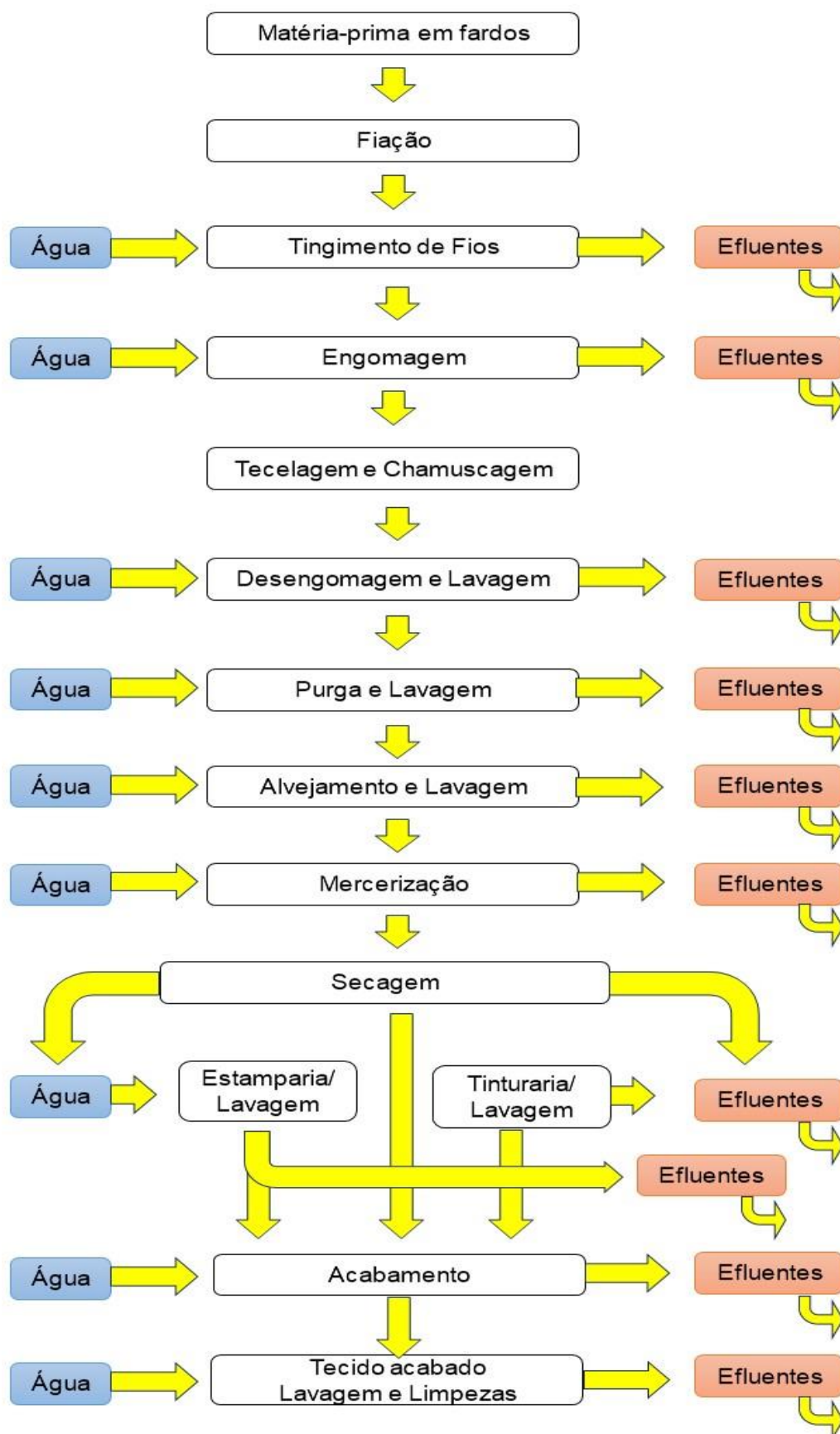
Tecelagem: Esta é a etapa em que os fios são transformados em tecidos planos e malhas, o que diferem entre eles são as estruturas e as geometrias de cada artigo alcançado por meio de diferentes processos de produção, obtendo características distintas no final do processo como uma maior flexibilidade, elasticidade da malha se comparada a maior resistência dos tecidos planos.

Antes dos fios serem transformados em tecidos ou malhas eles passam pelo processo de urdição, onde os fios são alinhados paralelamente e individualmente com o mesmo comprimento e tensão dispostos na ordem que o tecido final exige, em seguida são enrolados num eixo chamado de rolo de urdume. Posteriormente passam pela etapa de engomagem, que pode ser separado em diferentes seções dependendo da finalidade do produto, contudo a finalidade do processo é engomar os fios a fim de torná-los mais resistentes com a adição de goma e aquecimento (Beltrame, 2000).

Beneficiamento: No momento do beneficiamento o tecido começa a sofrer as transformações físicas e químicas, o tecido muda sua aparência propriamente dito, aumentando sua resistência e capacidade de absorção de água.

A Figura 1 mostra que à medida que cada etapa do processo de beneficiamento têxtil é concluída é gerado para o meio efluente, esse efluente, portanto majoritariamente possui uma carga de corante. Desta forma, esses resíduos têxteis passam pelos tratamentos físico-químico e biológicos a fim de minimizar os danos ao meio aquático em que serão destinados. Contudo, esses tratamentos não são suficientes para degradar de forma eficiente os corantes lixiviados (Grassi *et al.*, 2020; Hessel *et al.*, 2007; Liang *et al.*, 2016; Wen *et al.*, 2018b). Além disso, parte desse efluente têxtil gerado, aproximadamente 15-20%, são perdidos durante os processos industriais para o meio ambiente sem passar por um tratamento.

Figura 1 – Principais operações que envolvem o beneficiamento têxtil



Fonte: Adaptado de Braille; Cavalcante (1993).

2.2 Corantes

Historicamente o uso de corantes era derivado de fontes naturais como plantas, árvores, flores, entre outros (Zanoni; Carneiro, 2001; Chanayath *et al.*, 2002; Tantituvanont *et al.*, 2008; Netto, 2009).

Contudo, em 1856, William Henry Perkin, um químico inglês, sintetizou o primeiro corante, a malva ou malveína, quando trabalhava em seu laboratório, estudando a oxidação da fenilamina, também conhecida como anilina, com dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$). Após descartar o precipitado resultante da reação e lavar os resíduos do frasco com álcool, chamou atenção de Perkin o aparecimento de uma coloração avermelhada. Desta forma, a reação foi repetida sob as mesmas condições, e obteve-se novamente o corante, ao qual chamou de Púrpura de Tiro, posteriormente, passou a ser denominado pelos franceses de *Mauve* (Netto, 2009). A partir desse momento a síntese de corante começou a ser altamente explorada e difundida para vários seguimentos industriais, dentre eles pode-se destacar o setor têxtil (Belpaire, 2015).

Assim sendo, os corantes sintéticos tornaram-se vastamente utilizados pela indústria têxtil, couro, cosméticos, papel, impressão, plástico, produtos farmacêuticos e alimentos. As principais vantagens são o baixo custo e a variedade de novas cores, que conferem melhores propriedades para os materiais de tingimento.

O tamanho do mercado global de corantes e pigmentos foi avaliado em USD 38,2 bilhões em 2022 e deve se expandir a uma taxa composta de crescimento anual (CAGR) de 5,3% de 2023 a 2030. Nesse mercado global, o segmento têxtil dominou o mercado com uma quota superior a 62%, em termos de receita, em 2022 (Grand view research, 2023).

A indústria têxtil possui aproximadamente 27.000 corantes (Rápó; Tonk, 2021). Essa variedade é devido ao fato que cada fibra requer uma maneira de fixação, ou seja, cada tipo de fibra a ser colorida necessita de corantes com 26 características próprias e bem definidas (Guaratini, 2000; Palmieri; Cennamo; Sannia, 2005).

Portanto, no momento do tingimento vários fatores influenciam na escolha de determinado corante, como a natureza da fibra têxtil, características estruturais do corante, classificação, disponibilidade do corante para aplicação, propriedades de fixação, custo econômico, dentre outras propriedades (Karcher; Kornmüller; Jekel, 2002; Royer, 2008; Wang, 2008).

2.3 Classificação e estrutura dos corantes têxteis

Os corantes se caracterizam por apresentar grupos cromóforos, responsável pela cor, explicado pela deslocalização eletrônica entre duplas ligações conjugadas, por exemplo, as ligações azos ($-N=N-$). E grupos funcionais, como os grupos sulfonados, responsável pela fixação à fibra, que ocorre por interações iônicas, interações de hidrogênio, interações de Van der Waals e covalentes mostrado no quadro 1 (Guaratini; Zanoni, 2000).

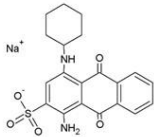
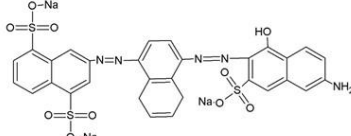
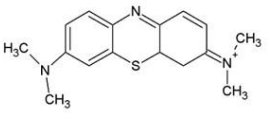
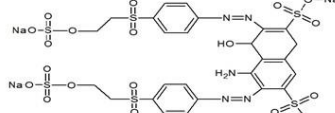
Interações iônicas: Essas interações envolvem o centro positivo de um grupo amino e carboxilatos existentes nas fibras interagindo com a carga iônica da molécula do corante (Guaratini; Zanoni, 2000).

Interações de Van der Waals: Essa interação ocorre quando se aproxima os orbitais π do corante aos orbitais das moléculas que estão presente na fibra, mantendo as moléculas do corante muito próxima das moléculas da fibra. Esta atração torna-se efetiva quando a molécula do corante é linear/longa e/ou achatada e pode assim aproximar o máximo da molécula da fibra (Guaratini; Zanoni, 2000).

Interações de Hidrogênio: São tinturas provenientes da ligação entre átomos de hidrogênio covalentemente ligados no corante. Esses hidrogênios podem interagir com os pares de elétrons livres presentes nas fibras. Exemplos característicos deste tipo de interação são encontrados na tintura de lã, seda e fibras sintéticas como acetato de celulose (Guaratini; Zanoni, 2000).

Interações Covalentes: Essas interações ocorrem à medida que se aproxima as moléculas do corante contendo grupos reativos e resíduos da fibra. Exemplos característicos deste tipo de interação são de tinturas de fibra de algodão.

Quadro 1 - Corantes utilizados na indústria têxtil e o tipo de ligação que faz com a fibra do tecido.

Nome	Cromóforo	Classificação química	Estrutura química
Azul ácido 62	Antraquinona	Ácido	
Azul direto 71	Triazóico	Direto	
Azul de metileno	Antraquinona	Básico	
Preto Reativo 5	Azo	Reativo	

Fonte: Guaratini; Zanoni (2000).

No quadro 2, é mostrado uma visão detalhada de alguns corantes comuns em processos químicos e industriais. Pode ser visto os exemplos de corantes, o seu grupo cromóforo, sua classificação química e a estrutura química de cada corante. Isso permite uma compreensão clara e rápida das propriedades e características de cada corante. A estrutura molecular do corante é fundamental para compreender suas propriedades físico-químicas e comportamento em aplicações práticas. Assim, estudar as diferenças pode ajudar na seleção do corante adequado para um processo específico ou na criação de novos compostos com propriedades desejadas. Além disso, o quadro 2 também destaca a diversidade e complexidade dos corantes, indicando a necessidade de um entendimento profundo para sua aplicação eficaz. Desta forma, o que pode ser destacar, que um dos corantes mais usado pela indústria têxtil são os corantes reativos.

Quadro 2 – Estrutura química dos corantes ácido, direto, básico e reativo.

Classe do corante	Ligação química com a fibra do tecido
Ácidos	Ligação iônica
Básicos	Ligação iônica.
Diretos	Interação de Van der Waals
Reativos	Ligação covalente.

Fonte: Adaptado de Prigione *et al.*, (2008)

2.4 Corantes reativos

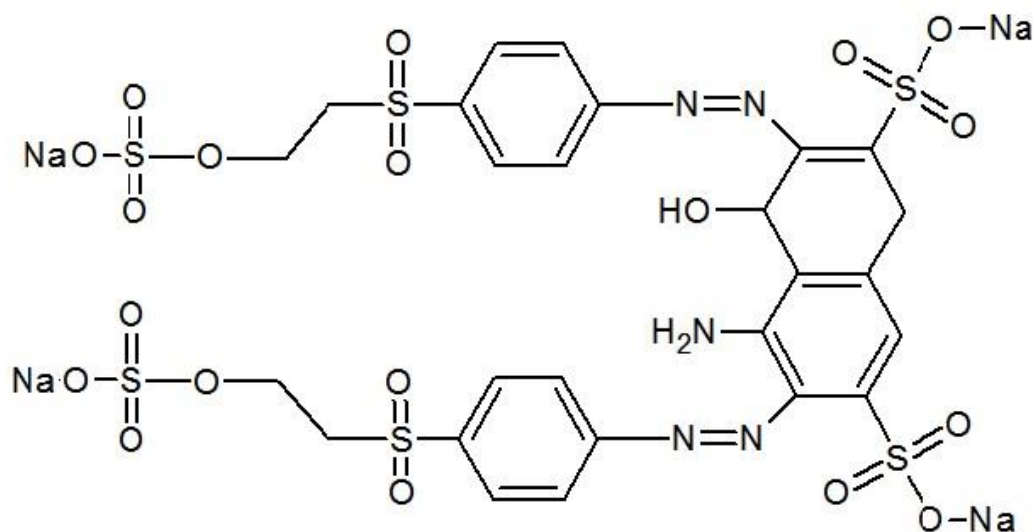
Os corantes reativos apresentam em sua estrutura grupo eletrofílico (reativo) capaz de formar ligação covalente com grupos hidroxilados, fibras celulósicas, com grupos amino, e tióis das fibras proteicas e com grupos amino das poliamidas.

Dentre vários tipos de corantes reativos, os principais contêm a função azo representando 80% dos corantes reativos, sendo aproximadamente 50% de todos os corantes utilizados na indústria têxtil (Ntampeglitis *et al.*, 2006; Lin *et al.*, 2014; Bhate, 2017; Pizarro, 2017; Przystas; Zabłocka-Godlewska; Grabinska-Sota, 2017; Kunz *et al.*, 2002). Portanto, um exemplo desse tipo de corante é o PR-5.

O corante PR-5 (Figura 2) é classificado como reativo (grupo reativo vinilsufona) possui dois grupos cromóforos azo (-N=N-), massa molecular 991,8 mol g⁻¹, fórmula química C₂₆H₂₁N₅O₁₉S₆Na₄, com absorbâncias máximas em comprimento de onda 595-599 nm (Araújo; Yokoyama; Teixeira, 2006; Daneshvar *et al.*, 2012).

As indústrias têxteis produzem grandes volumes de efluentes líquidos contendo corantes e pigmentos misturados em diversas proporções (10-60%) com outros produtos químicos e aditivos, resultando no desperdício de 280 mil toneladas de corante por ano. Dentre esses corantes, aproximadamente 80% são corantes reativos (Awasthi; Datta, 2022).

Figura 2 - Estrutura molecular do corante PR-5.



Fonte: O autor

2.5 Problemas ambientais referentes ao efluente têxtil

O setor têxtil chama atenção pelo alto consumo de água sendo de 100 - 400 L Kg⁻¹ de tecido durante a produção, sendo que cerca de 10-15% desse volume torna-se efluente que não passam por tratamentos e são descartados aos meios aquáticos (Grassi *et al.*, 2020; Hessel *et al.*, 2007; Liang *et al.*, 2016; Wen *et al.*, 2018b). A maior parte dos corantes, principalmente os azos corantes, podem ter caráter tóxico e recalcitrante de difícil tratamento (Amor *et al.*, 2015; Borba *et al.*, 2019; Gong; Chu, 2016; Luna *et al.*, 2014; Oliveira *et al.*, 2018; Roy *et al.*, 2018).

Quando o efluente têxtil é liberado para o meio aquático, aumenta a demanda bioquímica de oxigênio (DBO), demanda química de oxigênio (DQO) e diminui a quantidade de oxigênio dissolvido (OD). O corante também é tóxico, mutagênico e carcinogênico (Ali, Hameed; Ahmed, 2009; Gong *et al.*, 2010; Pataquiva-Mateus; Zea; Ramirez, 2017; Rajoriya *et al.*, 2018).

Os corantes azos, como já citado, estão entre os corantes mais utilizados pelo setor têxtil. Desta forma, há uma grande preocupação quando esses efluentes são descartados ao meio ambiente sem tratamento adequado. Por fatores relacionados às características tóxicas, persistentes e não biodegradáveis conduzindo a sérios danos ao meio ambiente, a biota aquática e a vida humana (Li *et al.*, 2015; Pataquiva-Mateus; Zea; Ramirez, 2017).

2.6 Legislação brasileira CONAMA – 430 (2011)

O CONAMA (Conselho Nacional de Meio Ambiente) de número 430 de 13 de maio de 2011 dispõe a política nacional do meio ambiente. Segundo o Artigo 16 da Resolução do CONAMA (2011), os efluentes de qualquer fonte poluidora somente poderão ser lançados diretamente nos corpos receptores após o devido tratamento e desde que obedeçam às condições, padrões e exigências dispostos nesta Resolução e em outras normas aplicáveis. Algumas das condições de lançamento de efluente, sendo as mais importantes para este trabalho, são descritas abaixo:

- pH entre 5 - 9;
- Temperatura: inferior a 40°C, sendo que a variação de temperatura do corpo receptor não deverá exceder a 3°C no limite da zona de mistura;

- Regime de lançamento com vazão máxima de até 1,5 vez a vazão média do período de atividade diária do agente poluidor, exceto nos casos permitidos pela autoridade competente;
- Ausência de materiais flutuantes; e
- Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO 5 dias a 20°C): remoção mínima de 60% de DBO sendo que este limite só poderá ser reduzido no caso de existência de estudo de autodepuração do corpo hídrico que comprove atendimento às metas do enquadramento do corpo receptor.

2.7 Processos convencionais de tratamento para efluentes da indústria têxtil

O tratamento de efluentes têxteis é uma questão emergencial, tendo em vista que esses efluentes são de difícil degradação e requerem tecnologia adequada para isso. Esses efluentes são gerados em alto volume e compostos por uma carga orgânica de difícil biodegradação. Assim, diversas formas de tratamento vêm sendo apresentadas para que os danos ambientais sejam minimizados. Os principais tipos de tratamento que podem ser adotados são mostrados no Quadro 3.

Dentre diversas formas para o tratamento de efluentes, o tratamento comumente utilizado pelas indústrias são os designados físico-químicos, majoritariamente. Além disso, quando se trata de indústria de grande porte, acrescenta-se o tratamento biológico após o físico-químico (Han *et al.*, 2016; Vinuth *et al.*, 2016; Ramirez *et al.*, 2007; Sher; Malik; Liu, 2013).

Quadro 3 - Processos convencionais de tratamento de efluentes

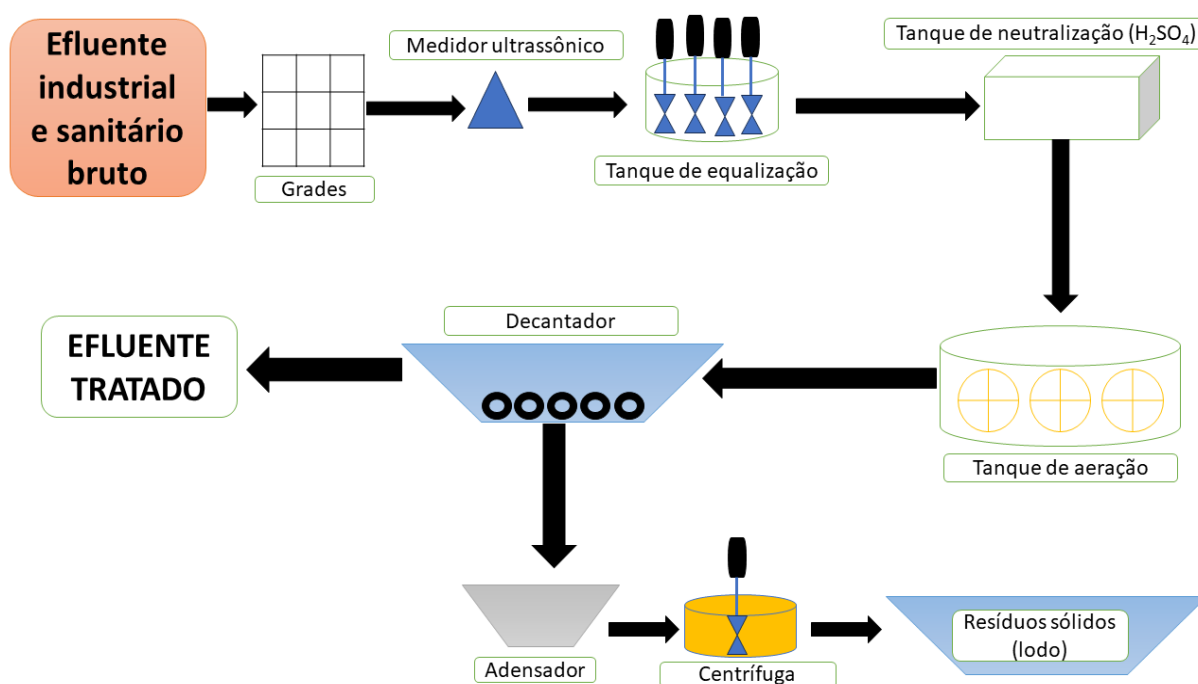
Tratamento	Tipo de processo	Operação Unitária
Primário	Físico	Equalização Gradeamento Clarificação Sedimentação Flotação
	Químico	Neutralização Coagulação Precipitação
Secundário	Biológico	Lodo ativado Lagoas de Esterilização Filtros Biológicos
Terciário	Físico	Carvão Ativo Ultrafiltração
	Químico	Coagulação Precipitação Ozonização Oxidação Avançada
Avançado	Físico	Osmose Reversa Evaporação

Fonte: Adaptado de Andrade (2003)

2.7.1 Tratamento primário

O tratamento físico como pode ser visto na Figura 3, visa remover sólidos suspensos no efluente, como trapos, panos, óleos a fim de proteger os equipamentos, como bombas, válvulas, tubagens, arejadores, entre outros, assim contribuindo para aumentar a eficiência dos processos de tratamento. Normalmente, são utilizadas grades e peneiras ao tratamento inicial. A remoção dos sólidos retidos nas grades (gradados) é feita de forma manual ou mecanicamente, com um ancinho ou pente, cujos dentes deslizam entre as barras e recolhem os detritos para um tabuleiro perfurado que permite o escoamento da água, que por ser muito poluída, se faz entrar na linha de tratamento. Já os tanques de equalização, retém o efluente por um determinado tempo para amenizar as flutuações de carga poluente. Por outro lado, nos processos químicos pode ser corrigido o pH, feita a coagulação-floculação, a precipitação química, a desinfecção, a adsorção e a desodorização (Filho *et al.*, 2016).

Figura 3 - Fluxograma de ETE Industrial de uma Indústria de Beneficiamento têxtil.



Fonte: Adaptado de FIEMG (2014).

2.7.2 Tratamento secundário

O tratamento biológico geralmente é o mais empregado e viável no que condiz a custos. Ele consiste basicamente em descoloração por fungos, algas e bactérias (Dafale *et al.*, 2008; Patel; Tiprea; Dave, 2017). Esse processo pode ser aeróbio, anaeróbio ou ainda uma combinação de ambos.

O processo aeróbio a degradação ocorre na presença de bactérias e fungos que requerem oxigênio molecular para remover a toxidade crônica e aguda. Os protozoários, fungos e outros microrganismos são empregados no sistema de tratamento, favorecendo a diminuição dos compostos orgânicos. Contudo, esse procedimento pode ter baixa eficiência na metabolização dos corantes azos e pode gerar uma grande quantidade de lodo (Rodriguez *et al.*, 2005; Bechtold; Turcanu; Schrorr, 2006; Tan *et al.*, 2013; Das; Mishra, 2017).

Por outro lado, o processo anaeróbio ocorre na ausência de oxigênio pode tratar uma grande quantidade de efluente com menor quantidade de reagentes (Kolekar *et al.*, 2012; Yagub *et al.*, 2014).

2.7.3 Tratamento terciário

O tratamento terciário, se faz necessário uma vez que os processos físico-químico e biológico não reduzem eficientemente a toxicidade do efluente. Assim, os mecanismos de adsorção e separação por membranas podem ser aplicados.

O processo de adsorção dos efluente ocorre pela migração da solução de corante e difusão de suas moléculas para os poros do material adsorvente. Os materiais comumente utilizados são carvão ativado, madeiras, derivados de celulose, quitosana, sílica gel, resinas, argilas naturais, bagaço da cana, casca de arroz, espiga de milho, rejeitos de coque etc. (Cunico *et al.*, 2009).

Enquanto o processo de filtração por membranas consiste no uso de um material filtrante aplicando sobre ela pressão como força motriz para separar a água dos contaminantes. Os tipos de Processo de Separação com Membranas (PSM) que se destacam para efluentes líquidos são a microfiltração (MF), ultrafiltração (UF), a nanofiltração (NF) e a osmose inversa (OI).

As vantagens atribuídas a esse processo em relação aos convencionais é a redução expressiva do espaço físico. Por outro lado, a desvantagem está no alto custo dos materiais, obstrução dos poros do meio filtrante, necessidade de mão de obra especializada e a degradação do material pelas pressões aplicadas.

Neste sentido, são processos que não conduzem a um tratamento eficaz dos corantes azo, pela dificuldade de penetração de luz para um tratamento biológico levando a uma transferência de fase e não uma real degradação. Sendo assim, processo oxidativo avançado (POA) como foto-Fenton e fotocatalítico ganham destaque por serem processos que realmente podem levar a degradação dos efluentes (Díaz-Angulo *et al.*, 2021; Heinz *et al.*, 2019; Liu *et al.*, 2021; Liu; Novak; He, 2020; Nordin *et al.*, 2017; Wang *et al.*, 2019; Ateia *et al.*, 2020; Cheng *et al.*, 2020; Kang *et al.*, 2019; Yang; Liao; Mao, 2012).

2.8 Processo oxidativo avançado

O Processo Oxidativo Avançado (POA) consiste na geração de espécies ativas, como os principais exemplos, radical hidroxila ($\text{HO}^\cdot$), hidroperoxila ($\text{HO}_2^\cdot$), superóxido $\text{O}_2^{\cdot-}$, lacunas (h^+) e íons hidroxilas (HO^-). Os radicais gerados no POA e

extensivamente estudado, possuem altos potenciais oxidativos de 2,8 a 0,54 V versus EPH visto no Quadro 4.

Quadro 4 - Potencial padrão de redução de alguns agentes oxidantes.

Espécie	Potencial padrão de redução E° (V) (EPH)
Flúor (F)	+3,03
Radical Hidroxila (HO·)	+2,80
Oxigênio atômico	+2,42
Ozônio (O ₃)	+2,07
Peróxido de hidrogênio (H ₂ O ₂)	+1,77
Dióxido de Cloro (ClO ₂)	+1,57
Hipoclorito (ClO ⁻)	+1,43
Radical hidroperoxil (HO ₂ ·)	+1,42
Cloro (Cl ₂)	+1,36
Oxigênio (O ₂)	+1,23
Superóxido (O ₂ ⁻)	+0,89
Iodo (I ₂)	+0,54

Fonte: Adaptado de Huang et al. (1993); Araújo et al. (2016).

As espécies geradas durante o processo de oxidação, são altamente reativas e não seletivas. Dentre as espécies geradas, o mais comum são os radicais hidroxilas (HO·) gerados a partir de reações químicas ou fotoquímicas e possuem um alto poder oxidante com potencial de 2,8 V vs. EPH (Huang *et al.*, 1993; Klavarioti *et al.*, 2009). Os radicais HO· podem reagir com uma grande quantidade de compostos orgânicos, inclusive corantes, seja em reações de adição à ligação dupla ou por abstração de hidrogênio de compostos orgânicos alifáticos como mostrado nas equações 1 e 2 (Expósito *et al.*, 2016). Eles atuam de forma não seletiva sendo capaz de levar à mineralização, ou seja, transformar os poluentes em moléculas simples como CO₂ e H₂O (Konstantinou; Albanis, 2003; Bilinska; Gmurek; Ledakowicz, 2016).



Os radicais gerados e responsáveis pela degradação são gerados a partir de oxidantes fortes como H₂O₂, O₃, semicondutores (TiO₂ e ZnO) e irradiação ultravioleta (UV). Esses processos podem ser divididos em dois grupos: os homogêneos (com e sem irradiação) e heterogêneo (com e sem irradiação) como mostrado no quadro 5.

Quadro 5 - Esquema do processo oxidativo avançado.

Sistema	Processo
Homogêneo sem irradiação	Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$)
	Ozonização(O_3)
	Peroxiozonização ($\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$)
Homogêneo com irradiação	Foto-Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$)
	Fotólise do Peróxido de Hidrogênio ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$)
	Foto-ozonização (O_3/UV)
	Foto-peroxiozonização ($\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$)
Heterogêneos sem irradiação	Eletro-Fenton
Heterogêneo com irradiação	Fotocatalítico (Catalisador/UV)
	Peroxi-fotocatálise (Catalisador/ $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$)

Fonte: Adaptado de Huang et al. (1993).

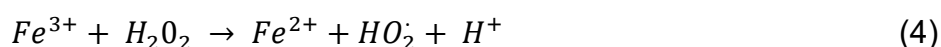
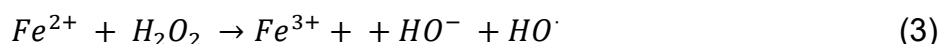
Os POA possuem inúmeras vantagens como a transformação química dos contaminantes, mineralização do contaminantes, não geração de lodos, podem ser usados para compostos refratários a outros tratamentos, alto poder oxidante, comumente melhoram as qualidades organolépticas da água tratada, diminuem a concentração de compostos formados por pré-tratamentos alternativos, como desinfecção, podem consumir menos energia que outros métodos de tratamento e eliminam efeitos adversos provocados por desinfetantes e oxidantes, como o cloro, na saúde humana.

2.8.1 Processo Fenton e foto-Fenton

Dentre os POA (Processo Oxidativo Avançado) que se baseia na geração espécies oxidantes como radicais hidroxilas ($\text{HO}^\cdot$) usados para degradação de efluentes, o processo Fenton é um dos mais estudados (Gilpavas *et al.*, 2015; Shi *et al.*, 2018). A principal vantagem desse processo é sua simplicidade e seu custo-benefício não sendo necessários equipamentos sofisticados e os reagentes utilizados são relativamente de baixo valor monetário. Além disso, é importante destacar a abundância de ferro na natureza e o fácil manuseio do peróxido de hidrogênio (Barbusinski, 2009). Desta forma, pode ser aplicado no tratamento de águas residuais provenientes de indústrias alimentícias, papelreira e têxtil (Azmi *et al.*, 2014b; Clarizia *et al.*, 2017; Díaz-Angulo *et al.*, 2021b; Gan *et al.*, 2018; Heinz *et al.*, 2019; Liu *et al.*,

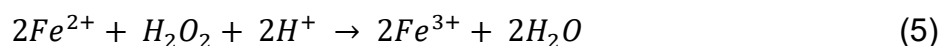
2021; Liu; Novak; He, 2020; Nordin *et al.*, 2017; Plgnatello, 1992; Shen *et al.*, 2017b; Wang *et al.*, 2019; Xu *et al.*, 2017b; Zhao *et al.*, 2018).

A reação de Fenton foi descrita pela primeira vez por Henry J. Fenton (Fenton, 1894) em 1894 quando descobriu que o peróxido de hidrogênio poderia ser ativado na presença de uma solução de Fe^{2+} em meio ácido gerando radicais hidroxilas ($HO^\cdot$) (Equação 3). Os radicais hidroxilas ($HO^\cdot$) gerados possuem uma baixa seletividade e elevada constante de velocidade, geralmente, na ordem de $10^6 - 10^9 \text{ L mol}^{-1}\text{s}^{-1}$ (Shen *et al.*, 2017a; Nordin *et al.*, 2017).

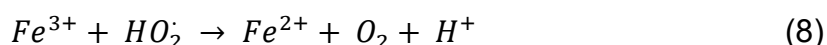
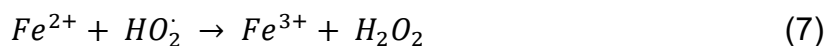
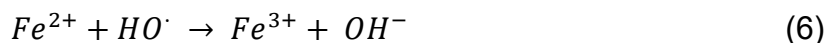


Os íons férricos (Fe^{3+}) gerados na equação são convertidos a Fe^{2+} que reagem com H_2O_2 dando sequência na reação foto-Fenton com a formação do radical hidroperoxil ($HO_2^\cdot$) (He; Lei, 2004; Xu *et al.*, 2019). Embora esse radical formado tenha um potencial de redução ($E^\circ = 1,42 \text{ V vs. EPH.}$) menor em relação ao $HO^\cdot$ ($E^\circ = 2,80 \text{ V vs. EPH}$) a reação 4 é essencial para regenerar Fe^{2+} que torna reagir com H_2O_2 (Walling, 1975; Barbusinski, 2009; Díaz-Angulo *et al.*, 2021b; Heinz *et al.*, 2019; Liu *et al.*, 2021; Liu; Novak; He, 2020; Nordin *et al.*, 2017; Plgnatello, 1992; Wang *et al.*, 2019).

Ainda, as equações (3-4) enunciadas pode ser representada de uma forma mais simples baseada na equação proposta por Walling e Goosen (1973) na química global do reativo Fenton visto na Equação 5.



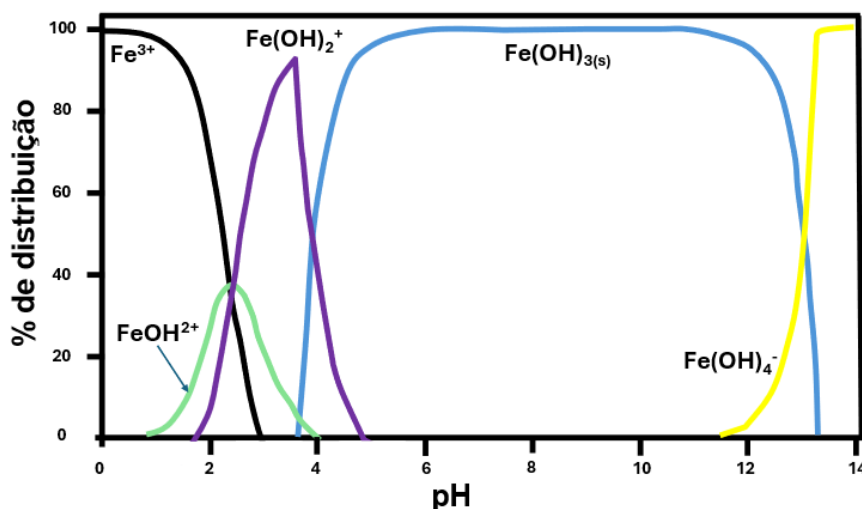
Neste sentido, é importante destacar que a concentração de ferro (Fe^{2+} ou Fe^{3+}) presente no meio necessita ser controlada. Uma vez que o excesso de dosagem de Fe pode competir por radicais $HO^\cdot$ e $HO_2^\cdot$ causando efeitos que levam a uma diminuição na eficiência de degradação de efluentes como mostrado nas equações 6 a 7 (Nogueira *et al.*, 2007).



Nas equações de 2 a 8, mostradas acima, foram ocultadas as águas de hidratação presente no ferro em solução aquosa (Fe^{2+} e Fe^{3+}). No entanto, estas espécies de ferro se apresentam como diferentes tipos de aquocomplexos. Em pH 0

pode se apresentar como $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, já em pH 2 e 3 $[\text{Fe}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ como pode ser visto na Figura 4 (Clarizia *et al.*, 2017).

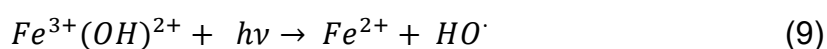
Figura 4 - Representação da hidroxilação da especiação de ferro em função do pH. Solução de ferro igual $1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ a 25°C .



Fonte: Adaptado de Clarizia *et al.* (2017).

Ainda, a eficiência desse processo pode ser melhorada com sistema assistido por irradiação UV-B (280 – 320nm), UV-A (320 - 400 nm) e Vis (400 a 800 nm) denominado, portanto, foto-Fenton (Xu *et al.*, 2017) (Caram *et al.*, 2018; Díaz-Angulo *et al.*, 2021; Feng *et al.*, 2020; Hong; Mitsika *et al.*, 2021).

Os íons de Fe(II) são regenerados no processo foto-Fenton quando aquocomplexos de Fe(III) são irradiados, pois ocorre a transferência de um elétron do orbital do ligante para um orbital do metal, levando a redução do Fe^{3+} a Fe^{2+} como mostrado na equação 9 e na Figura 5 (Bortoti *et al.*, 2016; Nogueira *et al.*, 2007).



O processo Fenton e foto-Fenton depende de alguns fatores para ser eficiente. Os fatores que precisam ser controlados são o peróxido de hidrogênio (H_2O_2), a proporção $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$, o pH do meio, o tempo de duração da reação e a concentração do poluente (Xu *et al.*, 2017).

Assim, um dos fatores a ser controlado é a quantidade de peróxido de hidrogênio. Comumente, a eficiência da degradação cresce com o aumento da concentração do peróxido de hidrogênio no meio até atingir um valor máximo de degradação. Portanto, a partir do ponto máximo o aumento da concentração de H_2O_2 passa a beneficiar a recombinação com radicais hidroxila como mostra a equação 10 e da sequência em suas recombinações com radicais presente no meio (equações

11-13), o que desfavorece a degradação dos efluentes a ser degradado. Assim, durante o processo a concentração precisa ser rigorosamente monitorada (Xu *et al.*, 2017).



A partir das reações mostradas pode-se ver que o peróxido de hidrogênio pode reagir também com radicais $HO^\cdot$ atuando tanto como um iniciador, quanto um agente oxidante.

Outro fator, é o pH do meio que influencia na geração dos radicais livre. A natureza homogênea, exige o controle de pH do meio entre 2 e 4 pH. Desta forma, quando o pH é maior que 4 íons Fe^{3+} podem precipitar diminuindo sua interação com o H_2O_2 , consequentemente diminuindo a produção de radicais hidroxilas. Por outro lado, quando o pH está abaixo de 2 a cinética da reação diminui, pois há maior quantidade de íons H^+ que tendem a capturar radicais hidroxilas formando água (Li *et al.*, 2015).

Além disso, é comum a geração de lodo após o tratamento Fenton e foto-Fenton, que comumente necessita passar por um tratamento adicional (coagulação, sedimentação e filtração) (Gong *et al.*, 2010; Azmi *et al.*, 2014; Lin *et al.*, 2014).

Para superar esse problema, os íons de Fe têm sido utilizados na forma imobilizada em diferentes matrizes (Dong *et al.*, 2019; Qu *et al.*, 2020). A forma imobilizada de íons ou óxidos de ferro pode ser chamada de “tipo-Fenton”, ou seja, processo que se inicia na segunda etapa do processo foto-Fenton, descrito anteriormente.

Nos últimos anos a literatura vem reportando ótimos trabalhos a respeito de imobilização de catalisadores em suportes heterogêneos para a degradação de corantes têxteis (Ramirez; Vicente; Madeira, 2010; Lima *et al.*, 2020; Gao *et al.*, 2020; Jiang *et al.*, 2020; Wang *et al.*, 2021).

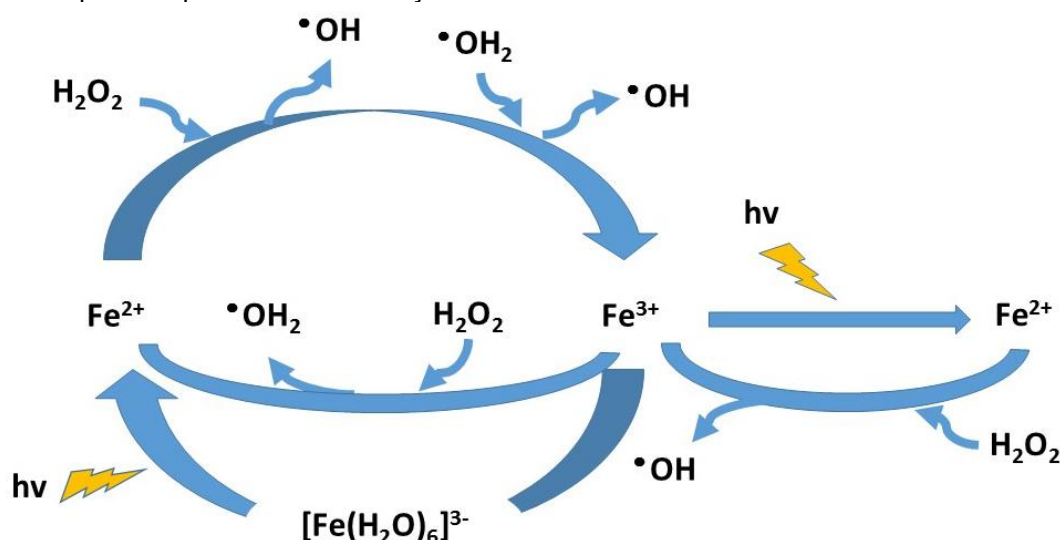
De acordo com Ribeiro; Andrade; Fujiwara (2016), íons férricos foram imobilizados em filmes de acetato de celulose para degradação do corante PR-5 pelo processo foto-Fenton heterogêneo. Em condições otimizadas de 5% m/m de Fe, 100 mg L⁻¹ de H_2O_2 e pH 4, foi alcançado 99% de degradação e redução de 90% da demanda química de oxigênio em 45 minutos.

No mesmo intuito, Glugoski; Cubas; Fujiwara (2017) imobilizaram íons férricos em filtros de cigarro contrabandeados para a degradação do corante PR-5, alcançando 72,7% de degradação em 60 minutos de reação, com pH 7, 100 mg L⁻¹ de H₂O₂ e 1g de material através do processo foto-Fenton heterogêneo. Vale salientar, que foram utilizados filtros de cigarro contrabandeados apreendidos pela polícia federal que seriam incinerados e consequentemente liberando gases tóxicos ao meio ambiente.

A imobilização do catalisador em uma matriz, neste caso em filtros de cigarro e filmes de acetato de celulose, viabiliza uma ampla faixa operacional de pH por operar na maior parte de forma heterogênea, bem como, a extensa superfície de contato do material (Ignachewski *et al.*, 2010). Desta forma, dispensa tratamentos extras do efluente antes do seu descarte final. Além disso, possibilita um encaminhamento ambientalmente correto para os filtros de cigarro, que comumente são incinerados.

Embasado nesses trabalhos, com resultados promissores, buscou-se desenvolver membranas finas a partir de filtros de cigarro modificadas com íons férricos para aplicação do processo foto-Fenton heterogêneo para a degradação do corante PR-5.

Figura 5 - Esquema representativo da reação foto- Fenton



Fonte: O autor

2.8.2 Processo UV-H₂O₂

O processo UV-H₂O₂, é constituído pela associação da irradiação da UV com o H₂O₂ para gerar HO•. Ainda, peróxido de hidrogênio (H₂O₂) na presença de radiação

de comprimento de onda $< 300\text{nm}$ pode sofrer cisão homolítica levando a formação de dois radicais hidroxilas visto na equação 14.



Essa fotólise do H_2O_2 mostrada pela equação 14, geralmente ocorre de forma simultânea ao processo foto-Fenton (Sun *et al.*, 2020). O processo UV- H_2O_2 , tem se apresentado como uma alternativa promissora para a degradação de uma vasta gama de efluentes. Pode levar a mineralização de compostos aromáticos, ácidos alifáticos, álcoois, fenóis, entre outros compostos persistentes. Assim, este processo se mostra promissor para a destruição de substâncias tóxicas ou de efluentes perigosos. Ele se torna vantajoso, pois a solução de H_2O_2 pode ser facilmente dissolvido e misturado com águas residuais a temperatura ambiente e não produz lodo (Dong *et al.*, 2007).

Neste sentido, a associação UV/ H_2O_2 foi usada por Marechal *et al.* (2003) para a degradação do corante PR-5 com diferentes concentrações. Alcançando uma descoloração de 80% na concentração de 300 mg L^{-1} em um tempo de 78 minutos.

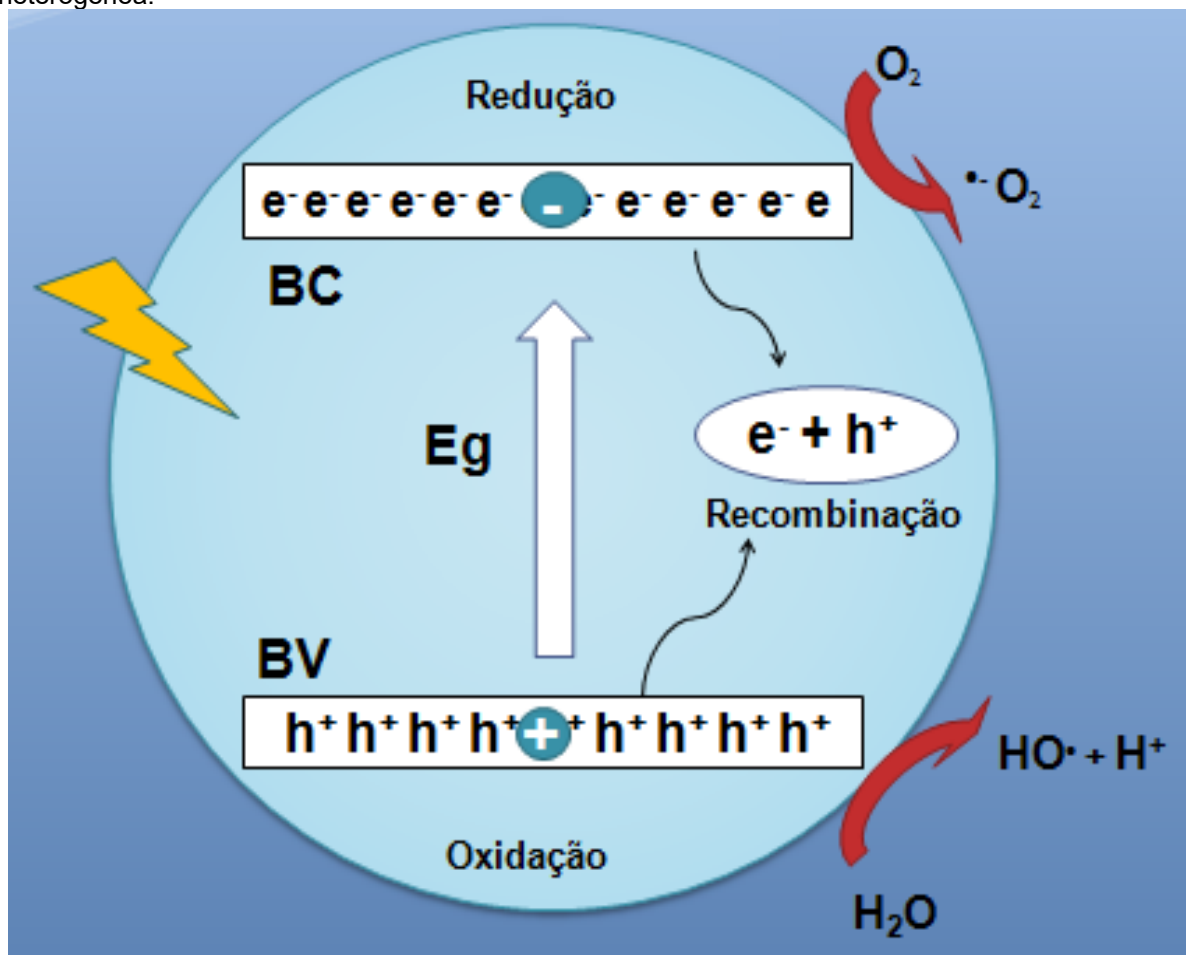
2.8.3 Fotocatálise heterogênea

A fotocatálise heterogênea é um Processo Oxidativo Avançado, e tem sido empregada para a descontaminação de efluentes que possui compostos tóxicos e de difícil biodegradabilidade (Pelaez *et al.*, 2012). Foi primeiramente demonstrada em meados da década de 70 por Fujishima; Holanda (1972), os resultados do estudo mostravam a produção de hidrogênio em fotoeletrodos de dióxido de titânio (TiO_2) sob irradiação de luz ultravioleta. A partir desse momento, a fotocatálise de semicondutores passou a ser usada para produção de hidrogênio e radicais ativos (Kang *et al.*, 2019; Kim *et al.*, 2017; Lim *et al.*, 2018).

Os materiais semicondutores, como TiO_2 , possuem duas bandas características a banda de condução (BC) e a banda de valência (BV), sendo essas bandas separadas por um intervalo entre bandas ou simplesmente bandgap. Quando o material absorve energia igual ou maior ao seu bandgap ocorre a promoção de elétrons (e^-) da BV para a BC e a geração de lacuna (h^+) na BV (Figura 6). A energia necessária para promover um elétron da Banda de Valência para a Banda de Condução é denominada de energia de gap (E_g). Nesse mecanismo, ocorre a formação do par elétron-lacuna (e^-/h^+) proveniente da fotoexcitação do semicondutor

promovendo a formação de sítios oxidantes e redutores que podem catalisar reações químicas (Ateia *et al.*, 2020; Cheng *et al.*, 2020; Finegold; Cude, 1972; Yang; Liao; Mao, 2012).

Figura 6 - Desenho esquemático da ativação de um semiconductor durante o processo de fotocatalise heterogênea.



Fonte: O autor

Uma vez que os elétrons foram excitados para a Banda de Condução e ocorreu a formação da lacuna na Banda de Valência. Esses elétrons têm tais caminhos para seguir: podem se recombinar, reagir com espécies químicas presente na superfície do semiconductor ou ficam presos em estados metaestáveis.

Quando os elétrons seguem o caminho da recombinação, os elétrons então presentes na Banda de Condução retornam para a Banda de Valência sem reagir com as espécies adsorvidas nas superfícies do semiconductor e sua energia é dissipada na forma de luz ou calor de acordo com a equação 15 (Cervantes; Zaia; Santana, 2009).

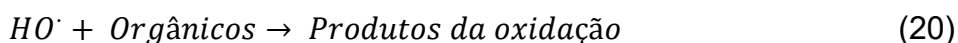
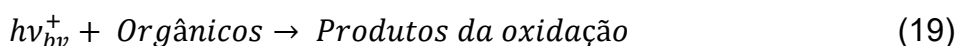


Por outro lado, quando a recombinação não ocorre e o semiconductor mantém os elétrons separados entre as duas bandas. Esses elétrons e essas lacunas podem

migrar para a superfície do semiconductor e incluir duas semirreações, as reações de oxidação nas lacunas fotogeradas na BV e reações de redução de elétrons fotogerados na BC responsáveis pela fotodegradação de poluentes orgânicos ou inorgânicos, mostrado na Equação 16.



As lacunas ao entrarem em contato tanto com íon hidroxila (Equação 17), quanto com H₂O podem formar radicais hidroxilas (HO·)(Equação 18) com fortes propriedades oxidantes, devido ao seu potencial de redução levando a mineralização de poluentes orgânicos (Equações 19 e 20).



Por outro lado, as Equação 21 e 22 mostram os elétrons fotoexcitados na BC capazes de produzir radicais superóxido (O₂·⁻) e radicais hidroperoxila (HO₂·) que são oxidantes fortemente reativos capazes de reagir com a maioria dos poluentes presentes nas águas residuais (Cizmici *et al.*, 2017; Che *et al.*, 2020).



Além disso, os radicais HO₂· mostrados na equação (22) podem desencadear uma série de outras reações e levar a formação de HO· e OH⁻, mostrado nas equações 23-26.



Esses radicais gerados, sobretudo HO· e O₂·⁻, são oxidantes não seletivos altamente eficazes, que podem levar a mineralização de compostos orgânicos (Xiao; Xie; Cao, 2015). Algumas teorias sugerem os caminhos do processo fotocatalítico que levam a degradação de compostos orgânicos:

- Oxidação de forma direta em lacuna fotogerada na Banda de Valência.
- Oxidação de forma indireta por meios radicais HO· que são gerados pela lacuna na superfície do semiconductor.

- Oxidação a partir das lacunas e dos radicais $\text{HO}^\bullet$
- Oxidação envolvendo estados excitados do oxigênio ($\text{O}_2^\bullet$ e $\text{O}_2^{\bullet 2-}$) (Ziulli; Jardim, 1998).

Nossol *et al.* (2016) estudaram a Degradação fotocatalítica do corante Preto Reativo usando o TiO_2 (Degussa P25) e um nanocompósito contendo TiO_2 e óxido de grafeno (GO). O estudo mostrou que o nanocompósito apresentou uma eficiência de degradação superior ao fotocatalisador de referência (TiO_2), alcançando aproximadamente 100% em 2 minutos, enquanto o TiO_2 (Degussa P25) alcançou 70% descoloração em 8 minutos. Isso é atribuído principalmente à alta capacidade de degradação das nanopartículas de TiO_2 sintetizadas. Portanto, o estudo sugere que o uso de nanocompósitos pode melhorar a eficácia da fotocatalise na degradação de corantes tóxicos. Assim, fica explícito a capacidade de semicondutores, como TiO_2 , em degradar compostos orgânicos.

2.9 Semicondutor TiO_2

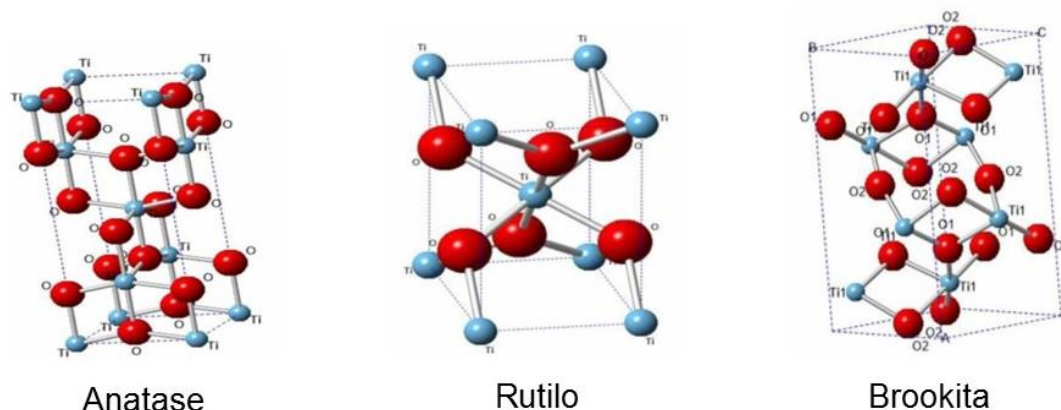
Dentre vários tipos de catalisadores que vem sendo utilizados, o TiO_2 tem sido intensamente estudado, desde a década de 70, devido sua alta eficiência, não toxicidade, baixo custo do material e estabilidade fotoquímica (Covei *et al.*, 2019; M'Bra *et al.*, 2019).

O dióxido de titânio pode ser encontrado na forma de mineral de três formas: o rutilo, brookita e anatase como mostrado na Figura 7. O TiO_2 rutilo tem uma estrutura cristalina tetragonal (prismático). Este tipo de titânia é usado principalmente como pigmento branco na pintura. O TiO_2 brookita tem uma estrutura cristalina ortorrômbica. TiO_2 , portanto, é um material versátil que tem aplicações em diversos produtos como pigmentos para tintas, protetores solares, eletrodos eletroquímicos, capacitores, células solares e até como corante alimentar. O TiO_2 tipo anatase tem uma estrutura cristalina que corresponde ao sistema tetragonal (dipiramidal) e é usado principalmente como fotocatalisador sob irradiação UV.

De forma ampla, o desempenho da atividade fotocatalítica depende da quantidade de energia absorvida pelo material semicondutor. O processo de absorção de luz determina a quantidade de cargas excitadas, o que significa que mais portadores de carga provavelmente serão acumulados na superfície se mais luz pode ser absorvida pelo fotocatalisador. A absorção da luz incidente e o potencial redox do

TiO₂ dependem principalmente da configuração de sua banda de energia. Uma melhor compreensão da estrutura eletrônica do TiO₂ é importante para o entendimento do “bandgap”.

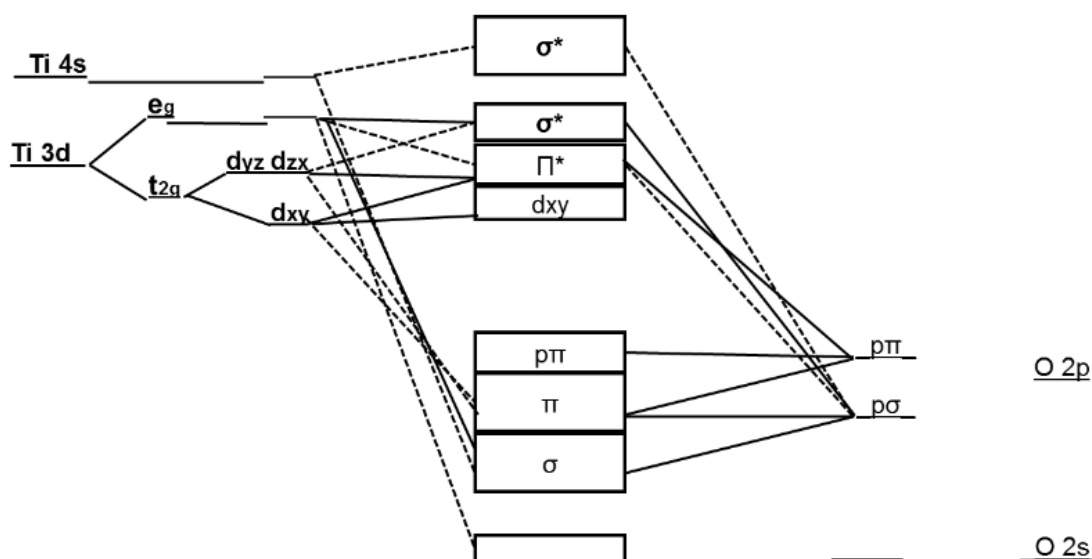
Figura 7 – Estruturas cristalinas do TiO₂: Anatase, Rutilo e Brookita.



Fonte: Adaptado de Santos (2017).

Na Figura 8, o diagrama de energia de ligação orbital molecular mostra claramente as características do TiO₂ anatase. A ligação química do TiO₂ anatase pode ser melhor entendida pelas bandas de valência que são compostas pelas seguintes regiões principais: a ligação σ , é o tipo de ligação mais estável e surge da hibridização de Ti_{eg} com O p_{σ} ; a hibridização de os orbitais O p_{π} e Ti d_{yz} (ou d_{xz}) que constituem a região de média energia da ligação π , e quanto mais alto a região de energia no topo das bandas de valência, que é dominada pelos orbitais O p_{π} . A banda de condução é composta por Ti 3d e 4s, e a parte inferior das bandas de condução é composta pelos orbitais Ti d_{xy} .

Figura 8 - Orbital molecular do TiO₂ anatase.



Fonte: O autor

No entanto, nanopartículas de TiO_2 são normalmente utilizadas em suspensão o que dificulta a recuperação do fotocatalisador após o tratamento. Além disso, a aplicação do processo é limitada devido ao custo associado a não reciclagem do catalisador e à necessidade de manter o pH básico ou ácido. Para superar os inconvenientes, o fotocatalisador suportado em materiais como argilas (Brito *et al.*, 2018), polímeros (Lei *et al.*, 2012; Kim *et al.*, 2017), biopolímeros (Li *et al.*, 2020) e nanotubos de carbono (Hamid *et al.*, 2014) estão sendo propostos como um caminho alternativo (Kang *et al.*, 2019).

Kim *et al.* (2017) sintetizaram um material polimérico (dopaminehydrochloride) complexado com TiO_2 (pDA – TiO_2) e compararam sua eficiência com outros materiais (norepinephrine ($\text{NE}+\text{TiO}_2$) e nitrodopamina ($\text{NDA}+\text{TiO}_2$) pela degradação do CCl_4 obtendo resultados significativos.

Covei *et al.* (2019) utilizaram uma heterojunção de uma película fina depositada por pulverização de $\text{SnO}_2\text{-Cu}_2\text{ZnSnS}_4\text{-TiO}_2$ para degradação fotocatalítica solar do azul de metileno, fenol e imidaclopride com eficiência de remoção de 20 a 30%, 15 a 20%, 10 a 12% para cada poluente, respectivamente.

Mahadwad *et al.* (2011) utilizaram o TiO_2 impregnado no zeólito (ZSM-5) para fotodegradação do corante PR-5. Nas melhores proporções do TiO_2 no material suportado ($\text{TiO}_2\text{:ZSM-5}=0,15\text{:}1$) conseguiu degradar 98% de degradação de 50 mg L^{-1} da solução de corante em 90 minutos em reator fotoquímico de 500 mL equipado com uma lâmpada UV-125 W de mercúrio de baixa pressão (Philips).

Sugiyana *et al.* (2014) estudaram a degradação fotocatalítica do corante PR-5 a 10 mg L^{-1} usando um catalisador composto de nanofibras-nanopartículas de TiO_2 imobilizado em placas de vidro. O resultado foi mensurado pela diminuição da cor do corante sob irradiação de uma lâmpada UV-45W por 2h. Após a imobilização, o composto apresentou maior atividade fotocatalítica para degradação do PR-5 do que nanopartículas de TiO_2 em suspensão.

Portanto, quando o TiO_2 suportado em membranas pode melhorar a separação do catalisador e a disponibilidade da carga fotogerada devido a sua elevada área de superfície, que antes não apresentava com o TiO_2 em suspensão, sendo importante para promover a superfície de troca entre o fotocatalisador suportado com as moléculas de água da solução e o poluente orgânico.

O desempenho do fotocatalisador TiO_2 imobilizado nas membranas modificadas a partir de filtros de cigarro (MMCF- TiO_2) tem potencial para degradação

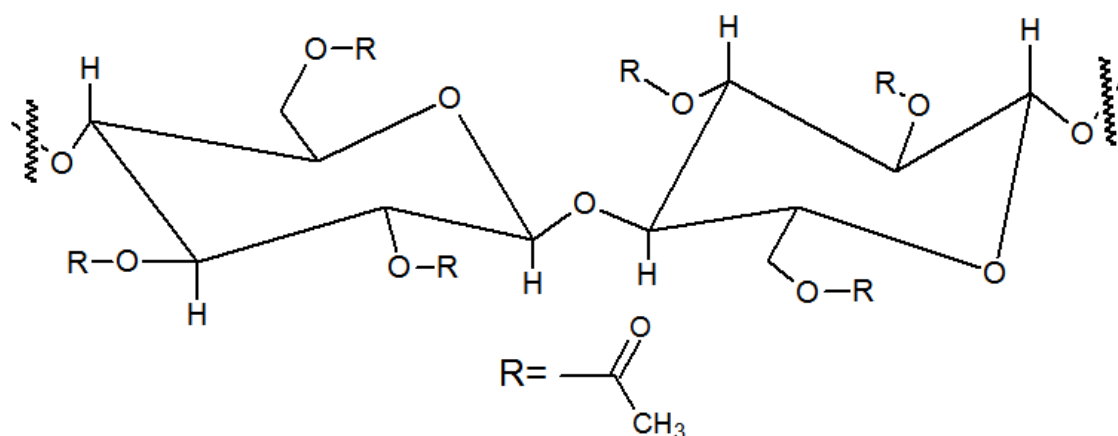
do corante PR-5. Assim, o material MMCF-TiO₂ foi criado para melhorar o tratamento de águas residuais.

2.10 Filtros de cigarro

O uso de tabaco no continente americano começou com os indígenas. Contudo, o seu consumo acelerado se inicia quando as indústrias de tabaco passaram a fabricar cigarro em grande escala no século XIX (Cunha *et al.*, 2007; World history encyclopedia, 2021). Atualmente, calcula-se que um terço da população brasileira faça uso de cigarro, sendo que cerca de 50% desse cigarro consumido entram no país por descaminho (popularmente conhecido como contrabando). Neste cenário, um alto volume de resíduos sólidos é gerado, sendo cerca de 30% descartados em aterros sanitários ou incinerados (Briški *et al.*, 2012; Zhao *et al.*, 2017).

Basicamente, o cigarro divide-se em duas partes, a parte do fumo e a parte do filtro. Quando ocorre a incineração do fumo no momento do uso do cigarro, gera para o meio ambiente aproximadamente 2700 substâncias, dentre elas o monóxido de carbono, dióxido de carbono, óxidos de nitrogênio, amônia, nitrosamidas voláteis, cianeto de hidrogênio etc. (Cunha *et al.*, 2007). Por outro lado, o filtro, que foi introduzido em meados da década de 50, é composto fundamentalmente de acetato de celulose, cuja estrutura é mostrada na Figura 9, um polímero termoplástico, inerte, não tóxico e inodoro (Puls *et al.*, 2011). Além de ser aplicado como filtro, pode ser usado como filmes, fibras, plásticos e membranas (Ribeiro; Andrade; Fujiwara, 2016).

Figura 9 - Estrutura do acetato de celulose



Fonte: O autor

Tendo em vista as características do acetato de celulose, que foram apresentadas acima, o grupo acetato que constituem as fibras permite uma modificação utilizando solventes orgânicos, viabilizando a imobilização de catalisadores metálicos em sua estrutura (Barud *et al.*, 2008; Cerqueira *et al.*, 2010).

Neste sentido, após a imobilização e transformação dos filtros, o catalisador pode ser recuperado e reutilizado no final do processo. Assim, promove o melhor desempenho do processo POA pelo aumento da área superficial, e por fim, permite dar uma finalidade adequada a resíduos sólidos que seriam por sua vez incinerados.

3 OBJETIVO GERAL

Desenvolver membranas modificadas a partir de filtros de cigarro com catalisadores imobilizados para degradação de corantes têxteis pelo processo foto-Fenton heterogêneo e fotocatalise heterogênea.

3.1 Objetivos específicos

Modificar membranas de filtros de cigarros para imobilização de íons Férricos e Óxido de Titânio.

Caracterizar as membranas modificadas por Difratomia de raios X (DRX), Espectroscopia de Absorção na região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), Microscopia Eletrônica de Varredura por Efeito de Campo (MEV-FEG), Espectroscopia de raios X por Energia Dispersiva (EDS) e Espectroscopia de Reflectância Difusa no UV-Vis (DRS).

Avaliar a eficiência do processo foto-Fenton e fotocatalise heterogênea utilizando membranas modificadas com catalisadores para a degradação da solução de corante PR-5 ¹.

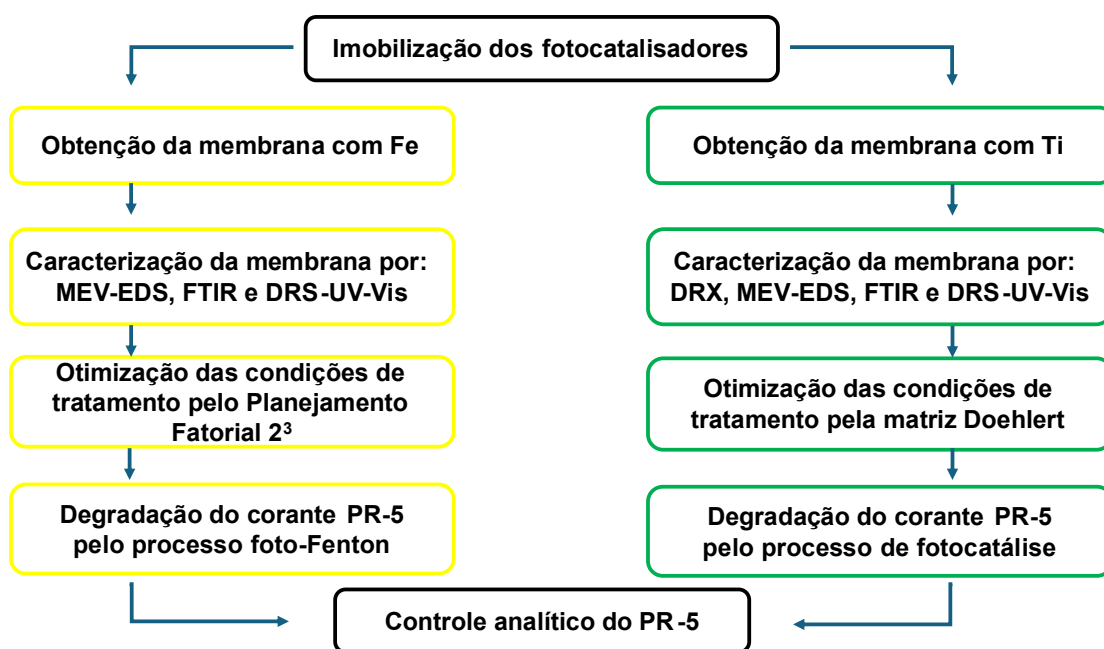
Determinar a concentração de íons de ferro lixiviados para a solução, a produção de fenóis totais, aminas aromáticas, concentração do peróxido residual via métodos espectrofotométricos e a toxicidade presente na solução de corante PR-5.

4 PARTE EXPERIMENTAL

4.1 Estratégia de trabalho

O plano de trabalho pode ser visto no fluxograma apresentado na Figura 10. Inicialmente, os catalisadores ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e TiO_2) foram imobilizados em uma membrana obtida a partir de filtros de cigarro utilizando a metodologia de Ribeiro e colaboradores 2016. Posteriormente, tanto a membrana com $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ imobilizado, quanto com TiO_2 imobilizado foram caracterizadas por DRX, MEV-EDS, FTIR e DRS-UV-Vis. Ambas as membranas, foram avaliadas pela degradação da solução de corante PR-5. E por fim, a solução do corante foi submetida ao controle analítico.

Figura 10 – Fluxograma do plano de trabalho para a caracterização dos materiais (MMFC-Fe e MMFC- TiO_2) e monitoramento do corante PR-5.



Fonte: O autor

4.2 Reagentes

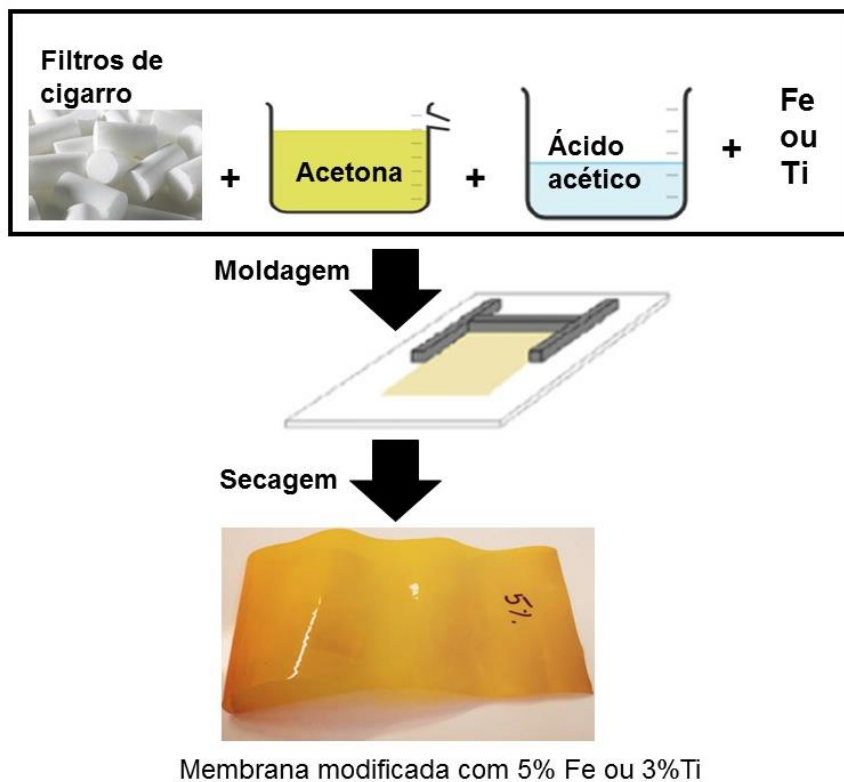
Os reagentes utilizados foram filtros de cigarros apreendidos pela Receita Federal do Brasil, que entraram no Brasil por descaminho, fornecidos a Universidade Estadual de Ponta Grossa; Pebróxido de Hidrogênio (44,9% - Synth); Cloreto de Ferro III (P. A.) (Synth); Dióxido de Titânio anatase (Quimex, Brasil); Hidróxido de Sódio (P.

A.) (Biotec); Ácido Sulfúrico (P. A.)(Synth); Corante Preto Reativo 5 (Merck); Ácido acético glacial (Dinâmica); Acetona (Dinâmica).

4.3 Preparação da membrana de filtros de cigarro

O procedimento para preparação de membranas modificadas a partir de filtros de cigarro (MMFC) seguiu a metodologia segundo (Ribeiro; Andrade; Fujiwara, 2016). A Figura 11 mostra que inicialmente removeu-se o papel que envolve os filtros de cigarros. Em seguida preparou-se uma solução dissolvendo-se 10g de filtros de cigarros em uma mistura de 80 mL de acetona, 20 mL de ácido acético glacial, depois da completa dissolução foi adicionado 0,5g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ para a primeira membrana e 0,3g do TiO_2 para segunda membrana, sendo a quantidade em gramas (0,5 e 0,3g) dos catalisadores definida a partir dos planejamentos experimentais Fatorial 2^3 e Doehlert, respectivamente. Deixou-se essa mistura em repouso por 5 dias. Após o repouso, a mistura foi depositada em uma placa de vidro e por meio de um extensor com altura controlada de 2,02 mm obteve-se as membranas de filtros de cigarro. Estas ficaram em repouso até secarem, como mostrado na Figura 12. O material obtido com a dimensão 2,02mm x 105cm² será chamado de membrana modificada de filtros de cigarro com Fe^{3+} (MMFC-Fe) e membrana modificada de filtros de cigarro com TiO_2 (MMFC- TiO_2).

Figura 11 – Desenho esquemático da mododificação da membrana a partir dos filtros de cigarro com íons Fe^{3+} imobilizados



Fonte: O autor

Figura 12 – Imagem da membrana modificada a partir dos filtros de cigarro com íons Fe^{3+} e Ti imobilizados



Fonte: O autor

4.4 Caracterização da membrana de filtros de cigarro

4.4.1 Espectroscopia de absorção atômica (AAS)

A espectrometria de absorção atômica em chama é uma técnica comumente empregadas para a determinação de metais em diversas amostras. Assim, foi determinado a concentração de ferro presente na membrana modificada dos filtros de cigarro (MMCF-Fe) por um Espectrofotômetro de Absorção Atômica (AAS) Varian Spectra AA-240 FS equipado com lâmpada de Fe ($\lambda = 258,3\text{nm}$) e chama oxidante de ar/acetileno. As concentrações foram determinadas por uma curva analítica utilizando uma solução padrão de Ferro (marca SpeedSol) com coeficiente de correlação de 0,998.

A análise se iniciou com a abertura da amostra (MMFC-Fe) por digestão em uma mistura de HNO_3 com HCl (1:3), em seguida a solução foi diluída com água ultrapura antes das amostras serem analisadas. O processo de digestão da amostra foi adaptado conforme o método da EPA 3050b (1996).

4.4.2 Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR)

Os espectros de infravermelho (Fourier Transform Infrared Spectrophotometer (FTIR)) dos materiais sintetizados (MMFC-Fe e MMFC- TiO_2) foram obtidos em um equipamento Shimadzu modelo Prestige-21 com resolução de 4 cm^{-1} no modo transmitância e empregando amostras do MMFC-Fe/MMFC- TiO_2 em pastilhas de brometo de potássio (KBr), na faixa de 4000 a 400 cm^{-1} com número de scans igual a 64.

4.4.3 Difratometria de raios x (DRX)

A técnica de DRX é uma análise importante para revelar a estrutura cristalina de diferentes materiais.

Os difratogramas de raios X (DRX) do catalisador TiO_2 (livre), MMFC- TiO_2 (membrana modificada com TiO_2) e MMFC (sem catalisador) foram obtidos pelo difratômetro Rigaku modelo Ultima IV (irradiação $\text{CuK}\alpha$; $\lambda = 1,5416\text{\AA}$), operando a 40

kV e 30 mA, varredura contínua, passo de 0,02°, velocidade de 1° por minuto e ângulo de varredura de 10° a 110°.

4.4.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de raios x por dispersão de energia (EDS)

O MEV anexado com a espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDS) é uma técnica empregada para analisar a estrutura superficial em escalas microscópicas e para identificar elementos químicos que constituem a amostra a ser analisada.

As amostras do MMCF-Fe e MMCF-TiO₂ foram caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) em um modelo Tescan-Mira 3 LM. Por espectroscopia de energia dispersiva (EDS) foi possível fazer uma análise elementar qualitativa. Os materiais foram metalizados com uma liga de Au/Pb.

O microscópio vem com sistema de microanálise através de Espectroscopia de Raios X por Energia Dispersiva (EDS) por meio da qual foi possível realizar uma análise qualitativa acerca da composição química e mapeamento químico dos componentes das amostras.

4.4.5 Reflectância difusa na região do UV-Vis (DRS)

Os espectros de refletância difusa UV-Vis (DRS) do MMFC-Fe e MMFC-TiO₂ foram obtidos de um espectrofotômetro Varian Cary 50 com equipamento Barrelineo acoplado, usando BaSO₄ como padrão de refletância. A partir dos resultados obtidos por DRS foi calculado teoricamente a energia de “bandgap” do MMFC-TiO₂, usando a equação abaixo:

$$\alpha h\nu = A (h\nu - E_g)^{\frac{1}{2}} \quad (27)$$

Onde, α é o coeficiente de absorção, $h\nu$ é a energia (em unidades eV), A é constante (independente de energia de fótons), E_g é a energia de *bandgap* e $1/2$ é uma constante relacionada transições eletrônicas diretas associadas ao processo.

Todas as medições foram realizadas no Complexo de Laboratórios Multiusuários da UEPG - CLABMU / UEPG.

4.4.6 Estudo do ponto de carga zero (PCZ)

O ponto de carga zero (PCZ) é quando a carga superficial de um determinado material é zero. O PCZ do MMMFC-TiO₂ foi determinado de acordo com Alcantara-Cobos; Solache-Rios; Gutiérrez-Segura (2019). Para a determinação do PCZ, foram utilizados 100 mg de cada material, como TiO₂ e MMFC-Ti, em seguida foi adicionado 50 mL de água ultrapura. Foram preparadas 11 amostras de cada material com pH inicial variando de 2 a 12, ajustados com solução de 0,1 mol L⁻¹ de NaOH ou HCl. Após 24h, foi medido o pH final utilizando um pHmetro convencional, assim, uma curva da variação de pH Versus pH inicial foi obtida para cada material. Sendo, o valor do eixo das abcissas em que o valor de pH inicial - pH final = 0 corresponde ao PCZ.

4.5 Estudo das espécies ativas

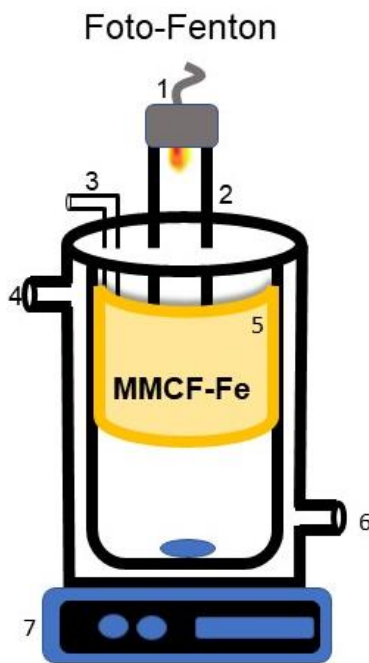
A análise de espécies ativas no ambiente reacional foi realizada durante a fotocatalise utilizando o ácido ascórbico (AAS; 5 mmol L⁻¹ Synth, 99 %), álcool isopropílico (AIP; 5 mmol L⁻¹ Reatec, 99,5 %) e ácido etilenodiaminotetraacético (EDTA; 5 mmol L⁻¹ Vetec, 99 %) para inibir a ação do radical superóxido (O₂^{•-}), radical hidroxila (HO[•]) e da lacuna (h⁺), respectivamente. Os reagentes responsáveis pela inibição dos radicais foram adicionados na solução de corante PR-5 antes de iniciar o processo fotocatalítico para avaliar a eficiência da degradação na presença do reagente inibidor, identificando assim as espécies ativas presente no meio. A metodologia utilizada foi de acordo com Cubas *et. al.*, 2020.

4.6 Sistema de tratamento do PR-5 pelo processo foto-Fenton

As reações foto-Fenton foram realizadas em um fotoreator descontínuo de vidro borosilicato com capacidade de 200 mL equipado com agitação magnética, temperatura mantida a 25 °C por resfriamento de água circulante, como mostrado na Figura 13. Neste, foi colocado 150 mL do corante PR-5 a 50 mg L⁻¹ (concentração adotada de acordo Glugoski; Cubas; Fujiwara, 2017; Ribeiro; Andrade; Fujiwara, 2016) com pH inicial ajustado para 7, membranas MMFC-Fe e H₂O₂. A irradiação foi proporcionada por uma lâmpada a vapor de mercúrio (125 W) de média pressão, sem o vidro protetor, inserida no recipiente por meio de um bulbo protetor de vidro.

No final do tratamento em 60 minutos as amostras foram submetidas ao monitoramento espectroscópico.

Figura 13 - Esquema do sistema de tratamento de efluente não contínuo (Batelada). (1) Lâmpada vapor de mercúrio (125W), (2) Protetor de vidro, (3) Coletor de amostras, (4) Saída de água, (5) Membrana modificada a partir de filtros de cigarro, (6) Entrada de água, (7) Agitador magnético.



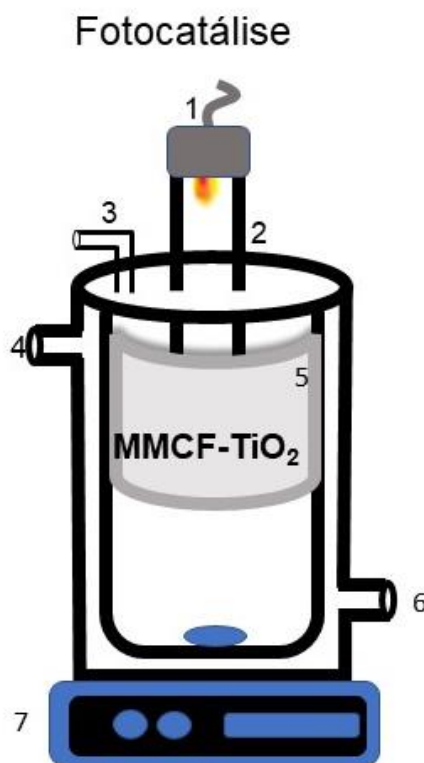
Fonte: O autor

4.7 Sistema de tratamento do PR-5 pelo processo de fotocatálise

Os ensaios de fotocatálise heterogênea foram realizadas em um fotoreator descontínuo de vidro borossilicato com capacidade de 200 mL equipado com agitação magnética, temperatura mantida a 25 °C por resfriamento de água circulante, como mostrado na Figura 14. Neste foi colocado 150 mL do corante PR-5 a 50 mg L⁻¹ (concentração adotada de acordo com Glugoski; Cubas; Fujiwara, 2017; Ribeiro; Andrade; Fujiwara, 2016) escolhido como poluente modelo com pH inicial ajustado para 7 e membranas MMFC-TiO₂. A irradiação foi proporcionada por uma lâmpada a vapor de mercúrio (125 W) de média pressão, sem o vidro protetor, inserida no recipiente por meio de um bulbo protetor quartzo.

No final do tratamento em 30 minutos as amostras foram submetidas ao monitoramento espectroscópico.

Figura 14 - Esquema do sistema de tratamento de efluente não contínuo (Batelada). (1) Lâmpada vapor de mercúrio (125W), (2) Protetor de vidro (Foto-Fenton) e quartzo (Fotocatálise), (3) Coletor de amostras, (4) Saída de água, (5) Membrana modificada a partir de filtros de cigarro, (6) Entrada de água, (7) Agitador magnético.



Fonte: O autor

4.8 Planejamento fatorial 2^3 do processo foto-Fenton heterogêneo

Inúmeros fatores podem influenciar o processo foto-Fenton heterogêneo, portanto, antes de iniciar os estudos de degradação do corante, um planejamento fatorial foi necessário para otimizar o processo de degradação.

O planejamento fatorial 2^3 foi realizado com triplicata no ponto central, avaliando as variáveis com maior relevância, como pH, concentração de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e concentração de íons férricos presente na membrana. O delineamento fatorial foi realizado em dois níveis: o nível mais baixo (-) e o nível mais alto (+). O fator de resposta fornecido pela porcentagem de degradação de 150 mL de uma solução de 50 mg L^{-1} de corante Preto Reativo-5 (PR-5) em 15 minutos. Foi aplicada uma análise de variância (ANOVA) com nível de confiança de 95% com dados avaliados pelo programa Statistica.

4.9 Matriz Doehlert para o processo de fotocatalise heterogênea

Para determinar as melhores condições experimentais para a degradação do PR-5 pelo processo de Fotocatalise uma matriz Doehlert foi utilizada como metodologia de superfície de resposta para estudar os efeitos das duas variáveis independentes. As variáveis independentes foram pH inicial (X1), porcentagem em massa (%) (X2). O fator de resposta fornecido pela porcentagem de degradação de 150 mL de uma solução de 50 mg L⁻¹ de corante Preto Reativo-5 (PR-5) em 15 minutos. Três repetições foram executadas no ponto central, totalizando 11 corridas. Os níveis selecionados das variáveis independentes foram baseados em relatos da literatura (Benoit-Marqui, 1997). Foi aplicada uma análise de variância (ANOVA) com nível de confiança de 95% com dados avaliados pelo programa Statistica.

4.10 Controle analítico

4.10.1 Monitoramento espectroscópico do corante PR-5

As amostras de corante submetido aos processos de degradação por foto-Fenton e fotocatalítico foram coletadas em tempos e levadas ao monitoramento espectroscópico.

A eficiência do processo foi avaliada pela remoção da cor no tempo final de cada processo. A absorbância no comprimento de onda de 595 nm máxima do corante PR-5 foi medida usando um espectrofotômetro Varian 3000 UV-Vis. A eficiência de degradação foi calculada utilizando a equação 28:

$$\% \text{ de degradação} = \left(1 - \frac{a_i}{a_0}\right) \times 100 \quad (28)$$

Sendo, **a₀** absorbância inicial do corante e **a_i** absorbância final das alíquotas em um dado tempo reacional.

4.10.2 Peróxido de hidrogênio residual

A concentração do H₂O₂ residual foi determinada pela metodologia fundamentada na reação com vanadato de amônio, que consiste na reação entre os íons vanadato (VO₃⁻) com o H₂O₂ em meio ácido. Esta reação de oxidação envolve a

mudança da coloração amarela do vanadato para vermelho-alaranjado, que ocorre pela presença do peróxido no meio e foi analisada a um $\lambda = 446$ nm com um espectrômetro Varian 300 UV-Vis, mediante uma curva de calibração do vanadato de amônio em uma faixa de concentração de 5 mg L⁻¹ a 40 mg L⁻¹, com coeficiente de correlação de 0,997, limite de detecção (LD) de 0,395 mg L⁻¹ e quantificação (LQ) de 1,315 mg L⁻¹.

4.10.3 Lixiviação de íons férricos

As taxas de lixiviação dos íons Fe em solução foram sistematicamente detectadas por um espectrofotômetro de absorção atômica (AAS) usando um Varian Spectra AA-240FS usando uma lâmpada de Fe ($\lambda = 258,3$ nm) e chama oxidante de ar/acetileno. As concentrações de cada amostra foram determinadas por uma curva analítica utilizando uma solução padrão de Ferro (marca SpeedSol) com coeficiente de correlação de 0,998.

As amostras de corante PR-5 contendo traço de Fe forma coletadas e levadas para análises.

4.10.4 Fenóis totais

A concentração de fenóis totais foi determinada utilizando o reagente de Folin-Ciocalteu conforme descrito por Singleton *et al.*, 1999. A curva analítica para o processo foto-Fenton foi realizada na faixa 0,4 - 50 mg L⁻¹ usando um padrão de Fenol obtendo um coeficiente de correlação de 0,997, limite de detecção (LD) de 0,0466 mg L⁻¹ e quantificação (LQ) de 0,154 mg L⁻¹. Enquanto para o processo de Fotocatálise a curva analítica foi realizada na faixa de 0,25 - 50 mg L⁻¹ usando um padrão de Fenol obteve um coeficiente de correlação de 0,997, limite de detecção (LD) de 0,115 mg L⁻¹ e quantificação (LQ) de 0,384 mg L⁻¹.

4.10.5 Aminas

As aminas aromáticas são um dos principais subprodutos de degradação de efluentes, desta forma, se faz necessário sua determinação. A concentração de aminas aromáticas foi medida pelo método espectroscópico (Pielesz *et al.*, 2002), pela

reação de cor de diazotização de aminas com α -naftol. O composto padrão usado foi o ácido sulfanílico para determinação de aminas. Sua absorbância foi medida com o espectrofotômetro no comprimento de onda $\lambda=520$ nm.

A determinação de aminas aromáticas foi realizada em amostras de corante PR-5 degradadas pelo processo foto-Fenton, assim como, pelo processo de fotocatalise. Desta forma, foi realizado uma curva analítica para cada processo. O coeficiente de correlação para o foto-Fenton foi de 0,998 e limite de detecção 0,061 mg L⁻¹ e limite de quantificação 0,203 mg L⁻¹. Enquanto na Fotocatalise o coeficiente de correlação foi de 0,998 e limite de detecção 0,00949 mg L⁻¹ e limite de quantificação 0, 0,0316 mg L⁻¹.

4.10.6 Toxicidade do corante PR-5

Os ensaios de fitotoxicidade foram realizados segundo a metodologia de Sobrero; Ronco (2008), onde utilizou-se o organismo *Lactuca sativa* (alface), com duração de 120 horas, temperatura controlada de 20 °C e sem luminosidade. O ensaio foi feito em triplicata. Além disso, fez-se ensaios de ecotoxicidade aguda para o organismo *Daphnia magna* (crustáceo), em triplicata onde a duração de cada réplica foi de 48 horas, com temperatura de 20 °C sem presença de luz. Em cada réplica utilizou-se 10 organismos. Esse procedimento foi realizado de acordo com a metodologia ABNT NBR 12713 (2016).

Os ensaios de fitotoxicidade e ecotoxicidade foram realizados para amostras de corante PR-5 tratado pelo processo foto-Fenton. As análises foram realizadas em parceria com o grupo de pesquisa em Toxicologia de Contaminantes Emergentes da Universidade Federal Tecnológica do Paraná campus Curitiba coordenado pela Prof(a). Dr(a) Adriane Martins de Freitas.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta seção, são apresentados e discutidos os resultados obtidos a partir da síntese e aplicação das membranas modificadas com ferro (Fe) e dióxido de titânio (TiO_2). As membranas foram obtidas a partir de filtros de cigarro dissolvidos em uma mistura de solventes, em seguida foi adicionado nessa mistura Fe e TiO_2 , obtendo duas membranas separadamente. É importante ressaltar que foram utilizados filtros de cigarros que entraram no Brasil por descaminho e foram apreendidos pela Polícia Federal e seriam incinerados.

As membranas preparadas foram avaliadas por diferentes técnicas de caracterização. A principal aplicação destas membranas foi a degradação do corante PR-5, um poluente amplamente utilizado na indústria têxtil e conhecido por sua difícil remoção em processos convencionais de tratamento de efluentes.

O cerne do trabalho foi a partir de dois trabalhos científicos publicado nos últimos anos. O primeiro trabalho é de Ribeiro; Andrade; Fujiwara (2016), onde a degradação de poluentes orgânicos foi investigada pelo processo foto-Fenton utilizando Fe imobilizado em membranas de acetato de celulose (ACFe5). Essa membrana, foi usada para a degradação do azo corante PR-5 (50 mg L^{-1}) pelo processo foto-Fenton utilizando radiação artificial em $\text{pH} = 4$; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 100 \text{ mg L}^{-1}$; massa membrana ACFe5 = 0,05g. Foi alcançado nesse estudo uma degradação de aproximadamente 100%.

O segundo trabalho usado como embasamento teórico foi de Glugoski; Cubas; Fujiwara (2017) que reporta a imobilização de íons férricos em filtros de cigarro que entraram no Brasil por descaminho para a degradação do corante PR-5. Os resultados foram bem promissores. De acordo com os estudos 100 mL de uma solução 50 mg L^{-1} do corante PR-5 foi degradada em 99,09% em 60 minutos de reação, com $\text{pH} 3,0$ e 100 mg L^{-1} de H_2O_2 através do processo foto-Fenton. Nas condições propostas foi possível reutilizar os filtros de cigarro 3 vezes sem perder a capacidade de degradação.

5.1 Caracterização do material MMCF-Fe

5.1.1 Espectroscopia de absorção atômica do material MMCF-Fe

A avaliação da concentração inicial de ferro presentes no material MMCF-Fe foi realizada por Espectroscopia de Absorção Atômica.

O material analisado e reportado foi aquele que apresentou melhor resultado pelo planejamento fatorial 2^3 (Fe 0,5% m/m, 40 mg L⁻¹ H₂O₂ e pH 7). A concentração total de ferro no material MMCF-Fe foi de $4,31 \pm 0,13\%$ m/m. O resultado obtido está condizente com a massa teórica em porcentagem, o que indica que o procedimento de funcionalização foi eficaz e que a quantidade de ferro incorporada no material está de acordo com o planejado.

5.1.2 Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR)

Espectros de FTIR da membrana obtida dos filtros de cigarro antes e após a modificação com Fe revela a presença de grupos funcionais na membrana, incluindo grupos hidroxilas, ésteres, éteres, metila e acetilas como mostrado na Tabela 1.

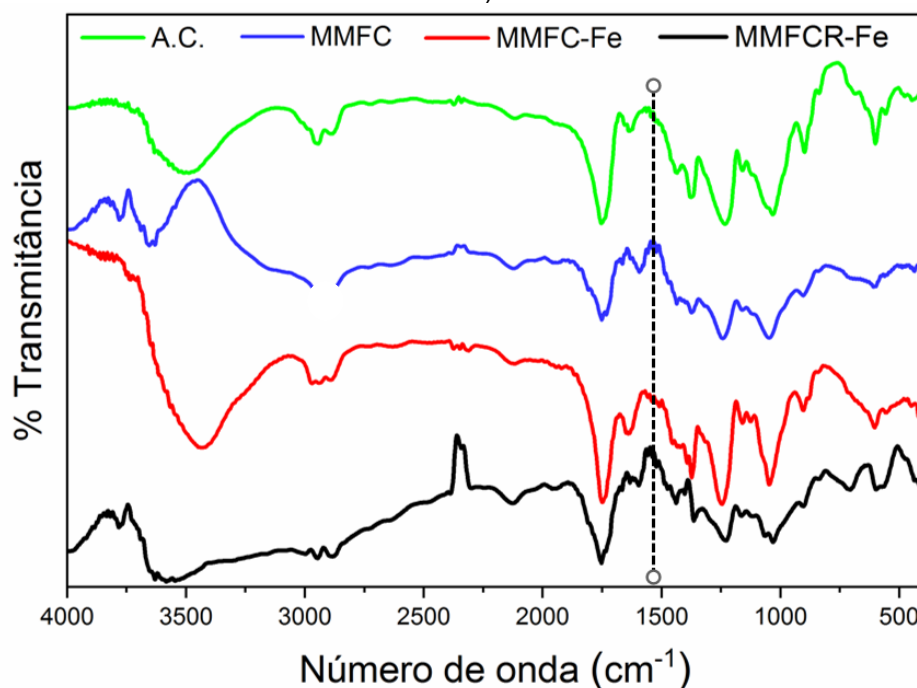
Tabela 1 - Atribuições e modos vibracionais para as membranas de acetato de celulose

Bandas características	Número de Onda (cm⁻¹)
ν O-H	3440
ν C-H (CH₃)	2945
ν_{sim} C=O (ésteres)	1757
ν_{assim} C=O (ésteres)	1634
δ CH₂	1434
δ C-H (éster metílico)	1374
ν C-O	1244
δ C-O	1166
ν C-O-C (éter)	1045
δ C-H	906
ν C-O (grupos acetilas)	602

Fonte: Adaptado de Ribeiro (2016).

Neste sentido, a Figura 15 revela que os espectros antes e após a modificação, são característicos do acetato de celulose. Isso pode ser confirmado pela observação das bandas típicas entre $3500\text{--}3400\text{ cm}^{-1}$, $3000\text{--}2900\text{ cm}^{-1}$, $1760\text{--}1240\text{ cm}^{-1}$. Essas são atribuídas as vibrações simétricas de estiramento do O-H, CH₃, e estiramento de vibração do éster C=O, CO, respectivamente, e, portanto, presente em todos os espectros. A banda intensa em torno de 1045 cm^{-1} pode ser atribuída à deformação axial do éter C-O-C e 611 cm^{-1} correspondem ao C-O dos grupos acetil da mesma forma presente em todos os espectros. Além disso, os resultados dos espectros de FTIR de ambas as membranas quando comparados com o FTIR do acetato de celulose puro (A.C.) e outros trabalhos (Madalina *et al.*, 2020; Pandele *et al.*, 2018) confirmam a mesma estrutura mostrada na Figura 15 para A.C. (Brasileiro *et al.*, 2020; Sundar; Sain; Oksman, 2010). A interação do Fe com os grupos carboxila dentro do acetato de celulose (Fe-O-C) pode ser confirmada pela banda em torno de $1510\text{--}1520\text{ cm}^{-1}$. Assim, o Fe pode interagir com grupos hidroxila, resultando em um deslocamento de bandas próximos de 1500 cm^{-1} a 1520 cm^{-1} . Isso se mostra ainda mais evidente após cinco ciclos de reutilização do material MMFCR-Fe, pela diminuição significativa das bandas em torno de $1510\text{--}1520\text{ cm}^{-1}$ sem alterar a principal constituição das fibras de acetato de celulose.

Figura 15 - Espectros de infravermelho (FTIR) do: A. C. (Acetato de Celulose); MMFC (membrana modificada a partir de filtros de cigarros sem íons Fe imobilizado); MMFC-Fe (membrana modificada a partir de filtros de cigarros com íons Fe imobilizado) e MMFCR-Fe (membrana modificada a partir de filtros de cigarros com íons Fe imobilizado reutilizado).

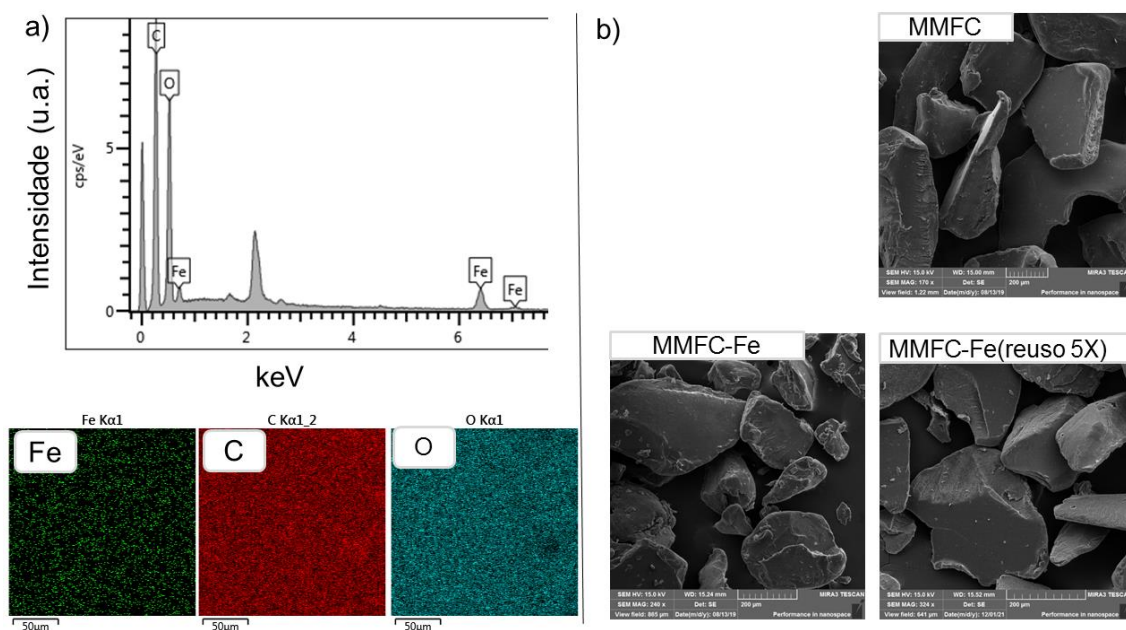


5.1.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de raios x por dispersão de energia (EDS)

Os resultados da morfologia e composição da membrana modificada com Fe foram analisados pelas técnicas de EDS e MEV, respectivamente. A Figura 16a mostra o EDS da membrana MMFC-Fe, onde pode ser observado que o Fe está distribuído uniformemente na superfície da membrana. Além disso, o EDS da membrana antes da modificação, mostra a presença apenas de C, O e H, enquanto após a modificação demonstra a existência de C, O e H e Fe. A Figura 16b mostra o MEV do material contendo Fe, podendo ser visto a presença de alguns poros na membrana, assim permite a ativação local com H_2O_2 e o transporte eletrônico durante o processo de degradação. Desta forma, pode ser confirmada imobilização do catalisador e seu potencial para uso em processos de degradação.

Neste sentido, ao analisar o material MMFC-Fe (Figura 16b), reutilizado por 5 vezes, nota-se que quando submetidos ao processo de foto-Fenton não ocorre perda total do Ferro da membrana de acetato de celulose, mantendo-se assim a sua eficiência.

Figura 16 – Análise de EDS dos materiais (a); Imagens MEV (b)

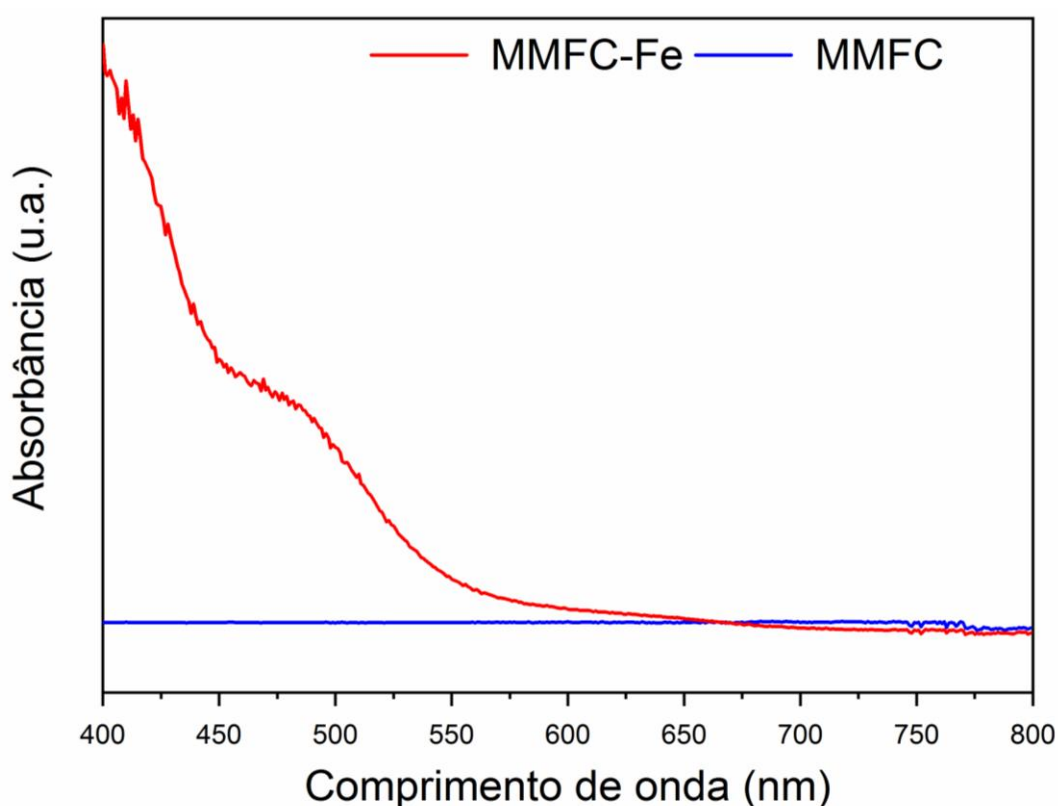


Fonte: O autor

5.1.4 Espectroscopia de refletância difusa na região UV- Vis (DRS)

A Figura 17 mostra as propriedades de absorbância da membrana não modificada e modificada com Fe^{3+} medidas usando espectros de refletância difusa UV-Vis. Pode ser observado que a membrana não modificada não apresenta bandas definidas na região de 400-800 nm, enquanto a membrana modificada com Fe^{3+} exibe banda larga na região visível entre 400-600 nm, com absorbância intensa em 500 nm podendo ser atribuída às transições d-d do Fe (Sherman; Waite, 1985).

Figura 17 - DRS dos materiais MMFC e MMFC- Fe^{3+}



Fonte: O autor

5.2 Planejamento fatorial 2^3

Existe uma vasta gama de tipos de planejamento que podem ser realizados com o intuito de melhorar um sistema de tratamento de efluente. Dentre diferentes planejamentos, o planejamento 2^3 com triplicata no ponto central foi selecionado com base na literatura (Glugoski; Cubas; Fujiwara, 2017; Ribeiro; Andrade; Fujiwara, 2016). Desta forma, foram avaliados fatores que afetam a eficiência do processo de degradação tais como pH, H_2O_2 e a razão Fe m/m. Os fatores foram estudados em dois níveis, sendo um nível baixo (-) e outro nível alto (+). A análise da porcentagem

de degradação do corante PR- 5 em um tempo de 15 minutos foi utilizado como resposta para determinar a melhor condição de concentração de H_2O_2 , Fe e pH. O desvio padrão para cada resultado alcançado é aproximadamente ± 1 , de acordo com os valores do ponto central.

A melhor resposta encontrada no ensaio 3 (Tabela 2) indicou pontos ótimos em torno de Fe 0,5% m/m, 40 mg L^{-1} , H_2O_2 e pH 7 com eficiência de degradação do corante de $51,3\% \pm 1$ em relação a concentração inicial do PR-5 a 50 mg L^{-1} .

Tabela 2 - Níveis de variáveis testadas no planejamento fatorial 2^3

Variáveis independentes	Nível (-)	Ponto central (0)	Nível (+)
H_2O_2 (mg L^{-1})	40	70	100
pH	3	5	7
Concentração de ferro (%m/m)*	3	4	5

Experimentos	Variáveis independentes			%Degradação
	H_2O_2 (mg L^{-1})	pH	Quantidade de ferro (%m/m)	
1	+	+	+	41,0
2	+	+	-	30,0
3	-	+	+	51,0
4	-	+	-	26,0
5	+	-	+	35,0
6	+	-	-	37,0
7	-	-	+	26,0
8	-	-	-	13,0
9	0	0	0	$37,4 \pm 1$
10	0	0	0	$35,3 \pm 1$
11	0	0	0	$37,5 \pm 1$

Fonte: O autor.

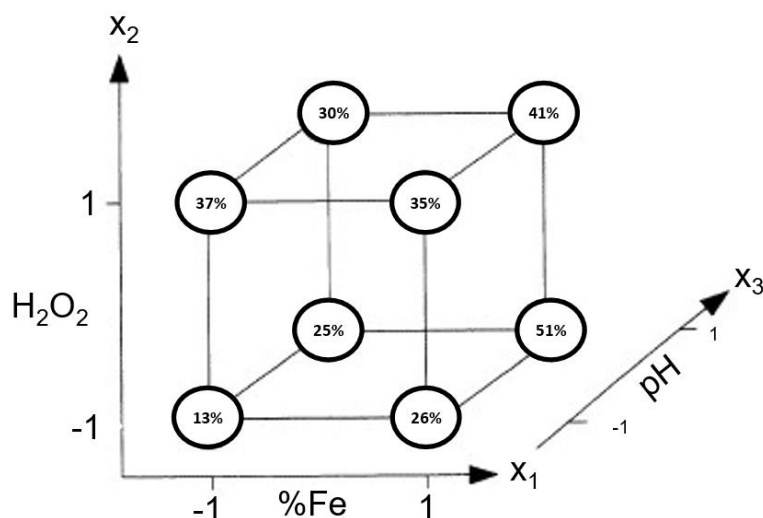
Nota:*MMCF-Fe (2,02 mm x 7 cm x 15 cm)

Os parâmetros de pH, H_2O_2 e Fe^{3+} influenciam na eficiência na degradação do corante, devido à geração do radical hidroxila ($HO^\bullet$) por meio da reação do Fe^{3+} que catalisa a decomposição de H_2O_2 .

Teoricamente, a reação foto-Fenton ocorre na faixa de pH 2-4 (Gong *et al.*, 2010; Azmi *et al.*, 2014; Lin *et al.*, 2014; Li *et al.*, 2015). Isso é considerado um fator limitante no presente estudo, devido à precipitação de óxido férrico hidratado em pH superior a 4, que conseqüentemente diminui a interação entre o Fe^{3+} com peróxido de hidrogênio e a produção de $HO^\bullet$. No entanto, quando o Fe é imobilizado na membrana obtida por filtros de cigarro permite trabalhar em uma faixa maior de pH. A reação em pH em torno de 7 (experimento 1-4) é bastante promissor porque é possível eliminar a etapa de acidificação na aplicação do processo no tratamento de efluentes têxteis, que geralmente possuem pH alcalino. É importante destacar que custos com reagentes durante o processo de tratamento muitas vezes limita sua aplicação.

Somado a esses resultados, a diminuição da concentração de H_2O_2 de 100 mg L⁻¹ para 40 mg L⁻¹ melhora a degradação do corante como pode ser visto na Figura 18, pois de acordo com a equação ($H_2O_2 + HO^\bullet \rightarrow HO_2^\bullet + H_2O$) o excesso de peróxido consome os radicais e diminui a degradação do corante, assim, tornando-se mais conveniente pela diminuição do custo do processo. Por outro lado, quando analisado a concentração de Fe, observou-se um aumento de 3% para 5% m/m para obter resultados mais significativos, o que já era esperado uma vez que há um aumento da quantidade de catalisador na membrana.

Figura 18 - Representação gráfica do planejamento fatorial 2^3 . Efeito da % Fe; efeito do pH, e efeito da concentração de H_2O_2 na degradação do corante PR-5.



Fonte: O autor

Além da Tabela 3, pode-se avaliar os dados a partir da análise de variância (ANOVA). Levando em conta as interações de segunda ordem, o valor do coeficiente de correlação obtido foi de $R=0,95$. Sendo possível verificar que todos os fatores foram significativos (representado na cor vermelha na Tabela 3). Esse comportamento deixa claro que nas reações foto-Fenton heterogêneo a proporção de seus reagentes é relevante para efetividade do processo.

Tabela 3 - Tabela de ANOVA referente a degradação do corante PR-5.

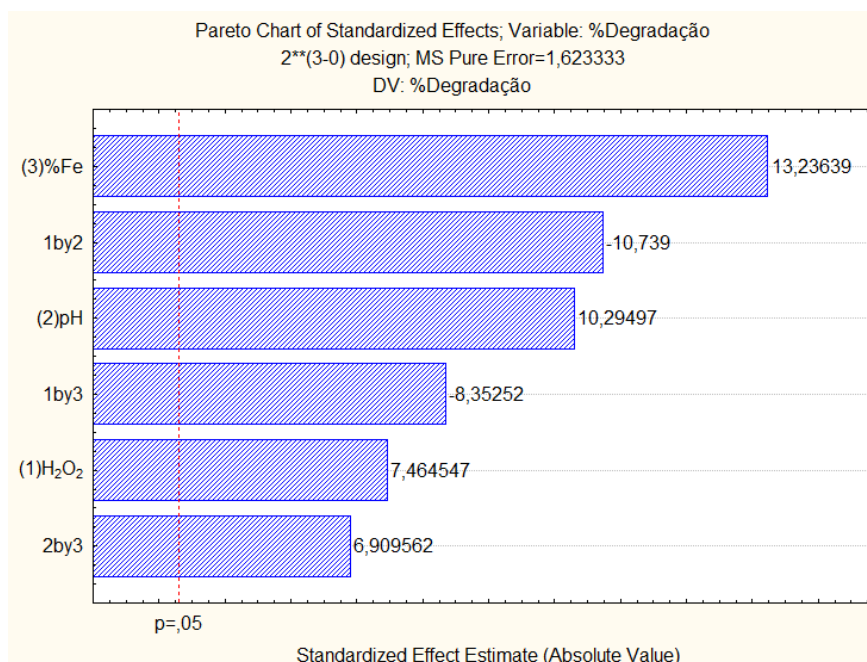
Fatores	ANOVA - $R_{-sqr}=0,95251$; Adj:0,88128				
	SS	DF	MS	F	P
(1) H_2O_2 (L)	90,4512	1	90,4512	55,7195	0,017478
(2)pH (L)	172,0513	1	172,0513	105,9864	0,009304
(3)%Fe(L)	284,4112	1	284,4112	175,2020	0,005659
1L*2L	187,2113	1	187,2113	115,3252	0,008560
1L*3L	113,2513	1	113,2513	69,7646	0,014033
2L*3L	77,5013	1	77,5013	47,7420	0,020310
Falta de ajuste	42,8631	2	21,4316	13,2022	0,070412
Erro puro	3,2467	2	1,6233		
Toral SS	970,9873	10			

Fonte: O autor

O gráfico de Pareto mostrado na Figura 19, corrobora com os resultados da Tabela 3 reafirmando os efeitos mais significativos para o processo de degradação do

corante. Assim, o fator 1 (%Fe) é o mais significativo, pois apresenta maior valor de efeito encontrado no nível alto (+).

Figura 19 - Gráfico de pareto referente a degradação do corante PR-5.



Fonte: O autor

5.3 Estudo dos efeitos no processo de degradação do corante PR-5

A Tabela 4 mostra os principais efeitos de cada fator selecionado no planejamento fatorial 2^3 com triplicata no ponto central, onde o desvio médio do ponto central é ± 1 . Assim, é possível observar que todos os fatores aplicados exerceram efeito significativo na redução de PR-5.

Dentre eles, o fator mais importante é a porcentagem de ferro presente no material MMFC-Fe com efeito positivo. Desta forma, utilizando 3% Fe m/m a remoção de PR-5 foi de 26% e com 5% m/m Fe obteve-se 51% de remoção. Este resultado mostrou que a maior disponibilidade de Fe interagindo com H₂O₂ promove uma maior quantidade de HO[•] no meio pelo processo foto-Fenton heterogêneo aumentando a capacidade de remoção do PR-5.

O segundo efeito mais significativo foi o pH. O pH tem efeito positivo em uma porcentagem de degradação de 51%, mostrando que a reação é efetiva em pH 7. A vantagem do uso de pH neutro é evitar a etapa de neutralização adicional, ressaltando a importância da imobilização do catalisador.

Tabela 4 - Os principais efeitos de cada fator selecionado e testado no planejamento fatorial 2³.

Efeito principal	
%Fe m/m	11,9±0,9
pH	9,2±0,9
H ₂ O ₂	6,7±0,9
Efeitos de interação de dois fatores	
%Fe m/m – pH	6,2±0,9
%Fe m/m - H ₂ O ₂	-7,5±0,9
H ₂ O ₂ - pH	-9,6±0,9

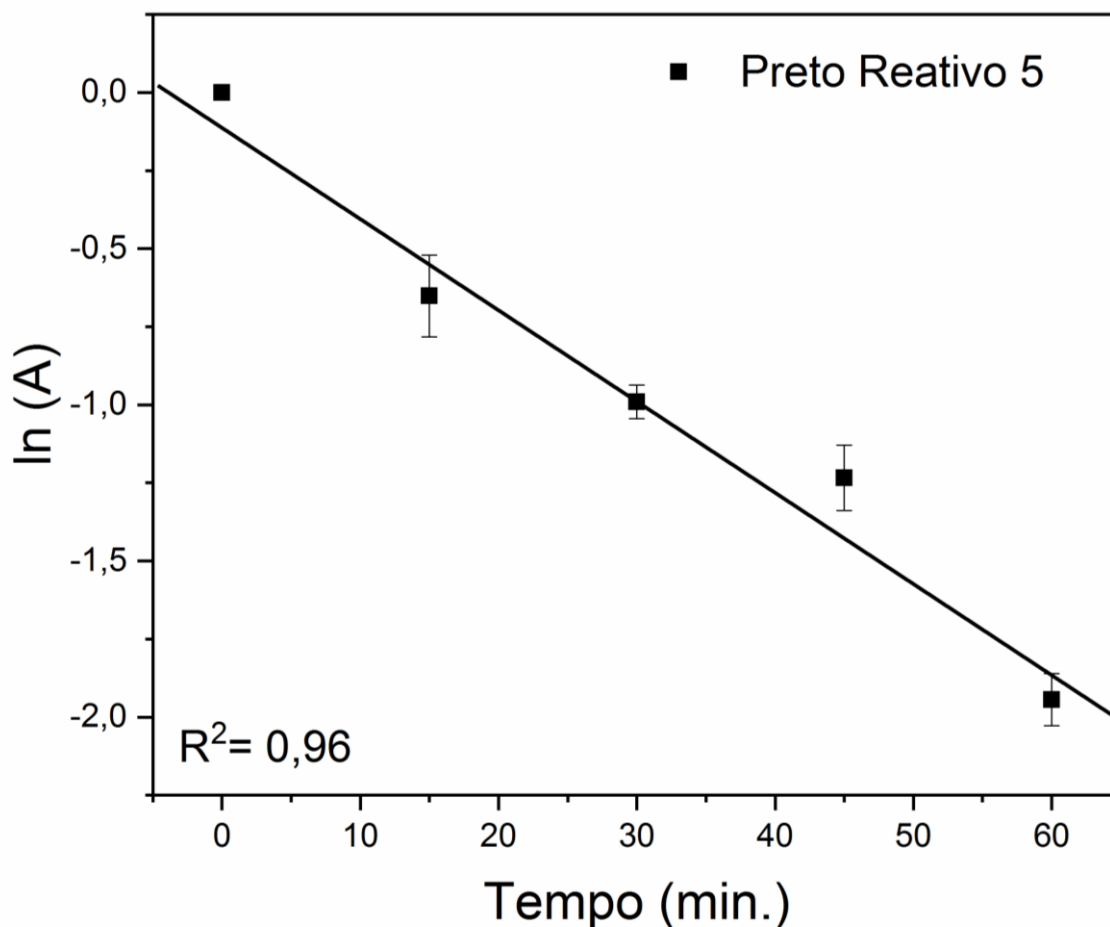
Fonte: O autor

5.4 Estudo cinético da degradação do corante PR-5

A cinética da reação foi estudada em condições otimizadas em 60 minutos. Foi analisado a degradação do corante PR-5 pelo processo de foto-Fenton heterogêneo utilizando o MMFC-Fe. Os resultados dos estudos cinéticos da degradação do PR-5 seguiram o modelo de Langmuir.

A Figura 20 mostra o modelo cinético da degradação do corante. O modelo cinético foi determinado pela relação do $\ln(A)$ em função do tempo. O valor obtido do $R^2=0,96$ confirma que a reação segue um modelo de primeira ordem, apresentando uma constante de velocidade de $k=2,91 \cdot 10^{-2} \text{ minutos}^{-1}$ e tempo de meia vida de $t_{1/2}= 23$ minutos. A degradação PR-5 é bastante rápida nos primeiros 15 minutos e então prossegue em um fluxo mais moderado de degradação.

Figura 20 – Cinética de primeira ordem da degradação do corante PR-5.



Fonte: O autor

5.5 Estudo da degradação do corante PR-5

Os estudos de degradação conduzido pelo processo foto-Fenton foram realizados nas melhores condições prevista pelo planejamento fatorial 2^3 em pH igual a 7, 40 mg L⁻¹ de H₂O₂ e 5% m/m de Fe presente no material MMFC-Fe. Desta forma, a Figura 21a mostra a ação do UV-H₂O₂, da adsorção, e da Fotólise que ocorre simultaneamente ao Foto-Fenton heterogêneo.

O processo UV+H₂O₂ é um processo de oxidação avançada que participa e influencia no processo de degradação do corante PR-5. A presença simultânea de UV e H₂O₂ é essencial para a degradação, pois o H₂O₂ atua como um oxidante que, sob irradiação UV, forma HO^{*}, uma das espécies que atua na degradação do PR-5. Desta forma, o processo UV+H₂O₂ conseguiu degradar 8,5% do corante.

O processo de adsorção que ocorre quando o corante está apenas na presença do material MMFC-Fe³⁺ sem a presença de luz. Esse processo envolve a

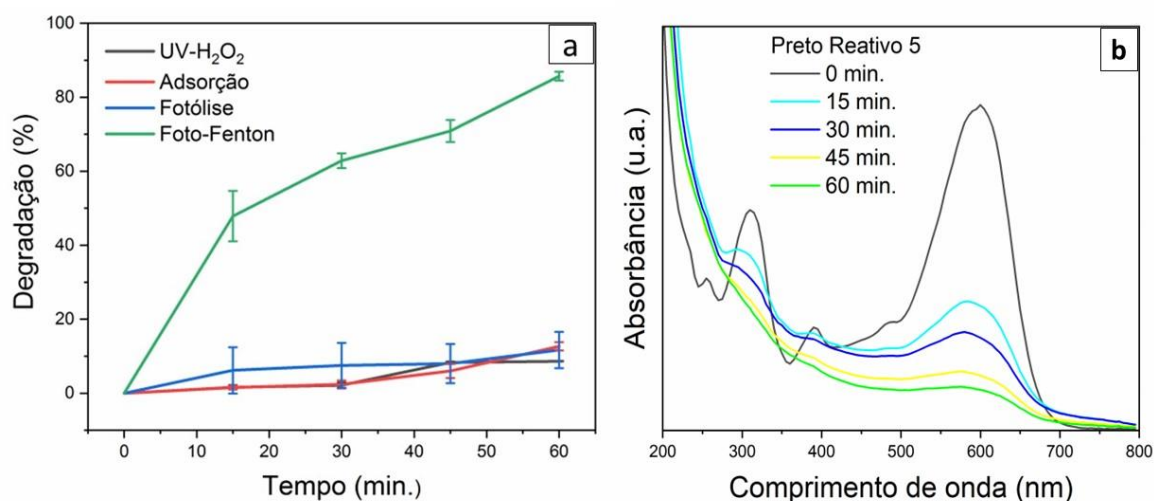
aderência de moléculas de corante na superfície do material MMFC-Fe. Assim, a capacidade de adsorção da amostra de corante foi estimada em cerca de 12,7% no material. Essa adsorção é necessária para que o processo foto-Fenton heterogêneo possa participar do processo de degradação.

O processo de fotólise (apenas a presença da luz visível artificial) ocorre a diminuição da concentração (absorbância) do PR-5 rápida nos primeiros 15 minutos e logo em seguida atinge um estado estável de remoção de alcançado 11,7% de remoção da cor do corante no final da reação.

Assim, o principal processo responsável pelas degradações é o processo de foto-Fenton mostrado na Figura 21a. Após 60 minutos de reação, as bandas atribuídas à ligação azo (595nm) e à região aromática (310nm) apresentaram uma redução de $86\pm 2\%$ e $40\pm 3\%$ visto na Figura 21b. O processo foto-Fenton usando Fe imobilizado em filtros de cigarro se mostra eficiente, pois pode ocorrer em duas formas: pelo processo heterogêneo quando o corante é adsorvido no material MMFC-Fe e pela reação homogênea de foto-Fenton a partir de íons ferro liberados na solução do corante. A presença de Fe em solução pode ser confirmada pela análise AAS mensurando a concentração de íons Ferro em solução de $3,2\pm 0,3\text{mg L}^{-1}$ no tempo final de 60 minutos.

Estes resultados comprovam a alta atividade de fotodegradação com Fe^{3+} imobilizado na membrana dos filtros de cigarro na descoloração da solução aquosa PR-5, em comparação com um processo sem irradiação ou mesmo ao processo de usando a irradiação.

Figura 21 – a) Comparação dos processos UV-H₂O₂, adsorção, fotólise, foto-Fenton heterogêneo que ocorrem durante o processo de degradação. b) Monitoramento espectroscópico do corante PR-5 pelo processo foto-Fenton.



Fonte: O autor

5.6 Controle analítico do corante Preto Reativo 5 degradado pelo processo foto-Fenton heterogêneo

A Figura 22 mostra a concentração de Fe e H₂O₂ presente do meio reacional, assim como a concentração dos subprodutos formados durante a degradação do corante PR-5 pelo processo foto-Fenton.

Neste sentido, o valor da concentração final de Fe presente no meio é de 3,2 mg L⁻¹. Esse valor é inferior ao estabelecido pela legislação CONAMA (2011), que é de 15 mg L⁻¹. Embora esse valor esteja abaixo dos limites estabelecidos no Brasil, pode ser buscado em trabalhos futuros métodos para melhorar a retenção desse fotocatalisador no material e alcançar valores que estejam de acordo com os limites europeus de 2 mg L⁻¹. Gao; Wang; Zhang (2015) imobilizaram íons férricos em argilas Bentonitas em suspensão com área superficial de 63,2 m² g⁻¹ para degradação de poluentes e observaram a lixiviação de 0,48 mg L⁻¹ de íons férricos. Assim, a imobilização de Fe em filme permite uma maior aplicabilidade quando objetiva-se a aplicação no tratamento de efluente têxtil do que quando comparado na forma de suspensão.

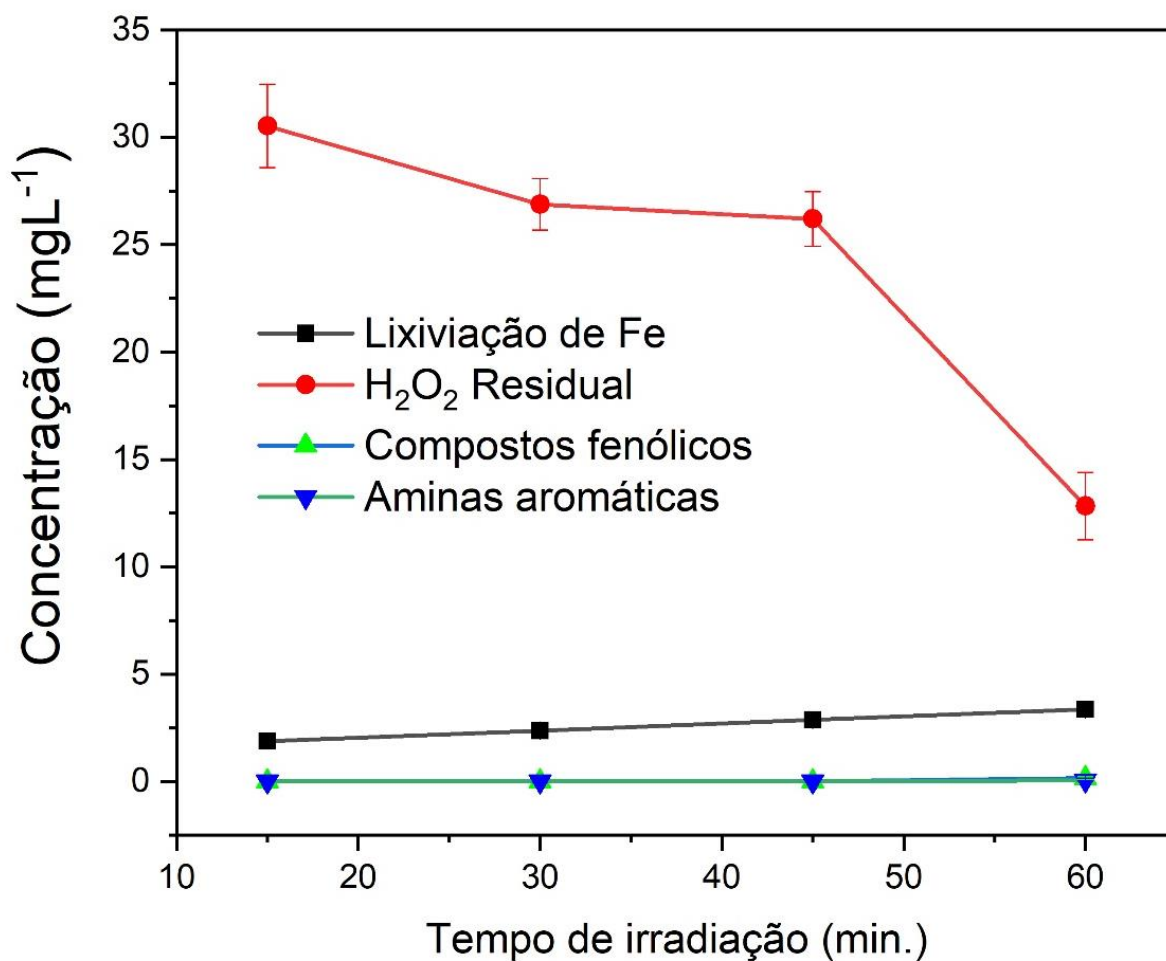
O peróxido de hidrogênio residual também foi investigado na degradação do corante PR-5 pelo processo foto-Fenton heterogêneo. Geralmente ao aumentar a concentração de H₂O₂ a porcentagem de degradação também aumenta, porém, neste caso, a menor concentração de 40 mg L⁻¹ foi a melhor para degradação do corante,

conforme o planejamento fatorial (Tabela 2). Por outro lado, um aumento adicional na dosagem de H_2O_2 de 40 mg L^{-1} para 100 mg L^{-1} não favorece a degradação o que poderia se tornar excessivo. A concentração excessiva de H_2O_2 pode levar ao consumo de radicais hidroxila, gerando o radical hidroperoxila ($\text{HO}_2^\bullet$) o que reduz a capacidade de oxidação dos reagentes (Nogueira *et al.*, 2007). Zhao *et al.* (2018) reportam que no tratamento de Ni-EDTA em efluentes de revestimento de níquel industrial pelo processo Fenton, o excesso de H_2O_2 prejudicou a geração de radicais hidroxila e resultou na queda da eficiência de remoção de TOC. Desta forma, o monitoramento da concentração de H_2O_2 durante a reação de degradação do corante neste trabalho foi suficiente para o tempo de degradação.

Em virtude do PR-5 ter sido bastante utilizado como corante modelo em estudos de avaliação da atividade fotocatalítica muitos dados sobre os intermediários de reação são descritos na literatura, tais como fenóis e aminas aromáticas.

Neste sentido, a análise de fenóis totais foi utilizada para avaliar a presença de compostos fenólicos gerados durante a degradação do corante RP-5 no processo foto-Fenton. A detecção desses é devido a ruptura das ligações azo ($-\text{N}=\text{N}-$) e formação de vinil sulfona e H-ácido (Vasconcelos *et al.*, 2015). Tanto Soni e Ruparelia (2013), quanto Vasconcelos *et al.* (2015) demonstraram que a formação do vinil sulfona e H-ácido e posterior possível formação de grupos fenol é devido às reações de oxidação. A Figura 22 mostra os resultados da determinação de Fenol, quanto de aminas aromáticas durante a reação de foto-Fenton heterogêneo. Os valores medidos pelo método colorimétrico foram inferiores ao limite de detecção $0,046 \text{ mg L}^{-1}$ e limite de quantificação $0,061 \text{ mg L}^{-1}$. Provavelmente o elevado potencial de oxidação da produção de $\text{HO}^\bullet$ obtido pelo foto-Fenton heterogêneo induz a rápida degradação dos intermediários formados durante o processo de degradação.

Figura 22 – Comparação da quantidade de Fe, fenóis total, e peróxido residual presente no corante tratado.



Fonte: O autor

5.7 Toxicidade do corante PR-5

A toxicidade de um composto pode ser prevista pela avaliação da sua estrutura química, por outro lado, esse método é limitado porque não avalia o efeito sinérgico da mistura de diferentes compostos. Já os testes de fitotoxicidade e ecotoxicidade trazem informações importantes da toxicidade de intermediários e os efeitos sinérgicos sem a necessidade da identificação prévia desses compostos.

Desta forma, foram realizados testes com o corante PR-5 antes do tratamento (corante inicial) e após o seu tratamento (corante final) pelo processo foto-Fenton. E assim podendo avaliar a toxidade do PR-5 para a *Lactuca sativa* e *Daphnia magna*.

5.7.1 Fitotoxicidade para *Lactuca sativa*

Os ensaios de Fitotoxicidade para *Lactuca sativa* (sementes de alface) consistem em avaliar a germinação e o índice de crescimento radicular (desenvolvimento das raízes das plantas) da semente de alface, que por sua vez, são utilizados para calcular o índice de crescimento relativo (ICR).

A Tabela 5 mostra o controle feito tanto para o corante sem degradação, quanto para o corante degradado por foto-Fenton heterogêneo.

Tabela 5 - Resultados das análises de fitotoxicidade para *Lactuca sativa* do corante PR-5 antes e após o tratamento.

Amostra	Comprimento radicular (cm)	DP	ICR	IG%	Efeito Crescimento Radicular
Controle negativo	2,75	0,50	--	100	-
CPR-5 Inicial	2,55	0,55	0,93	0,0	SE
CPR-5 Degradação Final	2,52	0,36	0,92	100	SE

Legenda: (DP) Desvio padrão; (ICR) Índice de crescimento relativo; (IG%) Índice de germinação; (I) Inibição; (SE) Sem efeito; corante Preto Reativo – 5(CPR-5).

Fonte: O autor

De acordo com os dados apresentado na Tabela 5, o ICR do corante inicial e final são 0,93 e 0,92, respectivamente, indicando que não há inibição do crescimento radicular.

O IG% do corante inicial foi de 0%, ou seja, esse corante inibiu a germinação da *Lactuca sativa*. Enquanto, o IG% para o corante final foi de 100%. Podendo ser explicado pelo fato de o corante final estar quase totalmente degradado.

5.7.2 Ecotoxicidade aguda para *Daphnia magna*

Os testes de ecotoxicidade foram realizados com a *Daphnia magna*, também conhecida como “pulga de água”, que é um organismo invertebrado plânctônico que habita ecossistemas de água doce. *Daphnia magna* é sensível a vários produtos químicos, eles são considerados como bioindicadores muito úteis em ecotoxicologia.

A Tabela 6 mostra o fator de toxicidade (FT), ou seja, toxicidade em % diluição. Isso representa a quantificação de toxicidade da amostra, quanto maior o FT, mais tóxico. Desta forma, a amostra com $FT > 1$ é considerada tóxica, já amostra com FT igual ou menor a 1 é tida como não tóxica.

Tabela 6 - Resultado dos obtidos nos ensaios de toxicidade com *Daphnia magna*

Amostra	Resultado FT (% diluição)	Conclusão
Corante PR-5 Inicial	4 (25)	Tóxico
Corante PR-5 Final-Degradação foto-Fenton heterogêneo	1 (100)	Não Tóxico

Fonte: O autor

Neste trabalho, a amostra do corante final, ou seja, após o tratamento não provocou a mortalidade significativa na *Daphnia magna*, portanto, foi classificado como relativamente não tóxico para esse microcrustáceo. Por outro lado, o PR-5 não tratado causou um efeito letal significativo na *Daphnia magna*, considerado como tóxico para esses organismos. Desta maneira, considera-se que o processo utilizado nesse trabalho é bastante promissor porque após o tratamento as amostras não apresentam toxicidade.

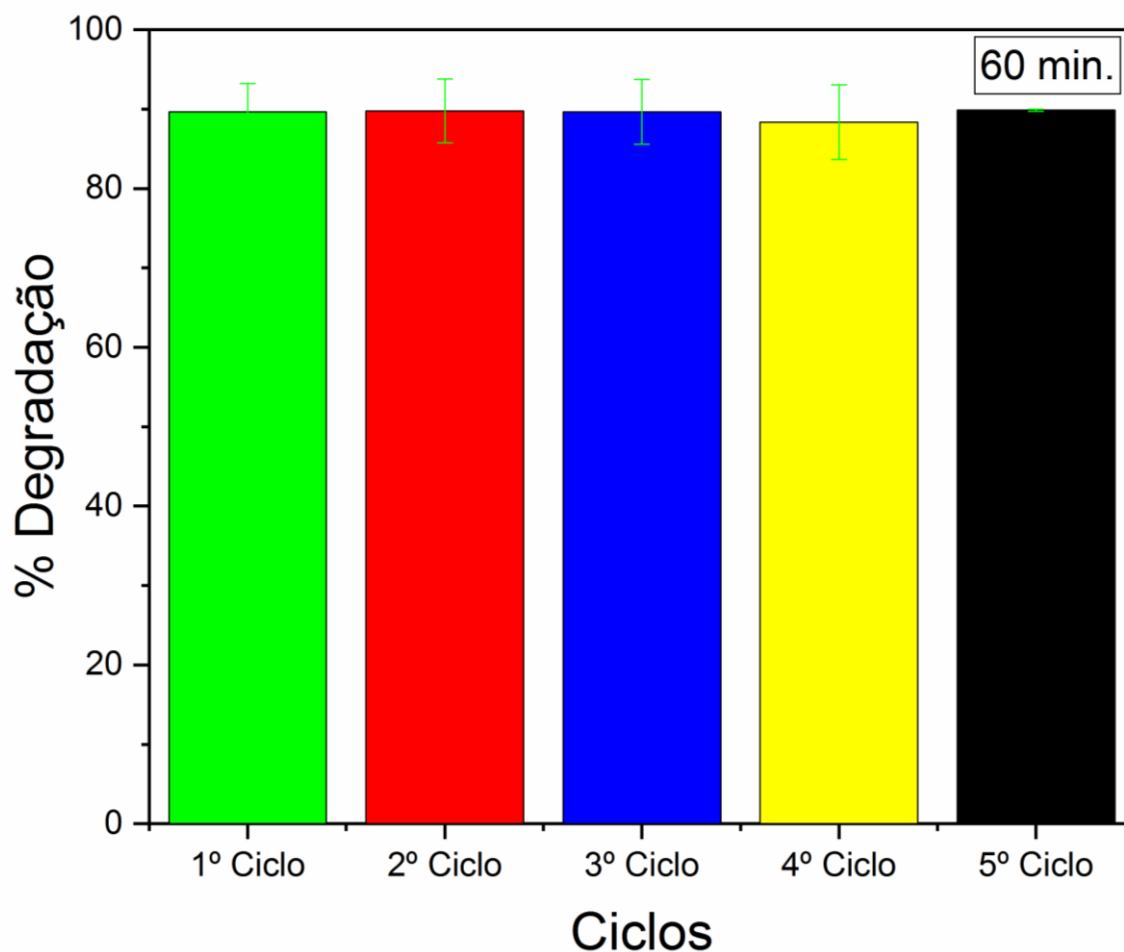
5.8 Reutilização do material MMFC-Fe

Um dos impasses dos fotocatalisadores é sua recuperação final. Neste sentido, visando anular essa etapa de separação do fotocatalisador da solução final foram desenvolvidas membranas modificadas com ferro imobilizado. Desta forma, o estudo da reutilização das membranas versou em avaliar a eficiência da degradação do PR-5 em 5 ciclos reutilizando o mesmo material (MMFC-Fe).

Os resultados alcançados após 5 ciclos de reutilização do material na degradação do corante podem ser vistos na Figura 23. A membrana se mostra eficiente mesmo após 5 ciclos, degradando $85,7\% \pm 1$ do corante PR-5 em 60 minutos.

Assim, pode-se ressaltar a sua eficiência e estabilidade com propriedades apropriadas para o tratamento de efluentes via foto-Fenton heterogêneo.

Figura 23 – Estudo da reutilização das membranas modificadas com ferro em 5 ciclos de reutilização.



Fonte: O autor

5.9 Caracterização do material MMCF-TiO₂

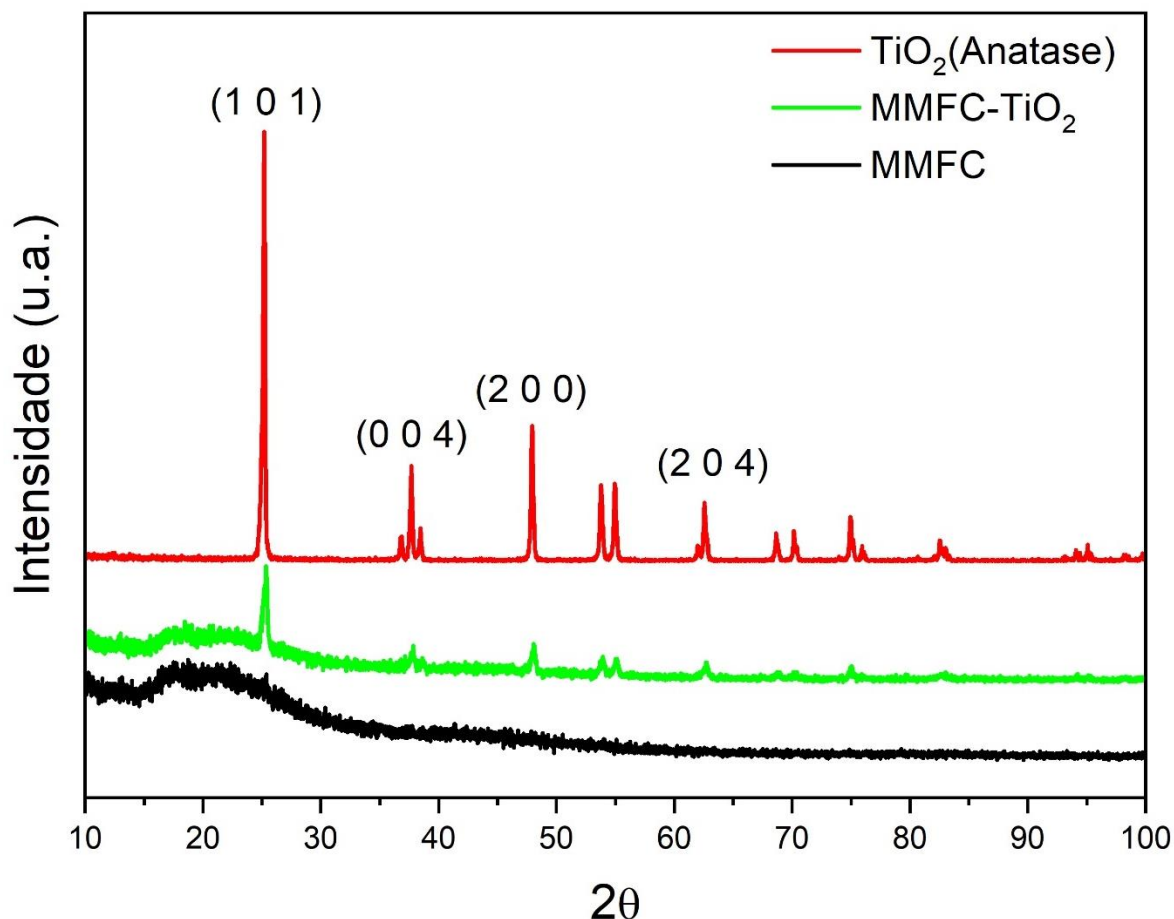
5.9.1 Difratogramas de raios x do material MMCF-TiO₂

A Figura 24 mostra uma análise de DRX do material livre de TiO₂, MMFC-TiO₂ e MMFC, respectivamente.

No material MMFC não foi observada a presença de picos, devido à ausência de fase cristalina e à presença de acetato de celulose orgânico, sendo um material amorfo. Por outro lado, tanto no TiO₂ anatase livre, quanto no TiO₂ (anatase) imobilizado (MMFC-TiO₂) o difratograma revelou picos 2θ observados a 25,2°; 37,8°; 48,2°; 53,8° e 55,0°. Esses picos são confirmados pela literatura como TiO₂ apenas

na fase anatase (Akgul *et al.*, 2013; Shirke *et al.*, 2011). Assim, os resultados obtidos para os materiais revelaram real modificação da membrana com o fotocatalisador.

Figura 24 - DRX dos materiais TiO_2 , MMFC- TiO_2 e MMFC.



Fonte: O autor

5.9.2 Espectroscopia na região do infravermelho do material MMFC- TiO_2

Os espectros de FTIR dos materiais MMFC e o MMFC- TiO_2 exibem características semelhantes ao espectro do acetato de celulose, mas indicando que a inserção do TiO_2 modifica a estrutura do MMFC, confirmado pelas mesmas bandas presentes no TiO_2 e no material modificado, podendo ser vistas na Tabela 7.

Tabela 7 - Atribuições e modos vibracionais para as membranas de acetato de celulose

Bandas características	Número de Onda (cm⁻¹)
u O-H	3470
u C-H	2948
u_{sim} C=O	1746
u_{assim} C=O	1642
δ CH₂	1460
δ C-H	1381
u C-O	1385
δ C-O	1220
u C-O	1050
δ C-H	904
O-Ti-O	660

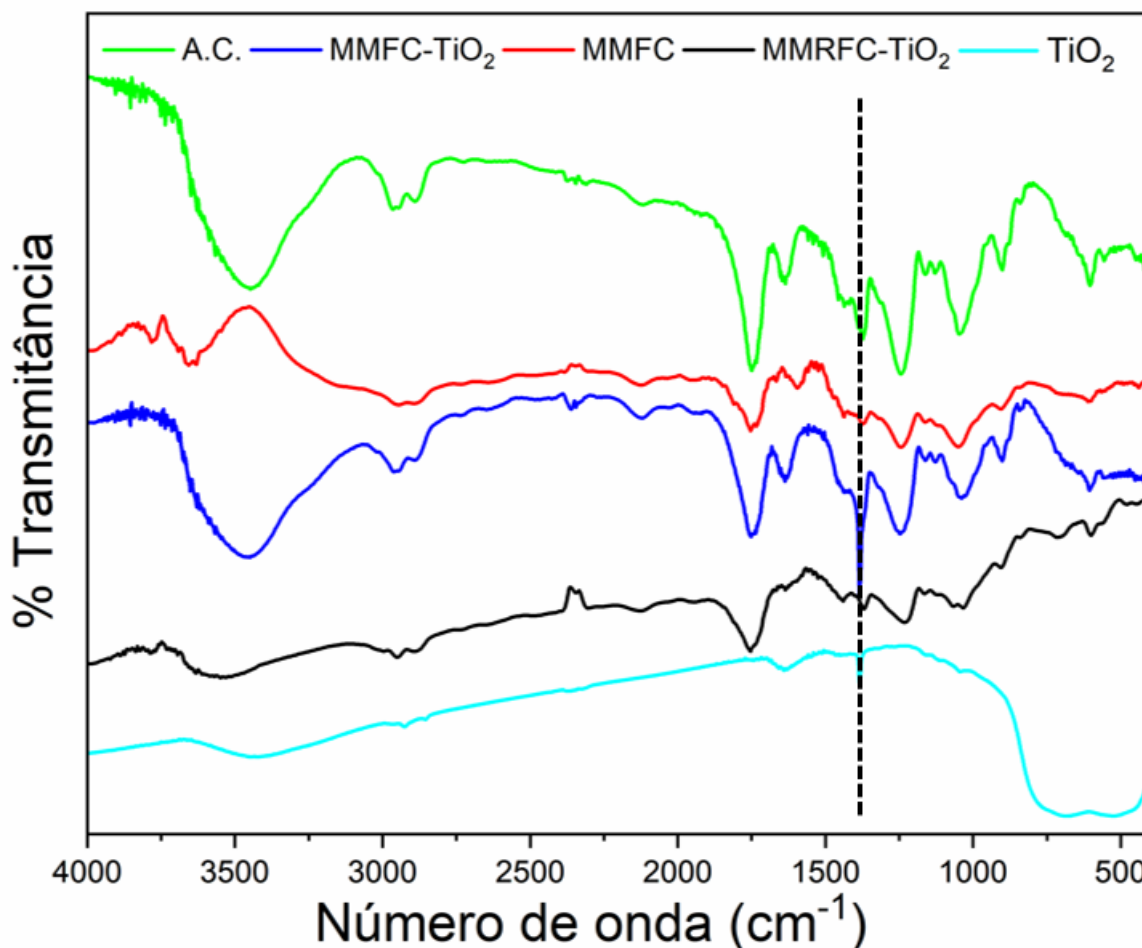
Fonte: O autor

Neste sentido, as bandas FTIR características observadas nos espectros da membrana dos filtros de cigarro com o TiO₂ imobilizado e sem TiO₂ imobilizado são mostradas na Figura 25. Isso pode ser confirmado com uma banda em torno de 1350 e 1600 cm⁻¹ dos espectros de TiO₂ também presentes no MMFC-TiO₂. Além disso, as bandas percebidas entre 3500-3400 cm⁻¹, 3000-2900 cm⁻¹, 1760-1240 cm⁻¹, também existem nos espectros, são atribuídas a vibrações simétricas de alongamento O-H, CH₃, e vibração de estiramento do éster C=O, CO, respectivamente. A banda forte próxima a 1050 cm⁻¹ pode ser atribuída à deformação axial do éter C-O-C e em 611 cm⁻¹ corresponde ao estiramento C-O dos grupos acetil também presente em todos os espectros.

Somando a isso, uma banda em torno de 1385 cm⁻¹ presente no MMFC-TiO₂ pode ser atribuída à vibração do Ti-O-C, 1700 cm⁻¹ atribuído às ligações de estiramento do CO mostra que a imobilização do TiO₂ modifica a estrutura do MMFC (Hussain *et al.* 2019). Os resultados demonstraram a configuração de ligações covalentes Ti-O-C conectando MMCF e TiO₂ livre, o que indica uma imobilização eficiente de TiO₂ nos materiais MMCF.

Desta forma, ao reutilizar o material por 5 vezes (Figura 25), MMRFC-Ti (Membrana Modificada Reutilizada com TiO_2), evidenciou-se que as principais bandas caraterísticas do material foram mantidas.

Figura 25 - FTIR do acetato de celulose (A.C.), membrana modificada com TiO_2 (MMFCTiO₂), membrana modificada sem TiO_2 (MMFC), membrana modificada com TiO_2 reutilizada (MMFCR-TiO₂) e TiO_2 (anatase livre).



Fonte: O autor

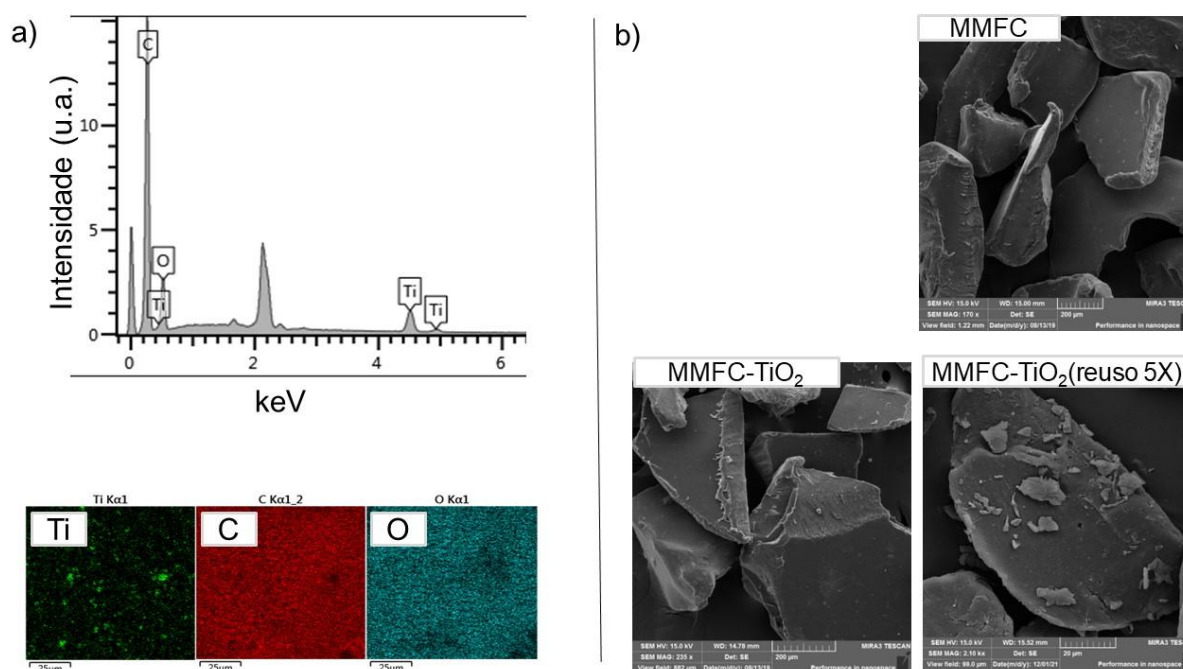
5.9.3 Microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de raios x por dispersão de energia (MEV-EDS)

A Figura 26 mostra as técnicas de MEV e EDS que exibem as morfologias e elementos presentes nos materiais MMCF e MMCF-TiO₂, respectivamente. A Figura 26a do EDS do MMFC-TiO₂ mostra a distribuição regular do catalisador no material MMFC-TiO₂. Essa distribuição regular pode levar a uma interação uniforme e contínua entre as moléculas do poluente e o semicondutor, permitindo a degradação do

corante. Além disso, o EDS demonstra a existência de Ti além dos elementos C, O, H presente no material.

A Figura 26b mostra as imagens obtidas do material tanto antes do seu uso, quanto após reutilizar o material por 5 vezes, pelas imagens pode-se concluir que a morfologia se manteve a mesma após a membrana se usada em vários ciclos de degradação reafirmando a estabilidade do material.

Figura 26 - Análise de EDS e imagem MEV dos materiais MMFC, MMFC-TiO₂ e MMRFC-TiO₂.



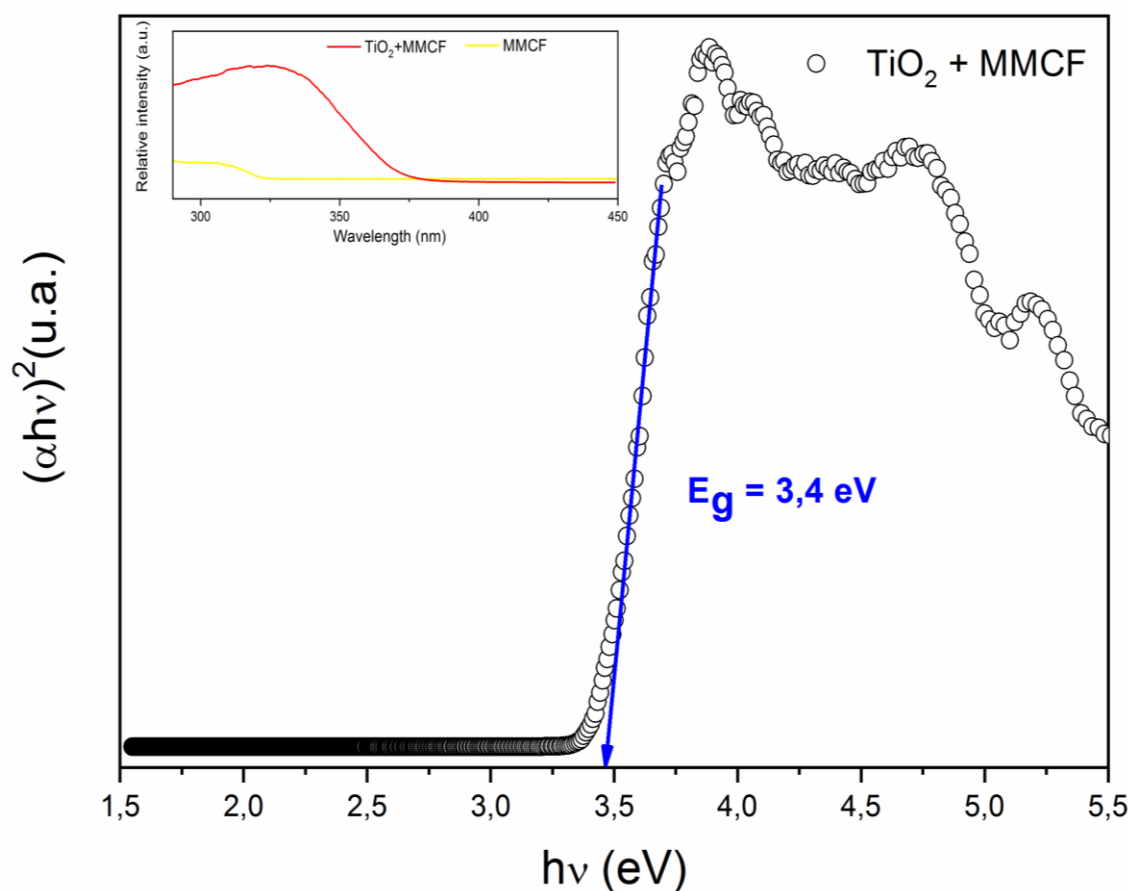
Fonte: O autor

5.9.4 Espectros de refletância difusa (DRS)

Considerando que o TiO₂ apresenta propriedades semicondutoras, empregou-se a espectroscopia de refletância difusa na região do UV-Vis para a determinação da energia de *band gap* dos materiais. A Figura 26 mostra as características de absorbância do MMFC e MMFC-TiO₂.

O material MMFC não mostra bandas de absorção em nenhuma faixa de UV e região visível como visto na Figura 27. No entanto, o MMFC-TiO₂ apresenta bandas de absorção intensas na faixa de 200-370 nm que podem ser atribuídas à presença de Ti no material MMFC-TiO₂ (López; Gómez, 2012). O método Tauc Plot foi usado para determinar o *bandgap* do material MMFC-TiO₂, o valor determinado foi de 3,4 eV, esse valor corrobora com a literatura (Bahrudin; Nawi, 2019; Cheng *et al.*, 2020). Assim, o MMFC-TiO₂ comprova atividade fotocatalítica.

Figura 27 - Energia de bandgap calculadas pelo método de Tauc Plot para o TiO_2



Fonte: O autor

5.9.5 Ponto de carga zero

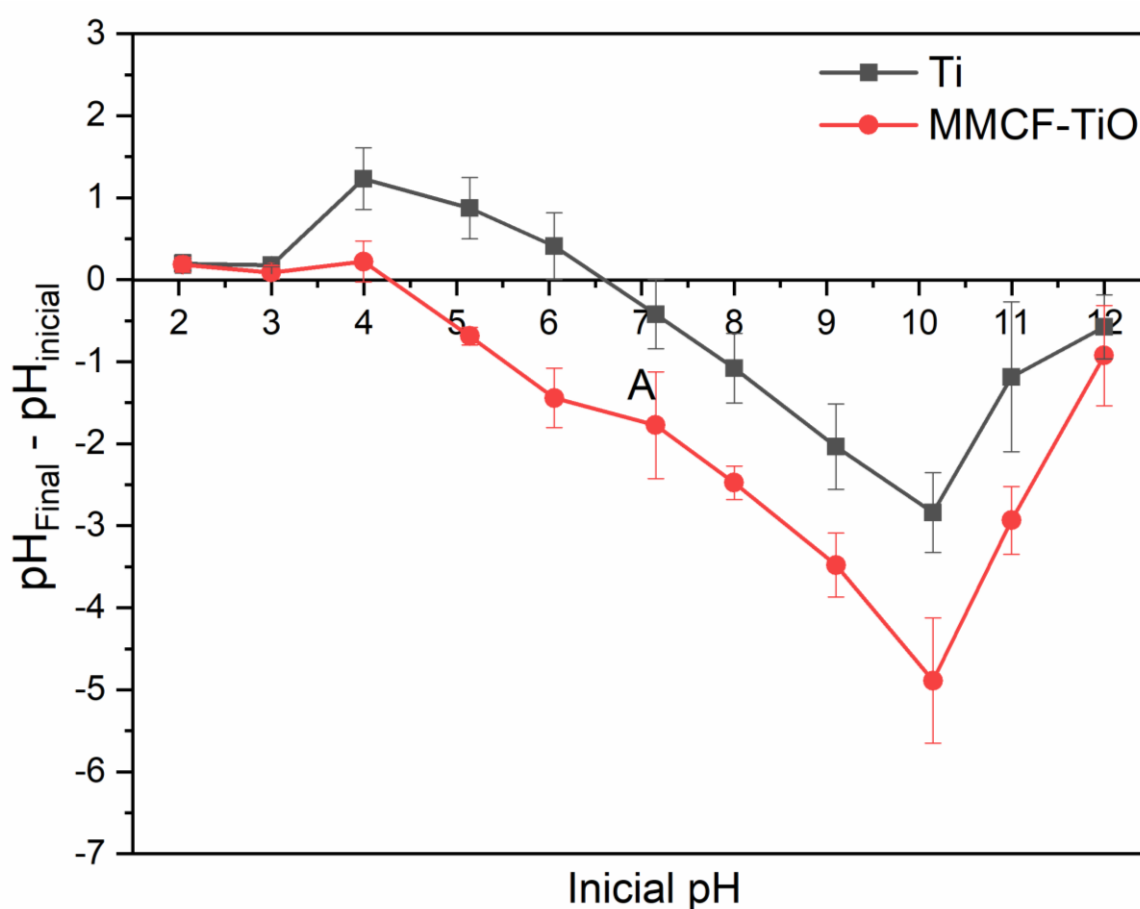
O PCZ é uma técnica utilizada para avaliar o ponto em que o pH se mantém constante, após as cargas se anularem. Sendo, portanto, medido pela diferença do pH final pelo pH inicial. O pH é um dos fatores de suma importância para o processo fotocatalítico, tendo influência direta nas cargas superficiais do fotocatalisador.

A Figura 28 mostra a variação do pH (pH final – pH inicial) no eixo das ordenadas versus o pH inicial da solução no eixo das abscissas, logo o pH em que a curva intercepta o eixo das abscissas é o PCZ.

Neste sentido, o pH_{pzc} da membrana MMCF-Ti e TiO_2 foi determinado em 4,3 e 6,6, respectivamente. Enquanto na literatura o valor de pH_{pzc} é igual a 6,3 para TiO_2 (Preočanin; Kallay, 2006). Assim, as partículas aqui criadas têm uma superfície carregada positivamente quando o $\text{pH} < \text{pH}_{\text{pzc}}$ e uma superfície carregada

negativamente quando o $\text{pH} > \text{pH}_{\text{pcz}}$. Por outro lado, o corante PR-5 é aniônico devido a presença de grupos sulfatos. Desta forma, o processo de adsorção é dificultado pela baixa interação do corante pelo material devido o pH do corante ser próximo de 7, evidenciando que o principal processo de degradação do corante é a fotocatalise. Durante a geração do par elétrico-lacuna, desencadeia uma série de radicais como superóxido ($\text{O}_2^{\cdot-}$), radicais hidroperoxila ($\text{HO}_2^{\cdot}$) e radicais hidroxila ($\text{HO}^{\cdot}$), que são oxidantes fortes que reagem com o PR-5 e pode levar a mineralização do corante (Cizmic *et al.*, 2017; Che, 2020).

Figura 28 - pH_{pzc} da membrana MMCF-Ti e TiO_2



Fonte: O autor

5.10 Matrix Doehlert para o processo de degradação do corante PR-5

A matriz de Doehlert foi aplicada para otimizar o processo de Fotocatálise e investigar os efeitos simultâneos de variáveis como o pH (X1) e a concentração de catalisador em % m/m (X2). Esse planejamento foi utilizado, pois é competente em termos de recursos, uma vez que permite otimizar um processo experimental com o

menor número de experimentos, economizando tempo e recursos materiais. Somando a isso, a matriz Doehlert permite a variação contínua dos fatores, em vez de ficar restrita a apenas dois níveis (baixo e alto). Os fatores selecionados foram baseados na literatura (Benoit-Marqui, 1997). Os resultados da degradação do corante PR-5 foram usados como uma resposta representada por seis experimentos com triplicata em um ponto central conforme resumido na Tabela 8.

Tabela 8: Planejamento Doehlert da fotocatalise heterogênea da degradação do corante PR-5.

Exp.	Valores codificados		Variáveis independentes		Função resposta (595nm)
	X ₁ (pH)	X ₂ (TiO ₂)	pH	TiO ₂ (%m/m)	PR-5 remoção (%)
1	0	0	7	0,3	77.0±0,8
2	1	0	9	0,3	68.9±0,8
3	0,5	0,866	8	0,5	62.4±0,8
4	-1	0	5	0,3	75.7±0,8
5	0	0	7	0,3	78.6±0,8
6	-0,5	-0,866	6	0,1	66.6±0,8
7	0,5	-0,866	8	0,1	68.2±0,8
8	-0,5	0,866	6	0,5	65.9±0,8
9	0	0	7	0,3	77.9±0,8

Fonte: O autor.

A acurácia do modelo é avaliada com o coeficiente de determinação (R^2) de 0,982 e o coeficiente de determinação ajustado ($\text{adj-}R^2$) de 0,951 mostrado na Tabela 9. Indica-se que o modelo apresentado representa corretamente a faixa experimental investigada sem falta de ajuste. Para avaliar as variáveis significativas na fotodegradação do PR-5, o valor de p menor que 0,05 foi considerado significativo. Como pode ser visto na Tabela 9, os dois fatores, 1 (pH) e 2 (concentração de catalisador %m/m) foram estatisticamente significativos.

Tabela 9 - Tabela de ANOVA referente a degradação do corante PR-5 utilizado o processo de fotocatalise.

FATOR	ANOVA; Var.:595nm; R-sqr=0,9818; Adj:0,95146 (Spreadsheet1) 2 factors, 1 Blocks, 9 Runs; MS Pure Error=,7128589 DV: 595nm				
	SS	df	MS	F	p
(1) pH (L)	19,8204	1	19,8204	27,8041	0,034135
pH (Q)	36,7376	1	36,7376	51,5357	0,018857
(2)%m/m (L)	10,8061	1	10,8061	15,1588	0,060084
%m/m (Q)	241,1709	1	241,1709	338,3150	0,002943
1L by 2L	6,3070	1	6,3070	8,8475	0,096880
Falta de ajuste	3,8989	1	3,8989	5,4694	0,144290
Puro Erro	1,4257	2	0,7129		
Total SS	292,5262	8			

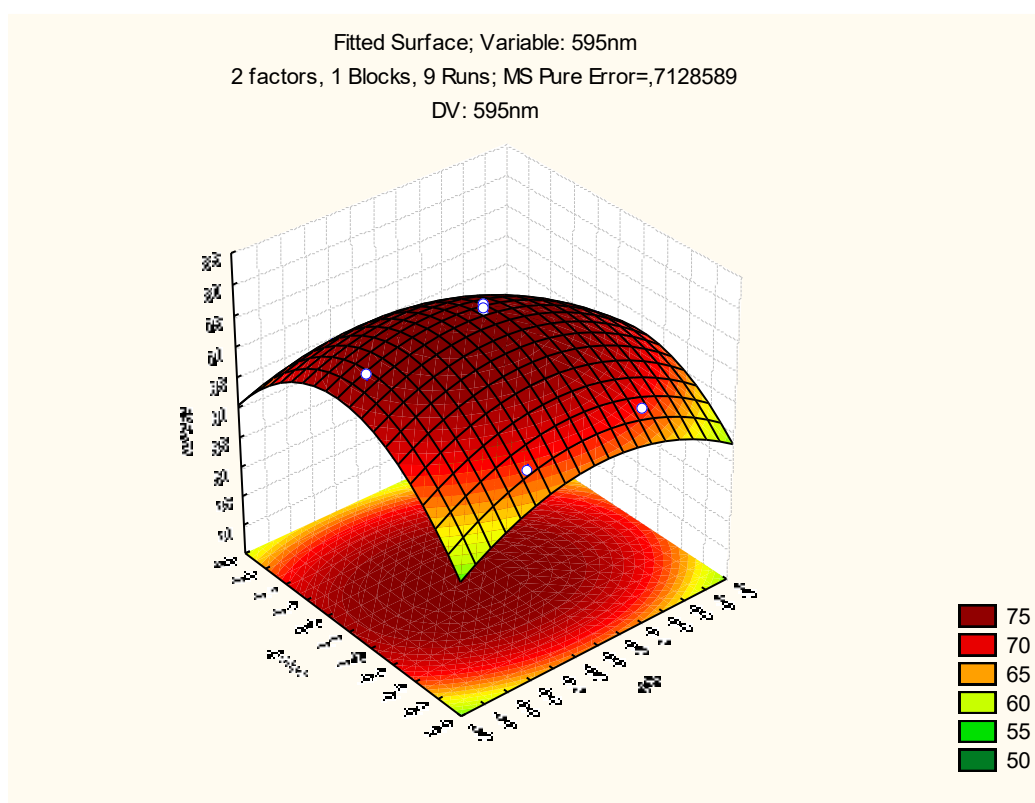
Fonte: O autor

O gráfico de superfície de resposta representado na Figura 29 exibe pontos ótimos em cerca de 3% m/m de TiO₂ e pH 7 para eficiência de remoção do PR-5.

A remoção do PR-5 foi significativamente afetada pelo pH e a concentração de TiO₂. Valores de pH 5 e 9 resultaram em remoção reduzida de PR-5, enquanto pH 7 e concentração de TiO₂ de 0,3% resultaram em uma remoção promissora do PR-5.

Deve-se notar que os experimentos 1, 5 e 9 exibiram altos níveis de remoção de PR-5 em pH 7 e concentração de TiO₂ de 0,3%, indicando que estas condições são eficazes para remoção de PR-5.

Figura 29 – Superfície de resposta do planejamento Doehlert para degradação do corante PR-5



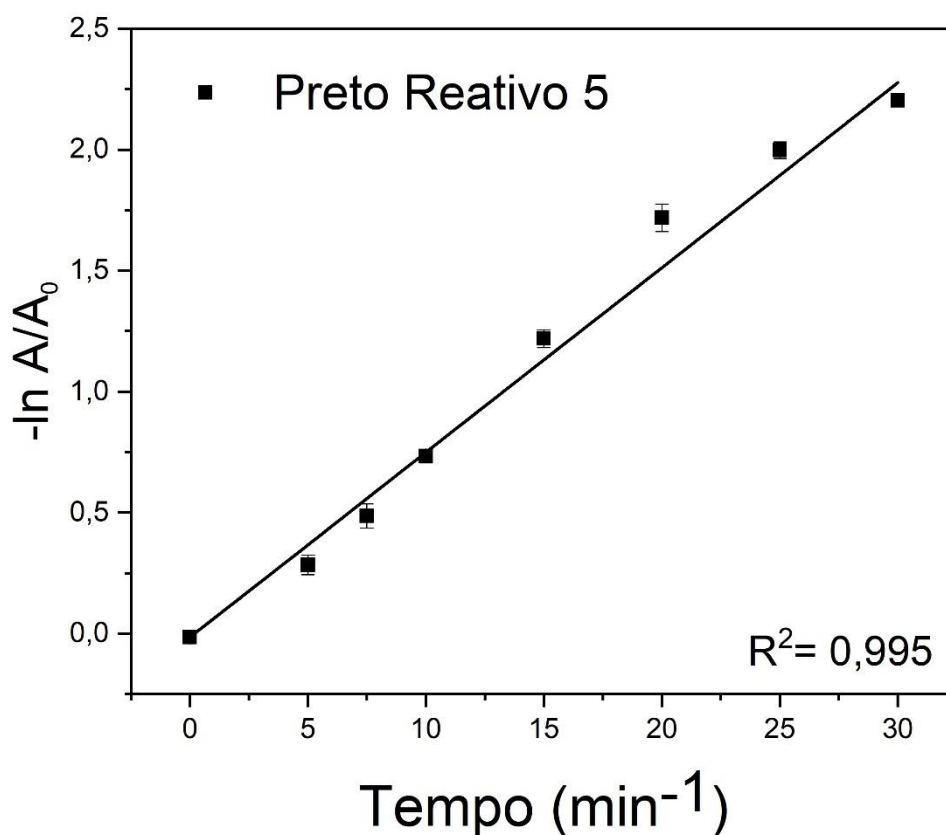
Fonte: O autor

5.11 Estudo da cinética de degradação do PR-5 por fotocatalise

O modelo cinético foi determinado nas melhores condições prevista pelo planejamento Doehlert. Para avaliar a cinética da reação foi degradado o corante PR-5 pelo processo de fotocatalise heterogênea fazendo uso do material MMFC-TiO₂.

A Figura 30 mostra o modelo cinético seguido neste trabalho foi o de pseudo-primeira ordem utilizando a equação $-\ln(A/A_0)$ alcançando um valor de R^2 de 0,995, uma constante k de $8,8 \times 10^{-2} \text{ minutos}^{-1}$ e um tempo de meia vida de 9 minutos. De acordo com a literatura (M'Bra *et al.*, 2019), a degradação de contaminantes como o PR-5, por fotocatalise heterogênea segue uma cinética de pseudo-primeira ordem.

Figura 30 – cinética de pseudo-primeira ordem da degradação fotocatalítica do corante PR-5



Fonte: O autor

5.12 Estudo de degradação do PR-5 por fotocatalise

A Figura 31a mostra a influência dos principais processos envolvidos na degradação da solução do corante PR-5. Os processos de fotólise (sob irradiação de luz visível artificial sem MMCF-TiO₂), adsorção (sem presença de luz com MMCF-TiO₂) e a fotocatalise (sob irradiação artificial de luz visível com MMCF-TiO₂).

A porcentagem de degradação do corante PR-5 obtidas pela adsorção, fotólise e fotocatalise são de $4,4\% \pm 0,5$, $10,4\% \pm 1$ e $89\% \pm 2$ em 30 minutos, respectivamente. Dentre esses processos, o principal responsável pela remoção da cor do PR-5 é atribuído a fotocatalise utilizando o TiO₂ imobilizado em membranas obtida a partir dos filtros de cigarro.

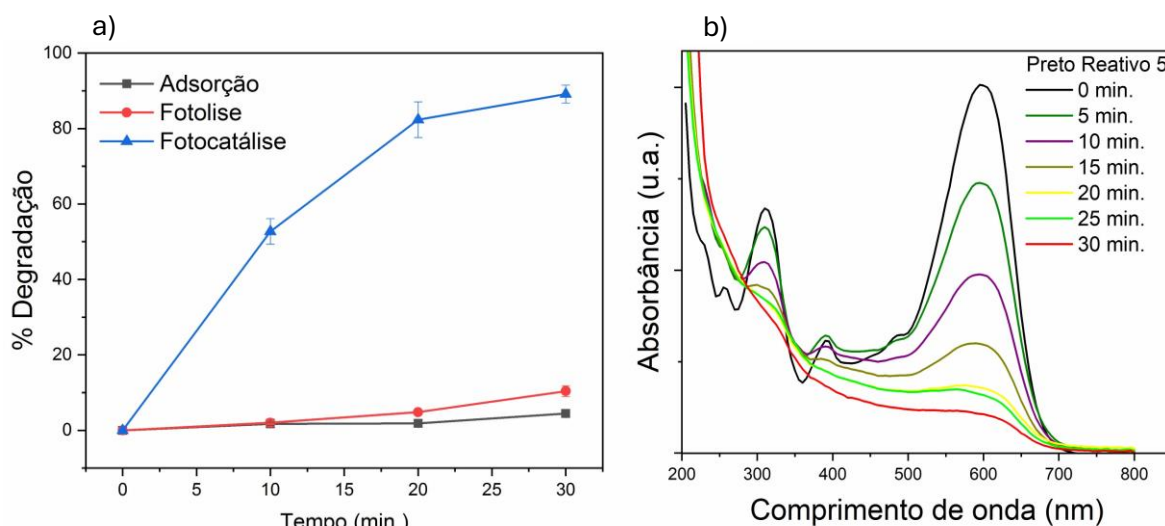
Neste sentido, a Figura 31b mostra que em apenas 30 minutos de reação a banda de 595 nm, responsável pela ligação azo ($-\text{N}=\text{N}-$), ou seja, o grupo cromóforo responsável pela cor do corante foi reduzido em 89%. Já a banda de 310 nm correspondente aos grupos aromáticos reduziu 41%. Isso ocorre, pois durante o

processo de fotocatalise são gerados oxidantes altamente reativos que interagem tanto com as ligações azo do corante PR-5, quanto com a região aromática levando ao rompimento dessas ligações e consequente degradação.

Comparando com a literatura em estudos que o TiO_2 se apresenta de forma imobilizada, Bahrudin e Nawi (2019) estudaram a polianilina monocamadas e bicamada com TiO_2 imobilizado, obtendo 53% e 97%, respectivamente, de degradação + adsorção do laranja de metila (20 mg L^{-1}) em um tempo de 90 minutos sob irradiação UV-Vis. Desta forma, o TiO_2 imobilizado em membranas obtidas a partir dos filtros de cigarro se sobressai frente aos processos em que o TiO_2 está em suspensão, uma vez que, é possível recuperar as membranas e reutilizá-la em vários ciclos de degradação. Somando-se a isso, o uso das membranas está em conformidade com a economia circular, pois o material utilizado como suporte do fotocatalisador são filtros de cigarros apreendidos pela Polícia Federal e seriam destinados a incineração.

Assim, o presente trabalho pode ser considerado o primeiro material baseado em membranas obtidas a partir de filtros de cigarro com TiO_2 imobilizado, portanto, um resíduo sólido, que apresenta resultados promissores na degradação de corantes têxteis.

Figura 31 – a) Comparação dos processos de adsorção, fotólise, foto-Fenton heterogêneo que ocorrem durante o processo de degradação do corante PR-5. b) Monitoramento espectroscópico do corante PR-5 degradado pelo processo de fotocatalise heterogênea.



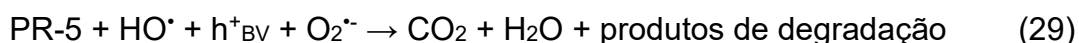
Fonte: O autor

5.13 Estudo de espécies ativas fotocatalíticas

A degradação do corante PR-5 se dá pela ação de diversos radicais livre gerados durante o processo fotocatalítico usando o material MMFC-TiO₂. Neste sentido, a fim de confirmar a atividade desses radicais gerados foi realizado estudos com sequestradores dessas espécies reativas nas reações fotocatalíticas mostrado na Figura 32.

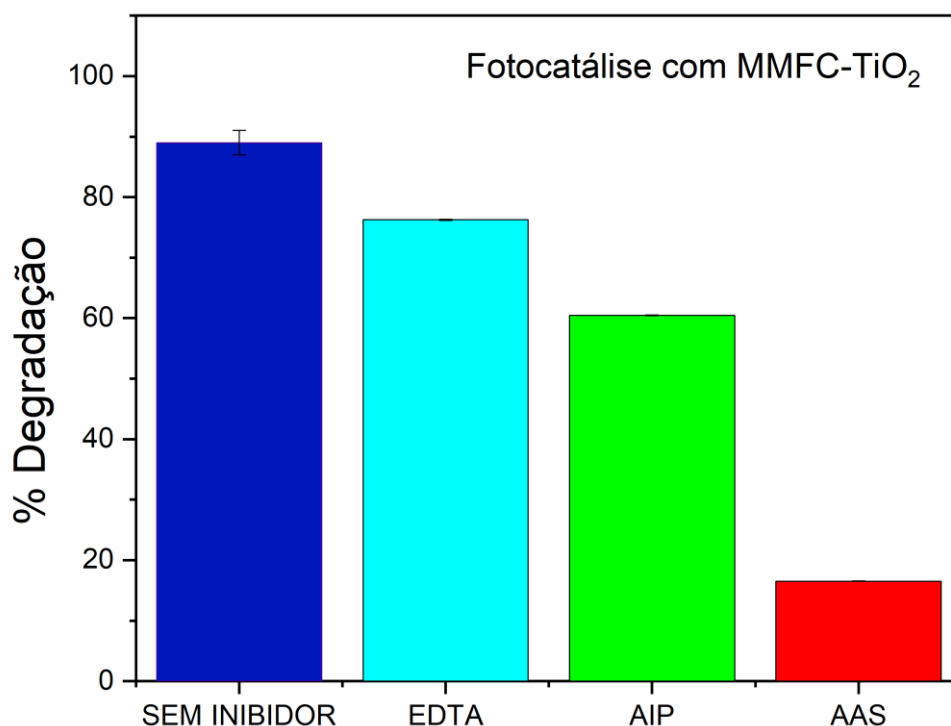
As lacunas fotogeradas (h^+), os radicais hidroxila ($HO^\bullet$) e os radicais superóxido ($O_2^{\bullet-}$) foram avaliados pela adição de EDTA, IPA e AAS, respectivamente. Após a adição dos reagentes à solução, a eficiência fotocatalítica diminuiu significativamente, indicando que h^+ , $HO^\bullet$ e $O_2^{\bullet-}$ desempenharam um papel importante no processo de degradação e agem simultaneamente no processo fotocatalítico. Esses radicais são gerados à medida que o material MMFC-TiO₂ é irradiado com fótons de energia igual ou superior ao seu “band-gap”, neste caso, com valor de 3,4 eV. Os elétrons da BV são excitados para BC gerando o par elétron- lacuna (e^-_{BC} / h^+_{BV}). Os elétrons fotogerados podem reduzir o O₂ em radicais superóxido ($O_2^{\bullet-}$) e radicais hidroperoxila ($HO_2^\bullet$). Enquanto, as lacunas formadas poder oxidar a H₂O em $HO^\bullet$.

Uma vez que, esses radicais são gerados, eles interagem com as moléculas do azo corante PR-5 rompe suas ligações e geram os produtos de degradação como mostrado na equação abaixo:



Desta forma, essas são as principais espécies que participam do processo de fotocatalise, variando seu impacto sobre a eficiência de degradação. Isso afirma que o processo fotocatalítico é complexo, devido à presença de diversas reações que geram espécies ativas capazes de promover a degradação de efluentes. Embora seja difícil determinar um mecanismo exato, a capacidade da fotocatalise gera múltiplas espécies que contribui para sua elevada eficiência na degradação de vários compostos persistentes.

Figura 32 - Espécies ativas fotocatalíticas

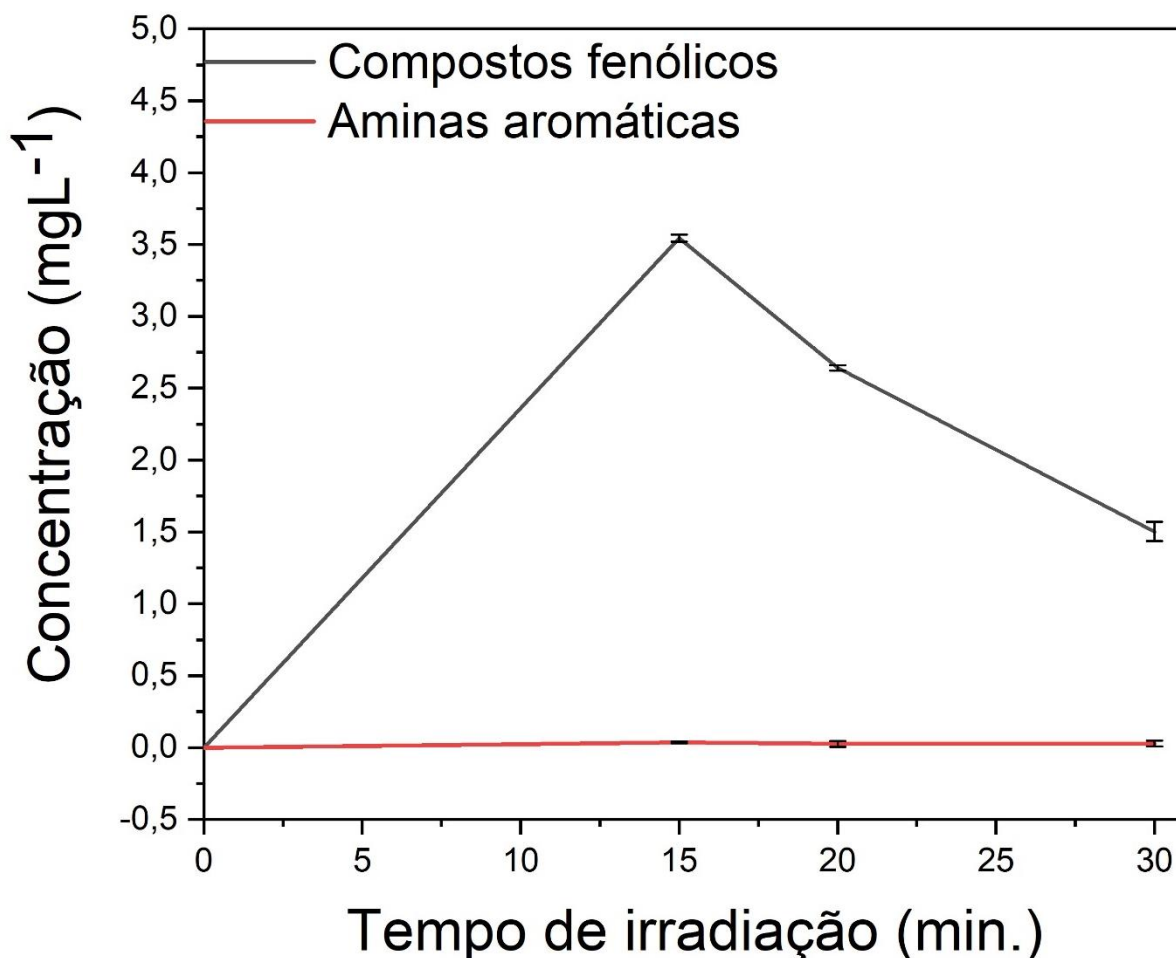


Fonte: O autor

5.14 Estudo dos produtos intermediários da degradação do PR-5

Os principais produtos de degradação de corantes do tipo azo são aminas aromáticas devido à quebra das ligações azo ($-N=N-$) e os compostos fenólicos. Desta forma, a literatura (Vasconcelos *et al.*, 2015) aponta alguns possíveis subprodutos intermediários a partir da degradação do corante PR-5 que se inicia com a quebra da ligação das ligações azo do corante formando os produtos I, II e em seguida aminas e fenóis que pode ser visto na Figura 33.

Figura 34 – Compostos intermediários como aminas e fenol da degradação fotocatalítica do corante PR-5



Fonte: O autor

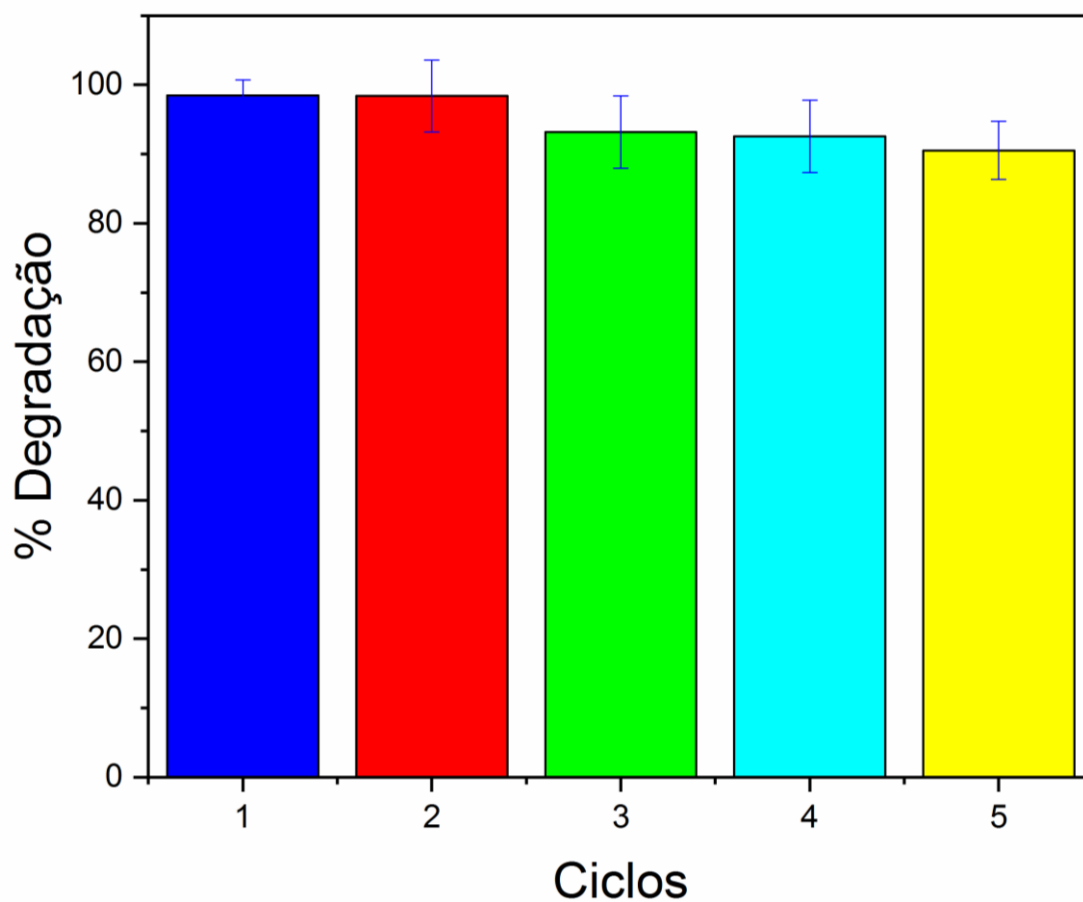
5.15 Reutilização e estabilidade do material MMFC-TiO₂

A reutilização e estabilidade do fotocalisador MMFC-TiO₂ é de suma importância para avaliar a viabilidade de aplicação em sistemas reais de tratamento. Para avaliar a estabilidade do material foi realizado o monitoramento espectroscópico da descoloração do corante PR-5. Desta forma, a Figura 35 apresenta a porcentagem de remoção do PR-5 pelo processo fotocatalítico e a estabilidade após 5 ciclos. Evidentemente, no 5 ciclo, cerca de 84,17% do RB-5 foi degradado em 30 minutos, revelando a excelente estabilidade do material MMCF-TiO₂.

Neste sentido, os resultados indicaram a eficiência fotocatalítica e a estabilidade de MMFC-TiO₂ apropriados para a remoção do corante em 5 ciclos fotocatalíticos sequenciais o que a princípio esse material surge como uma ótima alternativa para o tratamento de efluentes via fotocatalise heterogênea. Além disso, é

importante destacar a eficiência na degradação, a rápida velocidade de degradação e a redução de custos de tratamento pela diminuição de reagentes para correção do pH.

Figura 35 – Reutilização do material MMFC-TiO₂ para a degradação do corante PR-5



Fonte: O autor

6 CONCLUSÃO

Neste trabalho, foi empregado filtros de cigarros como material suporte para catalisadores utilizados em processos foto-Fenton heterogêneo e fotocatalise heterogênea para o tratamento de efluentes. A partir dos filtros de cigarro, foi desenvolvido uma membrana com íons férricos e dióxido de titânio imobilizados, usados na degradação do corante PR-5 em pH neutro.

Utilizando as técnicas de caracterização DRX, MEV-EDS, FTIR e DRS, foi confirmado a estrutura do material e confirmado que os catalisadores (Fe e o TiO_2) foram imobilizados de forma uniforme nas membranas.

O processo de degradação por foto-Fenton foi otimizado pelo planejamento fatorial 2^3 com triplicata no ponto central alcançando uma redução dos grupos cromóforos do corante em 86% em 60 minutos. Essa degradação se manteve a mesma por cinco vezes com a mesma membrana. Revelando estabilidade e eficácia da membrana obtida.

Durante o processo foto-Fenton heterogêneo, determinamos a concentração total de ferro lixiviado para a solução, a produção de fenóis totais, aminas aromáticas, a concentração residual de peróxido e a toxicidade do corante PR-5. Os resultados obtidos para este corante tratado mostram que as concentrações das espécies Fe, H_2O_2 , fenóis, e aminas estão abaixo dos limites estabelecidos pela legislação CONAMA (2011). Além disso, o corante não apresentou toxicidade para *Lactuca sativa* e *Daphnia magna*. Portanto, o corante tratado pode ser descartado de forma menos prejudicial ao meio ambiente. Isso é extremamente relevante, uma vez que a formação de subprodutos tóxicos, como fenóis e aminas, é comum nos processos oxidativos avançados.

Na fotocatalise heterogênea otimizada pelo planejamento Doehlert, a degradação da cor do corante PR-5 após 30 minutos foi de 89%. Os radicais que exercem papel fundamental nessa degradação são os radicais hidroxilas frente aos demais radicais gerados simultaneamente durante o processo fotocatalítico. Isso ficou evidenciado pelos resultados encontrados nos estudos das espécies ativas e corroboram com a literatura.

Foram avaliados a presença de subprodutos como as aminas e fenóis totais durante a degradação do azo corante pelo processo fotocatalítico. Assim, os resultados mostram que ocorre a formação desses subprodutos no início do processo

de degradação e eles diminuem ao ponto de ficarem abaixo dos limites de quantificação.

Comparando os resultados do processo foto-Fenton com a fotocatálise, conclui-se que o processo fotocatalítico em termos de percentual de redução da coloração é mais eficiente, uma vez que requer um menor tempo para degradar o corante nas mesmas condições. Por fim, esses resultados garantiram que a membrana modificada é uma tecnologia promissora e eficiente para degradar o corante PR-5 e permitir destinações corretas para poluentes sólidos como filtros de cigarro.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Para a continuação das atividades científicas, podem ser realizados os seguintes trabalhos futuros:

- Utilizar os filtros de cigarro para o desenvolvimento de novos materiais com outros catalisadores.
- Reutilizar filtros de cigarro que já foram utilizados pelo consumidor final.
- As reações fotocatalíticas podem ocorrer na presença de outras fontes de energia, como luz LED e luz solar.
- As membranas podem ser aplicadas na degradação de efluente real.

REFERÊNCIAS

- ABIT. **Setor têxtil reduz em 90% o uso da água na produção na última década.** Disponível em: <http://www.abit.org.br/noticias/setor-textil-reduz-em-90-o-uso-da-agua-na-producao-na-ultima-decada>. Acesso em: 1 jul. 2023.
- ABNT. **NBR 12713.** Ecotoxicologia aquática - Toxicidade aguda – Método de ensaio com *Daphnia* spp (*Cladocera*, *Crustacea*), 2016.
- ALCÂNTARA, M. R.; DALTIM, D. A Química do processamento têxtil. **Química Nova**, v.19, n.3, p. 320-330, 1996.
- ALCANTARA-COBOS, A.; SOLACHE-RIOS, M.; GUTIÉRREZ-SEGURA, E. Nobel Materials (ZnO Nanoparticles and ZnO Nanoparticles Supported on a Zeolite) for the Removal of Tartrazine from Aqueous Solutions. **Water, Air, & Soil Pollution**, v. 230, n. 8, p. 199, 2019.
- AKGUL, G.; AKGUL, F. A.; ATTENKOFER, K.; WINTERER, M. Structural properties of zinc oxide and titanium dioxide nanoparticles prepared by chemical vapor synthesis. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 554, p. 177–181, 25 mar. 2013.
- ALI, N.; HAMEED, A.; AHMED, S. Physicochemical characterization and Bioremediation perspective of textile effluent, dyes and metals by indigenous Bacteria. **Journal of Hazardous Materials**, v. 164, n. 1, p. 322–328, 2009.
- ALEKSIC, M.; KUSIC, H.; KOPRIVANAC, N.; LESCZYNSKA, D.; BOSIC, A. L. Heterogeneous Fenton type processes for the degradation of organic dye pollutant in water - The application of zeolite assisted AOPs. **Desalination**, v.257, p. 22-29, 2010.
- AMOR, C.; TORRES-SOCÍAS, E. DE; PERES, J. A.; MALDONADO, M. I.; OLLER, I.; MALATO, S.; LUCAS, M. S. Mature landfill leachate treatment by coagulation/flocculation combined with Fenton and solar photo-Fenton processes. **Journal of Hazardous Materials**, v. 286, p. 261–268, 2015.
- ANDRADE, F. **Remoção de cor de efluentes têxteis com tratamento de lodos ativados e um polieletrólito orgânico.** 2003. 121 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, Florianópolis, 2003.
- ATEIA, M.; ALALM, M. G.; AWFA, D.; JOHNSON, M. S.; YOSHIMURA, C. Modeling the degradation and disinfection of water pollutants by photocatalysts and composites: A critical review. **Science of the Total Environment**, v. 698, p. 134197, 2020.
- ARAÚJO, F. V. F.; YOKOYAMA, L.; TEIXEIRA, L. A. C. Remoção de cor em soluções de corantes reativos poroxidação com H₂O₂/UV. **Química Nova**, v. 29, n.1, p.11-14, 2006.

AWASTHI, A.; DATTA, D. Treatment of Reactive Dyes Using Amberlite Resin Functionalized with Amine-Based Solvent – Batch and Continuous Studies. **Chem. Eng. Technol.** 2022, 45, No. 12, 2159–2169.

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, n. 1, p. 35–43, 2004.

AZMI, N. H. M.; AYODELE, O. B.; VADIVELU, V. M.; ASIF, M.; HAMEED, B. H. Fe-modified local clay as effective and reusable heterogeneous photo-Fenton catalyst for the decolorization of Acid Green 25. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 45, n. 4, p. 1459–1467, 2014.

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 (MNPs@C). **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 56, p. 163–174, 2017.

BAHRUDIN, N. N.; NAWI, M. A. Effects of montmorillonite on the enhancement of physicochemical, optical and photocatalytic properties of TiO₂/chitosan bilayer photocatalyst. **Korean Journal of Chemical Engineering**, v. 36, n. 3, p. 478–488, 2019.

BARBUSINSKI, K. Henry John Horstman Fenton-short Barbusinski, Krzysztof. 2009. “Henry John Horstman Fenton-Short Biography and Brief History of Fenton Reagent Discovery.” Institute of Water and Wastewater Engineering, no. 1: 101–5.biography and brief history of Fenton re. **Institute of water and wastewater Engineering**, n. 1, p. 101–105, 2009.

BARUD, H. S.; JUNIOR, A. M. A.; SANTOS, D. B.; ASSUNÇÃO, R. M. N.; MEIRELES, C. S.; CERQUEIRA, D. A.; FILHO, G. R.; RIBEIRO, C. A.; MESSADDEQ, Y., RIBEIRO, S. J. L. Thermal behavior of cellulose acetate produced from homogeneous. **Thermochimica Acta**, v. 471, p. 61–69, 2008.

BECHTOLD, T.; TURCANU, A.; SCHRORR, W. Electrochemical decolourization of dispersed indigo on boron-doped diamond anodes, *Diamond Relat. Mater.* v. 15, p. 513–519, 2017.

BELTRAME, L. T. C. **Caracterização de efluente têxtil e proposta de tratamento. Dissertação** (Mestrado). Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2000.

BELPAIRE, C.; REYNS, T.; GEERAERTS, C.; LOCO, J. VAN. Toxic textile dyes accumulate in wild European eel *Anguilla anguilla*. **Chemosphere**, v. 138, p. 784–791, 2015.

BENOIT-MARQUI, F. Photocatalytic degradation of 2, 4-dihydroxybenzoic acid in water : efficiency optimization and mechanistic investigations. v. 108, p. 65–71, 1997.

BHATE, P. M.; DEVI, R. V.; DUGANE, R.; HANDE, P. R.; SHAIKH, L.; VAIDYA, S.; MASAND, S. A novel reactive dye system based on diazonium salts. **Dyes and Pigments**, v. 145, p. 208-215, 2017.

BILINSKA, L.; GMUREK, M.; LEDAKOWICZ, S. Comparison between industrial and simulated textile wastewatertreatment by AOPs – Biodegradability, toxicity and cost assessment. **Chemical Engineering Journal**, v. 306, p. 550–559, 2016.

BRASIL. CONAMA. **Resolução nº 430 de 13 de maio de 2011**. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646>. Acesso em: 15 de jun. 2022.

BRASIL. CONMETRO. Regulamento Técnico Mercosul Sobre Etiquetagem de Produtos Têxteis – **Resolução Conmetro/MDIC nº 02, de 06 de Maio de 2008**. Disponível em: <http://www.inmetro.gov.br/legislacao/resc/pdf/RESC000213.pdf>. Acesso em: 23 jun. 2022.

BRIŠKI, F.; KOPČIĆ, N.; ĆOSIĆ, I.; KUČIĆ, D.; VUKOVIĆ, M. Biodegradation of tobacco waste by composting: Genetic identification of nicotine-degrading bacteria and kinetic analysis of transformations in leachate. **Chemical Papers**, v. 6, n. 12, p. 1103-1110, 2012.

BORBA, F. H.; LEICHTWEIS, J.; BUENO, F.; PELLENZ, L.; INTICHER, J. J.; SEIBERT, D. Pollutant removal and acute toxicity assessment (*Artemia salina*) of landfill leachate treated by photo-Fenton process mediated by oxalic acid. **Journal of Water Process Engineering**, v. 28, n. December 2018, p. 159–168, 2019.

BORTOTI, A. A.; ROSA, M. F. DA; BARICCATTI, R. A.; LOBO, V. D. S. Avaliação do processo foto-Fenton na descoloração de um corante têxtil comercial. **Semina: Ciências Exatas e Tecnológicas**, v. 37, n. 1, p. 81, 2016.

BRASILEIRO, I. L. O.; MADEIRA, V. S.; SOUZA, C. P. DE; LOPES-MORIYAMA, A. L.; RAMALHO, M. L. R. DE A. α -Fe₂O₃/Nb₂O₅ mixed oxide active for the photodegradation of organic contaminant in water: Factorial experimental design application and reaction mechanism investigation. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 388, n. May 2019, p. 112199, 2020.

BRITO, D. F.; SILVA FILHO, E. C. DA; FONSECA, M. G.; JABER, M. Organophilic bentonites obtained by microwave heating as adsorbents for anionic dyes. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 6, n. 6, p. 7080–7090, 2018.

CARAM, B.; GARCÍA-BALLESTEROS, S.; SANTOS-JUANES, L.; ARQUES, A.; GARCÍA-EINSCHLAG, F. S. Humic like substances for the treatment of scarcely soluble pollutants by mild photo-Fenton process. **Chemosphere**, v. 198, p. 139–146, 2018.

CERQUEIRA, D. A.; FILHO, G. R.; CARVALHO, R. D. A.; VALENTE, A. J. M. Caracterização de acetato de celulose obtido a partir do bagaço de cana-de-açúcar por 1H-RMN. **Polimeros**, v. 20, n. 2, p. 85–91, 2010.

CERVANTES, T. N. M.; ZAIA, D. A. M.; SANTANA, H. Estudo da fotocatalise heterogênea sobre Ti/TiO₂ na descoloração de corantes sintéticos. **Química Nova**, v. 32, n.9, p. 2423–2428, 2009.

CHANAYATH, N.; LHIEOCHAIPHANT, S.; PHUTRAKUL, S. Pigment Extraction Techniques from the Leaves of Indigo feratinctoriaLinn. and BaphicacanthuscusiaBrem. and Chemical Structure Analysis of Their Major Components. **Chiang Mai University Journal**, v.1, n.2, p. 149 – 160, 2002.

CHE, H.; CHE, G.; ZHOU, P.; LIU, C.; DONG, H.; LI, C.; SONG, N.; LI, C. Nitrogen doped carbon ribbons modified g-C₃N₄ for markedly enhanced photocatalytic H₂-production in visible to near-infrared region. **Chemical Engineering Journal**, v. 382, p.22870, 2020.

CHEN, D.; QU, X.; SHEN, Y.; WANG, R.; WANG, Y.; LI, W.; XU, H.; WANG, C. Photocatalytic degradation of organic pollutants using TiO₂-based photocatalysts: A review. **Journal of Cleaner Production**, v. 268, p. 121725, 2020.

CHEN, Z.; ZHENG, Y.; LIU, Y.; ZHANG, W.; WANG, Y.; GUO, X.; TANG, X.; ZHANG, Y.; WANG, Z.; ZHANG, T. Magnetic Mn-Doped Fe₃O₄ hollow Microsphere/RGO heterogeneous Photo-Fenton Catalyst for high efficiency degradation of organic pollutant at neutral pH. **Materials Chemistry and Physics**, v. 238, n. May, p. 121893, 2019.

CHENG, X.; SHANG, Y.; CUI, Y.; SHI, R.; ZHU, Y.; YANG, P. Enhanced photoelectrochemical and photocatalytic properties of anatase-TiO₂(B) nanobelts decorated with CdS nanoparticles. **Solid State Sciences**, v. 99, n. October 2019, p. 106075, 2020.

CHEVALIER, Q.; HADRI, H.; PETITJEAN, P.; BOUHNİK-LE COZ, M.; REYNAUD, S.; GRASSL, B.; GIGAULT, J. Nano-litter from cigarette butts: Environmental implications and urgent consideration. **Chemosphere**, v.194, p. 125-130, 2018.

CINELLI, G.; CUOMOA, F.; AMBROSONEB, L.; COLELLAC, M.; CEGLIEA, A.; VENDITTIA, F.; LOPEZ, F. Photocatalytic degradation of a model textile dye using Carbon-doped titanium dioxide and visible light. **Journal of Water Process Engineering**, v. 20, p. 71–77, 2017.

CIZMIC, M.; LJUBAS, D.; CURKOVIC, L.; SKORIC, I.; BABIC, S. Kinetics and degradation pathways of photolytic and photocatalyticoxidation of the anthelmintic drug praziquantel. **Journal of Hazardous Materials**, v. 323, p. 500–512, 2017.

CLARIZIA, L.; RUSSO, D.; SOMMA, I. DI; MAROTTA, R.; ANDREOZZI, R. Homogeneous photo-Fenton processes at near neutral pH: A review. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 209, p. 358–371, 2017.

COSTA, R. C. C.; MOURA, F. C. C.; ARDISSON, J. D.; FABRIS, J. D.; LAGO, R. M. Highly active heterogeneous Fenton-like systems based on Fe⁰/Fe₃O₄ composites prepared by controlled reduction of iron oxides. **Appl. Catal. B**, v. 83, p. 131-139, 2008.

COVEI, M.; BOGATU, C.; PERNIU, D.; TISMANAR, I.; DUTA, A. Comparative study on the photodegradation efficiency of organic pollutants using n-p multi-junction thin films. **Catalysis Today**, v. 328, n. July 2018, p. 57–64, 2019.

CUBAS, P. J.; SEMKIW, A. W.; MONTEIRO, F. C.; WEINERT, P. L.; MONTEIRO, J. F. H. L.; FUJIWARA, S. T. Synthesis of CuCr_2O_4 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.

CUNHA, G. H.; JORGE, A. R.C.; FONTELES, M. M. F.; SOUSA, F. C. F.; VIANA, G. S. B.; VASCONCELOS, S. M. M. Nicotina e Tabagismo. **Revista eletrônica pesquisa médica**, v. 1, n. 4, p.1- 10, 2007.

CUNICO, P.; MAGDALENA, C. P.; CARVALHO, T. E. M.; FUNGARO, A. D. Adsorção do corante preto reativo 5 em solução aquosa utilizando cinzas leves de carvão. In: **INTERNATIONAL WORKSHOP ADVANCES IN CLEANER PRODUCTION**, 2, 2009, São Paulo, **Anais [...]**. São Paulo: [s.n.], 2009. Disponível em: <http://www.advancesincleanerproduction.net/second/files/sessoes/4a/4/P.%20Cunico%20-%20Resumo%20Exp.pdf>. Acesso em: 27 jun. 2022.

DAFALE, N.; RAO, N.N.; MESHRAM, S.U.; WATE, S.R. Decolorization of azo dyes and simulated dye bath wastewater using acclimatized microbial consortium - biostimulation and halo tolerance. **Bioresource Technololy**, v. 99, p. 2552-2558, 2008.

DALARI, B. L. S.; GIROLETTI, C. L.; DALRI-CECATO, L.; DOMINGOS, D. G.; HASSEMER, M. E. N. Application of heterogeneous photo-fenton process using chitosan beads for textile wastewater treatment. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 8, 103893, 2020.

DANESHVAR, E.; KOUSHA, M.; SOHRABI, M.S., KHATAEE, A.; CONVERTI, A. Biosorption of three acid dyes by the brown macroalga *Stoechospermum marginatum*: isotherm, kinetic and thermodynamic studies. **Chemical Engineering Jornal**. v. 96, p. 297–306, 2012.

DAS, A.; MISHRA, S. Removal of textile dye reactive green-19 using bacterial consortium: Process optimization using response surface methodology and kinetics study. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 5, p.612–627, 2017.

DAUD, N. K.; HAMEED, B. H. Fenton-like oxidation of reactive black 5 solution using iron–Montmorillonite K10 catalyst. **Hazardous Materials**, v.176, p. 1118-1121, 2010.

DÍAZ-ANGULO, J.; COTILLAS, S.; GOMES, A. I.; MIRANDA, S. M.; MUESES, M.; MACHUCA-MARTÍNEZ, F.; RODRIGO, M. A.; BOAVENTURA, R. A. R.; VILAR, V. J. P. A tube-in-tube membrane microreactor for tertiary treatment of urban wastewaters by photo-Fenton at neutral pH: A proof of concept. **Chemosphere**, v. 263, p. 128049, 2021.

DOBARADARAN, S.; SCHMIDT, T. C.; LORENZO-PARODI, N.; JOCHMANN, M. A., NABIPOUR, I.; RAEISI, A., STOJANOVIC, N.; MAHMOODI, M. Cigarette butts: An

overlooked source of PAHs in the environment. **Environmental Pollution**, v. 249, p. 932-939, 2019.

DONG, X.; Ding, W.; Zhang, X.; Liang, X Mechanism and kinetics model of degradation of synthetic dyes by UV-Vis/ H₂O₂/ferrioxalate complexes. **Dyes and Pigm**, v. 74, 470-476, 2007.

DONG, W.; JIN, Y.; ZHOU, K.; SUN, S. P.; LI, Y.; CHEN, X. D. Efficient degradation of pharmaceutical micropollutants in water and wastewater by FeIII-NTA-catalyzed neutral photo-Fenton process. **Science of The Total Environment**, v. 688, p. 513–520, 20 out. 2019.

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.

ESTEVES, B. M.; RODRIGUES, C. S. D.; BOAVENTURA, R. A. R.; MALDONADO-HÓDAR, F. J.; MADEIRA, L. M. Coupling of acrylic dyeing wastewater treatment by heterogeneous Fenton oxidation in a continuous stirred tank reactor with biological degradation in a sequential batch reactor. **Journal of Environmental Management**, v. 166, p. 193–203, 2016.

EXPÓSITO, A. J.; MONTEAGUDO, J. M.; DÍAZ, I.; DURÁN, A. Photo-fenton degradation of a beverage industrial effluent: Intensification with persulfate and the study of radicals. **Chemical Engineering Journal**, v. 306, p. 1203–1211, 2016.

FAN, H.; GU, J.; MENG, H.; KNEBEL, A.; CARO, J. High-Flux Membranes Based on the Covalent Organic Framework COF-LZU1 for Selective Dye Separation by Nanofiltration. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 57, n. 15, p. 4083–4087, 2018.

FENG, J.; HU, X.; YUE, P. L.; ZHU, H. Y.; LU, G. Q. Discoloration and mineralization of Reactive Red HE-3B by heterogeneous photo-Fenton reaction. **Water Research**, v. 37, n. 15, p. 3776–3784, 2003.

FENG, Q.; ZHOU, J.; LUO, W.; DING, L.; CAI, W. Photo-Fenton removal of tetracycline hydrochloride using LaFeO₃ as a persulfate activator under visible light. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 198, n. April, p. 110661, 2020.

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

FERRARI-LIMA, A. M.; MARQUES, R. G.; GIMENES, M. L.; FERNANDES-MACHADO, N. R. C. Synthesis, characterisation and photocatalytic activity of N-doped TiO₂-Nb₂O₅ mixed oxides. **Catalysis Today**, v. 254, p. 119–128, 2015.

FIEMG. **Produção mais limpa: guia técnico ambiental da indústria têxtil**. Belo Horizonte, 2014. Disponível em: http://www7.fiemg.com.br/Cms_Data/Contents/central/Media/Documentos/Biblioteca/

PDFs/FIEMG/MeioAmbiente/2014/CartilhasPublica%C3%A7%C3%B5es/FI-0054-14-CARTILHA-PRODUCAO-MAIS-LIMPA-INTRANET.pdf. Acesso em: 23 nov. 2022.

FILHO, B. M. C.; SILVA, V. M.; SILVA, J. O.; MACHADO, A. E. H.; TROVO, A. G. Coupling coagulation, flocculation and decantation with photo-Fenton process for treatment of industrial wastewater containing fipronil: Biodegradability and toxicity assessment. **Journal of Environmental Management**, v.174, p. 71-78, 2016.

FINEGOLD, L.; CUDE, J. L. Biological sciences: One and two-dimensional structure of alpha-helix and beta-sheet forms of poly(L-Alanine) shown by specific heat measurements at low temperatures (1.5-20 K). **Nature**, v. 238, n. 5358, p. 38–40, 1972.

FISCHBACHER, A.; SONNTAG, C. VON; SCHMIDT, T. C. Hydroxyl radical yields in the Fenton process under various pH, ligand concentrations and hydrogen peroxide/Fe(II) ratios. **Chemosphere**, v. 182, p. 738–744, 2017.

FUJISHIMA, A.; HONDA, K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. **Nature**, p. 238,37, 1972.

GAN, L.; LI, B.; GUO, M.; WENG, X.; WANG, T.; CHEN, Z. Mechanism for removing 2,4-dichlorophenol via adsorption and Fenton-like oxidation using iron-based nanoparticles. **Chemosphere**, v. 206, p. 168–174, 2018.

GAO, W.; TIAN, J.; FANG, Y.; LIU, T.; ZHANG, XIUMEI; XU, X.; ZHANG, XIAOMEI. Visible-light-driven photo-Fenton degradation of organic pollutants by a novel porphyrin-based porous organic polymer at neutral pH. **Chemosphere**, v. 243, p. 125334, 2020.

GAO, Y.; GUO, Y.; ZHANG, H. Iron modified bentonite: Enhanced adsorption performance for organic pollutant and its regeneration by heterogeneous visible light photo-Fenton process at circumneutral pH. **Journal of Hazardous Materials**, v. 302, p. 105–113, 2016.

GAO, Y.; WANG, Y.; ZHANG, H. Removal of Rhodamine B with Fe-supported bentonite as heterogeneous photo-Fenton catalyst under visible irradiation. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 178, p. 29–36, 1 nov. 2015.

GILPAVAS, E.; GOMEZ, C. M.; RYNKOWSKI, J. M.; DOBROSZ-GOMEZ, I.; GOMEZ-GARCIA, M. A. Decolorization and mineralization of yellow 5 (E102) by UV/Fe²⁺/H₂O₂ process. Optimization of the operational conditions by response surface methodology. **Comptes Rendus Chimie**, v.18, p.1152–1160, 2015.

GRAND VIEW RESEARCH. **Global Dyes & Pigments Market Size Report, 2021–2028**. São Francisco, 2021. Disponível em: <https://www.grandviewresearch.com/industryanalysis/dyes-and-pigments-market>. Acesso em: 16 set. 2023.

GLUGOSKI, L. P.; JESUS CUBAS, P. DE; FUJIWARA, S. T. Reactive Black 5 dye degradation using filters of smuggled cigarette modified with Fe^{3+} . **Environmental Science and Pollution Research**, v. 24, n. 7, p. 6143–6150, 2017.

GONG, H.; CHU, W. Determination and toxicity evaluation of the generated products in sulfamethoxazole degradation by UV/ $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$. **Journal of Hazardous Materials**, v. 314, p. 197–203, 2016.

GONG, Y. H.; ZHANG, H.; LI, Y. L.; XIANG, L. J.; ROYER, S.; VALANGE, S.; BARRAULT, J. Evaluation of heterogeneous photo-Fenton oxidation of Orange II using response surface methodology. **Water Science and Technology**, v. 62, n. 6, p. 1320–1326, 2010.

GRASSI, P.; DRUMM, F. C.; GEORGIN, J.; FRANCO, D. S. P.; FOLETTO, E. L.; DOTTO, G. L.; JAHN, S. L. Water treatment plant sludge as iron source to catalyze a heterogeneous photo-Fenton reaction. **Environmental Technology and Innovation**, v. 17, p. 100544, 2020.

GUARATINI, V. B. Fixação do Corante A forma de fixação da molécula do corante a essas fibras geralmente é feita em solução aquosa e pode envolver basicamente. **Química Nova**, v. 23, n. 1, p. 71–78, 2000.

HAMID, S. B. A.; TAN, T. L.; LAI, C. W.; SAMSUDIN, E. M. Multiwalled carbon nanotube/ TiO_2 nanocomposite as a highly active photocatalyst for photodegradation of Reactive Black 5 dye. **Cuihua Xuebao/Chinese Journal of Catalysis**, v. 35, n. 12, p. 2014–2019, 2014.

HAN, G.; LIANG, C. Z.; CHUNG, T. S.; WEBER, M.; STAUDT, C.; MALETZKO, C. Combination of forward osmosis (FO) process with coagulation/flocculation (CF) for potential treatment of textile wastewater. **Water Research**, v. 91, p. 361–370, 2016.

HAN, X.; CHEN, T.; LI, J.; CHENG, F.; ZHANG, M.; GUO, M. Synthesis of $(\text{Ni}, \text{Mg}, \text{Cu})\text{Fe}_2\text{O}_4$ from nickel sulfide ore: A novel heterogeneous photo-Fenton-like catalyst with enhanced activity in the presence of oxalic acid. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 390, n. December 2019, p. 112308, 2020.

HAYAT, H.; MAHMOOD, Q.; PERVEZ, A.; BHATTI, Z. A.; BAIG, S. A. Comparative decolorization of dyes in textile wastewater using biological and chemical treatment. **Separation and Purification Technology**, v. 154, p. 149–153, 2015.

HE, F.; LEI, L. Degradation kinetics and mechanisms of phenol in photo-Fenton processes. **Journal of Zhejiang University Science**, v. 5, n. 2, p. 198–205, 2004.

HEINZ, O. L.; CUNHA, M. A. A.; AMORIM, J. S.; BARBOSA-DEKKER, A. M.; DEKKER, R. F. H.; BARRETO-RODRIGUES, M. Combined fungal and photo-oxidative Fenton processes for the treatment of wood-laminate industrial waste effluent. **Journal of Hazardous Materials**, v. 379, n. May, p. 120790, 2019.

HESSEL, C.; ALLEGRE, C.; MAISSEU, M.; CHARBIT, F.; MOULIN, P. Guidelines and legislation for dye house effluents. **Journal of Environmental Management**, v. 83, n. 2, p. 171–180, 2007.

HONG, M.; WANG, Y.; LU, G. UV-Fenton degradation of diclofenac, sulpiride, sulfamethoxazole and sulfisomidine: Degradation mechanisms, transformation products, toxicity evolution and effect of real water matrix. **Chemosphere**, v. 258, p. 127351, 2020.

HOU, X.; HUANG, X.; AI, Z.; ZHAO, J.; ZHANG, L. Ascorbic acid/Fe@Fe₂O₃: A highly efficient combined Fenton reagent to remove organic contaminants. **Journal of Hazardous Materials**, v. 310, p. 170–178, 2016.

HUANG, C. P.; DONG, C.; TANG, Z. Advanced Chemical Oxidation: its present role and potential future in hazardous waste treatment. **Waste Management**, v. 13, p. 361–377, 1993.

HUSSAIN, M. Z.; YANG, Z.; VAN DER LINDEN, B.; HUANG, Z. Surface functionalized N–C–TiO₂/C nanocomposites derived from NH₂-MIL-125(Ti) for enhanced photocatalytic activity. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 7, n. 5, p. 1234–1245, 2019.

IGNACHEWSKI, F.; FUJIWARA, S. T.; CÓTICA, L. F.; CARNEIRO, L. M.; TAUCHERT, E.; PERALTA-ZAMORA, P. Degradação de corantes reativos por processo foto-Fenton envolvendo o uso de peneira molecular 4a modificada com Fe³⁺. **Química Nova**, v. 33, n. 8, p. 1640–1645, 2010.

JIANG, J.; WANG, X.; LIU, Y.; MA, Y.; LI, T.; LIN, Y.; XIE, T.; DONG, S. Photo-Fenton degradation of emerging pollutants over Fe-POM nanoparticle/porous and ultrathin g-C₃N₄ nanosheet with rich nitrogen defect: Degradation mechanism, pathways, and products toxicity assessment. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 278, n. July, p. 119349, 2020.

KANG, X.; LIU, S.; DAI, Z.; HE, Y.; SONG, X.; TAN, Z. Titanium dioxide: From engineering to applications. **Catalysts**, v. 9, n. 2, p. 191, 2019.

KARCHER, S.; KORNMÜLLER, A.; JEKEL, M. Anion exchange resins for removal of reactive dyes from textile wastewaters. **Water Research**, v. 36, n. 19, p. 4717–4724, 2002.

KIM, S.; MOON, G. HEE; KIM, G.; KANG, U.; PARK, H.; CHOI, W. TiO₂ complexed with dopamine-derived polymers and the visible light photocatalytic activities for water pollutants. **Journal of Catalysis**, v. 346, p. 92–100, 2017.

KLAVARIOTI, M.; MANTZAVINOS, D.; KASSINOS, D. Removal of residual pharmaceuticals from aqueous systems by advanced oxidation processes. **Environment International**, v. 35, n. 2, p. 402–417, 2009.

KOLEKAR, Y. M.; NEMADE, H. N.; MARKAD, V. L.; ADAV, S. S.; PATOLE, M. S.; KODAM, K. M. Decolorization and biodegradation of azo dye, reactive blue 59 by aerobic granules. **Bioresource Technology**, v.104, p. 18–822, 2012.

KONSTANTINOOU, I. K.; ALBANIS, T. A. Photocatalytic transformation of pesticides in aqueous titanium dioxide suspensions using artificial and solar light: Intermediates and degradation pathways. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 42, n. 4, p. 319–335, 2003.

KUMARA, A.; RAIZADAA, P.; SINGHA, P.; SAINIC, R. V.; SAINIA, A. K.; HOSSEINI-BANDEGHARAEIE, A. Perspective and status of polymeric graphitic carbon nitride based Z-scheme photocatalytic systems for sustainable photocatalytic water purification. **Chemical Engineering Journal**, v. 391, p. 123496, 2020.

KUNZ, A.; PERALTA-ZAMORA, P.; MORAES, S. G.; DURÁN, N. Novas Tendências no Tratamento de Efluentes Têxteis. **Química Nova**, v. 25, n. 1, p.78-82, 2002.

LEI, P.; WANG, F.; GAO, X.; DING, Y.; ZHANG, S.; ZHAO, J.; LIU, S.; YANG, M. Immobilization of TiO₂ nanoparticles in polymeric substrates by chemical bonding for multi-cycle photodegradation of organic pollutants. **Journal of Hazardous Materials**, v. 227–228, p. 185–194, 2012.

LI, H.; LI, Y.; XIANG, L.; HUANG, Q.; QIU, J.; ZHANG, H.; SIVAIAH, M. V.; BARON, F.; BARRAULT, J.; PETIT, S.; VALANGE, S. Heterogeneous photo-Fenton decolorization of Orange II over Al-pillared Fe-smectite: Response surface approach, degradation pathway, and toxicity evaluation. **Journal of Hazardous Materials**, v. 287, p. 32–41, 2015.

LI, Q.; KONG, H.; LI, P.; SHAO, J.; HE, Y. Photo-Fenton degradation of amoxicillin via magnetic TiO₂-graphene oxide-Fe₃O₄ composite with a submerged magnetic separation membrane photocatalytic reactor (SMSMPR). **Journal of Hazardous Materials**, v. 373, n. December 2018, p. 437–446, 2019.

LI, X.; CUI, K.; GUO, Z.; YANG, T.; CAO, Y.; XIANG, Y.; CHEN, H.; XI, M. Heterogeneous Fenton-like degradation of tetracyclines using porous magnetic chitosan microspheres as an efficient catalyst compared with two preparation methods. **Chemical Engineering Journal**, v. 379, n. May 2019, p. 122324, 2020.

LI, Y.; ZHANG, B.; LIU, X.; ZHAO, Q.; ZHANG, H.; ZHANG, Y.; NING, P.; TIAN, S. Ferrocene-catalyzed heterogeneous Fenton-like degradation mechanisms and pathways of antibiotics under simulated sunlight: A case study of sulfamethoxazole. **Journal of Hazardous Materials**, v. 353, n. February, p. 26–34, 2018.

LIANG, J.; NING, X. A.; AN, T.; SUN, J.; ZHANG, Y.; WANG, Y. Degradation of aromatic amines in textile-dyeing sludge by combining the ultrasound technique with potassium permanganate treatment. **Journal of Hazardous Materials**, v. 314, p. 1–10, 2016.

LIM, J.; KWAK, D. YEOB; SIELAND, F.; KIM, C.; BAHNEMANN, D. W.; CHOI, W. Visible light-induced catalytic activation of peroxymonosulfate using heterogeneous

surface complexes of amino acids on TiO_2 . **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 225, p. 406–414, 2018.

LIMA SANTOS KLIENCHEN DALARI, B.; LISBOA GIROLETTI, C.; DALRI-CECATO, L.; GONZAGA DOMINGOS, D.; NAGEL HASSEMER, M. E. Application of heterogeneous photo-fenton process using chitosan beads for textile wastewater treatment. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 8, n. 4, p. 103893, 2020.

LIN, H.; ZHANG, H.; WANG, X.; WANG, L.; WU, J. Electro-fenton removal of Orange II in a divided cell: Reaction mechanism, degradation pathway and toxicity evolution. **Separation and Purification Technology**, v. 122, p. 533–540, 2014.

LIU, L.; XU, Q.; OWENS, G.; CHEN, Z. Fenton-oxidation of rifampicin via a green synthesized $\text{rGO}@n\text{Fe}/\text{Pd}$ nanocomposite. **Journal of Hazardous Materials**, v. 402, n. July 2020, p. 123544, 2021.

LIU, X.; NOVAK, J. T.; HE, Z. Synergistically coupling membrane electrochemical reactor with Fenton process to enhance landfill leachate treatment. **Chemosphere**, v. 247, p. 125954, 2020.

LIU, Y.; FAN, Q.; WANG, J. Zn-Fe-CNTs catalytic in situ generation of H_2O_2 for Fenton-like degradation of sulfamethoxazole. **Journal of Hazardous Materials**, v. 342, p. 166–176, 2018.

LONG, Q.; LIU, F.; YUAN, Y.; DAI, Y.; WANG, C.; LI, X.; ZHANG, J. Enhanced degradation performance of p-chlorophenol in photo-Fenton reaction activated by nano- Fe_0 encapsulated in hydrothermal carbon: Improved $\text{Fe(III)}/\text{Fe(II)}$ cycle. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 594, n. March, p. 124650, 2020.

LÓPEZ, R.; GÓMEZ, R. Band-gap energy estimation from diffuse reflectance measurements on sol–gel and commercial TiO_2 : a comparative study. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 61, n. 1, p. 1–7, 2012.

LUCAS, M. S.; PERES, J. A. Decolorization of the azo dye Reactive Black 5 by Fenton and photo-Fenton oxidation. **Dyes and Pigments**, v. 71, n. 3, p. 236–244, 2006.

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

MADALINA, A.; IOVU, H.; ORBECI, C.; TUNCEL, C.; MICULESCU, F. Separation and Purification Technology Surface modified cellulose acetate membranes for the reactive retention of tetracycline. **Separation and Purification Technology**, v. 249, n. April, p. 117145, 2020.

MAHADWAD, O. K.; PARIKH, P. A.; JASRA, R. V.; PATIL, C. Photocatalytic degradation of reactive black-5 dye using TiO_2 impregnated ZSM-5. **Bull. Mater. Sci.**, v. 34, n. 3, p. 551–556, 2011.

MANENTI, D. R.; SOARES, P. A.; MÓDENES, A. N.; ESPINOZA-QUIÑONES, F. R.; BOAVENTURA, R. A. R.; BERGAMASCO, R.; VILAR, V. J. P. Insights into solar photo-Fenton process using iron(III)-organic ligand complexes applied to real textile wastewater treatment. **Chemical Engineering Journal**, v. 266, p. 203–212, 2015.

MARTINS, P. J. M.; REIS, P. M.; MARTINS, R. C.; GANDO-FERREIRA, L. M.; QUINTA-FERREIRA, R. M. Iron recovery from the Fenton's treatment of winery effluent using an ion-exchange resin. **Journal of Molecular Liquids**, v. 242, p. 505–511, 2017.

MARECHAL, A. M. Le; Kurbus, T.; Slokar, Y.M.; Voncina, D. B. The use of experimental design for the evaluation of the influence of variables on the H₂O₂/UV treatment of model textile wastewater. **Dyes and Pigments**, v. 58, 171-178, 2003.

M'BRA, I. C.; GARCÍA-MUÑOZ, P.; DROGUI, P.; KELLER, N.; TROKOUREY, A.; ROBERT, D. Heterogeneous photodegradation of Pyrimethanil and its commercial formulation with TiO₂ immobilized on SiC foams. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 368, n. July 2018, p. 1–6, 2019.

MITSIKA, E. E.; CHRISTOPHORIDIS, C.; KOUINOGLU, N.; LAZARIDIS, N.; ZACHARIS, C. K.; FYTIANOS, K. Optimized Photo-Fenton degradation of psychoactive pharmaceuticals alprazolam and diazepam using a chemometric approach—Structure and toxicity of transformation products. **Journal of Hazardous Materials**, v. 403, n. June 2020, p. 123819, 2021.

NAWAZ, M. S.; AHSAN, M. Comparison of physico-chemical, advanced oxidation and biological techniques for the textile wastewater treatment. **Alexandria Engineering Journal**, v. 53, n. 3, p. 717–722, 2014.

NETTO, R. C. M. Dossiê corantes. **Food Ingredients Brasil**, São Paulo, n. 9, 2009. Disponível em: <http://www.revista-fi.com/materias/106.pdf>. Acesso em: 22 jun. 2022.

NOGUEIRA, R. F. P.; TROVÓ, A. G.; SILVA, M. R. A.; VILLA, R. D.; OLIVEIRA, M. C. Fundamentos e aplicações ambientais dos processos Fenton e foto-Fenton. **Química Nova**, v. 30, n. 2, p. 400–408, 2007.

NORDIN, N.; HO, L. N.; ONG, S. A.; IBRAHIM, A. H.; WONG, Y. S.; LEE, S. L.; OON, Y. S.; OON, Y. L. Hybrid system of photocatalytic fuel cell and Fenton process for electricity generation and degradation of Reactive Black 5. **Separation and Purification Technology**, v. 177, p. 135–141, 2017.

NOSSOL, A. B. S.; ROSA, S. M. C.; NOSSOL, E.; ZARBIN, A. J. G.; PERALTA-ZAMORA, P. Degradação Fotocatalítica de Corante Utilizando-se Nanocompósito TiO₂/Óxido de Grafeno. **Quim. Nova**, v. 39, n. 6, p. 686-690, 2016.

NTAMPEGLIOTIS, K.; RIGA, A.; KARAYANNIS, V.; BONTOZOGLU, V.; PAPAPOLYMEROU, G. Decolorization kinetics of Procion H-exl dyes from textile dyeing using Fenton-like reactions. **Journal of Hazardous Materials**, v. 136, n. 1 SPEC. ISS., p. 75–84, 2006.

OLIVEIRA, G. A. R. DE; LEME, D. M.; DE LAPUENTE, J.; BRITO, L. B.; PORREDÓN, C.; DE BRITO RODRIGUES, L.; BRULL, N.; SERRET, J. T.; BORRÁS, M.; DISNER, G. R.; OLIVEIRA, D. P. A test battery for assessing the ecotoxic effects of textile dyes. **Chemico-Biological Interactions**, v. 291, p. 171–179, 2018.

ONO, Y.; RACHI, T.; OKUDA, T.; YOKOUCHI, M.; KAMIMOTO, Y.; NAKAJIMA, A.; OKADA, K. Kinetics study for photodegradation of methylene blue dye by titanium dioxide powder prepared by selective leaching method. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 73, n. 2, p. 343–349, 2012.

PALMIERI, G.; CENNAMO, G.; SANNIA, G. Remazol Brilliant Blue R decolourisation by the fungus *Pleurotus ostreatus* and its oxidative enzymatic system. **Enzyme and Microbial Technology**, v. 36, n. 1, p. 17–24, 2005.

PANDELE, A. M.; NEACSU, P.; CIMPEAN, A.; STARAS, A. I.; MICULESCU, F.; IORDACHE, A.; VOICU, S. I.; THAKUR, V. K.; TOADER, O. D. Cellulose acetate membranes functionalized with resveratrol by covalent immobilization for improved osseointegration. **Applied Surface Science**, v. 438, p. 2–13, 2018.

PAPIĆ, S.; VUJEVIĆ, D.; KOPRIVANAC, N.; ŠINKO, D. Decolourization and mineralization of commercial reactive dyes by using homogeneous and heterogeneous Fenton and UV/Fenton processes. **Journal of Hazardous Materials**, v. 164, n. 2–3, p. 1137–1145, 2009.

PATAQUIVA-MATEUS, A. Y.; ZEA, H. R.; RAMIREZ, J. H. Degradation of Orange II by Fenton reaction using ilmenite as catalyst. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 24, n. 7, p. 6187–6194, 2017.

PATEL, D. K.; TIPREA, D. R.; DAVE, S. R. Enzyme mediated bacterial biotransformation and reduction in toxicity of 1:2 chromium complex AB193 and AB194 dyes. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 77, p. 1–9, 2017.

PIZARRO, A. H. Decoloration of organic dyes in aqueous phase by catalytic hydrotreatment. **Catalysis Communications**, v. 90, p. 100–105, 2017.

PELAEZ, M.; NOLAN, N. T.; PILLAI, S. C.; SEERY, M. K.; FALARAS, P.; KONTOS, A. G.; DUNLOP, P. S. M.; HAMILTON, J. W. J.; BYRNE, J. A.; O'SHEA, K.; ENTEZARI, M. H.; DIONYSIOU, D. D. A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 125, p. 331–349, 2012.

PEREIRA DA COSTA, G.; RAFAEL, R. A.; SOARES, J. C. S.; GASPAR, A. B. Synthesis and characterization of ZnO-Nb₂O₅ catalysts for photodegradation of bromophenol blue. **Catalysis Today**, v. 344, p. 240–246, 2020.

PIELESZ, A.; BARANOWSKA, I.; RYBAK, A.; WŁOCHOWICZ, A. Detection and determination of aromatic amines as products of reductive splitting from selected azo dyes. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 53, n. 1, p. 42–47, 2002.

PLGNATELLO, J. J. Dark and Photoassisted Fe^{3+} Catalyzed Degradation of Chlorophenoxy Herbicides by Hydrogen Peroxide. **Environmental Science and Technology**, v. 26, n. 5, p. 944–951, 1992.

PRIGIONE, V.; TIGINI, V.; PEZZELLA, C.; ANASTASI, A.; SANNIA, G.; VARESE, G. C. Decolourisation and detoxification of textile effluents by fungal biosorption. **Water Research**, v. 42, n. 12, p. 2911–2920, 2008a.

PRZYSTAS, W.; ZABŁOCKA-GODLEWSKA, E.; GRABINSKA-SOTA, E. Efficiency of decolorization of different dyes using fungal biomass immobilized on different solid supports. **Brasilian Journal of Microbiology**, v. 318, p. 1-11, 2017.

PREOČANIN, T.; KALLAY, N. Point of zero charge and surface charge density of TiO_2 in aqueous electrolyte solution as obtained by potentiometric mass titration. **Croatica Chemica Acta**, v. 79, n. 1, p. 95–106, 2006.

PULS, J.; WILKE, B. M.; GROSS, A. Degradation of cellulose acetate-based materials: A review. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 19, n. 1, p. 152–165, 2011.

QU, S.; WANG, W.; PAN, X.; LI, C. Improving the Fenton catalytic performance of FeOCl using an electron mediator. **Journal of Hazardous Materials**, v. 384, p. 121494, 15 fev. 2020.

QUADRADO, R. F. N.; FAJARDO, A. R. Fast decolorization of azo methyl orange via heterogeneous Fenton and Fenton-like reactions using alginate- $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ films as catalysts. **Carbohydrate Polymers**, v. 177, p. 443–450, 2017.

RAJORIYA, S.; BARGOLE, S.; GEORGE, S.; SAHARAN, V. K. Treatment of textile dyeing industry effluent using hydrodynamic cavitation in combination with advanced oxidation reagents. **Journal of Hazardous Materials**, v. 344, p. 1109–1115, 2018.

RÁPÓ, E.; TONK, S. Factors Affecting Synthetic Dye Adsorption; Desorption Studies: A Review of Results from the Last Five Years (2017–2021). **Molecules**, v. 26, p. 5419, 2021.

RAMIREZ, J. H.; MALDONADO-HÓDAR, F. J.; PÉREZ-CADENAS, A. F.; MORENO-CASTILLA, C.; COSTA, C. A.; MADEIRA, L. M. Azo-dye Orange II degradation by heterogeneous Fenton-like reaction using carbon-Fe catalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 75, n. 3–4, p. 312–323, 2007.

RAMIREZ, J. H.; VICENTE, M. A.; MADEIRA, L. M. Heterogeneous photo-Fenton oxidation with pillared clay-based catalysts for wastewater treatment: A review. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 98, p. 10–26, 2010.

RAY, A. K.; BEENACKERS, A. A. C. M. Development of a new photocatalytic reactor for water purification. **Catalysis Today**, v. 40, p. 73-83, 1998.

RIBEIRO, K.; ANDRADE, T. M. DE; FUJIWARA, S. T. Preparation and application of cellulose acetate/Fe films in the degradation of Reactive Black 5 dye through photo-

Fenton reaction. **Environmental Technology (United Kingdom)**, v. 37, n. 13, p. 1664–1675, 2016.

ROBERT, D.; MALATO, S. Solar photocatalysis: a clean process for water detoxification. **The Science of the Total Environment**, v. 291, p. 85-97, 2002.

ROY, U.; SENGUPTA, S.; BANERJEE, P.; DAS, P.; BHOWAL, A.; DATTA, S. Assessment on the decolourization of textile dye (Reactive Yellow) using *Pseudomonas* sp. immobilized on fly ash: Response surface methodology optimization and toxicity evaluation. **Journal of Environmental Management**, v. 223, n. February, p. 185–195, 2018.

ROYER, B. **Remoção de corantes têxteis utilizando casca de semente de *Araucaria angustifolia* como bioissorvente**. 2008. 68 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2008.

SANGCHAY, W.; SIKONG, L.; KOOPTARNOND, K. Comparison of photocatalytic reaction of commercial P25 and synthetic TiO₂-AgCl nanoparticles. **Procedia Engineering**, v. 32, p. 590–596, 2012.

SANTOS, A.; FIRAK, D. S.; EMMEL, A.; SIEDLECKI, K.; LOPES, A.; PERALTA-ZAMORA, P. Evaluation of the Fenton process effectiveness in the remediation of soils contaminated by gasoline: Effect of soil physicochemical properties. **Chemosphere**, v. 207, p. 154–161, 2018.

SANTOS, L. M. **Síntese e caracterização de TiO₂ com modificações superficiais para aplicação em fotocatalise heterogênea**. 2017. 135 f. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2017.

SEIBERT, D.; DIEL, T.; WELTER, J. B.; SOUZA, A. L. DE; MÓDENES, A. N.; ESPINOZA-QUIÑONES, F. R.; BORBA, F. H. Performance of photo-Fenton process mediated by Fe (III)-carboxylate complexes applied to degradation of landfill leachate. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 5, n. 5, p. 4462–4470, 2017.

SHAO, L.; GAO, J.; XIA, X.; DONG, W.; CHENG, S.; ZHU, Y.; LIU, Y. Solid solution FeNiS: An efficient visible light photo-Fenton catalyst at neutral pH for degradation of organic pollutants. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 382, n. June, p. 111972, 2019.

SHEN, J. H.; HORNG, J. J.; WANG, Y. S.; ZENG, Y. R. The use of reactive index of hydroxyl radicals to investigate the degradation of acid orange 7 by Fenton process. **Chemosphere**, v. 182, p. 364–372, 2017a.

SHER, F.; MALIK, A.; LIU, H. Industrial polymer effluent treatment by chemical coagulation and flocculation. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 1, n. 4, p. 684–689, 2013.

SHERMAN, D. M.; WAITE, T. D. Electronic spectra of Fe^{3+} oxides and oxide hydroxides in the near IR to near UV. **American Mineralogist**, v.70, p. 1262-1269, 1985.

SHI, X.; TIAN, A.; YOU, J.; YANG, H.; WANG, Y.; XUE, X. Degradation of organic dyes by a new heterogeneous Fenton reagent - Fe_2GeS_4 nanoparticle. **Journal of Hazardous Materials**, v. 353, n. January, p. 182–189, 2018.

SHIRKE, B. S.; KORAKE, P. V.; HANKARE, P. P.; BAMENE, S. R.; GARADKAR, K. M. Synthesis and characterization of pure anatase TiO_2 nanoparticles. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 22, p. 821-824, 2011.

SINGH, P.; SHANDILYA, P.; RAIZADA, P.; SUDHAIR, A.; RAHMANI-SANI, A.; HOSSEINI-BANDEGHARAEI, A. Review on various strategies for enhancing photocatalytic activity of graphene based nanocomposites for water purification. **Arabian Journal of Chemistry**, p. 3498-3520, 2020.

SINGLETON, V. L.; ORTHOFER, R.; LAMUELA-RAVENTÓS, R. M.; Analysis of Total Phenols and Other Oxidation Substrates and Antioxidants by Means of Folin-Ciocalteu Reagent. **Polyphenols and flavonoids**, v. 14, p.152, 1999.

SOBRERO, M. C.; RONCO, A. Ensayo de toxicidad aguda con semillas de lechuga *Lactuca sativa* L. In: ROMERO, P. R.; CANTÚ, A. M. (Ed.) **Ensayos toxicológicos para la evaluación de sustancias químicas em água y suelo - La experiencia en México**. Secretaria de Medio Ambiente y Recursos Naturales, 2008. p. 55-68.

SOMENSI, C. A.; SIMIONATTO, E. L.; BERTOLI, S. L.; WISNIEWSKI, A.; RADETSKI, C. M. Use of ozone in a pilot-scale plant for textile wastewater pre-treatment: Physico-chemical efficiency, degradation by-products identification and environmental toxicity of treated wastewater. **Journal of Hazardous Materials**, v. 175, n. 1–3, p. 235–240, 2010.

SONI, B. D.; RUPARELIA, J. P. Decolourization and mineralization of reactive black-5 with transition metal oxide coated electrodes by electrochemical oxidation. **Procedia Engineering**, v. 51, p. 335–341, 2013.

SUGIYANA, D.; HANDAJANI, M.; KARDENA, E.; NOTODARMOJO, S. Photocatalytic Degradation of textile wastewater containing Reactive Black 5 azo dye by using immobilized TiO_2 nanofiber-nanoparticle composite catalyst on glass plates. **Journal of JSCE**, v. 2, p. 69-76, 2014.

SUN, S.; YAO, H.; FU, W.; XUE, S.; ZHANG, W. Enhanced degradation of antibiotics by photo-Fenton reactive membrane filtration. **Journal of Hazardous Materials**, v. 386, p. 121955, 2020.

SUNDAR, S. T.; SAIN, M. M.; OKSMAN, K. Characterization of microcrystalline cellulose and cellulose long fiber modified by iron salt. **Carbohydrate Polymers**, v. 80, n. 1, p. 35–43, 2010.

TAN, L.; NING, S.; XIA, H.; SUN, J. Aerobic decolorization and mineralization of azo dyes by a microbial community in the absence of an external carbon source. **International Biodeterioration and Biodegradation**, v. 85, p. 210–216, 2013.

TANTITUVANONT, A.; WERAWATGANONE, P.; JIAMCHASRI, P.; MANOPAKDEE, K. Preparation and stability of butterfly pea color extract loaded in microparticles prepared by spray drying. **Thai J. Pharm. Sci**, v. 32, p. 59-69, 2008.

TOLBA, A.; GAR ALALM, M.; ELSAMADONY, M.; MOSTAFA, A.; AFIFY, H.; DIONYSIOU, D. D. Modeling and optimization of heterogeneous Fenton-like and photo-Fenton processes using reusable Fe₃O₄-MWCNTs. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 128, p. 273–283, 2019.

UNITED STATES. Environmental Protection Agency. **Method 3050B: acid digestion of sediments, sludges, and soils**. Revision 2. Washington, DC: U.S. EPA, 1996. Disponível em: <https://www.epa.gov/sites/default/files/2015-06/documents/epa-3050b.pdf>. Acesso em: 26 maio 2022.

VASCONCELOS, V. M.; RIBEIRO, F. L.; MIGLIORINI, F. L.; ALVES, S. A.; STETER, J. R.; BALDAN, M. R.; FERREIRA, N. G.; LANZA, M. R. V. Electrochemical removal of Reactive Black 5 azo dye using non-commercial boron-doped diamond film anodes. **Electrochimica Acta**, v. 178, p. 484–493, 2015.

VINUTH, M.; NAIK, H. S. B.; VINODA, B. M.; PRADEEPA, S. M.; ARUN, K. G.; CHANDRA SEKHAR, K. Rapid Removal of Hazardous Rose Bengal Dye Using Fe(III)– Montmorillonite as an Effective Adsorbent in Aqueous Solution. **Journal of Environmental & Analytical Toxicology**, v. 06, n. 02, 2016.

WALLING, C.; GOOSEN, A. Mechanism of the Ferric Ion Catalyzed Decomposition of Hydrogen Peroxide. Effect of Organic Substrates. **Journal of the American Chemical Society**, v. 95, n. 9, p. 2987–2991, 1973.

WANG, B. BIN; SHI, X.; LIU, X. T.; ZOU, J. TE; LI, H. J.; PENG, D. C.; HE, F. Insight into the fenton-induced degradation process of extracellular polymeric substances (EPS) extracted from activated sludge. **Chemosphere**, v. 234, n. 18, p. 318–327, 2019.

WANG, S. A Comparative study of Fenton and Fenton-like reaction kinetics in decolourisation of wastewater. **Dyes and Pigments**, v. 76, n. 3, p. 714–720, 2008.

WANG, T.; BAI, Y.; SI, W.; MAO, W.; GAO, Y.; LIU, S. Heterogeneous photo-Fenton system of novel ternary Bi₂WO₆/BiFeO₃/g-C₃N₄ heterojunctions for highly efficient degrading persistent organic pollutants in wastewater. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 404, p. 112856, 2021.

WEI, X.; WU, H.; HE, G.; GUAN, Y. Efficient degradation of phenol using iron-montmorillonite as a Fenton catalyst: Importance of visible light irradiation and intermediates. **Journal of Hazardous Materials**, v. 321, p. 408–416, 2017.

WEN, D.; WU, Z.; TANG, Y.; LI, M.; QIANG, Z. Accelerated degradation of sulfamethazine in water by VUV/UV photo-Fenton process: Impact of sulfamethazine concentration on reaction mechanism. **Journal of Hazardous Materials**, v. 344, p. 1181–1187, 2018.

WORLD HISTORY ENCYCLOPEDIA. **Uma breve história do tabaco nas Américas**. 2021. Disponível em: <<https://www.worldhistory.org/trans/pt/2-1677/uma-breve-historia-do-tabaco-nas-americas/>>. Acesso em: 26 maio 2021.

XU, L.; MENG, L.; ZHANG., X.; MEI, X.; GUO, X.; LI, W.; WANG, P.; GAN, L. Promoting Fe³⁺/Fe²⁺ cycling under visible light by synergistic interactions between P25 and small amount of Fenton reagents. **Journal of Hazardous Materials**, v. 379, p. 120795, 2019.

XU, J.; LONG, Y.; SHEN, D.; FENG, H.; CHEN, T. Optimization of Fenton treatment process for degradation of refractory organics in pre-coagulated leachate membrane concentrates. **Journal of Hazardous Materials**, v. 323, p. 674–680, 2017.

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

YANG, Q.; LIAO, Y.; MAO, L. Kinetics of photocatalytic degradation of gaseous organic compounds on modified TiO₂/AC composite photocatalyst. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, v. 20, n. 3, p. 572–576, 2012.

ZANONI, M. V. B.; CARNEIRO, P. A. O descarte dos corantes têxteis. **Ciência Hoje**, V. 29 , n. 174, p. 61-63, 2001.

ZHANG, Q.; WANG, Q.; WANG, S. Efficient heterogeneous Fenton-like catalysis of Fe-doped SAPO-44 zeolite synthesized from bauxite and rice husk. **Chemical Physics Letters**, v. 753, p. 137598, 2020.

ZHANG, X.; ZHANG, Y.; YU, Z.; WEI, X.; WU, W. D.; WANG, X.; WU, Z. Facile synthesis of mesoporous anatase/rutile/hematite triple heterojunctions for superior heterogeneous photo-Fenton catalysis. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 263, n. June 2019, p. 118335, 2020.

ZHAO, G. H.; YU, Y. L.; ZHOU, X. T.; LU, B. Y.; LI, Z. M.; FENG, Y. J. Effects of drying pretreatment and particle size adjustment on the composting process of discarded flue-cured tobacco leaves. **Waste Management and Research**, v. 35, n. 5, p. 534–540, 2017.

ZHAO, Z.; LIU, Z.; WANG, H.; DONG, W.; WANG, W. Sequential application of Fenton and ozone-based oxidation process for the abatement of Ni-EDTA containing nickel plating effluents. **Chemosphere**, v. 202, p. 238–245, 2018.

ZIOLLI, R. L.; JARDIM, W. F. Mecanismo de fotodegradação de compostos orgânicos catalisada por TiO₂. **Química Nova**, v. 21, n. 3, p. 319–325, jun. 1998.