

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ARTES, CIÊNCIAS E HUMANIDADES
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM TÊXTIL E MODA

JEAN CESAR BENASSI

Estudo de remoção de cor de um efluente têxtil sintético contendo corante índigo blue tratado por Processos Oxidativos Avançados utilizando Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$), foto-Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}/\text{UV}$) e oxidação fotoquímica ($\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$)

São Paulo

2021

JEAN CESAR BENASSI

Estudo de remoção de cor de um efluente têxtil sintético contendo corante índigo blue tratado por Processos Oxidativos Avançados utilizando Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$), foto-Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}/\text{UV}$) e oxidação fotoquímica ($\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$)

Versão original

Dissertação apresentada à Escola de Artes, Ciências e Humanidades da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Mestre em Ciências pelo Programa de Pós-Graduação em Têxtil e Moda

Área de Concentração:
Têxtil e Moda

Orientadora:
Prof.^a Dr.^a Sirlene Maria da Costa

São Paulo
2021

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

CATALOGAÇÃO-NA-PUBLICAÇÃO

(Universidade de São Paulo. Escola de Artes, Ciências e Humanidades. Biblioteca)

CRB 8- 4936

Benassi, Jean Cesar

Estudo de remoção de cor de um efluente têxtil sintético contendo corante índigo blue tratado por Processos Oxidativos Avançados utilizando Fenton (H_2O_2/Fe^{2+}), foto-Fenton ($H_2O_2/Fe^{2+}/UV$) e oxidação fotoquímica (UV/H_2O_2) / Jean Cesar Benassi ; orientadora, Sirlene Maria da Costa. – 2021

131 f : il.

Dissertação (Mestrado em Ciências) - Programa de Pós-Graduação em Têxtil e Moda, Escola de Artes, Ciências e Humanidades, Universidade de São Paulo, São Paulo
Versão original

1. Tecnologia têxtil - Aspectos ambientais. 2. Corantes - Remoção. 3. Efluentes - Tratamento. 4. Oxidação - Processos. 5. Índigo blue. 6. Jeans. I. Costa, Sirlene Maria da, orient. II. Título.

CDD 22.ed. –.677

Nome: BENASSI, Jean Cesar

Título: Estudo de remoção de cor de um efluente têxtil sintético contendo corante índigo blue tratado por Processos Oxidativos Avançados utilizando Fenton (H_2O_2/Fe^{2+}), foto-Fenton ($H_2O_2/Fe^{2+}/UV$) e oxidação fotoquímica (UV/H_2O_2)

Dissertação apresentada à Escola de Artes, Ciências e Humanidades da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Mestre em Ciências pelo Programa de Pós-Graduação em Têxtil e Moda

Área de Concentração:
Têxtil e Moda

Aprovado em: ____ / ____ / _____

Banca Examinadora

Membro titular 1:

Instituição:

Julgamento:

Assinatura: _____

Membro titular 2:

Instituição:

Julgamento:

Assinatura: _____

Membro titular 3:

Instituição:

Julgamento:

Assinatura: _____

A Deus por ter me guardado e me guiado até aqui.

*A minha esposa Talita por todo apoio, amor, compreensão e encorajamento durante
toda esta trajetória.*

*Aos meus pais Leão e Maria que sempre me incentivaram e me ensinaram com
atitudes o valor do estudo e do trabalho.*

A minha avó Pedrina (in memoriam) que sempre acreditou em mim.

Agradecimentos

Primeiramente, agradeço à minha orientadora Prof.^a Dr.^a Sirlene Maria da Costa pelo apoio, amizade, paciência e principalmente por sua inestimável orientação durante a realização deste trabalho. Agradeço também por todo conhecimento transmitido, os quais foram fundamentais para o meu desenvolvimento como pesquisador.

Um agradecimento especial para a pesquisadora Dr.^a Annie Alexandra Cerón Sánchez por compartilhar sua experiência, por contribuir com conselhos valiosos e por me ajudar com o trabalho prático em laboratório, que foram essenciais para a conclusão do projeto.

À Prof.^a Dr.^a Silgia Aparecida da Costa pelo saber transmitido, pelas dicas, colaboração e acompanhando deste trabalho.

À Escola de Artes, Ciências e Humanidades da Universidade de São Paulo pela oportunidade e por ter disponibilizado toda a estrutura necessária para a realização dessa dissertação.

Ao diretor Carlos Alberto Gomes de Azevedo do Laboratório Labtex por ter me permitido se ausentar do trabalho para frequentar as aulas do curso de Pós-Graduação e por ter disponibilizado as dependências do laboratório têxtil Labtex para a realização de ensaios e análises práticas.

E a todos que, de alguma forma, contribuíram para a realização deste trabalho.

RESUMO

BENASSI, Jean Cesar. **Estudo de remoção de cor de um efluente têxtil sintético contendo corante índigo blue tratado por Processos Oxidativos Avançados utilizando Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$), foto-Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}/\text{UV}$) e oxidação fotoquímica ($\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$).** 2021. 131 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Escola de Artes, Ciências e Humanidades, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2021. Versão original.

Este trabalho teve como objetivo a aplicação de Processos Oxidativos Avançados (POA) utilizando Fenton, foto-Fenton e oxidação fotoquímica para a remoção da cor de efluentes sintéticos preparados em laboratório contendo corante índigo blue. Os processos Fenton e foto-Fenton foram conduzidos a pH 2,8 e avaliadas a influência da quantidade de $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{2+}]$, a utilização de ácido sulfúrico e ácido cítrico para o ajuste do pH, a concentração inicial do corante índigo e a forma de dosagem de H_2O_2 . No processo de oxidação fotoquímica, foram estudados parâmetros como a influência da concentração inicial de H_2O_2 e pH 3, 7 e 11. Também foram avaliados os parâmetros cinéticos de reação de ordem zero, 1ª e 2ª ordem para todos os processos e parâmetros cinéticos do modelo BMG para os tratamentos por Fenton e foto-Fenton. Os processos foto-Fenton e oxidação fotoquímica foram realizados em um reator fotoquímico equipado com 3 lâmpadas UV. A utilização do ácido sulfúrico para o ajuste do pH foi mais eficiente na remoção da cor em relação ao ácido cítrico. As maiores taxas de remoção da cor foram de $70,78 \pm 2,96$ % após 180 min e $64,22 \pm 2,08$ % após 60 min, respectivamente para os processos Fenton e foto-Fenton com única dosagem dos reagentes e de $79,76 \pm 1,45$ % após 300 min e $80,43 \pm 1,27$ % após 180 min respectivamente para os processos Fenton e foto-Fenton com adição gradual de H_2O_2 . Os processos por oxidação fotoquímica apresentaram baixas taxas de remoção da cor, sendo 32,90 % a máxima remoção da cor observada nesse tipo de tratamento.

Palavras-chaves: Índigo blue. Jeans. Tratamento de efluentes. Processos Oxidativos Avançados. Parâmetros cinéticos.

ABSTRACT

BENASSI, Jean Cesar. **Study of color removal of synthetic textile effluent containing indigo blue dye treated by Advanced Oxidation Processes using Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$), photo-Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}/\text{UV}$) and photochemical oxidation ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$).** 2021. 131 p. Dissertation (Master of Science) – School of Arts, Sciences and Humanities, University of São Paulo, São Paulo, 2021. Original version.

This research aimed to apply Advanced Oxidative Processes (AOPs) using Fenton, photo-Fenton and photochemical oxidation to remove the color of synthetic effluents prepared in laboratory and which contained indigo blue dye. The Fenton and photo-Fenton processes were carried out at pH 2.8 and the influence of the amount of $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{2+}]$, the use of sulfuric acid and citric acid to adjust the pH, the initial concentration of the indigo dye and the H_2O_2 dosage form were evaluated. In the photochemical oxidation process, parameters such as the influence of the initial concentration of H_2O_2 and pH 3.7 and 11 were studied. The kinetic parameters regarding the reaction of zero, 1st and 2nd orders for all processes and kinetic parameters of the BMG model for the treatments by Fenton and photo-Fenton were also evaluated. The photo-Fenton and photochemical oxidation processes were carried out in a photochemical reactor equipped with 3 UV lamps. The use of sulfuric acid to adjust the pH was more efficient for color removal compared to citric acid. The highest color removal rates were 70.78 ± 2.96 % after 180 min and 64.22 ± 2.08 % after 60 min respectively for the Fenton and photo-Fenton processes with a single dose of reagents and 79.75 ± 1.45 % after 300 min and 80.42 ± 1.27 % after 180 min respectively for the Fenton and photo-Fenton processes, both with gradual addition of H_2O_2 . The photochemical oxidation processes showed low color removal rates and 32.90 % was the maximum color removal observed in this type of treatment.

Keywords: Indigo blue. Jeans. Effluent Treatment. Advanced Oxidation Process. Kinetic parameters.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Etapas do Processo Produtivo Têxtil Simplificado	26
Figura 2 – Classificação das fibras têxteis	28
Figura 3 – Microestrutura do algodão. (a) seção transversal, (b) seção longitudinal	30
Figura 4 – Unidades de D-glicopirranose	30
Figura 5 – Microscopia eletrônica de varredura da fibra de algodão: (a) seção longitudinal, (b) seção transversal	31
Figura 6 – Microscopia eletrônica de varredura da fibra de algodão após mercerização: (a) seção longitudinal, (b) seção transversal.....	32
Figura 7 – Estruturas de tecidos planos a) ligamento tela 1x1 e b) ligamento sarja 2x1.....	34
Figura 8 – Estrutura de um corante branqueador.....	38
Figura 9 – Estrutura do corante ácido: Acid Blue 9	38
Figura 10 – Estrutura do corante disperso: Disperse Orange 30	39
Figura 11 – Estrutura do corante direto: Direct Yellow 8	40
Figura 12 – Mecanismo de redução dos corantes à tina	40
Figura 13 – Estrutura do corante sulforoso: <i>Sulphur Blue 9</i>	41
Figura 14 – Conversão do naftol em naftolato de sódio	42
Figura 15 – Reação entre o naftolato de sódio e o sal diazônio formando o corante azóico.....	42
Figura 16 – Reação da celulose do algodão com corante reativo.....	43
Figura 17 – Dados de importação de corante índigo sintético C.I. 73000	44
Figura 18 – <i>Indigofera tinctoria</i>	45
Figura 19 – Obtenção do índigo natural	46
Figura 20 – Blocos de índigo natural	46
Figura 21 – Primeira síntese de Baeyer a partir da isatina (1878)	47
Figura 22 – Segunda síntese de Baeyer a partir do ácido cinâmico (1882)	48
Figura 23 – Terceira síntese de Baeyer a partir do 2-nitrobenzaldeído (1882)	48
Figura 24 – Primeira Síntese de Heumann a partir da anilina (1890).....	48
Figura 25 – Segunda síntese de Heumann a partir do ácido antranílico (1890).....	49
Figura 26 – Modificação da primeira síntese de Heumann por Pflieger (1901).....	49
Figura 27 – Síntese aprimorada da N-fenilglicina pela BASF (1925)	49
Figura 28 – Fluxograma geral para a produção de têxteis usando água (W).....	54

Figura 29 – Processos de tratamento de efluentes	58
Figura 30 – Mecanismo esquemático para a degradação do índigo após o processo foto-Fenton. $[H_2O_2] = 257$ e 1280 mg L^{-1} . Tempo de reação = 180 min, $Fe^{2+} = 1,87 \text{ mg L}^{-1}$	62
Figura 31 – Mecanismo esquemático para a degradação do índigo no denim após o processo H_2O_2/UV	64
Figura 32 – Reator fotoquímico	73
Figura 33 – Fluxograma das etapas realizadas para os processos Fenton, foto-Fenton e oxidação fotoquímica	74
Figura 34 – Balão de 1000 mL com solução de banho contendo 2 g L^{-1} de corante índigo.....	75
Figura 35 – Curva padrão da solução de corante índigo.....	81
Figura 36 – Remoção da cor do efluente sintético tratado pelo processo Fenton utilizando (a) ácido sulfúrico e (b) ácido cítrico para o ajuste em pH 2,8.	83
Figura 37 – Remoção da cor do efluente sintético tratado pelo processo Fenton utilizando ácido sulfúrico para o ajuste em pH 2,8, e adição gradual de 250 mg H_2O_2 nos tempos 0, 60, 120 e 180 minutos, totalizando $1000 \text{ mg de H}_2O_2$	84
Figura 38 – Tubos de Falcon contendo as alíquotas retiradas da solução G durante o processo Fenton com a adição gradual de H_2O_2	85
Figura 39 – Remoção da cor do efluente sintético tratado pelo processo foto-Fenton utilizando (a) ácido sulfúrico e (b) ácido cítrico para o ajuste em pH 2,8.	86
Figura 40 – Remoção da cor do efluente sintético tratado pelo processo foto-Fenton utilizando ácido sulfúrico para o ajuste em pH 2,8, e adição gradual de 250 mg H_2O_2 nos tempos 0, 60, 120 e 180 minutos, totalizando $1000 \text{ mg de H}_2O_2$	87
Figura 41 – Tubos de Falcon contendo as alíquotas retiradas da solução G durante o processo foto-Fenton com a adição gradual de H_2O_2	88
Figura 42 – Remoção da cor do efluente sintético tratado pelo processo de oxidação fotoquímica variando a concentração de H_2O_2 (a) $[H_2O_2] = 500 \text{ mg L}^{-1}$, b) $[H_2O_2] = 750 \text{ mg L}^{-1}$ e (c) $[H_2O_2] = 1000 \text{ mg L}^{-1}$, nos pH 3,0, 7,0 e 11,0	94

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 – Composição da fibra de algodão	30
Quadro 2 – Principais processos da fiação	33
Quadro 3 – Principais processos de beneficiamentos	35
Quadro 4 – Classificação dos corantes por aplicação.....	37
Quadro 5 – Consumo de água em tipos de máquinas/processos de tingimento.....	52
Quadro 6 – Consumo de água em tingimento de algodão utilizando corantes reativos em máquina Jet.....	53
Quadro 7 – Poluentes associados ao tingimento têxtil por classe de corante.....	56
Quadro 8 – Estimativa do grau de fixação dos diferentes corantes nas fibras têxteis	56
Quadro 9 – Potencial de oxidação de diferentes oxidantes.....	59
Quadro 10 – Tipos de poluição associados com diferentes tipos de tingimento	65
Quadro 11 – Indicadores ambientais nos processos de acabamento	68
Quadro 12 – Limites de padrões para lançamentos de efluentes	71

LISTA DE TABELAS

- Tabela 1 – Condições dos experimentos do efluente sintético (concentração de índigo de $0,2 \text{ g L}^{-1}$) tratado pelo processo Fenton e foto-Fenton aumentando a quantidade de $[\text{H}_2\text{O}_2]$ e $[\text{Fe}^{2+}]$ 77
- Tabela 2 – Condições dos experimentos dos efluentes sintéticos preparados com concentrações diferentes de índigo, tratados pelo processo Fenton e foto-Fenton com adição gradual de H_2O_2 78
- Tabela 3 – Condições dos experimentos dos efluente sintético (concentração de índigo de $0,2 \text{ g L}^{-1}$) tratados pelo processo de oxidação fotoquímica nos pH 3, 7 e 1178
- Tabela 4 – Parâmetros cinéticos dos quatro modelos e seus coeficientes de correlação (R^2) dos resultados obtidos para o tratamento do efluente sintético (concentração de índigo de $0,2 \text{ g L}^{-1}$) pelo processo Fenton com ajuste do pH com ácido sulfúrico para 2,8, aumentando a quantidade de $[\text{H}_2\text{O}_2]$ e $[\text{Fe}^{2+}]$ 95
- Tabela 5 – Parâmetros cinéticos dos quatro modelos e seus coeficientes de correlação (R^2) dos resultados obtidos para o tratamento do efluente sintético (concentração de índigo de $0,2 \text{ g L}^{-1}$) pelo processo Fenton com ajuste do pH com ácido cítrico para 2,8, aumentando a quantidade de $[\text{H}_2\text{O}_2]$ e $[\text{Fe}^{2+}]$ 95
- Tabela 6 – Parâmetros cinéticos dos quatro modelos e seus coeficientes de correlação (R^2) dos resultados obtidos para o tratamento do efluente sintético (concentração de índigo de $0,2 \text{ g L}^{-1}$) pelo processo foto-Fenton com ajuste do pH com ácido sulfúrico para 2,8, aumentando a quantidade de $[\text{H}_2\text{O}_2]$ e $[\text{Fe}^{2+}]$ 98
- Tabela 7 – Parâmetros cinéticos dos quatro modelos e seus coeficientes de correlação (R^2) dos resultados obtidos para o tratamento do efluente sintético (concentração de índigo de $0,2 \text{ g L}^{-1}$) pelo processo foto-Fenton com ajuste do pH com ácido cítrico para 2,8, aumentando a quantidade de $[\text{H}_2\text{O}_2]$ e $[\text{Fe}^{2+}]$ 98
- Tabela 8 – Parâmetros cinéticos dos quatro modelos e seus coeficientes de correlação (R^2) dos resultados obtidos para tratamento dos efluentes sintéticos preparados com concentrações de índigo diferentes, pelo

<p>processo Fenton, mantendo fixa a quantidade de 75 mg L⁻¹ de Fe²⁺ e adicionando 250 mg de H₂O₂ a cada 60 min até um período de 180 min, totalizando 1000 mg</p>	100
<p>Tabela 9 – Parâmetros cinéticos dos quatro modelos e seus coeficientes de correlação (R²) dos resultados obtidos para tratamento dos efluentes sintéticos preparados com concentrações de índigo diferentes, pelo processo foto-Fenton, mantendo fixa a quantidade de 75 mg L⁻¹ de Fe²⁺ e adicionando 250 mg de H₂O₂ a cada 60 min até um período de 180 min, totalizando 1000 mg</p>	100
<p>Tabela 10 – Parâmetros cinéticos dos quatro modelos e seus coeficientes de correlação (R²) dos resultados obtidos dos tratamentos dos efluentes sintéticos (concentração de índigo de 0,2 g L⁻¹) pelo processo de oxidação fotoquímica, solução A_{uv} com H₂O₂ de 500 mg L⁻¹ nos pH 3, 7 e 11</p>	102
<p>Tabela 11 – Parâmetros cinéticos dos quatro modelos e seus coeficientes de correlação (R²) dos resultados obtidos dos tratamentos dos efluentes sintéticos (concentração de índigo de 0,2 g L⁻¹) pelo processo de oxidação fotoquímica, solução B_{uv} com H₂O₂ de 750 mg L⁻¹ nos pH 3, 7 e 11</p>	102
<p>Tabela 12 – Parâmetros cinéticos dos quatro modelos e seus coeficientes de correlação (R²) dos resultados obtidos dos tratamentos dos efluentes sintéticos (concentração de índigo de 0,2 g L⁻¹) pelo processo de oxidação fotoquímica, solução C_{uv} com H₂O₂ de 1000 mg L⁻¹ nos pH 3, 7 e 11</p>	102
<p>Tabela 13 – Máximas taxas de remoção da cor obtidas nos tratamentos dos efluentes sintéticos contendo corante índigo pelos processos Fenton, foto-Fenton e oxidação fotoquímica.</p>	104
<p>Tabela 14 – Resultados obtidos para o tratamento do efluente sintético pelo processo Fenton com ajuste do pH com ácido sulfúrico, aumentando a quantidade de [H₂O₂] e [Fe²⁺], para as soluções A, B e C.....</p>	124
<p>Tabela 15 – Resultados obtidos para o tratamento do efluente sintético pelo processo Fenton com ajuste do pH com ácido sulfúrico, aumentando a quantidade de [H₂O₂] e [Fe²⁺], para as soluções D e E</p>	124

Tabela 16 – Resultados obtidos para o tratamento do efluente sintético pelo processo Fenton com ajuste do pH com ácido cítrico, aumentando a quantidade de [H ₂ O ₂] e [Fe ²⁺], para as soluções A, B e C.....	125
Tabela 17 – Resultados obtidos para o tratamento do efluente sintético pelo processo Fenton com ajuste do pH com ácido cítrico, aumentando a quantidade de [H ₂ O ₂] e [Fe ²⁺], para as soluções D e E	125
Tabela 18 – Resultados obtidos para tratamento dos efluentes sintéticos pelo processo Fenton, mantendo fixa a quantidade de 75 mg L ⁻¹ de Fe ²⁺ e adicionando 250 mg de H ₂ O ₂ nos tempos 0, 60, 120 e 180 minutos, para as soluções F e G.	126
Tabela 19 – Resultados obtidos para tratamento dos efluentes sintéticos pelo processo Fenton, mantendo fixa a quantidade de 75 mg L ⁻¹ de Fe ²⁺ e adicionando 250 mg de H ₂ O ₂ nos tempos 0, 60, 120 e 180 minutos, para as soluções H e I.....	126
Tabela 20 – Resultados obtidos para o tratamento do efluente sintético pelo processo foto-Fenton com ajuste do pH com ácido sulfúrico, aumentando a quantidade de [H ₂ O ₂] e [Fe ²⁺], para as soluções A, B e C.....	127
Tabela 21 – Resultados obtidos para o tratamento do efluente sintético pelo processo foto-Fenton com ajuste do pH com ácido sulfúrico, aumentando a quantidade de [H ₂ O ₂] e [Fe ²⁺], para as soluções D e E.....	127
Tabela 22 – Resultados obtidos para o tratamento do efluente sintético pelo processo foto-Fenton com ajuste do pH com ácido cítrico, aumentando a quantidade de [H ₂ O ₂] e [Fe ²⁺], para as soluções A, B e C.....	128
Tabela 23 – Resultados obtidos para o tratamento do efluente sintético pelo processo foto-Fenton com ajuste do pH com ácido cítrico, aumentando a quantidade de [H ₂ O ₂] e [Fe ²⁺], para as soluções D e E.....	128
Tabela 24 – Resultados obtidos para tratamento dos efluentes sintéticos pelo processo foto-Fenton, mantendo fixa a quantidade de 75 mg L ⁻¹ de Fe ²⁺ e adicionando 250 mg de H ₂ O ₂ nos tempos 0, 60, 120 e 180 minutos, para as soluções F e G.	129
Tabela 25 – Resultados obtidos para tratamento dos efluentes sintéticos pelo processo foto-Fenton, mantendo fixa a quantidade de 75 mg L ⁻¹ de Fe ²⁺ e adicionando 250 mg de H ₂ O ₂ nos tempos 0, 60, 120 e 180 minutos, para as soluções H e I.....	129

Tabela 26 – Resultados obtidos dos tratamentos dos efluentes sintéticos pelo processo de oxidação fotoquímica, solução A _{UV} com H ₂ O ₂ de 500 mg L ⁻¹	130
Tabela 27 – Resultados obtidos dos tratamentos dos efluentes sintéticos pelo processo de oxidação fotoquímica, solução B _{UV} com H ₂ O ₂ de 750 mg L ⁻¹	130
Tabela 28 – Resultados obtidos dos tratamentos dos efluentes sintéticos pelo processo de oxidação fotoquímica, solução C _{UV} com H ₂ O ₂ de 1000 mg L ⁻¹	131

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABIT	Associação Brasileira da Indústria Têxtil
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ABRAPA	Associação Brasileira dos Produtores de Algodão
AOx	Compostos organo-halogenados adsorvíveis
BMG	Behnajady, Modirshahla e Ghanbary
COD	Carbono Orgânico Dissolvido
CONAMA	Conselho Nacional do Meio ambiente
COT	Carbono Orgânico Total
COV	Compostos Orgânicos Voláteis
DBO	Demanda Bioquímica de Oxigênio
DQO	Demanda Química de Oxigênio
EACH	Escola de Artes, Ciências e Humanidades
NBR	Norma Brasileira
NOx	Óxidos de Nitrogênio
OD	Oxigênio Dissolvido
POA	Processos Oxidativos Avançados
POP	Poluentes Orgânicos Persistentes
USP	Universidade de São Paulo
UV	Ultravioleta
Vis	Visível

LISTA DE SÍMBOLOS

%	Porcentagem
pH	Potencial hidrogeniônico
US\$	Dólar americano
kg	Quilograma
ton	Tonelada
mm	Milímetros
μm	Micrometro
x	Vezes
L kg^{-1}	Litros por quilograma
L	Litro
m^3/ton	Metro cúbico por tonelada
W	água
g mol^{-1}	grama por mol
λ	comprimento de onda
nm	Nanômetro
$^{\circ}\text{C}$	Graus Celsius
eV	Elétron-volt
mol	Quantidade de matéria
[]	Concentração
mg L^{-1}	Miligrama por litro
min	Minuto
ΔE^*	Diferença total de cor
g/cm^3	Gramas por centímetro cúbico
Watts/UV	Watts por ultravioleta
mL	Mililitro
cm	Centímetro
g L^{-1}	Gramas por litro
m/m	Massa por massa
mol L^{-1}	Mol por litro
rpm	Rotação por minuto
mg	Miligrama
A	Absorbância

C	Concentração
t	Tempo
k	constante cinética
m	constante cinética do modelo BMG
b	constante cinética do modelo BMG
\pm	Mais ou menos
R^2	Índice de correlação
$\text{g L}^{-1} \text{min}^{-1}$	Gramas por litro por minuto
min^{-1}	Por minuto
$\text{L g}^{-1} \text{min}^{-1}$	Litro por grama por minuto

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	20
2	OBJETIVOS	24
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	25
3.1	INDÚSTRIAS TÊXTEIS	25
3.1.1	Processos Produtivos	26
3.1.2	Fibras Têxteis	27
3.1.2.1	<i>Algodão</i>	28
3.1.3	Fios e Fiação	33
3.1.4	Tecelagem	34
3.1.5	Beneficiamentos Têxteis	34
3.1.6	Corantes Têxteis	36
3.2	CORANTE ÍNDIGO	44
3.3	DENIM E JEANS	50
3.4	CONSUMO DE ÁGUA NO TINGIMENTO	52
3.5	TRATAMENTO DE EFLUENTES DA INDÚSTRIA TÊXTIL.....	55
3.6	PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS (POA).....	58
3.6.1	Peróxido de hidrogênio (H₂O₂)	59
3.6.2	Processo Fenton H₂O₂/Fe²⁺	60
3.6.3	Processo foto-Fenton H₂O₂/Fe²⁺/UV	61
3.6.4	Oxidação fotoquímica H₂O₂/UV	62
3.7	POLUIÇÃO PROVOCADA PELA INDÚSTRIA TÊXTIL E O MEIO AMBIENTE	64
3.7.1	Legislação Ambiental	68
4	MATERIAIS E MÉTODOS	72
4.1	MATERIAIS	72
4.1.1	Reator fotoquímico	72
4.2	MÉTODOS.....	73
4.2.1	Preparo das soluções de efluente sintético	74
4.2.2	Preparo da curva padrão de corante índigo	76
4.3	ENSAIOS DE REMOÇÃO DA COR DO CORANTE ÍNDIGO POR PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS.....	76
4.3.1	Processos Fenton e foto-Fenton	76

4.3.2	Oxidação fotoquímica UV/H ₂ O ₂	78
4.4	CÁLCULOS	79
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	81
5.1	REMOÇÃO DA COR DO CORANTE ÍNDIGO POR PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS	82
5.1.1	Eficiência de Remoção da Cor	83
5.1.1.1	<i>Processo Fenton H₂O₂/Fe²⁺</i>	83
5.1.1.2	<i>Processo foto-Fenton H₂O₂/Fe²⁺/UV.....</i>	85
5.1.1.3	<i>Oxidação fotoquímica UV/H₂O₂</i>	92
5.1.2	Parâmetros Cinéticos de Remoção da Cor	95
5.1.2.1	<i>Processo Fenton.....</i>	95
5.1.2.2	<i>Processo foto-Fenton</i>	98
5.1.2.3	<i>Processos Fenton e foto-Fenton com adição gradual de H₂O₂</i>	99
5.1.2.4	<i>Oxidação fotoquímica (UV/H₂O₂).....</i>	101
6	CONCLUSÕES	106
7	SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS.....	108
	REFERÊNCIAS	109
	APÊNDICE A – RESULTADOS DA EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO DA COR DO CORANTE ÍNDIGO PELO PROCESSO FENTON (H₂O₂/Fe²⁺) APRESENTADOS NO ITEM 5.1.1.1	124
	APÊNDICE B – RESULTADOS DA EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO DA COR DO CORANTE ÍNDIGO PELO PROCESSO FOTO-FENTON (H₂O₂/Fe²⁺/UV) APRESENTADOS NO ITEM 5.1.1.2	127
	APÊNDICE C – RESULTADOS DA EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO DA COR DO CORANTE ÍNDIGO PELO PROCESSO POR OXIDAÇÃO FOTOQUÍMICA (UV/H₂O₂) APRESENTADOS NO ITEM 5.1.1.3.....	130

1 INTRODUÇÃO

O Setor têxtil e de confecção brasileiro se destaca no cenário mundial, pelas dimensões de seu parque industrial que é o quinto maior do mundo (ABIT, 2019).

O Brasil é autossuficiente na produção de algodão, ocupando lugar entre os cinco maiores produtores mundiais. Em 2018 produziu cerca de 8,9 bilhões de artigos confeccionados (incluindo vestuários, meias, acessórios, e artigos para cama, mesa e banho) sendo referência mundial em *beachwear*, *jeanswear* e *homewear*. Além disso, o país vem ganhando destaque internacional em segmentos como a moda feminina, masculina, infantil, fitness e moda íntima (ABIT, 2019; ABRAPA, 2021). No entanto, o Brasil não aponta entre os maiores exportadores de têxteis, e seu mercado interno enfrenta grande competitividade dos produtos têxteis asiáticos, sobretudo os importados da China (BEZERRA, 2014; BRASIL, 2019).

O País é também o quarto maior produtor e consumidor de tecido denim do mundo (ABIT, 2019), sendo o algodão a principal matéria-prima na produção do denim. O algodão é uma fibra de origem natural obtida a partir da planta do gênero *Gossypium*, constituída majoritariamente por cadeias poliméricas de celulose ($C_{10}H_6O_5$) e são unidas por grupos hidroxilas (-OH), as quais se deve a alta capacidade de absorção de água e a facilidade de tingimento observada nas fibras de algodão (MORITA et al., 2017).

Na produção do denim que é o jeans, os fios de algodão do urdume são tingidos com o corante índigo blue (PAUL, 2015). O corante índigo blue é um composto azul, insolúvel em água e utilizado há pelo menos 5.000 anos (FERREIRA; LIMA, 2007). O corante era extraído de plantas antes da introdução do índigo sintético comercial (BALFOUR-PAUL, 1998). O índigo é um dos corantes mais conhecidos e é amplamente utilizado em sua forma sintética pelas indústrias têxteis modernas para tingir fibras celulósicas, como o algodão (DOGAN; TURKDEMIR, 2012). No processo de tingimento, o índigo blue (azul) é reduzido à forma leucoíndigo (verde) pelo ditionito de sódio em solução alcalina, para se tornar solúvel em meio aquoso. A forma leuco, por sua vez, é fixada na fibra pela reoxidação com o ar, regenerando a forma original do corante (azul) sobre a fibra (KOMORSKY-LOVRIC, 2000).

Anualmente são produzidas em total 700.000 toneladas de corantes por ano, das quais 50.000 correspondem ao índigo, uma vez que 10 a 15 % destes são

perdidos durante a etapa de tingimento das fibras têxteis por não terem uma completa fixação, tendo como destino final o descarte como um efluente residual da empresa e que acaba sendo despejado em rios e córregos, podendo causar vários problemas ambientais (DOJCINOVIC et al., 2011; GHAZI MOKRI et al., 2015; IN, 2018; KALRA; GUPTA, 2021).

Os corantes têxteis possuem estabilidade química e fotolítica, com o intuito de manter sua estrutura e cor, são produzidos para resistir ao tempo e a exposição à luz, água, sabão e outros fatores, tais como a transpiração. A estabilidade e resistência dos corantes à degradação tornam difícil a remoção da cor das águas residuais têxteis (BIDE, 2007; GRISHANOV, 2011).

Os efluentes têxteis representam um problema ambiental crescente, pois, nos processos de tingimentos podem ser utilizadas várias classes diferentes de corantes sintéticos em função dos tipos de fibras, resultando em cores e composições diversas, e com isso são gerados e descartados efluentes em grandes quantidades. Os impactos destes efluentes coloridos são negativos para a fotossíntese das plantas e para a vida aquática, devido à redução da penetração da luz nos corpos aquáticos e seu consumo de oxigênio. Dessa forma, o efluente têxtil colorido necessita de tratamento adequado antes da sua disposição final. (HOLKAR et al., 2016). Além dos corantes, nos processos de tingimento são utilizados produtos auxiliares como: umectantes, detergentes, *carriers*, igualizantes, retardantes, dispersantes, antiespumantes e amaciantes (SALEM, 2010).

Os métodos convencionais empregados pela indústria têxtil no tratamento de efluentes contendo o corante índigo são realizados por meio de tratamentos primários (equalização/sedimentação), secundários (coagulação/floculação) e terciários (separação) devido à sua eficiência e simplicidade na remoção de corantes. No entanto, algumas desvantagens são atribuídas a aplicação desses métodos, como geração de lodo, incrustação de membranas, mudança de fase dos poluentes e alto custo operacional, além disso, o tratamento biológico do lodo não se mostra eficiente devido a estrutura química complexa do índigo (VEDRENNE et al., 2012; MANU et al., 2007; SANROMAN et al., 2005).

A elevada variação na composição dos efluentes têxteis, bem como a dificuldade de remoção e degradação dos corantes presentes nos mesmos por

processos convencionais, tem levado a estudos de tecnologias alternativas para o seu tratamento (ARAÚJO, 2002).

Entre as várias estratégias para o tratamento de efluentes provenientes do tingimento de produtos têxteis, além dos métodos convencionais, tem-se: oxidação térmica, oxidação biológica, oxidação química entre outros (HASSAN; HAWKYARD, 2007).

Dentre os tratamentos por oxidação química, os Processos Oxidativos Avançados (POA) apresentam resultados promissores no tratamento de efluentes provenientes dos mais diversos ramos industriais. Basicamente, os tratamentos por POA consistem na produção de radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$), espécie química extremamente reativa, responsável pelo ataque aos poluentes (STEFAN, 2017b). Esses radicais podem ser gerados a partir de diferentes agentes oxidantes como ozônio e peróxido de hidrogênio e também por meio do reagente de Fenton, uma mistura entre íons de ferro com peróxido de hidrogênio (AMORIM et al., 2009).

Os Processos Oxidativos Avançados (POA) têm a vantagem de destruir os contaminantes, ao contrário de processos que simplesmente transferem o poluente de fase, como por exemplo, os tratamentos primários, secundários e terciários (adsorção e filtração). Em relação ao tratamento biológico, os POA são processos que apresentam operação mais facilitada, pois são menos dependentes de condições ambientais e apresentam menor especificidade, além do fato de poder degradar compostos não biodegradáveis (ARAÚJO, 2002).

Processos como o Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$) e foto-Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}/\text{UV}$) possuem não somente a vantagem da ocorrência dos processos de oxidação e coagulação simultaneamente, como também a vantagem de um aumento na quantidade de oxigênio dissolvido na água (BABUPONNUSAMI; MUTHUKUMAR, 2014). Conseqüentemente, espera-se que estes métodos possam efetivamente descolorir toda a água residual e serem ao mesmo tempo ecologicamente seguros. Além disso, o peróxido de hidrogênio é também um reagente muito comum para pré-tratamento nos processos de tingimento, fazendo com que estes métodos sejam ainda mais econômicos para as indústrias têxteis (HAUSER, 2015).

Hendaoui et al. (2018) mencionam que tratamentos químicos por Processos Oxidativos Avançados foram bem-sucedidos na remoção de corantes de cristal violeta presentes em efluente industrial.

Um estudo realizado por Vedrenne et al. (2012) foi conduzido para avaliar a aplicabilidade de um pré-tratamento com foto-Fenton mediado por oxalato ferroso para águas residuais contendo índigo, de forma que o efluente pré-tratado apresentou a capacidade de ser biodegradável em processos biológicos convencionais posteriores, obtendo resultados satisfatórios na remoção de Carbono Orgânico Total (COT) em 73 %, porém não apresenta resultados relacionados com a taxa de remoção da cor dos efluentes de índigo.

Neste trabalho foi realizado um estudo de remoção de cor de um efluente sintético contendo corante índigo após tratamento por Processos Oxidativos Avançados utilizando Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$), foto-Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}/\text{UV}$) e oxidação fotoquímica ($\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$).

2 OBJETIVOS

O objetivo geral deste trabalho foi estudar a remoção de cor de um efluente sintético contendo corante índigo após tratamento por Processos Oxidativos Avançados utilizando Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$), foto-Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}/\text{UV}$) e oxidação fotoquímica ($\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$).

Para atingir o objetivo principal propõem-se os seguintes objetivos específicos:

- Preparar efluente sintético a partir da solução de banho contendo corante índigo;
- Determinar os parâmetros de tratamento para os processos Fenton e foto-Fenton (concentração inicial de corante, concentração inicial de H_2O_2 e Fe^{2+} , adição gradual de H_2O_2 e a utilização de ácido sulfúrico e ácido cítrico para ajuste do pH);
- Determinar os parâmetros de tratamento por oxidação fotoquímica (pH e concentração inicial de H_2O_2);
- Avaliar os parâmetros cinéticos de reação de ordem zero, 1ª e 2ª ordem para os processos Fenton, foto-Fenton e oxidação fotoquímica; e parâmetros cinéticos do modelo BMG para os tratamentos por Fenton e foto-Fenton.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 INDÚSTRIAS TÊXTEIS

A indústria têxtil tem um importante papel na economia de diversos países, sendo um dos setores mais antigos dentro do ramo industrial. No Brasil, ocupa um espaço significativo na economia, dados da ABIT referentes ao ano de 2018 e atualizados em 2019, mostram que o setor é responsável por 1,5 milhão de empregos diretos e 8 milhões se for considerado os indiretos, dos quais 75 % são mão de obra feminina. O setor têxtil é o segundo maior empregador da indústria de transformação, perdendo apenas para alimentos e bebidas (juntos), também é o segundo maior gerador do primeiro emprego, e conta com 25,2 mil empresas formais em todo o país (ABIT, 2019).

Segundo dados da ABIT, em 2018 o Brasil teve uma produção média têxtil de 1,2 milhão de toneladas e de confecção representou um total de 8,9 bilhões de peças. Esses resultados apontam o Brasil para a quarta colocação de maior produtor e consumidor de denim do mundo e o quarto maior produtor mundial de malhas (ABIT, 2019).

Apesar da importância do setor têxtil no mercado nacional, o Brasil não ocupa uma posição de destaque no mercado internacional em relação aos maiores exportadores de têxteis, encontra-se na 25ª colocação, devido ao fato de que apenas 8 % da produção nacional é destinada à exportação. Além disso, a indústria têxtil nacional sofre com a concorrência dos produtos têxteis importados, principalmente originados da China, que representa 54 % da importação desses produtos (COSTA; ROCHA, 2009; BEZERRA, 2014; BRASIL, 2019).

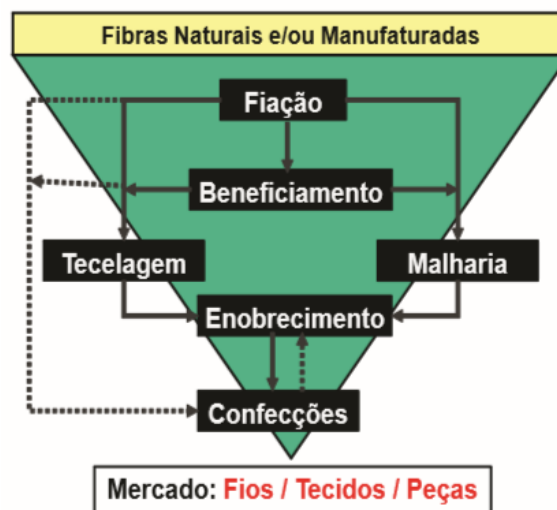
O Brasil é a única cadeia têxtil completa do Ocidente, somente o país ainda conta com setores que vão desde a produção das fibras, como plantação de algodão, até os desfiles de moda, passando por fiações, tecelagens, beneficiadoras, confecções e forte varejo, além ser referência mundial em design de moda praia, *jeanswear* e *homewear* com crescimento também nos segmentos de *fitness* e *lingerie* (ABIT, 2019).

3.1.1 Processos Produtivos

A indústria têxtil utiliza diversos processos para produzir tecidos a partir de fibras têxteis. Os processos mais comuns e mais complexos compreendem tecidos feitos de fios entrelaçados e, estes são os métodos mais tradicionais de fabricação de têxteis. Nesse processo as fibras são selecionadas em função das suas propriedades e arranjadas no fio de distintas formas, e os fios podem ser organizados em diferentes modos de entrelaçamento dentro do tecido. Isto oferece ao designer têxtil grande liberdade de escolhas e variações para controlar e modificar o tecido (BEHERA; HARI, 2010).

A cadeia produtiva têxtil inicia-se com a obtenção de matéria prima que pode ser natural, artificial ou sintética (algodão, celulose, polímeros sintéticos etc.), passando para o processo de fiação, tecelagem, malharia e beneficiamento (corantes, pigmentos têxteis etc.) e confecção. Também fazem parte dessa cadeia os fabricantes de maquinários aplicados à indústria. O setor final da cadeia produtiva é comércio de venda ao consumidor (HIRATUKA et al., 2008). O processo produtivo do setor têxtil pode ser simplificado a partir das seguintes etapas apresentadas na Figura 1:

Figura 1 – Etapas do Processo Produtivo Têxtil Simplificado



Fonte: Bastian e Rocco (2009).

3.1.2 Fibras Têxteis

Fibra têxtil é um termo genérico empregado para qualquer um dos tipos de materiais que formam os elementos básicos do produto têxtil e que é caracterizado por ter um comprimento, no mínimo, cem vezes maior que seu diâmetro (MALUF; KOLBE, 2003).

A principal diferenciação entre fibras é sua origem, existem as naturais, as quais são compostas por macromoléculas obtidas e/ou fornecidas pela natureza, quer seja de origem animal (seda e lã), mineral (amianto ou asbesto) ou vegetal (algodão, linho, juta, rami) e as fibras manufaturadas, as quais são produzidas pelo homem e que envolvem as fibras sintéticas (poliéster, poliamida, elastano etc.) fibras de polímeros naturais modificados ou transformados (viscose, liocel e acetato) e de base inorgânica (fibras de vidro, metálicas e de cerâmicas) (MALUF; KOLBE, 2003). A Figura 2 mostra a classificação das fibras têxteis segundo a norma ABNT NBR 12744 de 1992.

Figura 2 – Classificação das fibras têxteis

NATURAIS	Vegetais	de sementes	algodão, capoque			
		de caules	cânhamo, juta, linho, malva, rami			
		de folhas	Sisal			
		de frutos	coco			
	Anmais	de secreção	seda cultivada ou seda Tussah			
		de pêlos	lãs	ovelhas		
			pêlos finos	alpaca, angorá, cashmere, camelo, coelho, lhama, mohair, vicunha		
	pêlos grossos	cabra				
	Minerais	amianto ou asbesto	crisotila			
	MANUFATURADAS	BASE ORGÂNICA	Artificiais (de polímeros naturais)	vegetais (celulósicas)	celulose regenerada	viscose, liocel, modal, polinósica
				éster de celulose	acetato, acetato saponificado, triacetato	
de algas				alginato		
de látices				borracha		
animais			de caseína (leite)			
Sintéticas (de polímeros sintéticos)		por policondensação		poliéster		
				poliamidas	cadeia normal cadeia aromática	
		por polimerização		olefinas	polietileno, polipropileno, elastodieno	
				combinações de polivinila	acrílica, modacrílica, vinial, vinilal, poli (cloreto de vinila), poli (cloreto de vinilideno)	
				de fluor	politretaftuoretileno, policlorotrifluoretileno	
por poliadição		Elastana, poliuretana				
BASE INORGÂNICA			carbono cerâmica lã de escória lã de rocha metálica vidro			

Fonte: Adaptado da norma ABNT NBR 12744 (ABNT, 1992).

3.1.2.1 Algodão

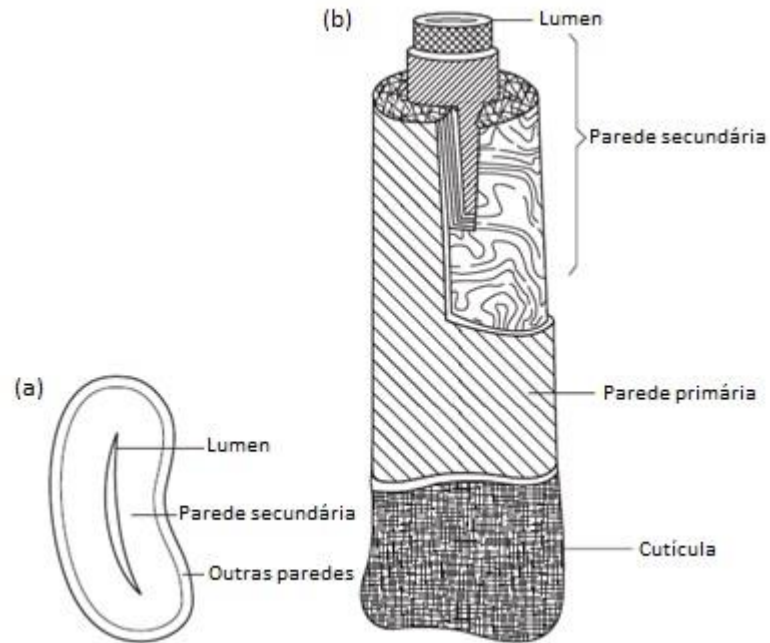
O algodão (derivado da palavra árabe *al qutun*) é um importante cultivo agrícola pertencente ao gênero *Gossypium* (CHAND; FAHIM, 2008). O algodão é a fibra natural mais consumida, representando cerca de 90 % de todas as fibras naturais e é uma das culturas mais importantes, do ponto de vista dos setores agrícola e de manufatura (YU, 2015).

A produção mundial de algodão passou de 13,8 milhões de toneladas na década de 1980 para 19,5 milhões de toneladas na década de 2000, devido as variedades comerciais de algodão e os avanços biotecnológicos utilizados pelos

principais produtores (Estados Unidos, Índia, China, Brasil e Paquistão). Em 2011 a produção mundial de algodão atingiu a marca de 27 milhões de toneladas e manteve-se nesse patamar até 2018. A produção mundial de algodão em 2018-2019 foi de 26,26 milhões de toneladas com um preço médio mundial de cerca de US \$ 1,75/kg de algodão em fibra. O Brasil produziu 2.069.717 toneladas em 2019 ocupando a quarta colocação mundial, ficando atrás dos Estados Unidos (4.190.632 ton), China (5.773.420 ton) e Índia (6.252.723 ton) (NEGM; SANAD, 2020).

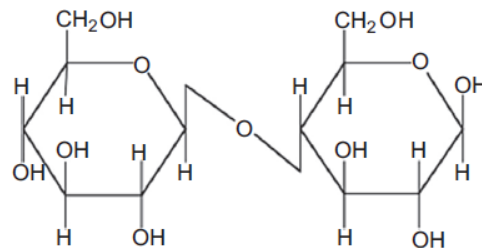
A fibra de algodão cru, após descaroçamento e limpeza mecânica, consiste essencialmente em 95 % de celulose, conforme mostrado no Quadro 1. Os compostos não celulósicos são alocados principalmente na cutícula e na parede celular primária (Figura 3b) representam 5 % da composição do algodão e contêm cera, substâncias pécticas, ácidos orgânicos, açúcares e cinzas (CHAND; FAHIM, 2008). A parede secundária consiste quase exclusivamente em celulose. A celulose é um polímero linear composto principalmente por unidades de β -1,4-D-glicopiranosose (Figura 4). O número dessas unidades em uma molécula ou cadeia de celulose varia amplamente; no algodão, foi estimado em 3000-4000 unidades (NEGM; SANAD, 2020). Tanto a estrutura física da fibra quanto a variação da composição entre os teores de celulose e compostos não celulósicos dependem da espécie do algodão e das suas condições de cultivo (YU, 2015). Após tratamentos para remover os materiais não celulósicos, o teor de celulose das fibras de algodão chega a ser superior a 99 % (CHAND; FAHIM, 2008).

Figura 3 – Microestrutura do algodão. (a) seção transversal, (b) seção longitudinal



Fonte: Yu (2015).

Figura 4 – Unidades de D-glicopirranose



Fonte: Negm e Sanad (2020).

Quadro 1 – Composição da fibra de algodão

Componente	Valores típicos (%)	Variação (%)
Celulose	95,0	88,0-96,0
Proteína	1,3	1,1-1,9
Pectina	0,9	0,7-1,2
Cinzas	1,2	0,7-1,6
Ceras	0,6	0,4-1,0
Açúcares totais	0,3	0,1-1,0
Ácidos orgânicos	0,8	0,5-1,0
Pigmentos	Traços	--
Outros	1,4	--

Fonte: Yu (2015).

Nas fibras menos desenvolvidas ou imaturas, o conteúdo não celulósico é muito maior. Dos componentes não celulósicos nas fibras de algodão, as ceras e pectinas são as principais responsáveis pela hidrofobicidade ou baixa molhabilidade em água das fibras de algodão cru (HSIEH, 2007).

Segundo Chand e Fahim (2008) as vantagens da fibra de algodão são:

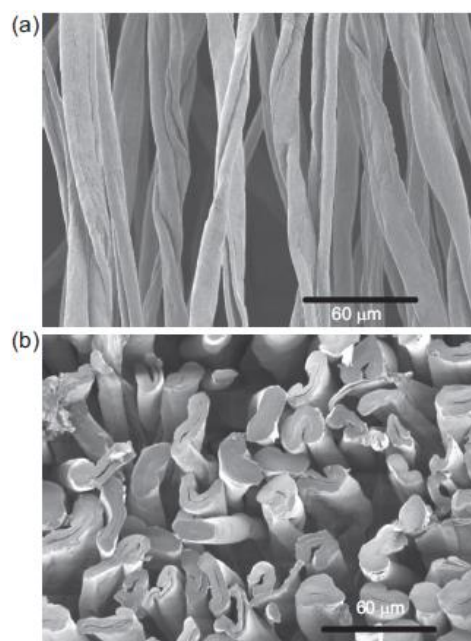
- Apresentam alta resistência e durabilidade e são absorventes;
- É uma fibra biodegradável, e
- Pode ser facilmente misturado com outras fibras.

E desvantagens são:

- Altas quantidades de fertilizantes químicos e inseticidas utilizadas no plantio;
- Consumo de grandes volumes de água.

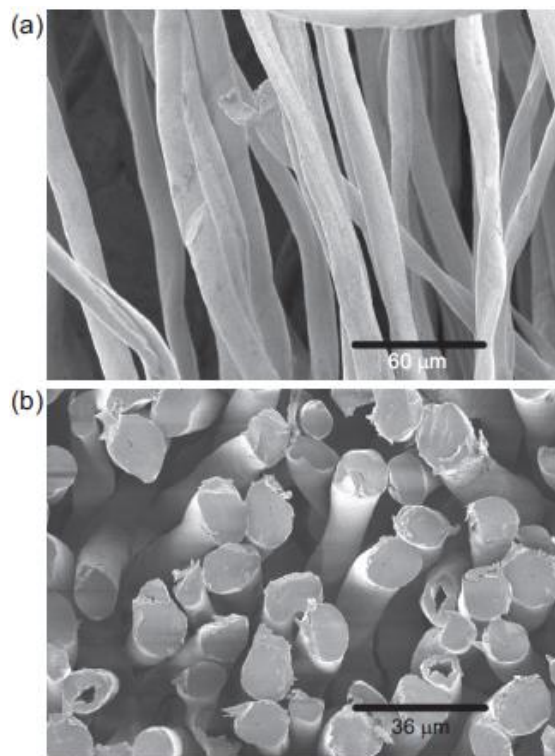
A seção transversal da fibra de algodão possui formato característico (Figura 3a e Figura 5b) e algumas são elípticas (HEARLE, 2007). A vista longitudinal da fibra de algodão aparece como uma estrutura em forma de fita com torções em intervalos regulares ao longo de seu comprimento (Figura 5a). As torções, também chamadas de convoluções, conferem ao algodão uma superfície irregular de fibra que aumenta o atrito e a coesão entre as fibras e permite a fiação de fios finos de algodão com resistência adequada (RIPPON; EVANS, 2020).

Figura 5 – Microscopia eletrônica de varredura da fibra de algodão: (a) seção longitudinal, (b) seção transversal



A fibra de algodão pode ser tratada por um processo chamado de mercerização, o qual utiliza soda cáustica e tensão, e permite que a fibra inche, endireite e se torne mais cilíndrica, promovendo brilho, tingibilidade e maior resistência. O algodão mercerizado é quase redondo em seção transversal (Figura 6a e 6b) e mais lustroso que as fibras não tratadas (RIPPON; EVANS, 2020).

Figura 6 – Microscopia eletrônica de varredura da fibra de algodão após mercerização: (a) seção longitudinal, (b) seção transversal



Fonte: Rippon e Evans (2020).

A rigidez da estrutura de celulose no algodão, conferida pelas unidades de anidroglicopirranose com suas ligações glicosídicas β -1,4 e ligações intermoleculares de hidrogênio, torna o algodão resistente a ambientais extremos. O arranjo típico da celulose confere às fibras de algodão um alto grau de resistência e absorção. Uma única fibra de algodão pode conter mais de 20 camadas de celulose (CHAND; FAHIM, 2008).

3.1.3 Fios e Fiação

Os fios são formados por uma mecha contínua de fibras, filamentos ou outro material têxtil (por exemplo, fio de fita) em formato apropriado para o seu entrelaçamento na tecelagem, malharia ou outro processo de conformação, para a produção de tecidos (MALUF; KOLBE, 2003).

Os fios podem ser classificados quanto à sua apresentação, dessa forma, tem-se os fios fiados e os fios de filamentos. Os fios fiados são produzidos a partir de fibras curtas (de 15 a 40 mm de comprimento) ou longas (de 60 a 180 mm de comprimento) de origem natural ou manufaturada. Para a obtenção de fios fiados a partir das fibras manufaturadas, os filamentos sintéticos ou artificiais são cortados no comprimento da fibra desejada antes da fiação. Os fios de filamentos se dão pela justaposição de 8 até cerca de 500 filamentos finos para formar os fios de filamentos e podem se apresentar com e sem torção. Os fios de filamentos geralmente são de origem manufaturada, porém existem fios de filamentos naturais de seda (MALUF; KOLBE, 2003).

O Quadro 2 apresenta os principais processos desta etapa de produção com sua finalidade básica (HIRATUKA et al., 2008).

Quadro 2 – Principais processos da fiação

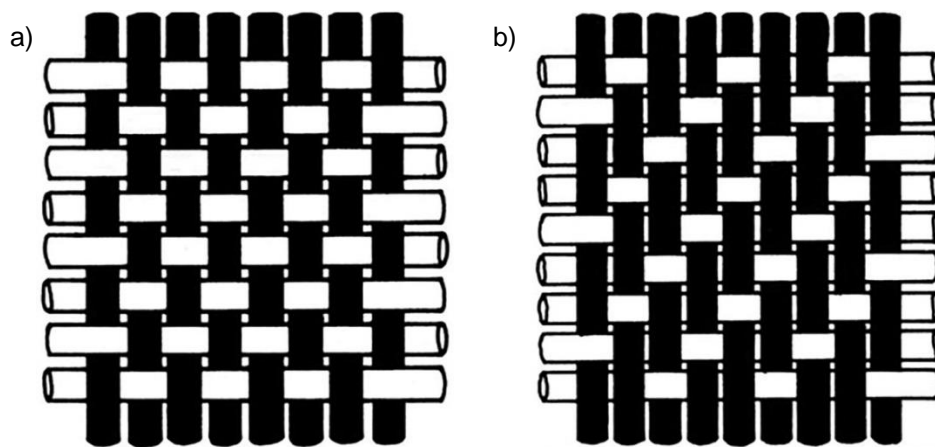
Principais Processos	Finalidade básica
Fibras Naturais - abertura - carda - passadeira - reunideira - penteadeira - conicaleira - retorcedeira - vaporização	Esses processos consistem basicamente em: - remover impurezas da fibra; - separar fibras de menor tamanho; - paralelizar, estirar e torcer as fibras para confeccionar o fio; - unir fios para a formação de fios retorcidos; - enrolar os fios (mudança na forma de acondicionamento); - fixar o fio, por meio de calor.
Fibras Sintéticas/Artificiais - chips - extrusão - bobinagem - estiragem - enrolamento - texturização	Esses processos consistem basicamente em: - elaboração dos fios; - estirar, torcer e unir os fios; - enrolar os fios (mudança na forma de acondicionamento); - fixar o fio, por meio de calor.

Fonte: Adaptado de Hiratuka et al. (2008).

3.1.4 Tecelagem

A tecelagem é um dos métodos mais antigos e mais amplamente utilizados para fabricar um tecido, consiste basicamente no entrelaçamento de dois conjuntos de fios; os fios da urdidura correm verticalmente através do comprimento do tecido e os fios da trama correm horizontalmente ao longo da largura do tecido (STANKARD, 2015), conforme pode ser observado na Figura 7.

Figura 7 – Estruturas de tecidos planos a) ligamento tela 1x1 e b) ligamento sarja 2x1



Fonte: Chairman et. al (2020).

Os tecidos planos são amplamente utilizados na indústria do vestuário, na fabricação de calças sociais, calças jeans, jaquetas, casacos, artigos para decoração, cama e mesa, entre outros (MALUF; KOLBE, 2003).

3.1.5 Beneficiamentos Têxteis

Os tecidos precisam passar por processos de beneficiamento para ficarem mais apresentáveis e com maior valor agregado, devido ao fato de que quando saem da tecelagem ou malharia não apresentam uma aparência atrativa e toque agradável para uso em vestuário (MALUF; KOLBE, 2003).

O beneficiamento têxtil trata-se de um conjunto de diferentes etapas de processamento que os têxteis passam antes de serem confeccionados em roupas ou móveis domésticos: preparação, tingimento e coloração, impressão, acabamento físico/mecânico e acabamento químico (HAUSER, 2015).

Os processos de beneficiamento podem ser divididos em estágios sendo beneficiamentos primários, beneficiamentos secundários e beneficiamentos finais (MALUF; KOLBE, 2003). O Quadro 3 apresenta os principais processos de beneficiamentos.

Quadro 3 – Principais processos de beneficiamentos

Beneficiamentos primários	<ul style="list-style-type: none"> • Chamuscagem; • Desengomagem (tecidos de fibras vegetais ou mistas) e fibras manufaturadas; • Purga (tecidos planos ou tecidos de malha de algodão); • Alvejamento (tecidos de fibras naturais, eventualmente fibras manufaturadas); • Mercerização (algodão, eventualmente linho); • Aplicação de alvejante ótico; e • Termofixação.
Beneficiamentos secundários	<ul style="list-style-type: none"> • Tingimento; e • Estampagem.
Beneficiamentos finais ou acabamentos	<ul style="list-style-type: none"> • Flanelagem; • Navalhagem; • Chamuscagem; • Calandragem; • Resinagem; e • Aplicação de produtos (amaciantes, hidrófobos, hidrófilos, repelentes etc.).

Fonte: Adaptado de Malufe e Kolbe (2003).

Na etapa de beneficiamentos secundários são realizados os processos de tingimentos. O tingimento de tecidos se originou há milhares de anos e ao longo do tempo a quantidade de corantes comerciais disponíveis foi aumentando. Técnicas modernas de tingimento levam em consideração fatores que estão relacionados com a origem da fibra têxtil, propriedades estruturais, categoria e disponibilidade do corante, afinidade tintorial e poder de fixação do corante em relação ao tipo de fibra, equipamentos, fatores econômicos entre outros (GUARATINI; ZANONI, 2000).

3.1.6 Corantes Têxteis

O setor têxtil faz uso de aproximadamente 100.000 diferentes tipos de corantes, muitos dos quais apresentam em suas estruturas moleculares o grupo azo (-N=N-), o qual é potencialmente perigoso e conhecido por seus efeitos tóxicos, carcinogênicos e mutagênicos (KALRA; GUPTA, 2021; LAU et al., 2014). Anualmente são consumidos mundialmente cerca de 7×10^5 toneladas de corantes sintéticos (KÖKTÜRK et al., 2021) com $0,96-1,2 \times 10^6$ toneladas de substâncias auxiliares consumidas no tingimento de tecidos (BURKINSHAW; SALIHU, 2019). Estima-se que 10-15 % dos corantes são descartados no meio ambiente por meio dos efluentes industriais (KALRA; GUPTA, 2021).

A definição técnica de um corante é dada por Maluf e Kolbe (2003, p. 219) como sendo “um corante é um composto químico que pode ser fixado a um material qualquer, por exemplo, numa fibra têxtil, de forma mais ou menos permanente, e que produz na mente humana a sensação visual de uma dada cor”. Além disso, os corantes podem ser diferenciados dos pigmentos de acordo com a sua solubilidade no meio de aplicação, onde os corantes têm a característica de serem solúveis e os pigmentos insolúveis (MALUF; KOLBE, 2003).

O processo de fixação de um corante no tecido pode ser realizado por vários mecanismos químicos e físicos, sendo estes: ligações covalentes, ligações de hidrogênio, eletrostática e absorção (CLARK, 2011; GRISHANOV, 2011).

Classificação dos corantes em função da fibra

A classificação dos corantes por aplicação na indústria têxtil dada por SALEM (2010) é apresentada no Quadro 4, no qual se demonstra suas aplicações em diferentes fibras.

Quadro 4 – Classificação dos corantes por aplicação

Corantes/Fibras	Cel	WO	S	CA	CT	PA	PES	PAC
Direto	X	---	X	---	---	---	---	---
Reativo	X	---	X	---	---	---	---	---
Sulforosos	X	---	---	---	---	---	---	---
Azoico	X	---	---	---	---	---	---	---
À tina	X	---	---	---	---	---	---	---
Catiônicos	---	---	--	---	---	---	---	X
Ácidos	---	X	X	---	---	X	---	---
Complexos metálicos	---	X	X	---	---	X	---	---
Dispersos	---	---	---	X	X	---	X	---
Branco ótico	X	X	X	X	X	X	X	X

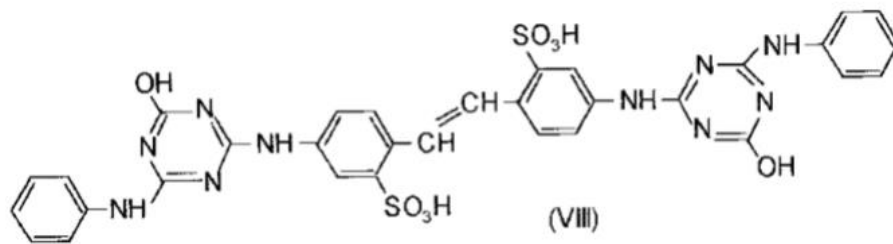
Cel: fibra celulósica; WO: lã; S: seda; CA: acetato de celulose CT: triacetato de celulose; PA: poliamida; PES: poliéster e PAC: acrílico.

Fonte: Adaptado de Salem (2010).

Branqueadores Ópticos

A maioria das fibras têxteis na sua forma natural normalmente apresentam uma cor amarelada. A utilização de alvejantes químicos, que agem na oxidação da fibra, tem a capacidade de atenuar a aparência amarelada das fibras. A utilização de branqueadores ópticos, também chamados de corantes brancos ou mesmo branqueadores fluorescentes, também apresentam a capacidade de diminuir o aspecto amarelado causando a percepção visual de um tecido mais branco. A presença de grupos carboxílicos, azometino (-N=CH-) ou etilênicos (-CH=CH-) associados a grupos benzênicos, naftalênicos, pirênicos e anéis aromáticos, quando excitados por luz ultravioleta na faixa de 430 a 440 nm provocam reflexão por fluorescência causando a percepção de brancura (CHOUDHURY, 2011).

Figura 8 – Estrutura de um corante branqueador

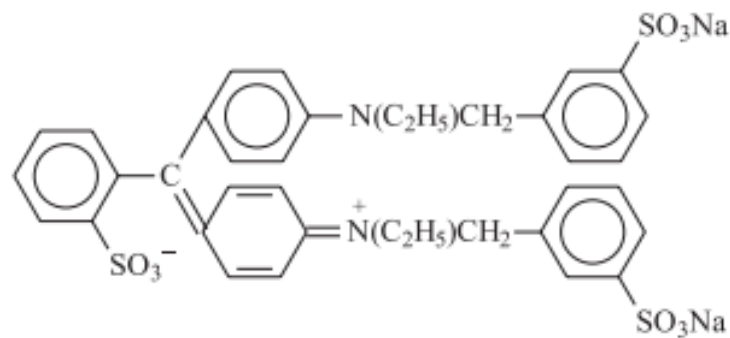


Fonte: Guaratini e Zanoni (2000).

Corantes ácidos e complexo metálico

Correspondem a um grande grupo de corantes aniônicos que apresentam em suas moléculas de um a três grupos sulfônicos que são responsáveis por tornar o corante solúvel em água, e têm vital importância no método de aplicação do corante em fibras proteicas (lã, seda) e em fibras de poliamida (SEKAR, 2011a).

Segundo Guaratini e Zanoni (2000), “o processo de fixação desses corantes se dá por meio de uma ligação de troca iônica envolvendo o par de elétrons livres dos grupos amino e carboxilato das fibras proteicas, na forma não-protonada”.

Figura 9 – Estrutura do corante ácido: *Acid Blue 9*

Fonte: Vianna et al. (2008).

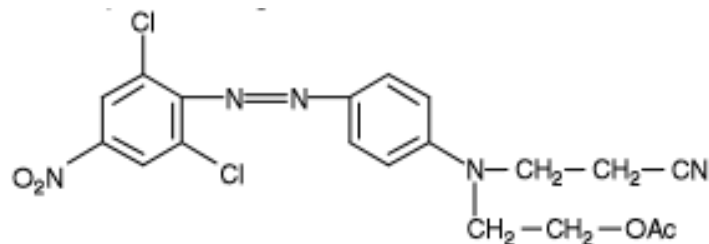
Corantes Dispersos

Os corantes dispersos são insolúveis ou ligeiramente solúveis em água, por isso, são aplicados a partir de uma dispersão aquosa na presença de um agente dispersante. Corantes dispersos requerem ligeira acidez (pH de 4,0 a 4,5) para seu esgotamento na fibra. O aquecimento da solução de corante acelera a taxa de difusão

dos corantes para dentro da estrutura da fibra. Uma vez dentro do sistema polimérico da fibra, as moléculas de corante são mantidas por ligações de hidrogênio e forças de Van der Waals (CHATTOPADHYAY, 2011b).

Este grupo de corantes tem sido mais frequentemente utilizados no tingimento de fibras manufaturadas, como por exemplo: acetato celulose, poliamida, poliéster e poliacrilonitrila (GUARATINI; ZANONI, 2000).

Figura 10 – Estrutura do corante disperso: *Disperse Orange 30*



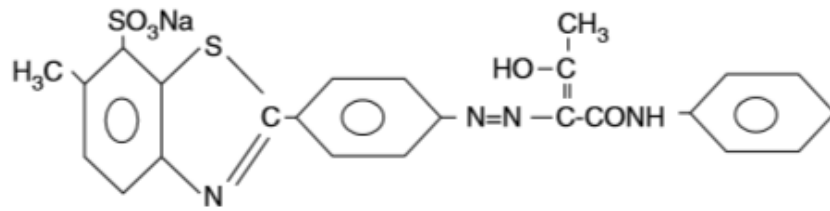
Fonte: Gulrajani (2011).

Corantes diretos

Os corantes diretos são relativamente baratos. Eles estão disponíveis em uma grande variedade de cores, porém não possuem um alto brilho de cor (SEKAR, 2011b). Este tipo de corante é mais utilizado no tingimento de algodão e fibras celulósicas e são solúveis em água. Os corantes diretos são a classe individual mais importante para o algodão, no sentido de que são simples de usar. (SEKAR, 2011b).

Devido ao seu caráter aniônico, o tingimento com corantes diretos é realizado na presença de um eletrólito geralmente o cloreto de sódio ou sulfato de sódio a fim de modificar parcialmente o caráter iônico da celulose, que em solução aquosa também possuirá o mesmo caráter do corante (SALEM, 2010).

Estes corantes apresentam baixa a moderada solidez da cor à lavagem. Portanto, são usados em materiais em que uma boa solidez da cor não é de primordial importância. (SEKAR, 2011b).

Figura 11 – Estrutura do corante direto: *Direct Yellow 8*

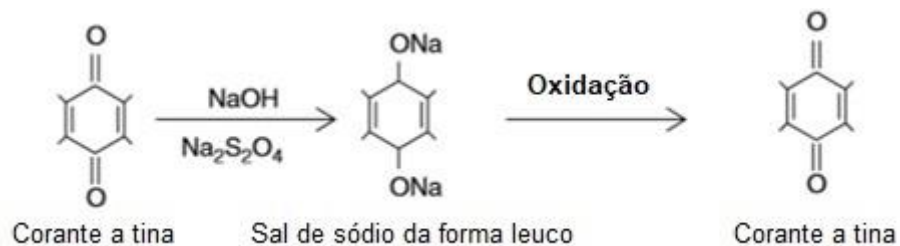
Fonte: Chattopadhyay (2011b).

Corantes a Tina

Os corantes a tina também são utilizados no tingimento de algodão e demais fibras celulósicas. Possuem baixa solubilidade em água e estão disponíveis em pó, líquido e em pasta. A forma líquida é produzida utilizando solventes orgânicos. Os corantes a tina com pouquíssimas exceções se enquadram em dois grupos claramente definidos, a saber: indigóide e antraquinonóide. O primeiro grupo inclui índigo, tioíndigo e seus derivados, enquanto o último inclui derivados de antraquinona, bem como quininas heterocíclicas (CHATTOPADHYAY, 2011b; CHAVAN, 2011).

Esses compostos são caracterizados como o grupo cetônico (C=O), que são convertidos em compostos leuco (C-OH) obtidos como resultado do tratamento com hidrossulfito de sódio (agente redutor). Na presença de hidróxido de sódio, a forma leuco é convertida em sal de sódio (C-ONa) e, assim, confere solubilidade aos corantes, conforme demonstrado na Figura 12. Os corantes são aplicados aos materiais têxteis nesta forma e após a conclusão do tingimento, a forma solúvel do corante é oxidada de volta à forma insolúvel original (BURKINSHAW, 2016).

Figura 12 – Mecanismo de redução dos corantes à tina



Fonte: Chattopadhyay (2011b).

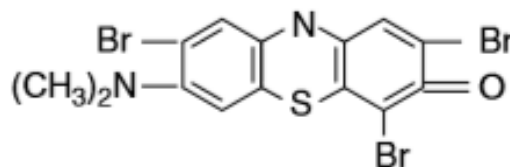
Corantes sulfurosos

Os princípios de aplicação dos corantes sulfurosos são os mesmos que os dos corantes a tina. O processo consiste em quatro etapas, incluindo redução do corante para torná-lo solúvel, aplicação do corante, isto é, tingimento, oxidação do corante absorvido na fibra e, finalmente, enxague ou lavagem rápida (CHATTOPADHYAY, 2011b).

Os corantes de enxofre são quimicamente complexos e, na maior parte, são estruturas indeterminadas. Em essência, os corantes são macromoléculas que compreendem misturas de oligômeros cromogênicos e compostos de alta massa molar ligados via ligações dissulfeto e polissulfeto ($-S_n-$) e que contêm grupos funcionais que podem ser reduzidos (BURKINSHAW, 2016).

Corantes de enxofre são usados principalmente para tingir fibras celulósicas e suas misturas com fibras sintéticas, especialmente quando são exigidos tons pesados de preto, azul, verde e marrom com boas propriedades de solidez da cor. O azul profundo do denim (jeans) é um produto de corantes de enxofre. (CHATTOPADHYAY, 2011b; CHAVAN, 2011).

Figura 13 – Estrutura do corante sulfuroso: *Sulphur Blue 9*



Fonte: Chattopadhyay (2011b).

Corantes azóicos

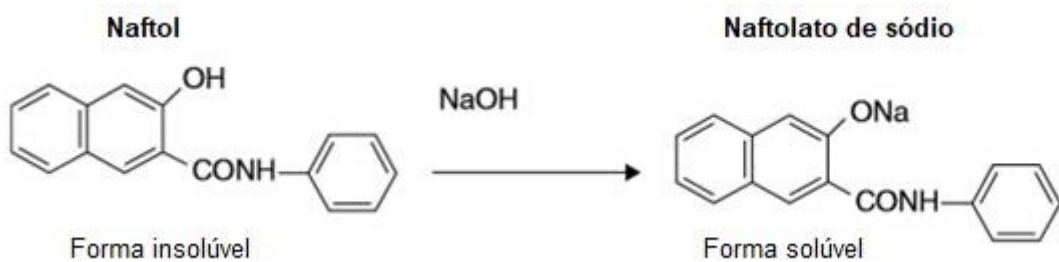
Todos os corantes azóicos contêm um grupo azo, $-N=N-$, que liga dois átomos de carbono. A maioria dos corantes azo contém apenas um grupo azo, mas alguns contêm dois (disazo), três (trisazo) ou mais (CHATTOPADHYAY, 2011a).

Trata-se de corantes coloridos insolúveis em água, que apresentam alto poder de fixação e elevada resistência contra a luz e umidade. O corante é formado

diretamente sobre a fibra por reações que ocorrem no banho de tingimento (GUARATINI; ZANONI, 2000).

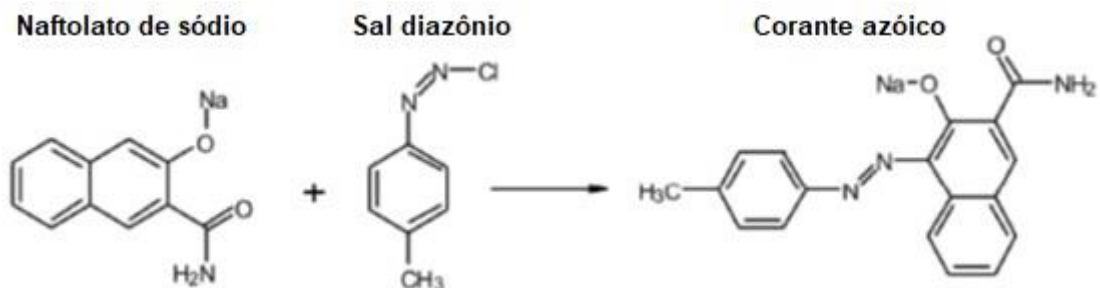
As cores azóicas são produzidas nos materiais têxteis em quatro etapas. Em primeiro lugar, os naftóis insolúveis em água são convertidos em espécies solúveis (íons naftolatos). Essa reação ocorre na presença de um álcali forte, geralmente hidróxido de sódio, conforme Figura 14. Em segundo lugar, os íons naftolatos são aplicados nos materiais têxteis, pois apresentam afinidade para as fibras celulósicas, particularmente na presença de sal. Em terceiro lugar, a base é diazotizada, por uma reação chamada diazotização e, finalmente, o íon naftolato já fixado na fibra é tratado com a base diazotizada solúvel ou com um sal de diazônio, produzindo um corante insolúvel em água formando uma cor intensa no substrato. Esta etapa final, conforme observado na Figura 15, é conhecida como acoplamento (CHATTOPADHYAY, 2011a).

Figura 14 – Conversão do naftol em naftolato de sódio



Fonte: Chattopadhyay (2011a).

Figura 15 – Reação entre o naftolato de sódio e o sal diazônio formando o corante azóico



Fonte: Chattopadhyay (2011a).

Corantes reativos

Devido à sua popularidade em todo o mundo, os corantes reativos atualmente representam cerca de 55 % do consumo global de corantes para fibras celulósicas. Apesar da grande popularidade global dos corantes reativos para o algodão e outras fibras celulósicas, seu uso em processos de tingimento por imersão apresenta múltiplos desafios ambientais (BURKINSHAW; SALIHU, 2019).

São corantes aniônicos solúveis em água e estão disponíveis em várias formas, tais como grânulos, pós finos e soluções altamente concentradas. Em geral, os materiais têxteis coloridos com corantes reativos têm uma excelente resistência à luz e à lavagem. No entanto, corantes reativos com cromóforo azo apresentam menor solidez à luz em relação aos corantes reativos azo do tipo complexo metálico. (CHATTOPADHYAY, 2011b).

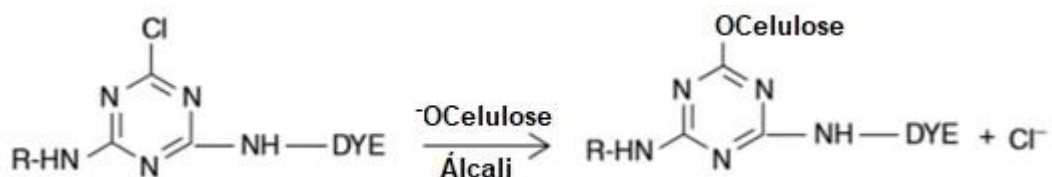
Corantes reativos são uma das cinco classes de corantes (diretos, sulfurosos, à tina, azóicos e reativos) que podem ser utilizados para tingir algodão e outras fibras celulósicas usando processos de tingimento por imersão (BURKINSHAW; SALIHU, 2019).

Conforme destacado por Chattopadhyay (2011b), os corantes reativos consistem em quatro partes:

1. A parte cromógena ou cromófora, que contribui com a cor do corante.
2. O sistema reativo, que permite que o corante reaja com o substrato.
3. Uma ponte de ligação que une o sistema reativo à parte cromófora.
4. O grupo solubilizante ligado ao grupo cromóforo para conferir a solubilidade em água do corante.

A Figura 16 mostra a reação de um corante reativo com a celulose.

Figura 16 – Reação da celulose do algodão com corante reativo



Fonte: Chattopadhyay (2011b).

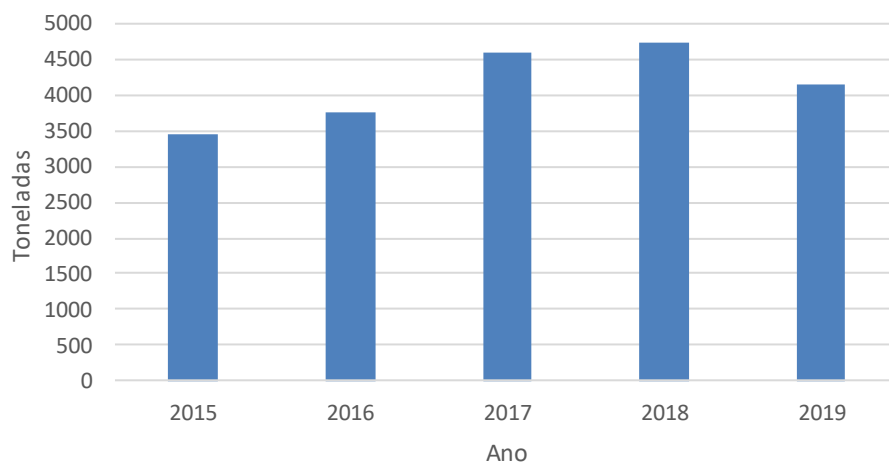
3.2 CORANTE ÍNDIGO

O índigo pertence à classe de corante à tina mais importante em termos de volume e o mais utilizado no tingimento de denim (CLARK, 2011). A palavra índigo é derivada do grego “indikon” e do latim “indicum” e significa “uma substância da Índia”, porque era a região da qual se originava o corante comercializado na época do Império Greco-Romano (ESCUDERO; LIRES, 2006).

Esse corante é também conhecido como índigo azul e indigotina (fórmula química $C_{16}H_{10}N_2O_2$, massa molar $262,27 \text{ g mol}^{-1}$), se apresenta à temperatura ambiente e pressão normal como pequenos cristais azul-violeta escuros com um brilho acobreado distinto. O índigo absorve a luz na parte laranja do espectro ($\lambda_{\text{máx}} = 613 \text{ nm}$). Apresenta baixa solubilidade em água e pouco solúvel na maioria dos solventes comuns, apresenta uma melhor solubilidade em solventes orgânicos polares do que nos apolares. A baixa solubilidade é justificada devida às fortes interações intermoleculares das ligações de hidrogênio (pontes de hidrogênio) que são formadas nos cristais de índigo. A ligação de hidrogênio também explica o ponto de fusão relativamente alto do índigo de aproximadamente $300 \text{ }^\circ\text{C}$ (CHAVAN, 2015).

Segundos os dados do Sistema COMEX STAT do Ministério da Indústria, Comércio Exterior e Serviços, em 2019 o Brasil importou 4140 toneladas de corante índigo sintético (C.I. 73000) (BRASIL, 2019). A Figura 17 apresenta a importação nacional do corante índigo sintético entre os anos de 2015 e 2019.

Figura 17 – Dados de importação de corante índigo sintético C.I. 73000



Fonte: Brasil (2019).

Existem três métodos de produzir o corante índigo: extração do índigo natural, produção do índigo sintético e produção microbiana do índigo (CHAVAN, 2015).

O índigo natural é um corante azul extraído das folhas de várias espécies do gênero *Indigofera*, popularmente conhecidas como anileiras. Este corante era muito apreciado pelas antigas civilizações do Egito, Grécia e Roma (MELO; BARROSO, 2001).

Figura 18 – *Indigofera tinctoria*



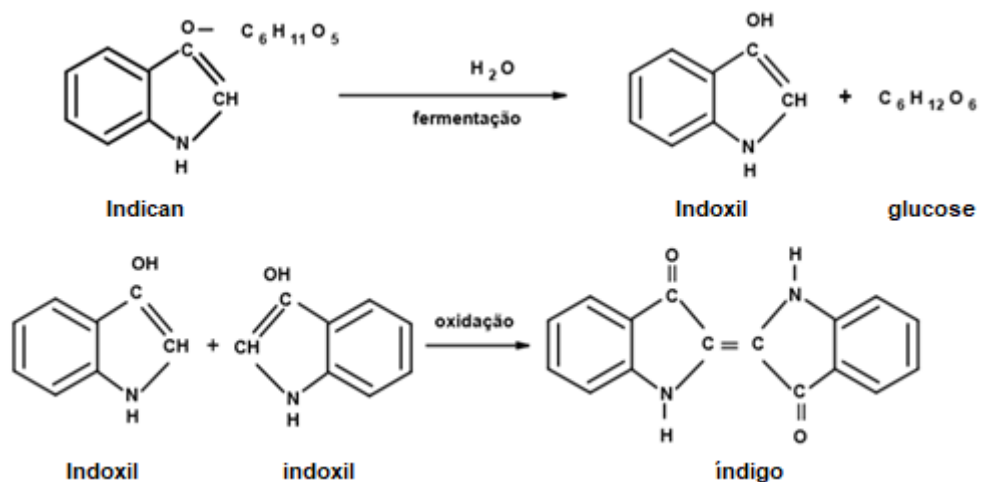
Fonte: Ferreira e Lima (2007).

Para obtenção do índigo natural, as plantas cortadas são colocadas para macerar em grandes tanques, com água alcalinizada com óxido de cálcio (cal) ou urina e ao fermentar geram amônia. As plantas contêm um glicosídeo solúvel e incolor chamado Indican (indoxil- β -D-glicopiranósido), no caso da *Indigofera*, que se liberta por ação de uma enzima glicosidase dando indoxil e açúcar. Depois de um tempo, entre 10 e 15 horas, é necessário agitar a solução para que o oxigênio reaja com o indoxil, as reações químicas do processo são apresentadas na Figura 19. Na medida em que o meio é enriquecido em índigo, este se precipita na forma de um pó azul intenso. Deixa-se sedimentar e o excesso de líquido é extraído pressionado a pasta várias vezes por meio de um filtro de tecido. Finalmente, é necessário cortar em cubos e deixar secar ao ar (ESCUDERO; LIRES, 2006), conforme observado na Figura 20.

O processo natural do índigo apresenta algumas desvantagens como baixo rendimento e presença de impurezas. Aproximadamente 60 % das moléculas de indoxil são convertidas em índigo, ou seja, 40 % do indoxil são perdidos durante o processo na formação de impurezas como isatina, indirubina e matéria mineral e

outros subprodutos da reação como o indigo-brown, indigo-yellow e indigo-gluten. Com o advento da resolução industrial, a procura pelo corante índigo aumentou substancialmente e o processo de extração natural, era considerado caro, e não se conseguia produzir em quantidades necessárias para atender à crescente demanda da indústria de vestuário, o que levou os químicos da época a procurar métodos sintéticos para produzir o corante (CHAVAN, 2015).

Figura 19 – Obtenção do índigo natural



Fonte: Ferreira e Lima (2007).

Figura 20 – Blocos de índigo natural

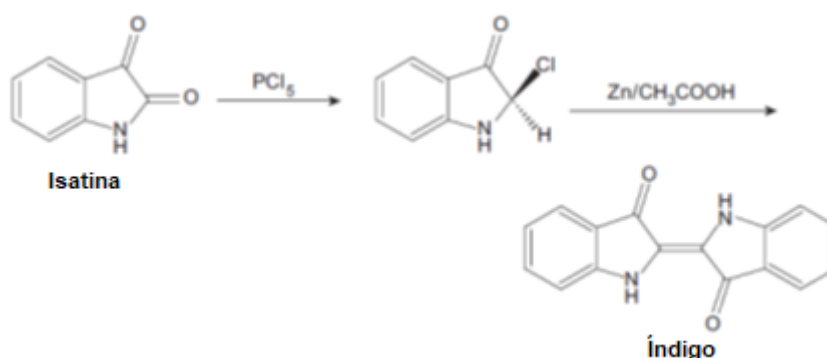


Fonte: Ferreira e Lima (2007).

O químico alemão Adolf von Baeyer (1835-1917) desenvolveu três rotas para a síntese do corante índigo, a primeira a partir da isatina em 1878 (Figura 21), a segunda a partir de ácido cinâmico (Figura 22) e a terceira síntese a partir de 2-

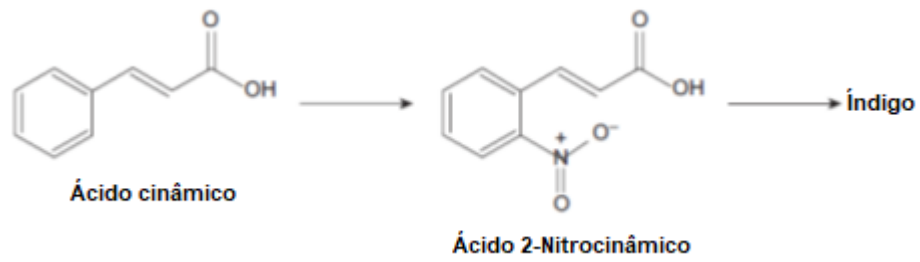
nitrobenzaldeído (Figura 23), ambas em 1882. Em 1905, Baeyer foi agraciado com o Prêmio Nobel de Química, em reconhecimento a seus trabalhos sobre o índigo. No entanto, suas rotas de síntese não eram economicamente viáveis para a produção em larga escala. Sínteses economicamente praticáveis de índigo foram desenvolvidas por um químico alemão-suíço, Karl Heumann (1850-1894), e por um químico industrial alemão, Johannes Pfleger (1867-1957). A primeira síntese de Heumann, em 1890, usou a anilina como material de partida (Figura 24), porém o processo não era economicamente atraente. Sua segunda síntese usou o ácido antranílico como material de partida e obteve um alto rendimento de índigo nesse procedimento alternativo (Figura 25). O processo foi escalado para um nível industrial pela BASF e Hoechst em 1897. Em 1901, Pfleger, trabalhando para Hoechst, modificou o primeiro método de Heumann adicionando sodamida (NaNH_2) resultando em um processo de reação muito mais eficiente (Figura 26). O uso da anilina relativamente barata como material de partida e da sodamida foram os dois fatores principais no sucesso econômico da síntese de índigo industrial da BASF-Hoechst. Em 1925, os pesquisadores da BASF desenvolveram uma síntese aprimorada de N-fenilglicina a partir da N-metilolação da anilina com formaldeído e cianeto de hidrogênio, seguida por saponificação do intermediário nitrílico resultante (Figura 27). Essa modificação forneceu uma economia adicional no método geral de produção de índigo. Em 1914, a BASF produzia 80 % do índigo sintético do mundo, que resultou na queda das exportações indianas de índigo natural que caíram de 187.000 toneladas em 1895 para 11.000 toneladas em 1913. Assim, em 1913, o índigo natural havia sido quase inteiramente substituído pelo índigo sintético (CHAVAN, 2015).

Figura 21 – Primeira síntese de Baeyer a partir da isatina (1878)



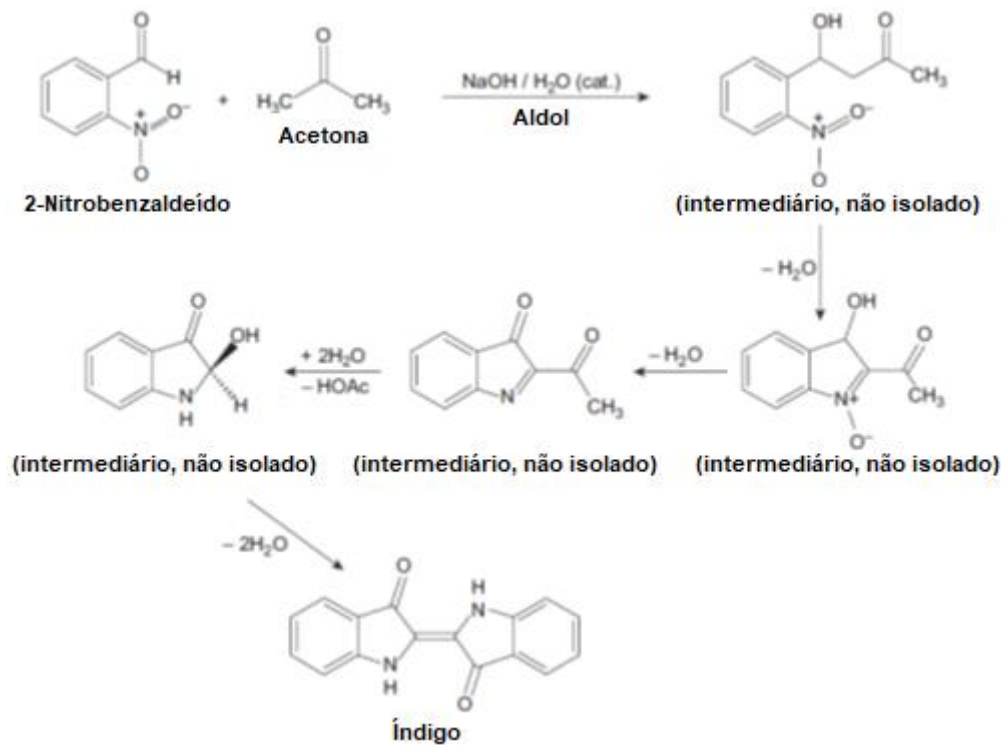
Fonte: Chavan (2015).

Figura 22 – Segunda síntese de Baeyer a partir do ácido cinâmico (1882)



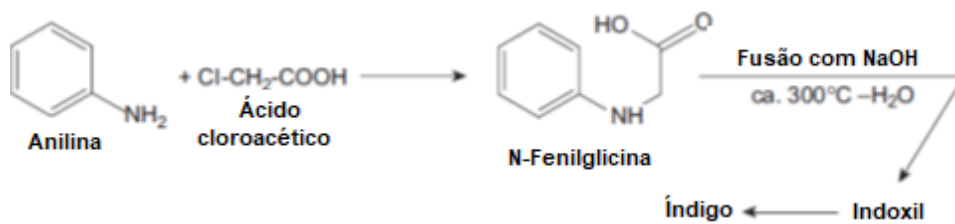
Fonte: Chavan (2015).

Figura 23 – Terceira síntese de Baeyer a partir do 2-nitrobenzaldeído (1882)



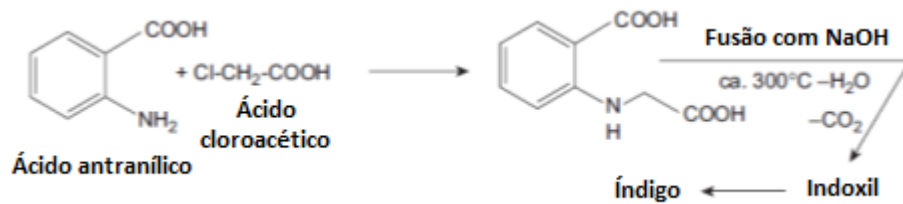
Fonte: Chavan (2015).

Figura 24 – Primeira Síntese de Heumann a partir da anilina (1890)



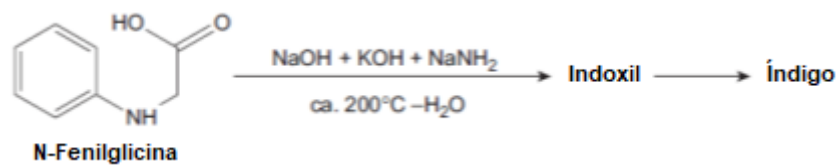
Fonte: Chavan (2015).

Figura 25 – Segunda síntese de Heumann a partir do ácido antranílico (1890)



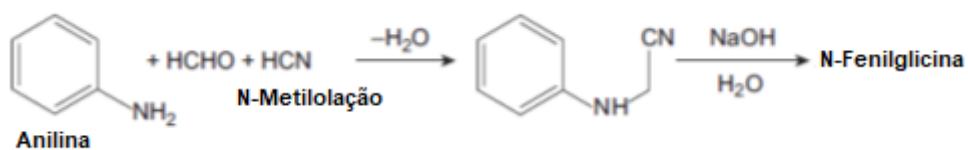
Fonte: Chavan (2015).

Figura 26 – Modificação da primeira síntese de Heumann por Pflieger (1901)



Fonte: Chavan (2015).

Figura 27 – Síntese aprimorada da N-fenilglicina pela BASF (1925)



Fonte: Chavan (2015).

Os processos atuais de produção química do índigo não partem de material renovável, dependem de precursores petroquímicos relativamente baratos. A química usada para a produção industrial de índigo é bastante severa, não ambientalmente amigável e leva a problemas no descarte dos resíduos de corante. Para evitar a formação de grandes fluxos de resíduos e poder usar uma matéria-prima renovável, é desejável desenvolver um processo mais sustentável. Para isso, abordagens biotecnológicas estão sendo exploradas (FABARA; FRAAIJE, 2019).

Como uma abordagem alternativa e promissora, a produção de índigo por fermentação tem sido explorada desde o início da década de 1980 quando as primeiras cepas bacterianas capazes de síntese de índigo foram identificadas. Entre os produtores de índigo microbiano descobertos, a maioria são bactérias degradadoras de hidrocarbonetos aromáticos. Embora várias cepas e enzimas bacterianas tenham sido identificadas como capazes de produzir índigo, ainda não

existe um processo biotecnológico industrial em larga escala para a produção de índigo e as interações de transformação entre intermediários e subprodutos ainda não são claras. Além disso, baixo rendimento de índigo e eficiência que ainda apresenta alto custo prejudicaram a produção prática. Portanto, é essencial combinar as tecnologias de biologia molecular e engenharia metabólica para investigar os mecanismos e a aplicação industrial da biossíntese de índigo no futuro (CHAVAN, 2015; FABARA; FRAAIJE, 2019).

O corante índigo blue é utilizado no tingimento do denim que é o jeans, e na maioria dos processos os fios de algodão do urdume que são tingidos (PAUL, 2015).

3.3 DENIM E JEANS

A presença global do jeans é uma afirmação que pode ser facilmente comprovada observando a quantidade de pessoas que usam jeans ao seu redor, e em qualquer país (FARASHAHI, 2016).

O denim é um dos principais setores da indústria têxtil, é fabricado por mais de 15 países ao redor do mundo. A produção total de denim no mundo é estimada em 7,7 bilhões de metros do tecido. A Ásia produz mais de 70 %, sendo a China o principal produtor, com uma capacidade de aproximadamente 3 bilhões de metros. Ao lado da China, a Índia está em segundo lugar, com uma capacidade de produção superior a 1 bilhão de metros de tecido denim. Outros países que se destacam na produção de jeans são Paquistão, Bangladesh, Turquia e Estados Unidos. A Europa e os Estados Unidos são os maiores mercados da moda em jeans, países com a economia emergente, como China e Índia, estão testemunhando um aumento constante na demanda. Segundo estimativas da indústria, o consumo de jeans nos Estados Unidos é de oito pares por pessoa, enquanto na China é de um par e de 0,3 per capita na Índia (AMUTHA, 2017).

O processo começa com o cultivo de algodão, fiação, tingimento de urdidura, tecelagem, acabamento e confecção de roupas (AMUTHA, 2017). O denim é um tecido de sarja 3/1 resistente e durável, é geralmente fabricado a partir de algodão ou uma mistura de algodão com elastano, poliéster, liocel, lã, linho, cânhamo, entre outras fibras (FARASHAHI, 2016). A estrutura de tecelagem do ligamento de sarja dá origem às linhas diagonais características do tecido denim (CHROONA, 2016).

O denim jeans tem como característica a utilização de fios no urdume previamente tintos, geralmente com corante índigo, enquanto os fios de trama são brancos (sem tingimento) (FARASHAHI, 2016). Quando o fio de algodão tinto com índigo está sem torção, é possível observar que as camadas internas permanecem sem cor, isto se deve à capacidade do índigo de conferir cor à superfície do fio devido à penetração parcial nas fibras de algodão (CHAVAN, 2015).

As peças de jeans também podem ser produzidas a partir do tecido de denim cru. Depois de fabricada, a peça pode ser tingida em diferentes cores e tons, conforme a necessidade do mercado. Esse processo apresenta algumas vantagens sobre o tingimento de tecidos, como produção mais rápida, redução no prazo de entrega e diminuição dos impactos ambientais. O tingimento de roupas vem continuamente evoluindo e se adaptando às mudanças da moda, necessidades do mercado e avanços tecnológicos, e parece estar caminhando para a implantação de práticas industriais mais sustentáveis (PAUL, 2015).

O índigo é amplamente utilizado no tingimento de denim, pois confere a cor azul característica ao jeans. Embora o índigo possua baixa solidez da cor à lavagem, essa característica é considerada uma vantagem para obter a aparência e design desejados. Apesar de parecer um benefício, isso, leva a grandes problemas de efluentes durante o processo de tingimento e, posteriormente, na lavagem de roupas de jeans. Outros tipos de corantes utilizados na fabricação de jeans são os corantes não índigo, como os corantes sulforosos. Os corantes não índigo são mais eficientes e são uma melhor alternativa ecológica aos corantes índigo (PAUL, 2015).

A técnica de redução no tingimento de índigo também tem causado preocupação. O uso do hidrossulfito de sódio como agente redutor está associado a vários problemas ambientais. O índigo pré-reduzido comercialmente disponível mostra melhor fixação, requer menos produtos químicos e resulta em baixa carga de efluente (BUSCIO; GUTIÉRREZ-BOUZÁN, 2017).

A recuperação industrial do índigo usando ultrafiltração está em operação desde 1982. Após o processo de tingimento, o índigo não fixado acumula-se na forma de um pigmento insolúvel. Não estando contaminado por corantes de enxofre, pode ser recuperado primeiramente removendo as fibras dispersas em uma etapa de pré-filtração, seguido por três estágios de ultrafiltração com membrana de fibra oca ou membrana de polissulfona. O líquido filtrado, contendo todos os produtos auxiliares

utilizados no processo de tingimento, como sais, agentes redutores, impurezas cáusticas e de corante, é descarregado no sistema de tratamento de efluentes, enquanto o índigo retido nas membranas de ultrafiltração pode ser recuperado em quantidades suficientes (98 %) e reutilizado em um novo processo de tingimento ao ser misturando com o corante virgem (BUSCHLE-DILLER, 2006).

Outro dado importante e que merece a devida atenção está relacionada ao consumo de água na produção do jeans. Estima-se que são consumidos 70 litros de água para produzir uma única peça de jeans. Com uma estimativa anual de produção de 5000 milhões de peças de jeans, o consumo total de água pode chegar à ordem de 350 milhões de metros cúbicos por ano. Após analisar esses dados, fica fácil entender por que o acabamento de jeans utilizando cada vez menos água tem se tornado uma prioridade para muitas marcas (GARCIA, 2015; BUSCIO; GUTIÉRREZ-BOUZÁN, 2017).

3.4 CONSUMO DE ÁGUA NO TINGIMENTO

A água é um recurso natural precioso e um meio necessário para a maioria das formas de tingimento (RICHARDS, 2015). Embora a água seja de importância fundamental no tingimento, a quantidade de água utilizada varia, de acordo com, por exemplo, o tipo de máquina utilizada, o tipo de fibra utilizada, a forma física da fibra, tipo de corante etc. (BURKINSHAW; SALIHU, 2019). O Quadro 5 indica os requisitos de água de várias máquinas e processos usados no tingimento.

Quadro 5 – Consumo de água em tipos de máquinas/processos de tingimento

Máquina de tingimento/processo	Consumo de água (L kg ⁻¹)
Beam	167
Beck	234
Jet	200
Jig	100
Paddle	292
Skein	250
Stock	167
Pad-batch	17
Package	184
Contínuo	167
Índigo	8 - 50

Fonte: Shukla (2007).

Embora números precisos não estejam disponíveis referentes ao consumo global de água nos tingimentos, uma estimativa indicativa foi proposta por Burkinshaw (2016) com base no consumo global de fibra têxtil no ano de 2012, assumindo uma razão média de relação de banho de 1:8 (1 kg de fibras para 8 litros de água) para tingimento, e uma média cumulativa de 1:10 para processos úmidos associado ao tingimento por exemplo, molhar, enxaguar, lavar, etc. No entanto esse nível estimado de consumo de água, que corresponde a 18 L por kg de fibra, pode ser um pouco modesto, quando comparado ao uso de água relatado em processos de tingimento comercial, como a quantidade de água consumida no tingimento de algodão utilizando corantes reativos em máquina Jet, conforme apontado no Quadro 6 (BURKINSHAW; SALIHU, 2019).

Quadro 6 – Consumo de água em tingimento de algodão utilizando corantes reativos em máquina Jet

Corante	Consumo de água (L kg ⁻¹)		
	Banho de tingimento	Água de resfriamento	Total
Novocron FN	82	81,9	163,9
Remazol RGB	82	105,3	187,3

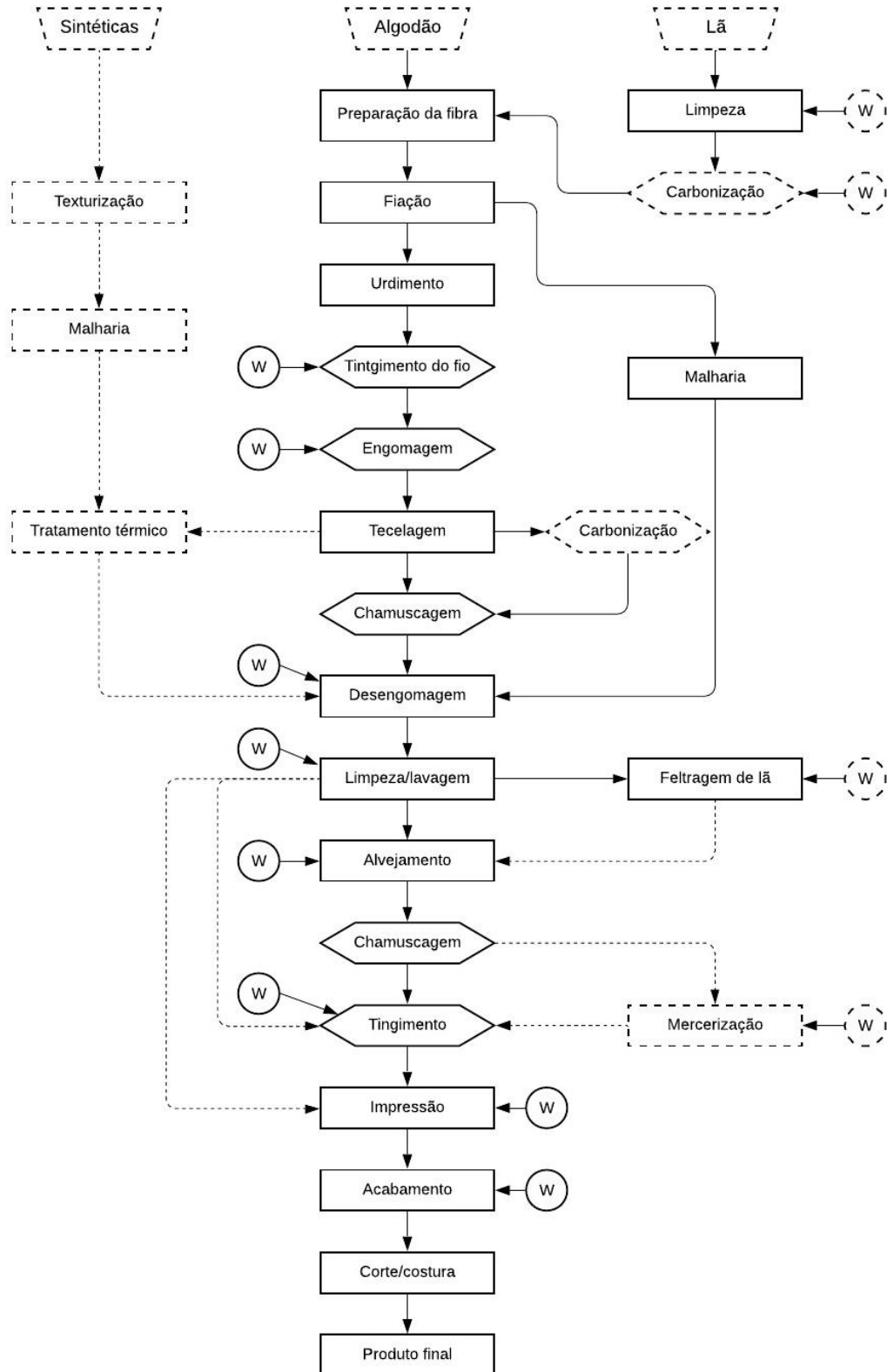
Fonte: Adaptado de Burkinshaw e Salihu (2019).

Economizar água não é apenas uma necessidade ambiental, a entrada de água representa um custo significativo para a empresa (RICHARDS, 2015). Devido ao fato de que as operações de tingimento consumirem grandes volumes de água de boa qualidade, que está se tornando escassa e, conseqüentemente, o desejo de qualquer fabricante é reduzir o consumo de água. Várias vantagens estão associadas a isso. Além da redução no custo do processo, a carga de poluição também diminui à medida que a adição de produtos químicos com base no volume de banho é reduzida e, portanto, a quantidade de efluente submetido a tratamento é menor (SHUKLA, 2007).

A produção de algodão é uma cadeia de suprimento altamente complexa que afeta os recursos hídricos de vários países. A quantidade média de água consumida para produzir uma camiseta de algodão tingida ou uma calça jeans de algodão é de aproximadamente 11.000 m³/ton, esse valor contempla o uso de água de 30, 140, 190 e 140 m³/ton para as etapas de branqueamento, tingimento, impressão e acabamento, respectivamente. O consumo de algodão representa 2,6 % do consumo global de água (BURKINSHAW, 2016).

A Figura 28 apresenta um fluxograma geral para a produção de produtos têxteis destacando as etapas dos processos em que se utiliza água.

Figura 28 – Fluxograma geral para a produção de têxteis usando água (W)



Fonte: Adaptado de Burkinshaw (2016).

Nesse contexto, estudos vêm sendo realizados para o tratamento de efluentes provenientes do tingimento do denim (UZAL, 2015).

3.5 TRATAMENTO DE EFLUENTES DA INDÚSTRIA TÊXTIL

A indústria têxtil é responsável por altos níveis de poluição ambiental e o setor de beneficiamento utiliza grandes volumes de água e geram efluentes durante os processamentos a úmido, o que ocasiona muitas despesas e cria substâncias químicas ambientalmente poluentes. Aproximadamente 20 % dos poluentes industriais da água vêm da produção têxtil, tingimento, acabamento e distribuição de produtos têxteis (CANAVAN, 2015).

Tipicamente para se produzir um quilo de tecido utiliza-se de 200 a 400 L de água e, as descargas das águas residuais são uma das principais preocupações ambientais se sobrepondo as emissões gasosas e os resíduos sólidos (YUKSELER, 2017).

A indústria têxtil consome grandes quantidades de água e de produtos químicos distribuídas em várias etapas ao longo do processo de produção têxtil, razão pela qual adveio a necessidade do desenvolvimento de metodologias com foco na minimização do consumo da água e sua reutilização, bem como da minimização e, quando aplicável, na reutilização de matérias-primas nas etapas de produção (YUKSELER, 2017).

Processos de produção mais limpos e medidas de prevenção da poluição proporcionam benefícios ambientais e econômicos, a conscientização dos consumidores relacionada as questões ambientais têm aumentado a busca por produtos mais socialmente aceitáveis, como aqueles produzidos a partir da reciclagem e o *upcycling* (CANAVAN, 2015).

É esperado que uma fábrica têxtil moderna que realiza processos de fabricação com foco na redução da emissão de poluentes e processos mais limpos ecologicamente, possua uma instalação de tratamento de resíduos que opere dentro da unidade fabril para tratar as águas residuais antes de serem lançadas em córregos, rios ou esgotos públicos (HAUSER, 2015).

O Quadro 7 apresenta os possíveis poluentes lançados nos efluentes dados por tipos de corantes e o Quadro 8 mostra alguns valores estimados segundo Shukla

(2007) para o percentual de corante fixado e o quanto pode ir para o efluente de acordo com a classe do corante.

Quadro 7 – Poluentes associados ao tingimento têxtil por classe de corante

Corante	Descrição	Poluentes	Processo	Fibra
Ácido	Compostos aniônicos aplicados em meio ácido aquoso	Ácidos orgânicos, corantes por fixar	Esgotamento contínuo e	Poliâmida e lã
Básico	Compostos catiônicos solúveis em água	Corantes por fixar, cor, agentes igualizantes	Esgotamento	Acrílica e Poliéster
Direto	Compostos aniônicos solúveis em água	Solventes, corantes por fixar, cor, sais, agentes fixadores catiônicos, surfactantes, agentes igualizantes, produtos de acabamentos	Esgotamento contínuo e	Celulósica, proteica e poliamida
Disperso	Compostos insolúveis em água usados em solução aquosa	Ácidos orgânicos, <i>carriers</i> , solventes, corantes por fixar, cor, fosfatos, lubrificantes, dispersantes, agentes igualizantes, produtos de acabamento	Alta temperatura, esgotamento contínuo e	Acrílica, poliéster, acetato, triacetato e poliamida
Reativo	Compostos aniônicos solúveis em água (classe mais ampla)	Solventes, cor, sais, solução alcalina, corantes por fixar, surfactantes, produtos de acabamento	Esgotamento, PAD-BATCH (frio) / contínuo	Celulósica, proteica e poliamida
Sulfuroso	Compostos orgânicos contendo enxofre ou sulfureto de enxofre	Cor, solução alcalina, agentes redutores e oxidantes, cor por fixar	Esgotamento contínuo e	Celulósica
Cuba ou Tina	Compostos insolúveis em água	Cor, solução alcalina, agentes redutores e oxidantes, cor por fixar	Esgotamento contínuo e	Proteica (La e Seda) Celulósica

Fonte: Abrahão e Silva (2002).

Quadro 8 – Estimativa do grau de fixação dos diferentes corantes nas fibras têxteis

Classe de Corante	Fixação do corante (%)	Tipos de fibras
Ácidos	83-93	Lã, poliamida
Azóicos	90-96	Celulósicas
Básicos	97-98	Acrílico
Diretos	70-95	Celulósicas
Dispersos	80-92	Sintéticos
Pigmentos	95-98	Lã
Reativos	50-80	Celulósicas
Sulfurosos	60-70	Celulósicas
À tina	80-95	Celulósicas
Índigo	85-90	Celulósicas

Fonte: Adaptado de Shukla (2007).

Os tratamentos convencionais para efluentes líquidos industriais podem ser classificados em primários, secundários e terciários, os quais constituem aqueles que

podem ser empregados nas indústrias têxteis (HASSAN; HAWKYARD, 2007), conforme Figura 29.

O tratamento primário é o primeiro processo na estação de tratamento de águas residuais a remover uma fração significativa do material particulado orgânico (sólidos suspensos) e contribuem para redução da Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO) das águas residuais. No caso do tratamento secundário convencional, o principal objetivo é oxidar a DBO prontamente biodegradável que escapa do tratamento primário e, também fornecer maior remoção de sólidos em suspensão (MACKENZIE, 2010).

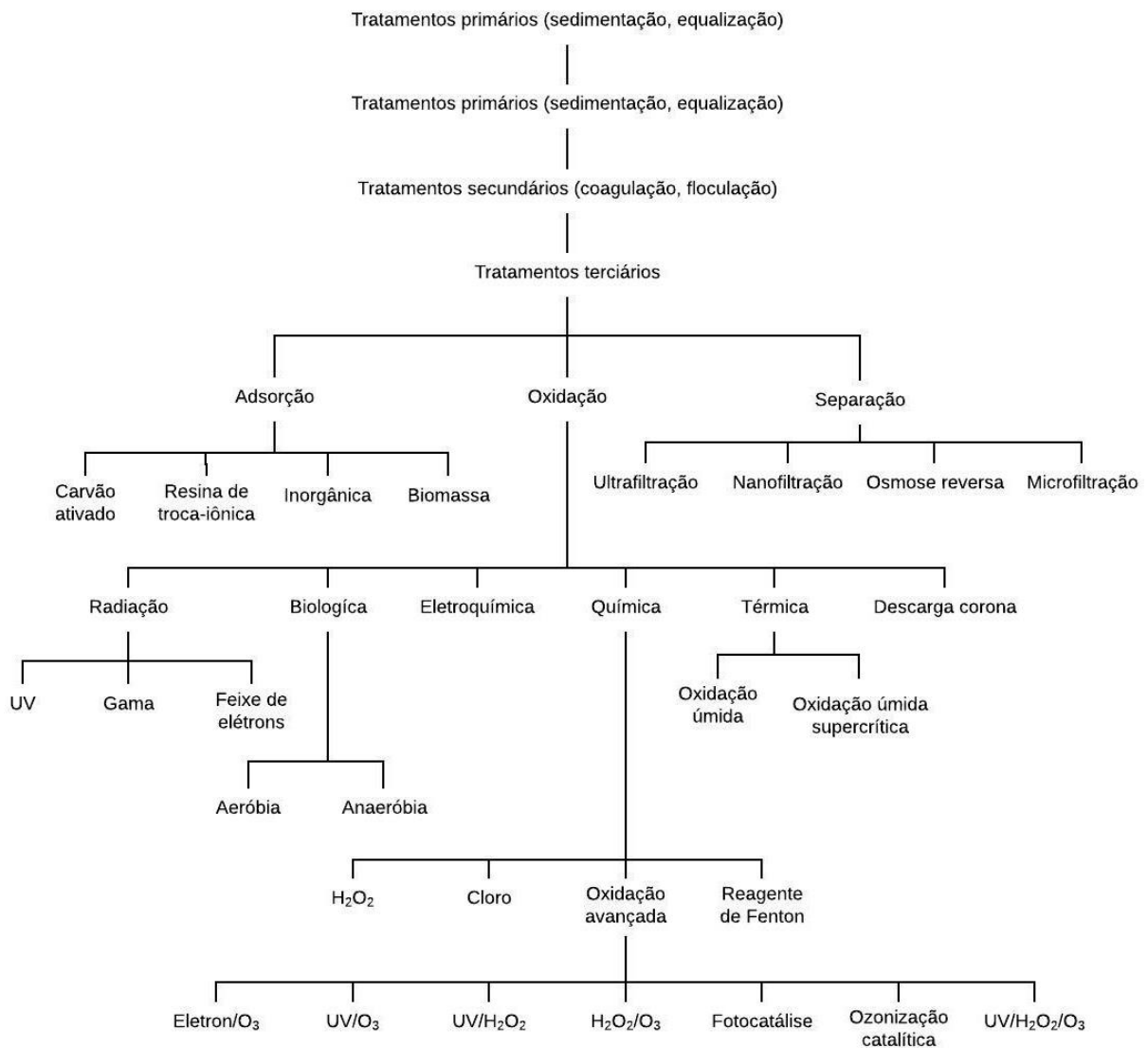
No entanto, os tratamentos primários e secundários não removem completamente a cor do efluente da tinturaria, especialmente quando se incluem corantes reativos, o que faz com que a água do rio receptor se torne colorida (HASSAN; HAWKYARD, 2007).

Nesse sentido, tratamento terciários como Processos Oxidativos Avançados têm sido usados para remover concentrações baixas e altas de compostos orgânicos e são processos capazes de promover a descoloração de efluentes. Além disso, requerem baixas quantidades de reagentes e curtos tempos de reação (RAY; CHEN; WANG, 2006).

A vantagem deste processo sobre todos os processos químicos e biológicos existentes é que eles são "amigáveis ao meio ambiente", pois não transferem poluentes de uma fase para a outra (como na precipitação e adsorção química) nem produzem grandes quantidades de lodo perigoso (MISHRA et al., 2017).

A Figura 29 apresenta os tipos de processos existentes para os tratamentos de efluentes.

Figura 29 – Processos de tratamento de efluentes



Fonte: Adaptado de Hassan e Hawkyard (2007).

3.6 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS (POA)

No tratamento dos efluentes têxteis por POA, as moléculas de corantes são oxidadas e decompostas em espécies de menor massa molar, como aldeídos, carboxilatos, sulfatos e nitrogênio, cujo objetivo final é degradá-las em dióxido de carbono e água. Vários tipos de oxidantes, incluindo cloro, peróxido de hidrogênio, ozônio e dióxido de cloro são usados para a remoção de cores das águas residuais (HASSAN; HAWKYARD, 2007).

Esses processos, embora geralmente tenham altos custos operacionais e de capital, são os únicos métodos de tratamento viáveis para efluentes que contêm materiais refratários, tóxicos e não biodegradáveis (RAY; CHEN; WANG, 2006).

Todos os POA são baseados principalmente na química do radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$), que é o principal intermediário reativo responsável pela oxidação do substrato orgânico. O radical hidroxila livre tem o segundo maior potencial oxidante e é a melhor opção para uso em processos de oxidação. No Quadro 9, estão listados os potenciais de oxidação de alguns agentes oxidantes importantes (HASSAN; HAWKYARD, 2007; RAY; CHEN; WANG, 2006).

Quadro 9 – Potencial de oxidação de diferentes oxidantes

Oxidante	Potencial de oxidação (eV)
Flúor (F_2)	3,0
Radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$)	2,8
Ozônio (O_3)	2,1
Peróxido de hidrogênio (H_2O_2)	1,8
Permanganato de potássio (KMnO_4)	1,7
Dióxido de Cloro (ClO_2)	1,5
Cloro (Cl_2)	1,4

Fonte: Adaptado de Ray, Chen e Wang (2006).

Dependendo do POA, os radicais hidroxilas podem ser gerados por meio dos seguintes métodos: (a) oxidação química usando peróxido de hidrogênio (H_2O_2), ozônio (O_3), peróxido de hidrogênio/ozônio ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$), reagente de Fenton; (b) métodos de radiação, incluindo radiação ultravioleta (UV), radiação gama, feixe de elétrons e ondas ultrassônicas (sonólise); (c) uma aplicação em conjunto dos métodos descritos em (a) com os métodos de radiação descritos em (b), em particular radiação UV ou ultrassom; e (d) fotocatalise usando radiação UV e dióxido de titânio (TiO_2) (KUMAR; SINGH; SHAH, 2021).

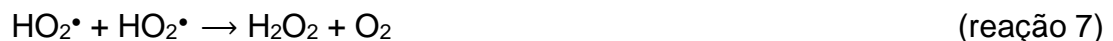
3.6.1 Peróxido de hidrogênio (H_2O_2)

O peróxido de hidrogênio (H_2O_2) é um dos agentes oxidantes mais poderosos conhecidos, é capaz de oxidar uma ampla variedade de produtos químicos, como aldeídos, álcoois, aminas, compostos azo, fenóis, cianetos, sulfetos e metais. O peróxido de hidrogênio por si só não é eficaz para a descoloração do efluente de

corante em condições normais, mesmo em ebulição. No entanto, na presença de um catalisador de ferro ou pela irradiação de luz UV o H_2O_2 se decompõe para criar uma grande quantidade de radicais hidroxilas (HASSAN; HAWKYARD, 2007; RAY; CHEN; WANG, 2006).

3.6.2 Processo Fenton $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$

O processo de Fenton envolve a adição de solução aquosa de íons Fe^{2+} e H_2O_2 para produzir um oxidante não seletivo altamente reativo, como o radical hidroxila $\bullet\text{OH}$ (reação 1). O ferro pode estar inicialmente na forma de Fe^{2+} ou Fe^{3+} , porque a reação do Fe^{3+} com H_2O_2 regenera o Fe^{2+} (reação 2) (MILLER; WADLEY; WAITE, 2017).



Os principais reagentes de Fenton, H_2O_2 e sais de ferro, são relativamente baratos. O ferro é altamente abundante e não é tóxico, o H_2O_2 é relativamente fácil de transportar e manusear, além de ser ambientalmente benigno na forma diluída (WADLEY; WAITE, 2005).

O processo de Fenton (em sua forma não modificada) é eficiente apenas na faixa de pH 2-4 e geralmente é mais eficiente em torno de pH 2,8. Portanto, o processo é ineficiente na faixa de pH da maioria das águas naturais. Isto é particularmente devido à tendência da precipitação de hidróxido férrico $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (que possui baixa atividade catalítica) que tende a ocorrer em pH maior que 3-4, dependendo da concentração de ferro (WADLEY; WAITE, 2005). Martins et al. (2011) em seu estudo, fizeram um comparativo dos processos Fenton em pH 2,0 e pH 3,0 sendo que o melhor resultado de remoção de cor obtido para o pH 3,0 foi 23,55 % maior em relação ao pH 2,0 nas mesmas condições empregadas.

A eficácia do processo Fenton pode ser aprimorada usando fontes externas de energia não química, como luz ultravioleta, corrente elétrica e ultrassom (MILLER; WADLEY; WAITE, 2017).

3.6.3 Processo foto-Fenton $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}/\text{UV}$

Quando irradiado com luz ultravioleta e visível dentro da faixa de comprimento de onda (180-400 nm) o Fe^{3+} pode catalisar a formação de radicais hidroxilas levando a sua redução para Fe^{2+} (reação 8) (MILLER; WADLEY; WAITE, 2017; WADLEY; WAITE, 2005).

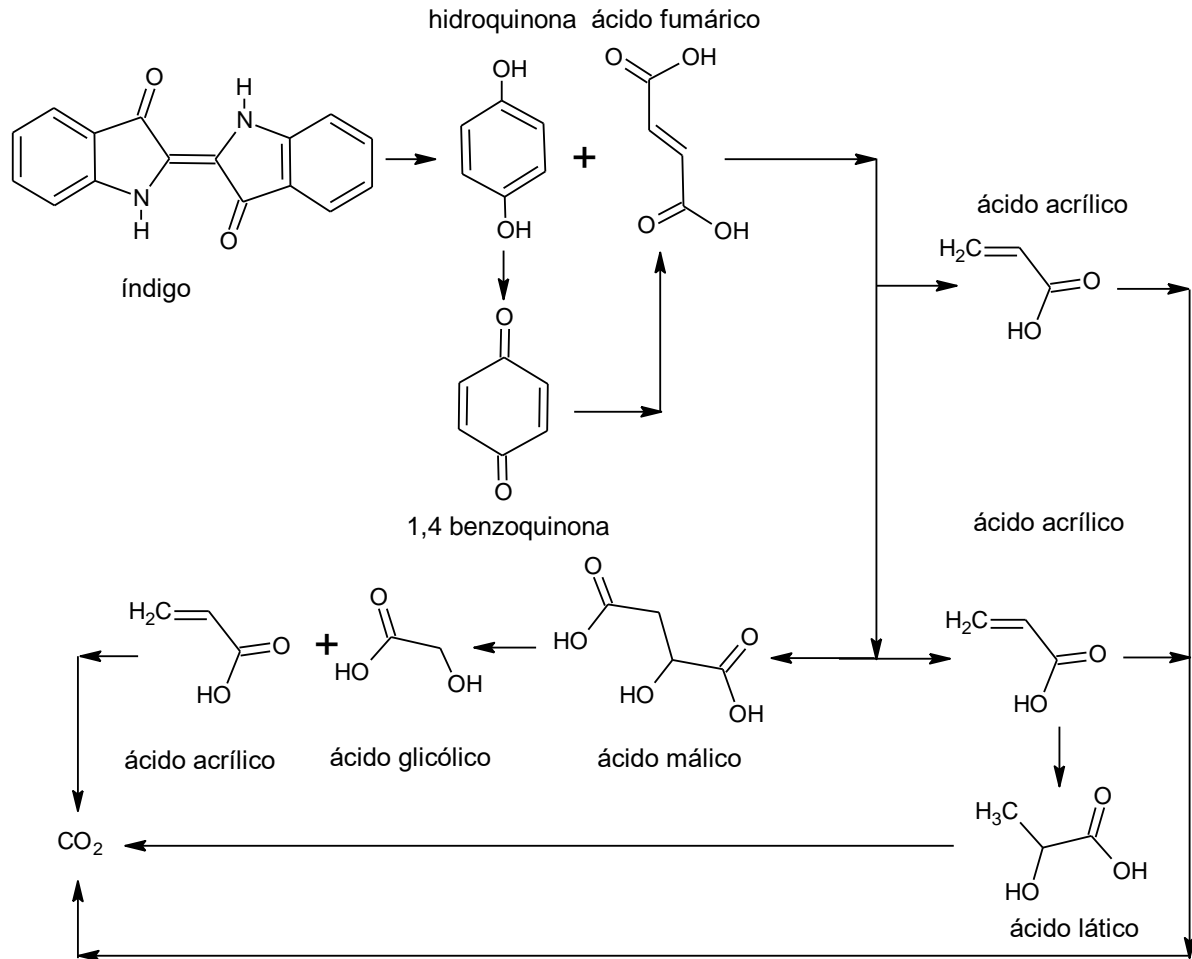


Essa reação é chamada de foto-Fenton e é seguida pelo mesmo mecanismo de reações observadas no processo Fenton (reações 1 a 7). Portanto, o ferro passa a circular entre os estados de oxidação Fe^{2+} e Fe^{3+} . A produção de $\cdot\text{OH}$ é determinada pela disponibilidade de luz com comprimento de onda adequado e H_2O_2 . Em teoria, pela combinação das reações 1 e 8, dois mols de $\cdot\text{OH}$ devem ser produzidos por mol de H_2O_2 consumido (WADLEY; WAITE, 2005).

Um estudo conduzido por Vedrenne et al. (2012) avaliou a aplicabilidade de um pré-tratamento de foto-Fenton mediado por oxalato ferroso para águas residuárias contendo índigo para produzir um efluente suficientemente biodegradável, obtendo resultados satisfatórios para remoção de Carbono Orgânico Total (COT), variando entre 69 % e 73 % de remoção nas melhores condições testadas, aumentando a sua biodegradabilidade. Foi observado que o processo foto-Fenton reduziu o caráter recalcitrante do índigo por meio da destruição do corante permitindo assim um tratamento biológico posterior favorável para tratar a matéria orgânica remanescente e os compostos resultantes da fotodegradação. A Figura 30 apresenta o mecanismo esquemático de degradação do corante índigo com duas rotas de degradação com variação na concentração de H_2O_2 para o tratamento foto-Fenton estudado por Vedrenne et al. (2012). Conforme pode ser observado na Figura 30, em baixas concentrações de peróxido, os principais produtos de degradação encontrados foram os ácidos láctico, málico, glicólico e acrílico. Por outro lado, altas concentrações de

peróxido conduziram a uma oxidação muito mais rápida do índigo em ácidos orgânicos de cadeia curta.

Figura 30 – Mecanismo esquemático para a degradação do índigo após o processo foto-Fenton. $[H_2O_2] = 257$ e 1280 mg L^{-1} . Tempo de reação = 180 min, $Fe^{2+} = 1,87 \text{ mg L}^{-1}$



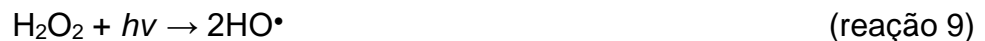
Fonte: Adaptado de Vedrenne et al. (2012).

3.6.4 Oxidação fotoquímica H_2O_2/UV

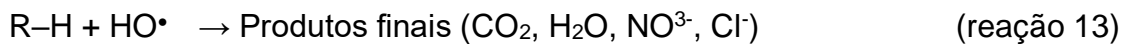
O tratamento UV é geralmente aplicado como um tratamento terciário para matar os micróbios e a degradação dos compostos orgânicos aquáticos que podem absorver a luz UV (MISHRA et al., 2017).

A oxidação avançada baseada no processo H_2O_2/UV é muito eficiente, com uma ampla gama de aplicações no tratamento de efluentes principalmente aquosos. O H_2O_2 possui um coeficiente de absorção molar fraco, que aumenta à medida que o

comprimento de onda diminui na faixa de UV de 200–300 nm. A fotólise de H_2O_2 produz radicais hidroxilas (RAY; CHEN; WANG, 2006).



Segundo Araujo, Yokoyama (2006) os radicais hidroxilas gerados pela reação 9 agem degradando a matéria orgânica e formando compostos mais simples (reação 13).



Um meio em que o peróxido de hidrogênio está em excesso ou altas concentrações de HO^\bullet há a tendência de ocorrer uma reação paralela, que diminui a reação de degradação da matéria orgânica (reação 14), isto se dá porque este age capturando os radicais hidroxilas (ARAUJO, YOKOYAMA, 2006; MIRZAEI et. al, 2017).



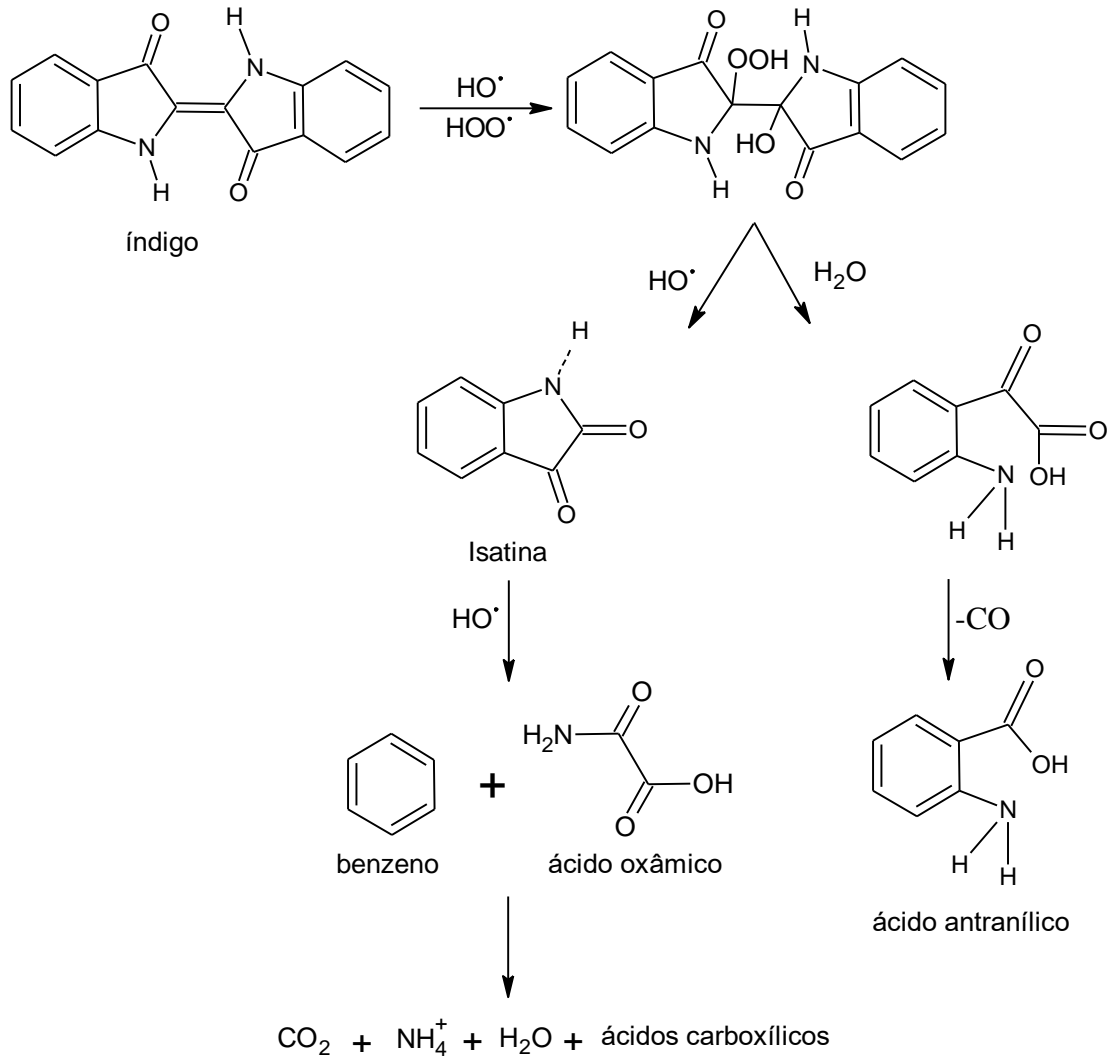
Conforme Oturan e Aaron (2014) o radical HO_2^\bullet formado é caracterizado por um menor poder de oxidação em comparação com a HO^\bullet , e, portanto, é significativamente menos reativo a compostos orgânicos.

Os fatores importantes que influenciam a remoção da cor no tratamento com $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ são: concentração de peróxido, tempo de tratamento, intensidade da radiação UV, pH, estrutura química dos corantes e auxiliares de tingimento (HAFEZI et al., 2020; MIRZAEI et al., 2017).

Embrahimi, Gashti e Sarafpour (2018) em seus estudos conduzidos para verificar descoloração fotocatalítica do denim tinto com índigo utilizando POA com $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, apresentaram um mecanismo esquemático para a degradação do índigo após tratamento com $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ conforme demonstrado na Figura 31. Pode se observar que os radicais hidroxilas formados pela irradiação UV degradam o índigo formando ácido antranílico e subprodutos da isatina. A exposição prolongada aos raios UV resulta na decomposição adicional do índigo em CO_2 , H_2O , amônia e diferentes ácidos carboxílicos. Neste estudo, os pesquisadores observaram uma descoloração muito eficaz após 150 minutos de exposição, e uma diferença total da cor $\Delta E^* = 17,44$,

apresentando também como um método promissor para o acabamento de jeans como uma técnica alternativa aos tratamentos de envelhecimento de jeans existentes.

Figura 31 – Mecanismo esquemático para a degradação do índigo no denim após o processo $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$



Fonte: Emmbrahimi, Gashti e Sarafpour (2018).

3.7 POLUIÇÃO PROVOCADA PELA INDÚSTRIA TÊXTIL E O MEIO AMBIENTE

As águas residuais dos processos têxteis são classificadas como uma das mais poluentes entre os setores industriais, considerando o volume e a composição do efluente gerado (CHEQUER et al., 2013). Esses efluentes geralmente são compostos por quantidades significativas de sólidos dissolvidos e apresentam alta alcalinidade e cores resistentes (BUSCHLE-DILLER, 2006). Além disso, o aumento da demanda por produtos têxteis leva ao aumento proporcional da sua produção e o uso de corantes

sintéticos, juntos esses fatores contribuem para colorir os efluentes, tornando-se uma considerável fonte de graves problemas de poluição (CHEQUER et al., 2013). As tinturarias podem implementar medidas mais responsáveis ecologicamente para minimizar seu impacto no meio ambiente, por meio da seleção, modificação e controle do processo (RICHARDS, 2015).

Segundo Richards (2015) os principais aspectos ambientais que a tinturaria deve considerar são:

- O uso de recursos globais como água e combustível;
- A qualidade do ar, água e terra nas imediações da operação;
- A segurança do ambiente de trabalho dentro da operação e
- A segurança do produto tingido em termos de produtos químicos residuais do processo de tingimento.

Um resumo útil dos vários impactos ambientais do processo de tingimento com diferentes classes de corantes pode ser observado no Quadro 10 em que são apresentados os tipos de poluição decorrente do uso de uma classe de corante específica para uma base de fibra (EASTON, 2009).

Quadro 10 – Tipos de poluição associados com diferentes tipos de tingimento

Fibra	Classe de corante	Tipo de Poluição*
Algodão	Direto	1 – Sal
		3 – corantes não fixados (5-30%)
	Reativo	5 – sais de cobre, agentes de fixação catiônicos
		1 – sal, álcalis
A tina	3 – corantes não fixados (10-40%)	
	1 – álcalis, agentes oxidantes	
Lã	Sulfuroso	2 – agentes redutores
		1 – álcalis, agentes oxidantes
	Cromo	2 – agentes redutores
		3 – corantes não fixados (20-40%)
1:2 complexo metálico Ácido	2 – ácidos orgânicos	
	5 – sais de metais pesados	
	2 – ácidos orgânicos	
Poliéster	Disperso	2 – ácidos orgânicos
		3 – corantes não fixados (5-20%)
		2 – agentes redutores, ácidos orgânicos
		5 – carrier

*Classificação de poluição: 1, poluentes inorgânicos relativamente inofensivos; 2, biodegradável, DBO moderadamente alto; 3, corantes e polímeros difíceis de degradar; 4, difícil de biodegradar, DBO moderado; 5, inadequado para tratamento biológico convencional, DBO insignificante.

Fonte: Easton (2009).

Dependendo da localização da tinturaria, as águas residuais produzidas pelos processos de tingimento e acabamento podem ser descarregadas nas instalações municipais para tratamento, ou para os cursos de água, tais como córregos e rios, desde que a tinturaria tenha a capacidade de realizar o tratamento antes da liberação (RICHARDS, 2015).

De acordo com Easton (2009), basicamente, existem duas abordagens para reduzir a poluição resultante do setor de processamento de produtos têxteis por via úmida:

- (a) tratamento efluente, e
- (b) minimização de resíduos.

A primeira abordagem não tem retorno financeiro, mas fornece à instalação de tingimento sua "licença para operar". Em contraste, a abordagem de minimização de resíduos não apenas reduz o impacto ambiental, mas também reduz os custos - uma situação que foi chamada de "cenário ganha-ganha" (EASTON, 2009).

Nas estações de tratamento os parâmetros convencionais das águas residuais são medidos da seguinte forma. A demanda bioquímica de oxigênio (DBO) é uma medida para a degradação biológica do efluente e indica o consumo de oxigênio pelas bactérias, necessário para os processos de degradação da matéria orgânica. A demanda química de oxigênio (DQO) é medida por meio da quantidade de matéria orgânica, por meio do oxigênio dissolvido, suscetível de ser oxidada por meio de um oxidante (dicromato ou dicromato de potássio). O Carbono Orgânico Total (COT) inclui todo o conteúdo de carbono nas moléculas orgânicas e Carbono Orgânico Dissolvido (COD) é definido como a quantidade de COT que não é filtrada por uma membrana com 0,45 mm de porosidade (TOBLER-ROHR, 2011).

Conforme apontado por Richards (2015) os requisitos exigidos para o controle dos efluentes variam de acordo com as autoridades locais, mas geralmente haverá foco em:

- Volume;
- Demanda bioquímica de oxigênio (DBO);
- Demanda química de oxigênio (DQO);
- Sólidos em suspensão;
- pH;
- Metais pesados;

- Pesticidas;
- Sulfatos,
- Nitrogênio amoniacal, e
- Cor

Há muitas maneiras de tratar o efluente, conforme apontado na Figura 29, a fim de reduzir seu impacto quando é finalmente descarregado nos cursos de água. Esses tratamentos são mais eficazes quando realizados imediatamente após a geração do efluente, ou seja, antes de ser misturado com outros tipos de efluentes que possam interferir na eficiência da tecnologia de tratamento escolhida (EASTON, 2009).

Os impactos ambientais causados na etapa de acabamento têxtil sempre estiveram associados as substâncias presentes nas águas residuais. Obviamente existem efluentes coloridos, mas as substâncias invisíveis, como os metais pesados, são frequentemente mais tóxicas que o corante dissolvido. Também há emissões aéreas (CO_2 , NO_x , SO_2) causadas pela produção de energia (vapor) e por processos especiais de acabamento (TOBLER-ROHR, 2011). O Quadro 11 apresenta os parâmetros dos efluentes e os indicadores ambientais nas etapas de acabamento têxtil.

Quadro 11 – Indicadores ambientais nos processos de acabamento

Entradas	Saídas	Parâmetros da água residual
<i>Pré tratamento</i>		
Soda caustica	Soda caustica	pH
Peróxido		
Água		
Ar		
Energia elétrica	CO ₂ , NO _x , SO ₂ (emissões no ar)	
Energia térmica	Excesso de calor	
Agentes estabilizantes	Agentes estabilizantes	
	Resíduos orgânicos (pectinas, ceras e óleos naturais, insetos, minerais)	COT, DQO, DBO, K
	Agrotóxicos (pesticidas, desfolhante)	
	Parafinas e óleos de ensimagem	
	Metais pesados	Metais pesados
<i>Tingimento e impressão</i>		
Sal	Sal	Condutividade
Corantes	Resíduos sólidos (corantes)	
Tensoativos	Tensoativos, detergentes	
Ácidos, auxiliares	Substâncias químicas (COV, AOx, emissões no ar)	pH, metais pesados, P, SO ₂ , K
Água	Água de resíduo (óleos e partículas filtradas, corantes)	COT, DQO, DBO, COD
Energia elétrica	CO ₂ , NO _x , SO ₂ (emissões no ar)	
Energia térmica	CO ₂ , NO _x , SO ₂ (emissões no ar)	
Fixadores	Resíduos líquidos	N
<i>Acabamento</i>		
Resinas	Resíduos sólidos (filtrados)	N, COT, DQO, DBO, COD
Catalisadores	Água de resíduo	Metais pesados
Enzimas		COT, DQO, DBO, COD
Amaciantes	Emissões no ar	
Tensoativos		
Auxiliares		
Energia elétrica	CO ₂ , NO _x , SO ₂ (emissões no ar)	
Energia térmica	CO ₂ , NO _x , SO ₂ (emissões no ar)	

Fonte: Tobler-Rohr (2011).

3.7.1 Legislação Ambiental

A RESOLUÇÃO CONAMA nº 430, de 13 de maio de 2011 (BRASIL, 2011), no Capítulo 1, Art. 4º, item V, define efluente como o “termo usado para caracterizar os despejos líquidos provenientes de diversas atividades ou processos”.

A legislação brasileira na questão de proteção ambiental é formada por uma grande quantidade de leis, entretanto estas apontam diversas falhas, sendo algumas muito antigas e dessa forma, atrapalha bastante a fiscalização (VAINER, 2007).

A lei n. ° 6938 de 31 de agosto de 1981, art. 3, item III (BRASIL, 1981) define poluição como sendo a degradação da qualidade ambiental resultante de atividade que direta ou indiretamente:

- a) Prejudiquem a saúde, a segurança e o bem-estar da população;
- b) Criem condições adversas às atividades sociais e econômicas;
- c) Afetem desfavoravelmente a biota;
- d) Afetem as condições estéticas ou sanitárias do meio ambiente;
- e) Lancem matérias ou energia em desacordo com os padrões ambientais estabelecidos.

A RESOLUÇÃO CONAMA nº 430, de 13 de maio de 2011 (BRASIL, 2011) dispõe sobre condições, parâmetros, padrões e diretrizes para gestão do lançamento de efluentes em corpos de água receptores, dentre as quais destacam:

- Os efluentes de qualquer fonte poluidora somente poderão ser lançados diretamente nos corpos receptores após o devido tratamento e desde que obedecem às condições, padrões e exigências dispostos nesta Resolução e em outras normas aplicáveis.
- É vedado, nos efluentes, o lançamento dos Poluentes Orgânicos Persistentes - POPs, observada a legislação em vigor.
- No controle das condições de lançamento, é vedada, para fins de diluição antes do seu lançamento, a mistura de efluentes com águas de melhor qualidade, tais como as águas de abastecimento, do mar e de sistemas abertos de refrigeração sem recirculação.
- Na hipótese de fonte de poluição geradora de diferentes efluentes ou lançamentos individualizados, os limites constantes desta Resolução aplicar-se-ão a cada um deles ou ao conjunto após a mistura, a critério do órgão ambiental competente.
- Nas águas de classe especial é vedado o lançamento de efluentes ou disposição de resíduos domésticos, agropecuários, de aquicultura, industriais e de quaisquer outras fontes poluentes, mesmo que tratados.
- O lançamento de efluentes em corpos de água, com exceção daqueles enquadrados na classe especial, não poderá exceder as condições e padrões de qualidade de água estabelecidos para as respectivas classes,

nas condições da vazão de referência ou volume disponível, além de atender outras exigências aplicáveis.

- O efluente não deverá causar ou possuir potencial para causar efeitos tóxicos aos organismos aquáticos no corpo receptor, de acordo com os critérios de ecotoxicidade estabelecidos pelo órgão ambiental competente.
- Os responsáveis pelas fontes poluidoras dos recursos hídricos deverão realizar o automonitoramento para controle e acompanhamento periódico dos efluentes lançados nos corpos receptores, com base em amostragem representativa dos mesmos.

Apesar de não haver restrições específicas que limitam a concentração de corantes nos efluentes, a Resolução CONAMA n° 357 de 17 de março de 2005 a nível federal, estabelece para as águas doces de classe 1 e águas salinas de classes 1 e 3 que os corantes provenientes de fontes antrópicas devem estar virtualmente ausentes, assim como para as águas salobras de classes 1 e 3 as quais devem estar virtualmente ausentes de substâncias que produzem cor, odor e turbidez. Entretanto, para as águas doces de classes 2 e 3, não é permitida a presença de corantes provenientes de fontes antrópicas que não sejam removíveis por processo de coagulação, sedimentação e filtração convencionais (BRASIL, 2005). O DECRETO N.º 8.468, de 8 de setembro de 1976 do governo do Estado de São Paulo proíbe a presença de corantes artificiais que não sejam removíveis por processos de coagulação, sedimentação e filtração, convencionais para as águas de classes 2 e 3, não sendo tolerados lançamentos de efluentes, mesmo tratados, nas águas de classe 1 (SÃO PAULO, 1976).

O Quadro 12 apresenta as condições e padrões de lançamento de efluentes de qualquer fonte poluidora que podem ser lançados diretamente no corpo receptor estabelecidas pela RESOLUÇÃO CONAMA n° 430, de 13 de maio de 2011 (BRASIL, 2011).

Quadro 12 – Limites de padrões para lançamentos de efluentes

Parâmetro	Unidade	Limites
pH	--	Entre 5 e 9
Temperatura	°C	< 40
Materiais sedimentáveis	mg L ⁻¹	1,0
Óleos minerais	mg L ⁻¹	20
Óleos vegetais e gorduras animais	mg L ⁻¹	50
Materiais flutuantes	--	Ausente
DBO	DBO 5 dias a 20°C	Min. 60%
Arsênio total	mg L ⁻¹	0,5
Bário total	mg L ⁻¹	5,0
Boro total	mg L ⁻¹	5,0
Cádmio total	mg L ⁻¹	0,2
Chumbo total	mg L ⁻¹	0,5
Cianeto total	mg L ⁻¹	1,0
Cianeto livre	mg L ⁻¹	0,2
Cobre dissolvido	mg L ⁻¹	1,0
Cromo hexavalente	mg L ⁻¹	0,1
Cromo trivalente	mg L ⁻¹	1,0
Estanho total	mg L ⁻¹	4,0
Ferro dissolvido	mg L ⁻¹	15,0
Fluoreto total	mg L ⁻¹	10,0
Manganês dissolvido	mg L ⁻¹	1,0
Mercúrio total	mg L ⁻¹	0,01
Níquel total	mg L ⁻¹	2,0
Nitrogênio amoniacal total	mg L ⁻¹	20,0
Prata total	mg L ⁻¹	0,1
Selênio total	mg L ⁻¹	0,3
Sulfeto	mg L ⁻¹	1,0
Zinco total	mg L ⁻¹	5,0
Benzeno	mg L ⁻¹	1,2
Clorofórmio	mg L ⁻¹	1,0
Dicloroetano	mg L ⁻¹	1,0
Estireno	mg L ⁻¹	0,07
Etilbenzeno	mg L ⁻¹	0,84
Fenóis totais	mg L ⁻¹	0,5
Tetracloroeto de carbono	mg L ⁻¹	1,0
Tricloroetano	mg L ⁻¹	1,0
Tolueno	mg L ⁻¹	1,2
Xileno	mg L ⁻¹	1,6

Fonte: Resolução CONAMA nº 430, Brasil (2011).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 MATERIAIS

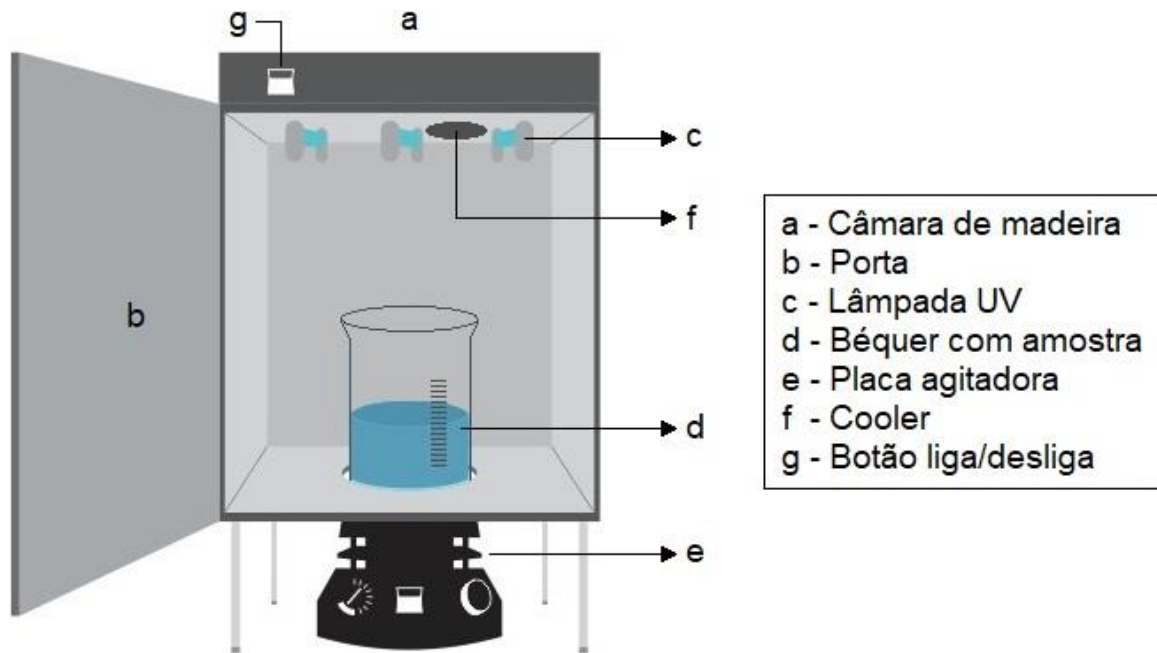
Corante sintético Índigo Blue ($262,26 \text{ g mol}^{-1}$ e $1,35 \text{ g/cm}^3$ a $20 \text{ }^\circ\text{C}$) fornecido pela empresa Quimanil Produtos Químicos Ltda.; sulfato de ferro heptahidratado ($\text{Fe}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), ácido sulfúrico 98 % (H_2SO_4), hidrossulfito de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$) e hidróxido de sódio (NaOH) foram adquiridos da empresa Nox Solutions Indústria e Comércio de Produtos Químicos; peróxido de hidrogênio 50 % (H_2O_2) e ácido cítrico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$) foram fornecidos pela empresa Labsynth Produtos para Laboratório Ltda. A enzima catalase (Goldzima HPX) foi gentilmente cedida pela Golden Technology do Brasil, com atividade enzimática ($\geq 19.000,0 \text{ CIU / mL}$).

4.1.1 Reator fotoquímico

Para os ensaios de degradação fotoquímica, foi utilizado um reator como o apresentado na Figura 32 disponível no Laboratório de Pesquisa de Têxteis Técnicos - LPTT da EACH/USP. O reator tem capacidade de tratamento de até 2000 mL, em batelada. Dispõe de uma fonte de radiação policromática UV/Visível, assegurada por 3 lâmpadas com o máximo de emissão entre 253,1 nm e 320,0 nm e potência para a emissão de 1,7 Watts/UV, e um tempo médio de vida de aproximadamente 6000 horas.

O reator é constituído por uma câmara feita em madeira (Figura 32a) com uma porta de abertura frontal (Figura 32b), que permaneceu fechada durante os ensaios. As lâmpadas UV (Figura 32c) foram posicionadas na parte superior do reator a 21 cm do topo do béquer de 1000 mL com efluente sintético (Figura 32d), e na parte inferior possui uma abertura que permite o acoplamento de uma placa de agitação magnética (Figura 32e). O reator também foi equipado com um refrigerador (*cooler* de computador) conforme Figura 32f, utilizado para ajudar a manter a temperatura controlada, que ficou na faixa de $22 \text{ }^\circ\text{C}$ dentro da câmara durante todo experimento, devido a climatização do laboratório. Pode-se observar na Figura 32g que o reator também tem um botão liga/desliga para o acionamento das lâmpadas UV e do *cooler*. Para assegurar que toda a radiação fosse refletida sobre a amostra, as paredes internas do reator foram revestidas com papel alumínio.

Figura 32 – Reator fotoquímico

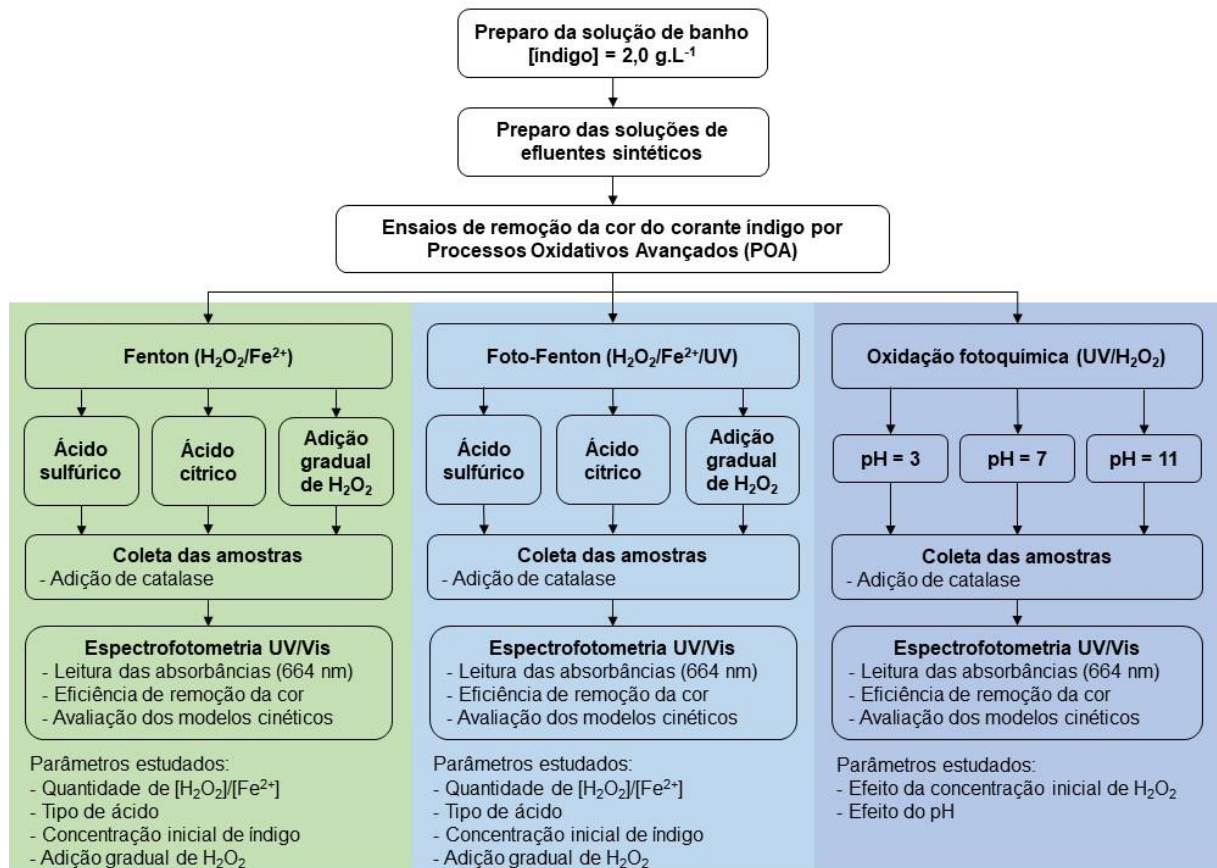


Fonte: Jean Cesar Benassi (2021).

4.2 MÉTODOS

Para facilitar o entendimento da sequência de experimentos realizados, bem como dos parâmetros estudados nos tratamentos dos efluentes sintéticos por meio dos processos Fenton, foto-Fenton e oxidação fotoquímica foi preparado o fluxograma da Figura 33.

Figura 33 – Fluxograma das etapas realizadas para os processos Fenton, foto-Fenton e oxidação fotoquímica



Fonte: Jean Cesar Benassi (2021).

4.2.1 Preparo das soluções de efluente sintético

Inicialmente foi preparada uma solução de banho contendo 2 g L⁻¹ do corante índigo, 1,26 g L⁻¹ de hidróxido de sódio e 1,54 g L⁻¹ de hidrossulfito de sódio (Figura 34). Essa solução foi utilizada no preparo das soluções de efluentes sintéticos. A concentração de corante de 2 g L⁻¹ foi selecionada por estar dentro da faixa utilizada industrialmente em banhos de tingimento que pode variar de 1 a 4 g L⁻¹ de acordo com Ferreira e Lima (2007) e Meksi e Mhenni (2015). Na Indústria Têxtil, o termo “solução de banho” é dado para identificar as soluções de corantes que são preparadas para os processos de tingimentos (RICHARDS, 2015).

Figura 34 – Balão de 1000 mL com solução de banho contendo 2 g L^{-1} de corante índigo



Fonte: Jean Cesar Benassi (2021).

Conforme já mencionado no item 3.7.1, a RESOLUÇÃO CONAMA nº 430, de 13 de maio de 2011 (BRASIL, 2011) define efluente como o “termo usado para caracterizar os despejos líquidos provenientes de diversas atividades ou processos”. No caso da Indústria Têxtil, o efluente gerado é oriundo dos processos de tingimento, o qual pode conter outros resíduos além do corante não fixado e que segue para tratamento antes da sua disposição final (RICHARDS, 2015).

Neste trabalho adotou-se o termo efluente sintético para as soluções de corante preparadas a partir da solução de banho e com concentrações de índigo comumente obtidas nos efluentes industriais. Não foram realizados os tingimentos em função da dificuldade em termos de maquinários para simular um processo industrial que na sua maioria tinge o fio para produção de Jeans.

As soluções de efluente sintético foram preparadas diluindo a solução de banho, na maioria dos ensaios, a uma concentração de $0,2 \text{ g L}^{-1}$ o que representa 10 % da massa do corante em relação a solução de banho. Esse valor está dentro da faixa de corante descartado nos efluentes industriais após banhos de tingimento de acordo com Shukla (2007). As soluções de efluente sintético foram utilizadas nos ensaios de remoção da cor por Processos Oxidativos Avançados por Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$), foto-Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}/\text{UV}$) e oxidação fotoquímica $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$, conforme item 4.3.

4.2.2 Preparo da curva padrão de corante índigo

Inicialmente, foi preparada uma solução do corante índigo a $0,2 \text{ g L}^{-1}$ e analisada no espectrofotômetro UV-visível Ultrospec 1100 pro, e foram realizadas varreduras de 200 a 800 nm para determinar o comprimento de onda de máxima absorção no espectro UV-visível. A máxima absorção obtida foi no comprimento de 664 nm.

Foram preparadas soluções do corante índigo nas concentrações de 0,004, 0,008, 0,01, 0,02, 0,028 e $0,04 \text{ g L}^{-1}$ para leitura das absorbâncias e obtenção da curva padrão a 664 nm. A partir da curva padrão foi possível determinar as concentrações de corante índigo remanescente nas soluções analisadas nos processos Fenton, foto-Fenton e oxidação fotoquímica após cada intervalo de tempo.

4.3 ENSAIOS DE REMOÇÃO DA COR DO CORANTE ÍNDIGO POR PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS

4.3.1 Processos Fenton e foto-Fenton

Os processos Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$) e foto-Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}/\text{UV}$), foram realizados utilizando sulfato de ferro heptahidratado ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) como fonte de íons Fe^{2+} e peróxido de hidrogênio (H_2O_2) 50 %, a uma temperatura de $22 \text{ }^\circ\text{C}$ e pH 2,8. Foram analisados a influência da quantidade de $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{2+}]$ e a concentração de corante, assim como o tipo de ácido utilizado no ajuste do pH.

Para avaliar o efeito da concentração inicial de $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{2+}]$, foram realizados ensaios aumentando as quantidades de H_2O_2 e Fe^{2+} adicionadas, porém mantendo a relação de 20:1 m/m em todas as soluções analisadas, como se mostra na Tabela 1. Estudos tem reportado que uma relação ótima de H_2O_2 e Fe^{2+} nos processos Fenton e foto-Fenton variam entre 10:1 e 25:1 (PALMA-GOYES et. al, 2014). Para ajustar o pH em 2,8 foram conduzidos experimento utilizando soluções de ácido sulfúrico $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ e ácido cítrico a 300 g L^{-1} .

Para a realização do processo Fenton, um béquer de 1000 mL foi colocado sobre uma placa agitadora com 500 mL da solução de efluente sintético e foi adicionado um volume da solução de sulfato de ferro ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) com concentração

de 20 g L⁻¹ para obtenção da concentração de Fe²⁺. A velocidade de agitação foi de 200 rpm. Em seguida, foi adicionada uma solução com concentração de 50 g L⁻¹ de H₂O₂. Após a adição de H₂O₂ iniciou-se a reação e contagem do tempo até 480 min. O mesmo procedimento foi adotado para o processo foto-Fenton, porém, nesse caso o béquer com a solução de efluente sintético foi levado para o reator fotoquímico para a ação da luz ultravioleta (Figura 32).

Tabela 1 – Condições dos experimentos do efluente sintético (concentração de índigo de 0,2 g L⁻¹) tratado pelo processo Fenton e foto-Fenton aumentando a quantidade de [H₂O₂] e [Fe²⁺]

Ensaio	Efluente sintético (mL)	[H ₂ O ₂] (mg L ⁻¹)	[Fe ²⁺] (mg L ⁻¹)
A	500	500	25
B	500	750	37,5
C	500	1000	50
D	500	1250	62,5
E	500	1500	75

Fonte: Jean Cesar Benassi (2021).

Foram retiradas alíquotas de 5 mL em intervalos de 0, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 90, 120, 180, 240, 300, 360, 420 e 480 min e armazenadas em tubos de Falcon. Em cada tubo de Falcon foram adicionadas 0,15 mL de enzima catalase para eliminar o H₂O₂ residual.

Para estudar a influência da concentração inicial do corante nos processos Fenton e foto-Fenton, foram preparados efluentes sintéticos com soluções de corantes que variaram de 0,1, 0,2, 0,4 e 0,8 g L⁻¹ e a concentração de 75 mg L⁻¹ de Fe²⁺ foi fixada, conforme Tabela 2. Nestas mesmas soluções, para o estudo do efeito da dosagem de peróxido de hidrogênio, foram realizados ensaios com adição gradual de 250 mg de H₂O₂ nos tempos 0, 60, 120 e 180 minutos, totalizando 1000 mg de H₂O₂ adicionados.

Amostras de 5 mL foram coletadas nos intervalos de 0, 30, 60, 90, 120, 150, 180, 210, 240, 300, 360, 420 e 480 min e armazenadas em tubos de Falcon e adicionado 0,15 mL de catalase para decompor o peróxido de hidrogênio residual.

Todas as amostras coletadas foram diluídas em água destilada na relação de 1:8, com exceção da solução I que foi diluída em 1:20. As amostras diluídas foram analisadas no espectrofotômetro UV visível Ultrospec 1100 pro a 664 nm.

Tabela 2 – Condições dos experimentos dos efluentes sintéticos preparados com concentrações diferentes de índigo, tratados pelo processo Fenton e foto-Fenton com adição gradual de H₂O₂

Ensaio	Efluente sintético (mL)	Concentração de índigo no efluente sintético (g L ⁻¹)	[Fe ²⁺] (mg L ⁻¹)
F	500	0,1	75
G	500	0,2	75
H	500	0,4	75
I	500	0,8	75

Fonte: Jean Cesar Benassi (2021).

4.3.2 Oxidação fotoquímica UV/H₂O₂

Para os ensaios de remoção da cor pelo processo de oxidação fotoquímica H₂O₂/UV, diferentes concentrações de H₂O₂ foram empregadas para verificar a sua influência na capacidade de remoção da cor e são apresentadas na Tabela 3.

Para avaliar o efeito do pH, os experimentos foram realizados nos pH 3, 7 e 11 na temperatura de 22 °C. Para os ajustes do pH 3 e 7 foi utilizada uma solução de ácido sulfúrico 0,5 mol L⁻¹ e para o pH 11 foi utilizada uma solução de hidróxido de sódio 0,5 mol L⁻¹.

Os experimentos foram conduzidos no reator fotoquímico (Figura 32). Em um béquer de 1000 mL contendo 500 mL da solução de efluente sintético com agitação a 200 rpm e pH ajustado, foi adicionada uma solução de H₂O₂ com concentração de 50 g L⁻¹. Após a adição de H₂O₂, a solução foi submetida à ação da luz ultravioleta por um período de 480 min.

Tabela 3 – Condições dos experimentos dos efluente sintético (concentração de índigo de 0,2 g L⁻¹) tratados pelo processo de oxidação fotoquímica nos pH 3, 7 e 11

Ensaio	Efluente sintético (mL)	[H ₂ O ₂] (mg L ⁻¹)
A _{uv}	500	500
B _{uv}	500	750
C _{uv}	500	1000

Fonte: Jean Cesar Benassi (2021).

Nos intervalos de 0, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 90, 120, 180, 240, 300, 360, 420 e 480 min, foram coletadas alíquotas de 5 mL e armazenadas em tubos de Falcon e adicionado 0,15 mL de catalase.

As amostras coletadas foram diluídas em água destilada na relação de 1:8 e analisadas no espectrofotômetro UV/Vis a 664nm.

4.4 CÁLCULOS

Eficiência da remoção

A eficiência de remoção da cor nos processos Fenton, foto-Fenton e oxidação fotoquímica, foi calculada de acordo com a equação 1:

$$\text{Remoção de cor (\%)} = \frac{A_{\text{inicial}} - A_{\text{final}}}{A_{\text{inicial}}} \times 100$$

(Equação 1)

Sendo: A_{inicial} = absorbância inicial e A_{final} = absorbância final.

As leituras das absorbâncias para cada alíquota foram realizadas em triplicata e calculada a média.

O percentual máximo de remoção da cor em cada processo foi considerado como sendo a média entre os valores de remoção obtidos em cada intervalo de tempo na qual a curva de remoção da cor apresentou estabilidade.

Parâmetros cinéticos

O cálculo cinético foi realizado baseado nos modelos de ordem zero, 1ª e 2ª ordem, e modelo desenvolvido por Chan e Chu (2003) especificamente para o processo Fenton e posteriormente utilizado por Behnajady et al. (2007), que foi chamada de BMG, sigla formada pelas iniciais dos autores do estudo, Behnajady, Modirshahla e Ghanbary (RAMOS et al., 2020). As equações linearizadas desses modelos são apresentadas nas Equações 2 a 5:

$$C_t = C_0 - k_0 \cdot t$$

(Equação 2)

$$\ln C_t = \ln C_0 - k_1 \cdot t$$

(Equação 3)

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

(Equação 4)

$$\frac{t}{[1 - (C_t/C_0)]} = m + b \cdot t$$

(Equação 5)

Em que: k_0 , k_1 e k_2 são as constantes de taxa cinética aparente de ordem zero, 1ª e 2ª ordem, respectivamente; C_0 é a concentração inicial de corante; C_t é a concentração de corante em um determinado tempo; e t é o tempo.

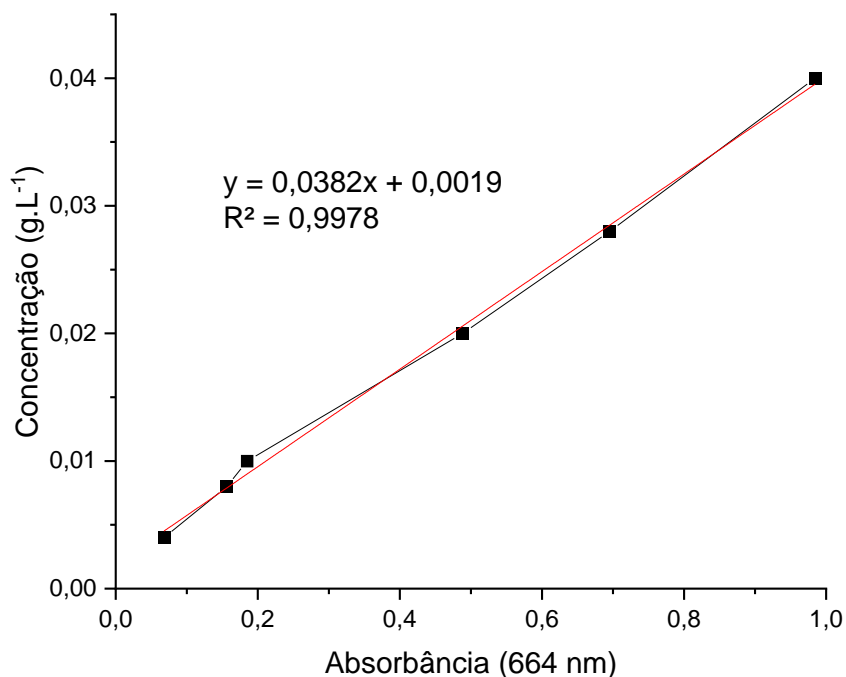
Para o modelo BMG, m e b são as duas constantes obtidas; seus inversos correspondem à taxa de reação inicial ($1/m$) e capacidade máxima de oxidação/descoloração ($1/b$) (RAMOS et al., 2020).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Inicialmente foi preparada a solução de banho com concentração de corante índigo de 2 g L^{-1} , a solução apresentou coloração esverdeada devido a forma reduzida leucoíndigo (KOMORSKY-LOVRIC, 2000) que em seguida foi utilizada na preparação das soluções de efluente sintético. Durante o preparo das soluções de efluente sintético, foi observado que a coloração da solução se torna azul, devido a presença de oxigênio causando a oxidação da forma leucoíndigo convertendo-se em índigo (ESCUADERO; LIRES, 2006). As soluções de efluente sintético preparadas apresentaram um pH na faixa de 10,3 a 10,4 e tiveram seu pH ajustado para a realização dos estudos de remoção de cor, conforme descrito no item 4.3.

A Figura 35 apresenta a curva padrão obtida para o corante índigo. As concentrações do corante índigo remanescente nas soluções após cada intervalo de tempo nos processos Fenton, foto-Fenton e oxidação fotoquímica, foram determinadas de acordo com equação obtida da curva padrão. As amostras coletadas foram diluídas em água destilada para que os valores de suas concentrações estivessem dentro da faixa de concentração da curva padrão.

Figura 35 – Curva padrão da solução de corante índigo



Fonte: Jean Cesar Benassi (2021).

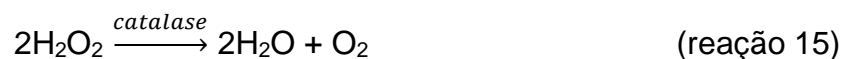
5.1 REMOÇÃO DA COR DO CORANTE ÍNDIGO POR PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS

Todos os experimentos de remoção de cor por Processos Oxidativos Avançados foram realizados em batelada e a temperatura 22 °C. Conforme estudos prévios realizados por outros autores (WADLEY; WAITE, 2005; QIU; HUANG, 2012; RAMOS et al., 2020) que reportam que os processos Fenton e foto-Fenton são mais eficientes entre pH 2,5 a 3,0. Os experimentos foram realizados com base na literatura, e os processos de Fenton e foto-Fenton neste trabalho foram conduzidos em pH 2,8, e foram ajustados o pH utilizando ácido sulfúrico (ácido forte) e ácido cítrico (ácido fraco). Foram avaliados a influência da concentração inicial de $[H_2O_2]/[Fe^{2+}]$ sob a influência de um ácido forte e ácido fraco com a concentração inicial fixa de 0,2 g L⁻¹ de corante índigo.

Para avaliar o efeito da dosagem de H₂O₂, ensaios foram realizados por meio da adição gradual de 250 mg de H₂O₂ nos tempos 0, 60, 120 e 180 minutos, totalizando 1000 mg de H₂O₂, nas mesmas soluções de efluentes sintéticos que foi avaliada a influência da concentração inicial de corante índigo (0,1 a 0,8 g L⁻¹) mantendo-se fixa a concentração de 75 mg L⁻¹ de Fe²⁺ com ajuste do pH em 2,8 utilizando ácido sulfúrico.

Para os processos por oxidação fotoquímica foram analisadas a influência da concentração inicial de H₂O₂ (500 a 1000 mg L⁻¹) e o efeito do pH para 3, 7 e 11.

A catalase foi utilizada para reagir com o peróxido de hidrogênio, remanescente nas soluções das amostras coletadas, decompondo-o em água e oxigênio, conforme mostra a reação 15. Dessa forma, o desaparecimento do peróxido de hidrogênio interrompe as reações de oxidação e conseqüentemente a degradação do corante (KAUSHAL et al., 2018).



Para todos os Processos de Oxidativos Avançados foram calculadas a eficiência de remoção da cor e os parâmetros cinéticos. Os resultados de absorvância, concentração e remoção de cor utilizados para a elaboração dos gráficos encontram-se nos anexos desse trabalho.

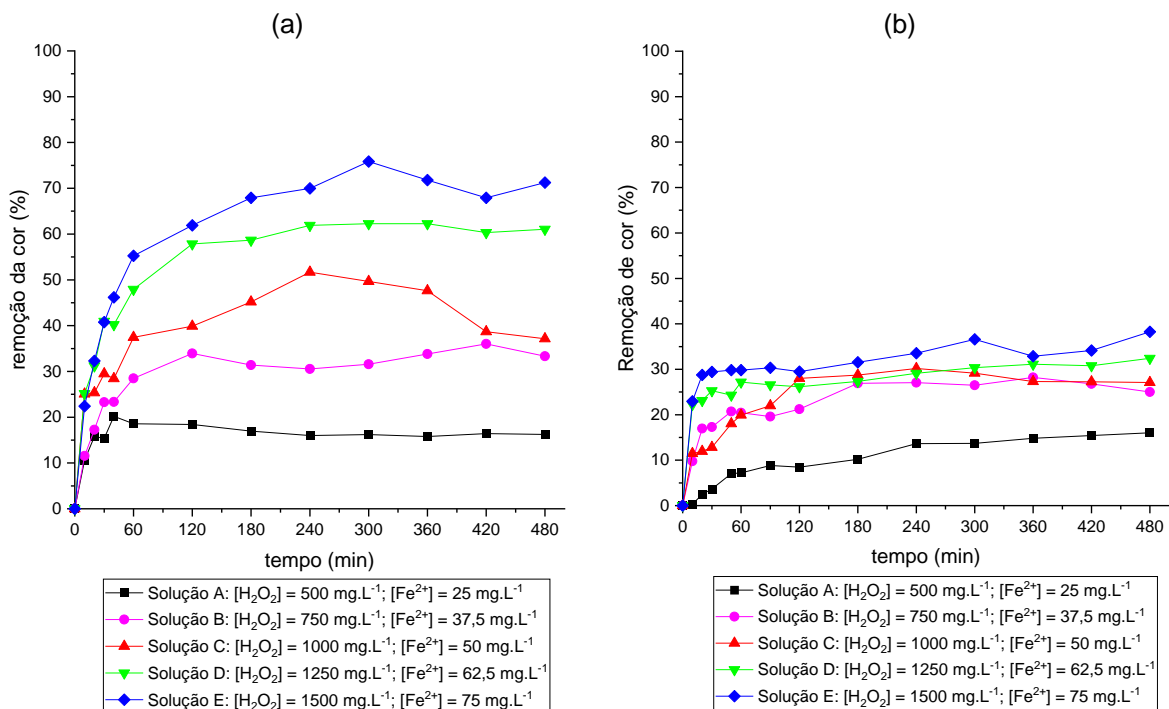
5.1.1 Eficiência de Remoção da Cor

5.1.1.1 Processo Fenton H_2O_2/Fe^{2+}

Na Figura 36 são apresentados os resultados do processo de Fenton (H_2O_2/Fe^{2+}) com ajuste do pH usando ácido sulfúrico e ácido cítrico respectivamente.

Comparando os resultados apresentados na Figura 36 pode-se observar que o processo Fenton (H_2O_2/Fe^{2+}) foi mais eficiente na remoção da cor quando utilizado o ácido sulfúrico para o ajuste de pH em relação ao uso do ácido cítrico. Em ambos os casos, a solução E ($H_2O_2 = 1500 \text{ mg L}^{-1}$ e $Fe^{2+} = 75 \text{ mg L}^{-1}$) foi a que apresentou maiores taxas de remoção de cor. Entretanto, pode-se observar uma estabilização da curva de remoção da cor após 180 min apresentando uma média de $70,78 \pm 2,96 \%$ após esse período utilizando ácido sulfúrico e de $31,90 \pm 2,99 \%$ como sendo a média obtida após 20 min utilizando o ácido cítrico. Desse modo, observa-se que a remoção da cor foi 54,93 % maior quando utilizado o ácido sulfúrico em relação ao ácido cítrico.

Figura 36 – Remoção da cor do efluente sintético tratado pelo processo Fenton utilizando (a) ácido sulfúrico e (b) ácido cítrico para o ajuste em pH 2,8.

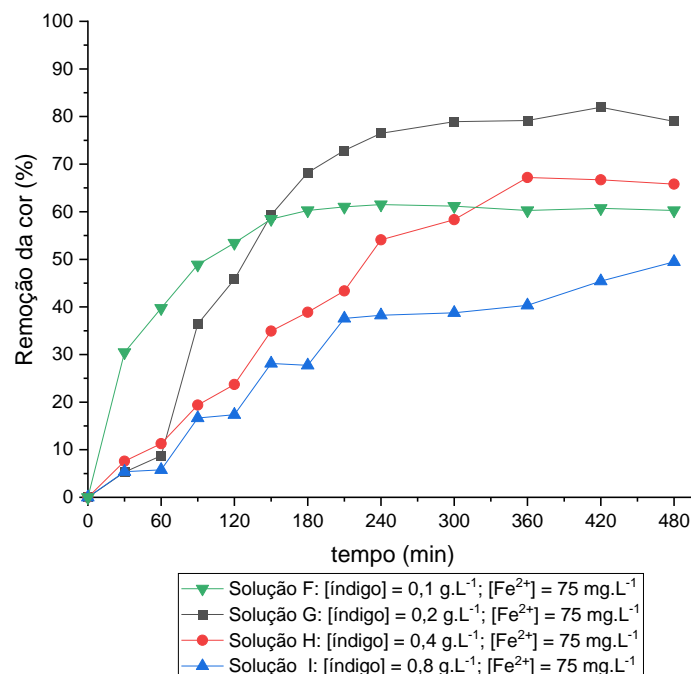


Fonte: Jean Cesar Benassi (2021).

A Figura 37 apresenta os resultados dos tratamentos do efluente sintético por processos Fenton, com pH ajustado para 2,8 com ácido sulfúrico, e com a adição gradual de 250 mg H₂O₂ nos tempos 0, 60, 120 e 180 minutos, totalizando 1000 mg de H₂O₂.

Os resultados apresentados na Figura 37 mostram que a curva de remoção da cor da solução F atinge um comportamento constante a partir de 180 min, apresentando remoção da cor média de $60,75 \pm 0,5$ % e a solução G apresenta uma remoção de $79,76 \pm 1,46$ % após 300 min, sendo esse o maior valor de remoção observado nesse tratamento. Para as soluções F e G, a última dosagem de H₂O₂, que ocorreu no tempo de 180 min, não causou um aumento significativo na taxa de remoção da cor. A solução H obteve remoção média de $66,56 \pm 0,70$ % após 360 min indicando estabilidade da curva de remoção após esse tempo. O gráfico também mostra que a solução I alcançou uma remoção média de $41,64 \pm 4,76$ % após o tempo de 210 min.

Figura 37 – Remoção da cor do efluente sintético tratado pelo processo Fenton utilizando ácido sulfúrico para o ajuste em pH 2,8, e adição gradual de 250 mg H₂O₂ nos tempos 0, 60, 120 e 180 minutos, totalizando 1000 mg de H₂O₂

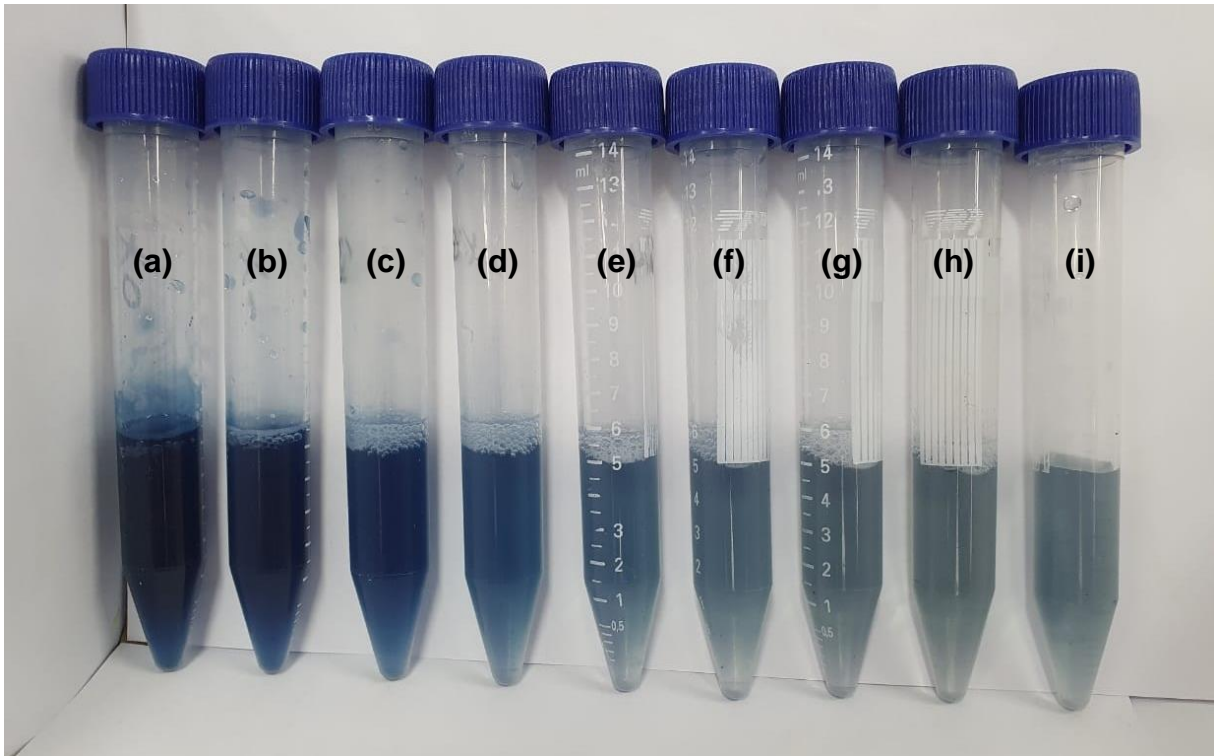


Fonte: Jean Cesar Benassi (2021).

Para a solução G, a qual obteve maior valor de remoção pelo processo Fenton, foi possível detectar visualmente a remoção da cor promovida por meio da adição

gradual de H_2O_2 , analisando as cores das amostras coletadas nos tubos de Falcon em cada um dos intervalos de tempo, conforme mostra a Figura 38.

Figura 38 – Tubos de Falcon contendo as alíquotas retiradas da solução G durante o processo Fenton com a adição gradual de H_2O_2



(a) = 0 min; (b) = 60 min; (c) = 120 min; (d) = 180 min; (e) = 240 min; (f) = 300 min; (g) = 360 min; (h) = 420 min; (i) = 480 min.

Fonte: Jean Cesar Benassi (2021).

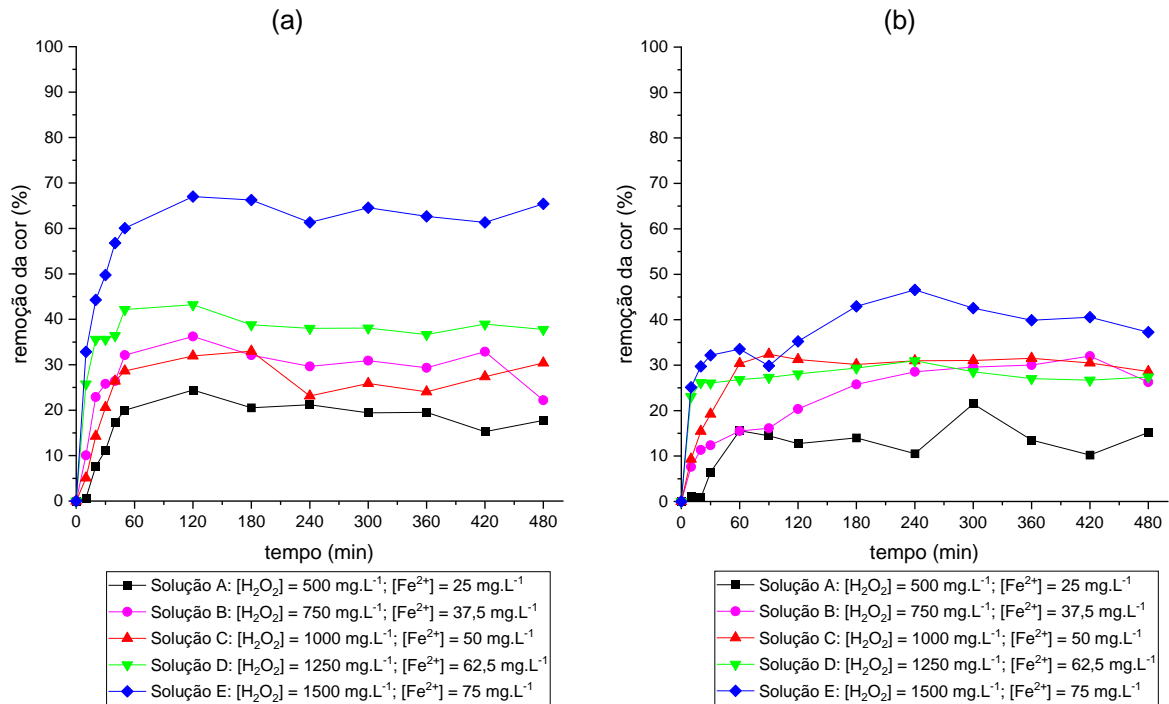
5.1.1.2 Processo foto-Fenton $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}/\text{UV}$

Na Figura 39 encontram-se os resultados do processo foto-Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}/\text{UV}$) com ajuste do pH usando ácido sulfúrico e ácido cítrico respectivamente.

Os resultados apresentados na Figura 39 (a) mostram que a solução de ensaio E ($\text{H}_2\text{O}_2 = 1500 \text{ mg L}^{-1}$ e $\text{Fe}^{2+} = 75 \text{ mg L}^{-1}$) com o emprego do ácido sulfúrico para o ajuste do pH, apresentou maiores taxas de remoção de cor, alcançando uma média de $64,22 \pm 2,08 \%$ de remoção, considerando que a curva apresentou estabilidade após 60 min do início do processo. O mesmo foi observado para a solução E que teve o pH ajustado com o ácido cítrico, tendo obtido uma remoção média de $41,62 \pm 3,17 \%$ após 180 min, conforme mostra a Figura 39 (b). Desse modo, nota-se que a remoção

de cor foi 35,19 % maior quando utilizado o ácido sulfúrico do que o mesmo processo utilizando o ácido cítrico.

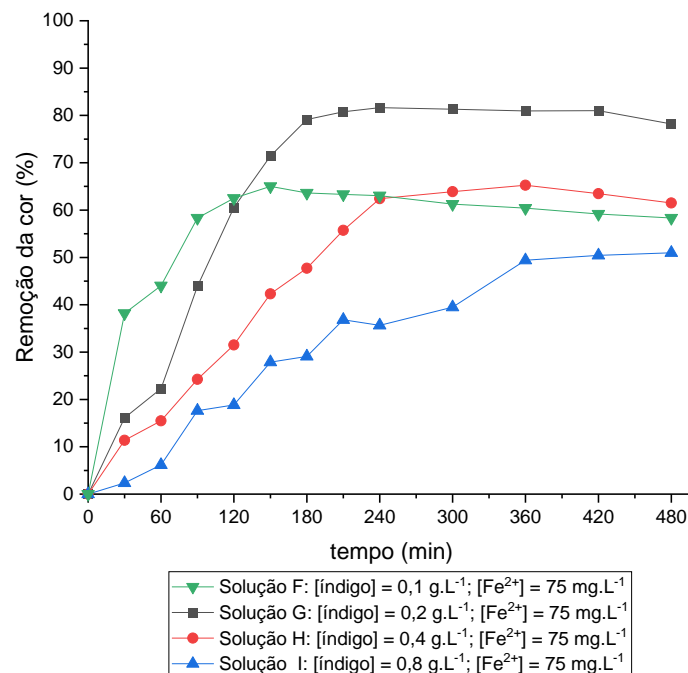
Figura 39 – Remoção da cor do efluente sintético tratado pelo processo foto-Fenton utilizando (a) ácido sulfúrico e (b) ácido cítrico para o ajuste em pH 2,8.



Fonte: Jean Cesar Benassi (2021).

A Figura 40 apresenta os resultados dos processos foto-Fenton com ajuste do pH para 2,8 utilizando ácido sulfúrico, após a adição gradual de 250 mg H_2O_2 nos tempos 0, 60, 120 e 180 minutos, totalizando 1000 mg de H_2O_2 adicionados às soluções de efluentes sintéticos analisadas.

Figura 40 – Remoção da cor do efluente sintético tratado pelo processo foto-Fenton utilizando ácido sulfúrico para o ajuste em pH 2,8, e adição gradual de 250 mg H₂O₂ nos tempos 0, 60, 120 e 180 minutos, totalizando 1000 mg de H₂O₂



Fonte: Jean Cesar Benassi (2021).

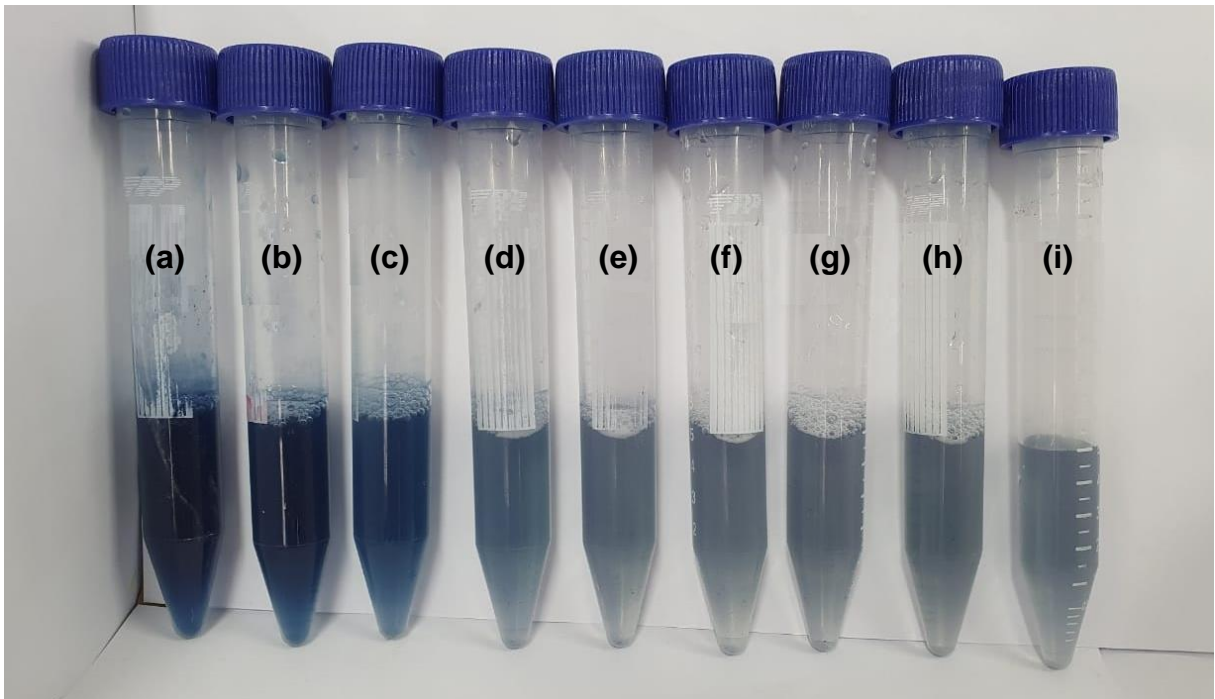
Os resultados apresentados na Figura 40 mostram que a solução G alcançou maiores valores de remoção da cor, sendo obtida a remoção média de $80,43 \pm 1,27$ % após 180 min do início do processo foto-Fenton. Também pode-se observar que a última adição de H₂O₂ ocorrida no tempo 180 min na solução G não teve impacto significativo na remoção da cor e a curva começou a apresentar um valor constante após 180 min do início da reação.

A curva de remoção de cor obtida para solução F indicou estabilidade de remoção após 120 min apresentando uma remoção média de $61,85 \pm 2,21$ %. Desse modo, as adições de H₂O₂ realizadas nos tempos de 120 e 180 min não tiveram influência na remoção da cor.

A curva de remoção da solução H apresenta estabilidade a partir do tempo 240 min com remoção de cor média de $63,30 \pm 1,44$ %. Isso também é observado na curva de remoção da solução I, obtendo uma remoção de cor média de $48,28 \pm 1,13$ %, apresentando comportamento constante após 360 min.

A Figura 41 mostra a diferença de cor observadas nas amostras coletadas nos intervalos de tempo durante o tratamento por foto-Fenton com adição gradual de H_2O_2 para a solução G, a qual apresentou maior percentual de remoção da cor.

Figura 41 – Tubos de Falcon contendo as alíquotas retiradas da solução G durante o processo foto-Fenton com a adição gradual de H_2O_2



(a) = 0 min; (b) = 60 min; (c) = 120 min; (d) = 180 min; (e) = 240 min; (f) = 300 min; (g) = 360 min; (h) = 420 min; (i) = 480 min.

Fonte: Jean Cesar Benassi (2021).

Com base nos resultados obtidos para os processos Fenton e foto-Fenton (Figuras 36(a) e 40(a)), pode-se afirmar que o processo Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$) foi mais efetivo na remoção da cor em comparação com o processo foto-Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}/\text{UV}$) quando utilizado o ácido sulfúrico para ajuste do pH, ou seja, a irradiação da luz UV não causou uma melhora significativa na capacidade de remoção da cor.

Todavia, considerando a solução E em ambos os processos, pode-se observar que o processo foto-Fenton atinge uma estabilidade de remoção da cor de $64,22 \pm 2,08$ % após 60 minutos do início do tratamento, enquanto no processo Fenton a remoção observada em 60 minutos foi de 55,25 % e a curva de remoção apresentou uma estabilidade após 180 min com uma média de $70,78 \pm 2,96$ % de remoção da cor.

A comparação entre os resultados apresentados nas Figuras 36(b) e 40(b), considerando a solução E em ambos os casos, as quais foram ajustadas o pH com ácido cítrico, indicam que o processo foto-Fenton apresentou eficiência de remoção da cor 23,35 % maior em relação ao processo Fenton sendo a remoção média de $41,62 \pm 3,17$ % obtida após 180 min enquanto para o processo Fenton a remoção teve uma média de $31,90 \pm 2,99$ % após o tempo de 20 min do início da reação.

A comparação entre os resultados da adição gradual de H_2O_2 apresentados nas Figuras 37 e 40, mostram valores de remoção da cor muito próximos para cada uma das condições analisadas nos processos Fenton e foto-Fenton. Entretanto, a média da remoção da cor levando-se em conta o comportamento constante da curva, ocorre em intervalos de tempo inferiores para processo foto-Fenton em relação ao processo Fenton.

No processo Fenton, para cada oxidação de um íon Fe^{2+} ocorre a formação de um radical $\bullet OH$ e um íon Fe^{3+} (reação 1); e no processo foto-Fenton, para cada íon Fe^{3+} produzido (reação 1), ocorre por ação da luz UV a redução do íon Fe^{3+} para Fe^{2+} e a geração de um radical $\bullet OH$ (reação 8), ou seja, o processo foto-Fenton gera o dobro de radicais $\bullet OH$ em relação ao processo Fenton e, por esse motivo, é esperado que o processo foto-Fenton seja mais eficiente no tratamento de efluentes, pelo fato de produzir maiores quantidades de radicais $\bullet OH$ causando a degradação da matéria orgânica mais rapidamente (ZHANG et al., 2019).

Apesar de não terem sido observados percentuais de remoção da cor maiores nos processos foto-Fenton em relação ao Fenton, quando utilizado ácido sulfúrico para o ajuste do pH, nota-se que as máximas taxas de remoção ocorreram em menores intervalos de tempo.

Isso pode estar relacionado ao fato de que as soluções preparadas apresentam uma concentração de corante relativamente alta, resultando em soluções mais turvas o que dificulta a penetração da luz UV na solução e, conseqüentemente a absorção de luz necessária para reação de foto-Fenton, dificultando assim a geração de radicais $\bullet OH$ (MIRZAEI et al., 2017).

Considerando a influência da concentração inicial dos reagentes, pode-se observar que os resultados indicados na Figura 36 (processo Fenton) e Figura 39 (processo foto-Fenton) evidenciam que maiores concentrações de H_2O_2 e Fe^{2+} resultaram em maiores taxas de remoção da cor. Apesar de ter sido mantida a mesma

relação de $[H_2O_2]:[Fe^{2+}]$ nas soluções analisadas, as quantidades iniciais dos reagentes aumentaram em 250 mg e 12,5 mg para H_2O_2 e Fe^{2+} sucessivamente.

Desse modo, a remoção obtida por meio do processo Fenton para a solução E ($H_2O_2 = 1500 \text{ mg L}^{-1}$ e $Fe^{2+} = 75 \text{ mg L}^{-1}$) foi de cerca de 75 % maior em relação a solução A ($H_2O_2 = 500 \text{ mg L}^{-1}$ e $Fe^{2+} = 25 \text{ mg L}^{-1}$) utilizando o ácido sulfúrico.

Além disso, quando utilizado o ácido cítrico, a remoção da cor obtida para a solução E foi aproximadamente 54 % maior em relação a solução A.

No processo foto-Fenton, a taxa de remoção da cor para a solução E utilizando ácido sulfúrico foi por volta de 69 % maior em relação a solução A, e de cerca de 67 % maior para a solução E em relação a solução A quando utilizado o ácido cítrico.

A relação da concentração $[H_2O_2]:[Fe^{2+}]$ é um fator determinante para os processos Fenton e foto-Fenton, pois é fundamental saber a quantidade de íons de ferro necessária a ser adicionada para a máxima produção de $\bullet OH$ com o objetivo de otimizar a reação. Além disso, quanto maior a concentração de Fe^{2+} presente na solução, maior será a produção de radicais hidroxila $\bullet OH$ que por sua vez são responsáveis por degradar rapidamente as moléculas do corante (ZHANG et al., 2019).

A utilização do ácido cítrico para o ajuste do pH nos processos Fenton e foto-Fenton apresentaram baixas taxas de remoção da cor, sendo mais eficiente o emprego do ácido sulfúrico para estes tratamentos, de acordo com as condições adotadas neste trabalho.

O ácido cítrico é considerado um ácido orgânico fraco, enquanto o ácido sulfúrico é classificado como um ácido inorgânico forte. Sendo assim, são necessárias maiores concentrações de ácido cítrico para atingir um mesmo valor de pH em relação ao uso do ácido sulfúrico (MUNEGUMI, 2013).

Além disso, o ácido cítrico presente na solução pode competir com as moléculas do corante índigo, podendo ser degradados pelo ataque dos radicais hidroxila $\bullet OH$, visto que o $\bullet OH$ é um radical não seletivo (HUANG et al., 2018).

Por outro lado, a degradação de moléculas orgânicas pelo radical hidroxila pode levar a formação de ácidos carboxílicos, incluído o ácido cítrico, interferindo no equilíbrio da reação de Fenton causando diminuição na geração de radicais $\bullet OH$ e, conseqüentemente, na diminuição da eficiência de remoção da cor (BABA et al, 2015).

Os resultados apresentados nas Figuras 37 e 40 mostram a curva de remoção da cor nos tratamentos por Fenton e foto-Fenton para soluções com diferentes concentrações de corante índigo (0,1, 0,2, 0,4 e 0,8 g L⁻¹), mantendo a mesma concentração de Fe²⁺ (75 mg L⁻¹) e adição gradual de H₂O₂ (250 a 1000 mg) em todos as soluções de efluentes sintéticos analisadas. Dessa forma, é possível observar que a capacidade de degradação do corante índigo é diferente quando a solução apresenta concentrações diferentes do corante.

A concentração inicial do corante foi dobrada progressivamente nas soluções analisadas, ou seja, a solução I apresenta o dobro da concentração inicial da solução H, a qual apresenta o dobro da concentração inicial da solução G e a solução G contém o dobro da concentração inicial da solução F.

Na devida ordem para os processos Fenton e foto-Fenton por meio da adição gradual de H₂O₂ as taxas de remoção da cor obtidas foram de 60,75 ± 0,50 % após 180 min e 61,85 ± 2,21 % após 120 min para a solução F, 79,76 ± 1,45 % após 240 min e 80,43 ± 1,27 % após 180 min para a solução G, 66,56 ± 0,70 % após 300 min e 63,30 ± 1,44 % após 240 min para a solução H e 41,64 ± 4,76 % após 210 min e 48,28 ± 1,13 % após 360 min para a solução I.

Dessa forma, pode-se afirmar que a relação entre a quantidade de Fe²⁺ e H₂O₂ depende diretamente da quantidade inicial de corante para que os tratamentos pelos processos Fenton e foto-Fenton sejam mais eficientes na remoção da cor (ZHANG et al., 2019).

Além disso, nota-se também que quanto maior a concentração inicial do corante maior foi a quantidade de corante degradado, se for considerada a porcentagem de remoção da cor como sendo a redução da quantidade inicial do corante presente em cada solução.

Por exemplo, para a solução I a redução da concentração inicial do corante (0,8 g L⁻¹) foi de aproximadamente 0,33 g L⁻¹ e 0,39 g L⁻¹ respectivamente para os processos Fenton e foto-Fenton. Estes valores representam aproximadamente a concentração inicial de índigo da solução H (0,4 g L⁻¹).

Para a solução H, a redução da concentração inicial de índigo nos processos Fenton e foto-Fenton foram respectivamente de cerca de 0,27 g L⁻¹ e 0,25 g L⁻¹, ou seja, a redução da concentração inicial do índigo na solução H foi superior a concentração inicial do corante presente na solução G (0,2 g L⁻¹).

Deste mesmo modo, pode-se observar que a redução da concentração inicial de índigo na solução G foi por volta de $0,16 \text{ g L}^{-1}$ tanto para o processo Fenton como para o foto-Fenton, o que representa um valor superior da concentração inicial do corante presente na solução F ($0,1 \text{ g L}^{-1}$).

Portanto, quanto maior a concentração inicial do corante índigo presente na solução, maior foi a quantidade de moléculas do corante que foram atacadas pelos radicais $\bullet\text{OH}$ gerados nos processos Fenton e foto-Fenton, ou seja, quanto mais moléculas de corante estiver na solução maior é a possibilidade de colisão com o radical $\bullet\text{OH}$, porém, o aumento na concentração inicial do corante pode não resultar em maiores porcentagens de remoção de cor (MIRZAEI et al., 2017).

A forma na qual o peróxido de hidrogênio é adicionado à solução de efluente sintético pode alterar o mecanismo de reação e aumentar de modo significativo a eficiência de remoção da cor e conseqüentemente na degradação do corante. O radical $\bullet\text{OH}$ contém uma vida útil muito curta e ele pode ser eliminado da reação em concentrações mais elevadas de H_2O_2 (reação 3) (YU et al., 2020).

Além disso, o radical $\bullet\text{OH}$ compete com outras espécies que participam das reações de Fenton e foto-Fenton, como íons de ferro, outros radicais gerados, o corante e seus intermediários produzidos (EBRAHIEM; AL-MAGHRABI; MOBARKI, 2017).

Portanto, a adição gradual de peróxido de hidrogênio irá manter a concentração de H_2O_2 relativamente baixa, diminuindo o efeito da eliminação do radical $\bullet\text{OH}$ e, conseqüentemente, aumentando a possibilidade de colisão com a molécula do corante (MIRZAEI et al., 2017; YU et al., 2020).

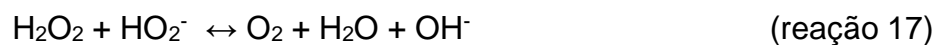
5.1.1.3 Oxidação fotoquímica UV/ H_2O_2

A Figura 42 apresentam os resultados dos processos por oxidação fotoquímica realizados nos efluentes sintéticos preparados contendo corante índigo, os quais foram analisados variando o pH das soluções e a concentração de H_2O_2 empregada.

Conforme observado na Figura 42 as soluções de pH 3,0 com diferentes concentrações de H_2O_2 apresentaram maior porcentagem de remoção da cor, em relação as soluções de pH 7,0 e pH 11,0, obtendo uma remoção, após 480 min de reação, de 32,90 %, 24,19 % e 26,52 %, respectivamente com as concentrações

iniciais de H_2O_2 de 500 mg L^{-1} , 750 mg L^{-1} e 1000 mg L^{-1} para o pH 3,0. As soluções analisadas em pH 7,0 apresentaram taxas de remoção inferiores a 10 % e a 5 % em pH 11,0, nas diferentes concentrações de H_2O_2 . Dessa forma, pode-se afirmar que o processo por oxidação fotoquímica UV/ H_2O_2 para o corante índigo foi mais eficiente em pH 3,0, entretanto, apresentou baixa remoção da cor.

A oxidação fotoquímica muda consideravelmente em função do pH. Em valores de pH maiores que 4 o H_2O_2 apresenta baixa taxa de decomposição, diminuindo a geração de radicais $\cdot\text{OH}$, sendo decomposto preferencialmente em O_2 e H_2O . Em meios básicos, o peróxido de hidrogênio é decomposto em oxigênio sem gerar radicais hidroxila, de acordo com as reações 16 e 17 (ZHANG; CHOI; HUANG, 2005; EBRAHIEM; AL-MAGHRABI; MOBARKI, 2017).



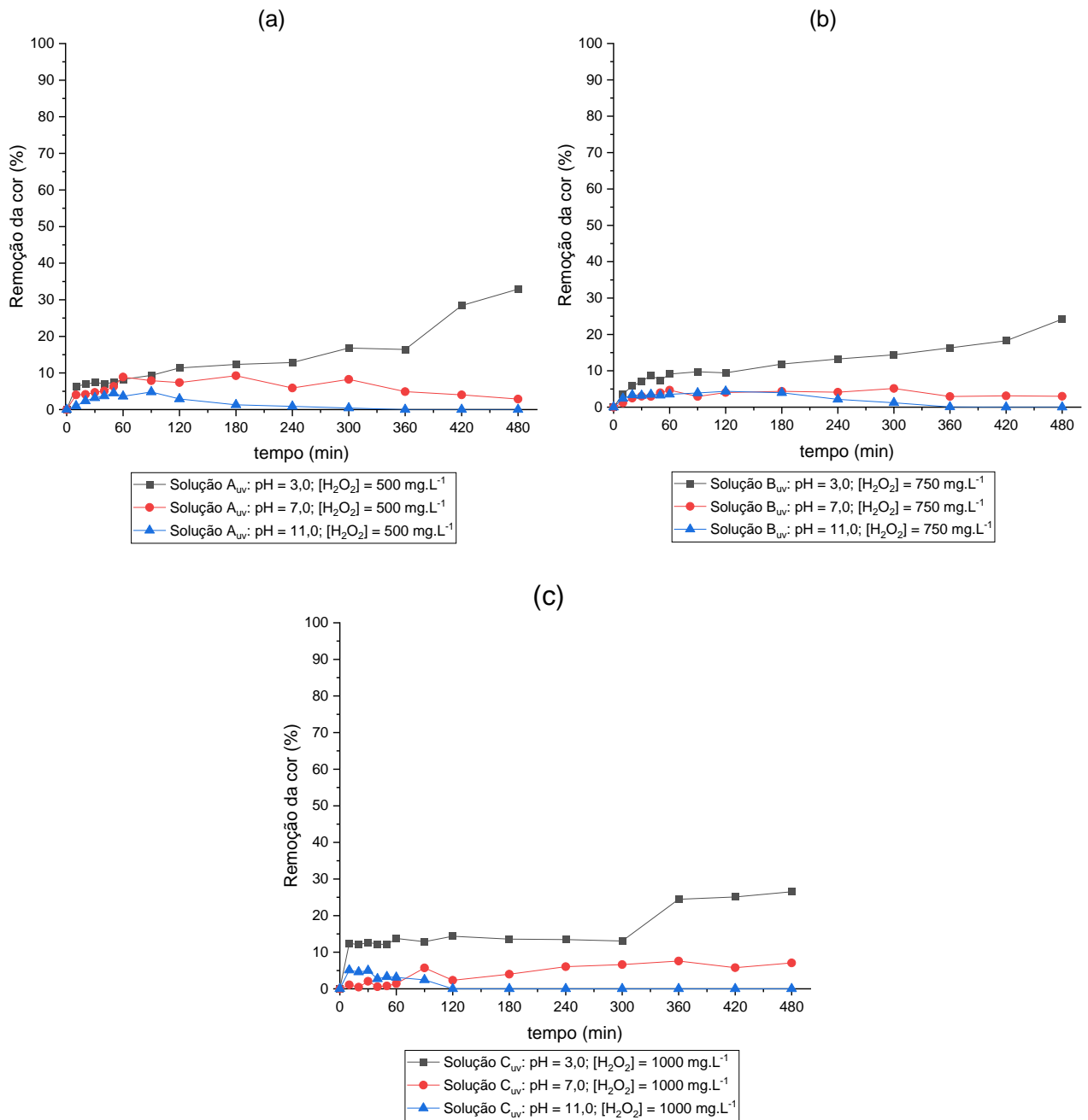
Os resultados apresentados na Figura 42 indicam que o processo por oxidação fotoquímica foi mais eficiente na concentração de 500 mg L^{-1} de H_2O_2 (solução A_{UV}) do que quando foi utilizada as concentrações de H_2O_2 de 750 mg L^{-1} para a solução B_{UV} e 1000 mg L^{-1} para a solução C_{UV} . Essa diminuição da capacidade de remoção da cor quando foi utilizado maiores concentrações de H_2O_2 pode estar relacionada com a formação de radicais $\text{HO}_2\cdot$ (reação 14), que apresenta menor poder de oxidação em comparação com o $\text{HO}\cdot$, e é formado quando a solução apresenta excesso de H_2O_2 , diminuindo a reação de degradação da matéria orgânica (LIU; ZHANG; SHENG, 2011).

A concentração do corante é um fator importante para a eficiência de remoção da cor, quanto maior for a concentração da solução, mais difícil se torna a penetração e absorção da luz UV pelo peróxido de hidrogênio para a oxidação fotoquímica, dificultando assim a formação de radicais $\text{HO}\cdot$ diminuindo a eficiência de remoção (EBRAHIMI; GASHTI; SARAFPOUR, 2018).

As curvas de remoção da cor referente a Figura 42 mostram um perfil de queda, após o ponto máximo de remoção, isso pode ser observado para as soluções A_{UV} , B_{UV} e C_{UV} , nos pH 7,0 e 11,0 o que pode estar relacionadas ao fato de que a reação com UV/ H_2O_2 pode estar produzindo outras substâncias a partir da oxidação do corante

índigo, as quais apresentam absorção no mesmo comprimento de onda (664 nm) do corante no espectrofotômetro UV/Vis devido ao fato das múltiplas reações de oxidação que podem ocorrer em processos de oxidação avançada (EBRAHIMI; GASHTI; SARAFPOUR, 2018).

Figura 42 – Remoção da cor do efluente sintético tratado pelo processo de oxidação fotoquímica variando a concentração de H_2O_2 (a) $[\text{H}_2\text{O}_2] = 500 \text{ mg L}^{-1}$, b) $[\text{H}_2\text{O}_2] = 750 \text{ mg L}^{-1}$ e (c) $[\text{H}_2\text{O}_2] = 1000 \text{ mg L}^{-1}$, nos pH 3,0, 7,0 e 11,0



Fonte: Jean Cesar Benassi (2021).

5.1.2 Parâmetros Cinéticos de Remoção da Cor

5.1.2.1 Processo Fenton

Análises de regressão linear baseadas na cinética de reação de ordem zero, 1ª e 2ª ordem para cada solução de efluente sintético ensaiada no processo Fenton foram conduzidas de forma a obter os valores de k_0 , k_1 e k_2 , e os parâmetros cinéticos do modelo BMG, $1/m$ e $1/b$, também foram obtidos para fins de interpretação, cujos resultados são apresentados nas Tabelas 4 e 5.

Tabela 4 – Parâmetros cinéticos dos quatro modelos e seus coeficientes de correlação (R^2) dos resultados obtidos para o tratamento do efluente sintético (concentração de índigo de $0,2 \text{ g L}^{-1}$) pelo processo Fenton com ajuste do pH com ácido sulfúrico para 2,8, aumentando a quantidade de $[\text{H}_2\text{O}_2]$ e $[\text{Fe}^{2+}]$

Ensaio	Ordem zero		Primeira ordem		Segunda ordem		BMG		
	k_0 ($\text{g L}^{-1} \text{ min}^{-1}$)	R^2	k_1 (min^{-1})	R^2	k_2 ($\text{L g}^{-1} \text{ min}^{-1}$)	R^2	$1/m$ (min^{-1})	$1/b$	R^2
A	$-1,46 \cdot 10^{-5}$	0,0921	$-8,97 \cdot 10^{-5}$	0,0861	$-5,52 \cdot 10^{-4}$	0,0799	-0,0418	0,1450	0,9985
B	$-8,49 \cdot 10^{-5}$	0,5222	$-5,87 \cdot 10^{-4}$	0,5664	0,0041	0,6104	0,0187	0,3200	0,9928
C	$-2,25 \cdot 10^{-4}$	0,6058	-0,0013	0,6891	0,0073	0,7552	0,0256	0,4792	0,9908
D	$-1,47 \cdot 10^{-4}$	0,5000	-0,0012	0,5865	0,0106	0,6587	0,0419	0,5815	0,9983
E	$-2,42 \cdot 10^{-4}$	0,5423	-0,0019	0,6671	0,0161	0,7676	0,0345	0,6956	0,9978

A: $[\text{H}_2\text{O}_2] = 500 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{Fe}^{2+}] = 25 \text{ mg L}^{-1}$; B: $[\text{H}_2\text{O}_2] = 750 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{Fe}^{2+}] = 37,5 \text{ mg L}^{-1}$; C: $[\text{H}_2\text{O}_2] = 1000 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{Fe}^{2+}] = 50 \text{ mg L}^{-1}$; D: $[\text{H}_2\text{O}_2] = 1250 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{Fe}^{2+}] = 62,5 \text{ mg L}^{-1}$; E: $[\text{H}_2\text{O}_2] = 1500 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{Fe}^{2+}] = 75 \text{ mg L}^{-1}$.

Fonte: Jean Cesar Benassi (2021).

Tabela 5 – Parâmetros cinéticos dos quatro modelos e seus coeficientes de correlação (R^2) dos resultados obtidos para o tratamento do efluente sintético (concentração de índigo de $0,2 \text{ g L}^{-1}$) pelo processo Fenton com ajuste do pH com ácido cítrico para 2,8, aumentando a quantidade de $[\text{H}_2\text{O}_2]$ e $[\text{Fe}^{2+}]$

Ensaio	Ordem zero		Primeira ordem		Segunda ordem		BMG		
	k_0 ($\text{g L}^{-1} \text{ min}^{-1}$)	R^2	k_1 (min^{-1})	R^2	k_2 ($\text{L g}^{-1} \text{ min}^{-1}$)	R^2	$1/m$ (min^{-1})	$1/b$	R^2
A	$-4,56 \cdot 10^{-5}$	0,8634	$-2,93 \cdot 10^{-4}$	0,8762	0,0019	0,8883	0,0018	0,1665	0,9562
B	$-6,83 \cdot 10^{-5}$	0,5683	$-4,62 \cdot 10^{-4}$	0,6039	0,0031	0,6379	0,0161	0,2558	0,9950
C	$-6,78 \cdot 10^{-5}$	0,5325	$-4,43 \cdot 10^{-4}$	0,5482	0,0029	0,5607	0,0149	0,2633	0,9911
D	$-5,08 \cdot 10^{-5}$	0,3867	$-3,45 \cdot 10^{-4}$	0,4341	0,0024	0,4844	0,0294	0,2886	0,9969
E	$-6,69 \cdot 10^{-5}$	0,3451	$-4,66 \cdot 10^{-4}$	0,4058	0,0033	0,4720	0,0261	0,3449	0,9935

A: $[\text{H}_2\text{O}_2] = 500 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{Fe}^{2+}] = 25 \text{ mg L}^{-1}$; B: $[\text{H}_2\text{O}_2] = 750 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{Fe}^{2+}] = 37,5 \text{ mg L}^{-1}$; C: $[\text{H}_2\text{O}_2] = 1000 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{Fe}^{2+}] = 50 \text{ mg L}^{-1}$; D: $[\text{H}_2\text{O}_2] = 1250 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{Fe}^{2+}] = 62,5 \text{ mg L}^{-1}$; E: $[\text{H}_2\text{O}_2] = 1500 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{Fe}^{2+}] = 75 \text{ mg L}^{-1}$.

Fonte: Jean Cesar Benassi (2021).

Quando os valores do coeficiente de correlação (R^2) estão próximos de 1, há melhor ajuste dos dados experimentais aos modelos cinéticos. Conforme observado nas Tabelas 4 e 5, o modelo BMG foi o que se ajustou melhor ao processo Fenton, pois obteve valores de R^2 mais próximos de 1 do que os modelos cinéticos de ordem zero, 1ª e 2ª ordem (RAMOS et al., 2020).

O processo Fenton utilizando Fe^{2+} como catalisador para a oxidação de compostos orgânicos, ordinariamente ocorre por meio de duas etapas, sendo uma rápida e outra mais lenta. O estágio rápido está relacionado com a reação entre Fe^{2+} e H_2O_2 (reação 1) enquanto a etapa mais lenta é devida ao acúmulo de Fe^{3+} e uma baixa recuperação de Fe^{2+} pelo H_2O_2 . Além disso, a reação do Fe^{3+} com H_2O_2 (reação 2) reduz a concentração do H_2O_2 na solução levando a formação do radical $HO_2\cdot$ que possui baixo potencial de oxidação (SANTANA, et al. 2019). Ramos et al. (2020) observaram o mesmo desempenho para a degradação de diferentes corantes por meio do processo Fenton utilizando cisteína e seus efeitos na energia de ativação.

As reações de H_2O_2/Fe^{2+} com o corante índigo mostraram um padrão de dois estágios, ou seja, um estágio rápido seguido por um lento. Todavia, a reação de Fenton com corante índigo não pôde ser modelada pela cinética de reação de ordem zero, primeira ou segunda ordem. Portanto, a cinética do sistema mais adequada para representar o processo Fenton foi o modelo BMG.

Conforme demonstrado por Chan e Chu (2003) e Behnajady et al. (2007), um gráfico formado de $t/(1 - C/C_0)$ por t para o modelo BMG, resulta em uma linearização com uma interseção em m e uma inclinação b (SANTANA, et al. 2019; RAMOS et al., 2020). Os significados físicos das constantes m e b podem ser ilustrados derivando-se a Equação 5 e substituindo-os por t em duas situações extremas: (1) no início da reação (em que $t = 0$) e (2) no final da reação (em que t é muito longo). Isso leva às Equações 6 e 7, respectivamente:

$$\frac{dC}{dt} = -C_0 \left(\frac{1}{m} \right) \quad \text{em } t = 0 \quad \text{(Equação 6)}$$

$$C = C_0 \left(1 - \frac{1}{b} \right) \quad \text{em que } t \text{ é muito longo} \quad \text{(Equação 7)}$$

A partir das Equações 6 e 7 pode-se concluir que o parâmetro $1/m$ obtido pelo modelo BMG está relacionado com a taxa de degradação inicial do corante e o parâmetro $1/b$ está relacionada com a capacidade máxima de oxidação das reações de Fenton (SANTANA, et al. 2019).

Comparando os parâmetros cinéticos apresentados nas Tabelas 4 e 5 para o processo Fenton pode-se observar que os valores de $1/b$ foram maiores para as soluções com maiores concentrações de Fe^{2+} e H_2O_2 , ou seja, quanto maior a concentração Fe^{2+} e H_2O_2 maior será a capacidade de oxidação do corante e remoção da cor. Os valores de $1/m$ observados nas Tabelas 4 e 5 não apresentaram variações significativas.

A comparação entre os valores de $1/b$ para a solução E que teve o emprego do ácido sulfúrico para ajuste do pH foi 50,42 % maior em relação a mesma solução em que foi utilizado o ácido cítrico. Isso demonstra que a utilização do ácido sulfúrico resulta em maior capacidade de oxidação em relação ao ácido cítrico.

As curvas apresentadas na Figura 36 sugerem que o processo Fenton no tratamento do corante índigo apresenta uma velocidade de remoção da cor maior nos primeiros 60 minutos. Isso indica que a reação gera uma grande quantidade do radical hidroxila $\cdot\text{OH}$ que degrada as moléculas do corante nesse primeiro intervalo de tempo (BABUPONNUSAMI; MUTHUKUMAR, 2014).

Pode -se observar também que na Figura 36, após 60 min a curva de remoção da cor sofre uma diminuição, apresentando menores taxas de remoção entre os intervalos de tempo medidos. Isso se deve ao fato de que, após 60 min, a quantidade de H_2O_2 presente na solução foi reduzida e conseqüentemente a taxa de formação de radicais hidroxila $\cdot\text{OH}$ diminui, prevalecendo as reações secundárias de Fenton (Reações 8 a 13), o que justifica a diminuição da taxa de remoção da cor (MIRZAEI et al., 2017).

A curva de remoção da cor para a solução E utilizando o ácido sulfúrico para o ajuste do pH mostra uma remoção de cor de 55,25 % nos primeiros 60 minutos, sendo atingida a eficiência máxima de remoção de $70,78 \pm 2,96$ % como sendo a média das taxas de remoção após 180 minutos. No entanto, para a solução E que teve o pH ajustado com o ácido cítrico, a curva de remoção apresentou estabilidade após 20 min do início do tratamento.

5.1.2.2 Processo foto-Fenton

As Tabelas 6 e 7 apresentam os resultados das constantes k_0 , k_1 e k_2 , após análises de regressão linear baseadas na cinética de reação de ordem zero, 1ª e 2ª ordem, e os parâmetros cinéticos do modelo BMG, $1/m$ e $1/b$, obtidos para fins de interpretação, para cada solução de efluente sintético ensaiada nos processos foto-Fenton utilizando ácido sulfúrico e ácido cítrico para o ajuste do pH.

Tabela 6 – Parâmetros cinéticos dos quatro modelos e seus coeficientes de correlação (R^2) dos resultados obtidos para o tratamento do efluente sintético (concentração de índigo de $0,2 \text{ g L}^{-1}$) pelo processo foto-Fenton com ajuste do pH com ácido sulfúrico para 2,8, aumentando a quantidade de $[\text{H}_2\text{O}_2]$ e $[\text{Fe}^{2+}]$

Ensaio	Ordem zero		Primeira ordem		Segunda ordem		BMG		
	k_0 ($\text{g L}^{-1} \text{ min}^{-1}$)	R^2	k_1 (min^{-1})	R^2	k_2 ($\text{L g}^{-1} \text{ min}^{-1}$)	R^2	$1/m$ (min^{-1})	$1/b$	R^2
A	$-2,60 \cdot 10^{-5}$	0,1804	$-1,69 \cdot 10^{-4}$	0,1719	0,0011	0,1626	-0,0354	0,1591	0,9683
B	$-5,61 \cdot 10^{-5}$	0,2590	$-3,84 \cdot 10^{-4}$	0,2707	0,0027	0,2816	0,0470	0,2868	0,9939
C	$-5,66 \cdot 10^{-5}$	0,2518	$-3,52 \cdot 10^{-4}$	0,2546	0,0022	0,2559	0,0257	0,2694	0,9835
D	$-4,69 \cdot 10^{-5}$	0,0952	$-2,42 \cdot 10^{-4}$	0,0818	0,0012	0,0662	-0,0826	0,3485	0,9979
E	$-1,56 \cdot 10^{-4}$	0,2675	-0,0011	0,3178	0,0077	0,3551	0,1324	0,6117	0,9987

A: $[\text{H}_2\text{O}_2] = 500 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{Fe}^{2+}] = 25 \text{ mg L}^{-1}$; B: $[\text{H}_2\text{O}_2] = 750 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{Fe}^{2+}] = 37,5 \text{ mg L}^{-1}$; C: $[\text{H}_2\text{O}_2] = 1000 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{Fe}^{2+}] = 50 \text{ mg L}^{-1}$; D: $[\text{H}_2\text{O}_2] = 1250 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{Fe}^{2+}] = 62,5 \text{ mg L}^{-1}$; E: $[\text{H}_2\text{O}_2] = 1500 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{Fe}^{2+}] = 75 \text{ mg L}^{-1}$.

Fonte: Jean Cesar Benassi (2021).

Tabela 7 – Parâmetros cinéticos dos quatro modelos e seus coeficientes de correlação (R^2) dos resultados obtidos para o tratamento do efluente sintético (concentração de índigo de $0,2 \text{ g L}^{-1}$) pelo processo foto-Fenton com ajuste do pH com ácido cítrico para 2,8, aumentando a quantidade de $[\text{H}_2\text{O}_2]$ e $[\text{Fe}^{2+}]$

Ensaio	Ordem zero		Primeira ordem		Segunda ordem		BMG		
	k_0 ($\text{g L}^{-1} \text{ min}^{-1}$)	R^2	k_1 (min^{-1})	R^2	k_2 ($\text{L g}^{-1} \text{ min}^{-1}$)	R^2	$1/m$ (min^{-1})	$1/b$	R^2
A	$-3,03 \cdot 10^{-5}$	0,3338	$-2,01 \cdot 10^{-4}$	0,3353	0,0013	0,3366	0,0034	0,1396	0,9274
B	$-9,84 \cdot 10^{-5}$	0,8426	$-6,92 \cdot 10^{-4}$	0,8733	0,0049	0,8997	0,0063	0,3089	0,9803
C	$-9,67 \cdot 10^{-5}$	0,4884	$-6,52 \cdot 10^{-4}$	0,5153	0,0044	0,5404	0,0199	0,2978	0,9962
D	$-2,92 \cdot 10^{-5}$	0,1434	$-1,86 \cdot 10^{-4}$	0,1487	0,0012	0,1542	-0,2020	0,2474	0,9987
E	$-7,60 \cdot 10^{-5}$	0,3619	$-5,29 \cdot 10^{-4}$	0,3904	0,0038	0,4099	0,2590	0,3651	0,9895

A: $[\text{H}_2\text{O}_2] = 500 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{Fe}^{2+}] = 25 \text{ mg L}^{-1}$; B: $[\text{H}_2\text{O}_2] = 750 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{Fe}^{2+}] = 37,5 \text{ mg L}^{-1}$; C: $[\text{H}_2\text{O}_2] = 1000 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{Fe}^{2+}] = 50 \text{ mg L}^{-1}$; D: $[\text{H}_2\text{O}_2] = 1250 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{Fe}^{2+}] = 62,5 \text{ mg L}^{-1}$; E: $[\text{H}_2\text{O}_2] = 1500 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{Fe}^{2+}] = 75 \text{ mg L}^{-1}$.

Fonte: Jean Cesar Benassi (2021).

Assim como observado no processo Fenton, o modelo BMG foi o que se ajustou melhor ao processo foto-Fenton, pois foram obtidos valores de R^2 mais perto de 1 do que os modelos cinéticos de ordem zero, 1ª e 2ª ordem, conforme mostram as Tabelas 6 e 7.

O processo foto-Fenton também ocorre em de duas etapas, ou seja, uma rápida e outra lenta. Sendo assim, o modelo BMG é mais adequado para representar cinética de reação do processo foto-Fenton. Além disso, o processo foto-Fenton é acelerado pela geração do radical $\cdot\text{OH}$ na redução do Fe^{3+} (Reação 8), e portanto, os contaminantes podem ser degradados de forma mais eficiente em menor tempo de reação (EBRAHIEM; AL-MAGHRABI; MOBARKI, 2017).

A partir da comparação entre os parâmetros cinéticos apresentados nas Tabelas 6 e 7 para o processo foto-Fenton pode-se observar que os valores de $1/m$ foram maiores para a solução E, ou seja, a quantidade de $[\text{Fe}^{2+}]:[\text{H}_2\text{O}_2]$ utilizada nessa solução apresentou uma taxa inicial de remoção maior em relação as demais concentrações analisadas. Além disso, o aumento na concentração de Fe^{2+} e H_2O_2 resultaram em maiores valores de $1/b$, ou seja, a capacidade de oxidação do corante foi maior com o aumento da concentração Fe^{2+} e H_2O_2 .

5.1.2.3 Processos Fenton e foto-Fenton com adição gradual de H_2O_2

As Tabelas 8 e 9 apresentam os resultados das constantes k_0 , k_1 e k_2 , obtidos das análises de regressão linear baseadas na cinética de reação de ordem zero, 1ª e 2ª ordem, e os parâmetros cinéticos do modelo BMG, $1/m$ e $1/b$, obtidos para fins de interpretação, para cada solução de efluente sintético ensaiada nos processos Fenton e foto-Fenton realizados com a adição gradual de H_2O_2 .

O modelo cinético BMG é aplicável para experimentos conduzidos com uma única dosagem de H_2O_2 , ou seja, não estabelece parâmetros para os processos Fenton e foto-Fenton por meio da adição gradual de H_2O_2 . Isso se deve ao fato de que a cada adição de H_2O_2 há uma menor concentração de corante, pois este já sofreu degradação. Dessa forma, a cada dosagem do H_2O_2 , ocorrem diferentes velocidades iniciais de reação. Sendo assim, os parâmetros cinéticos do modelo BMG foram calculados para efeito de comparação entre os experimentos realizados.

Tabela 8 – Parâmetros cinéticos dos quatro modelos e seus coeficientes de correlação (R^2) dos resultados obtidos para tratamento dos efluentes sintéticos preparados com concentrações de índigo diferentes, pelo processo Fenton, mantendo fixa a quantidade de 75 mg L^{-1} de Fe^{2+} e adicionando 250 mg de H_2O_2 a cada 60 min até um período de 180 min , totalizando 1000 mg

Ensaio	Ordem zero		Primeira ordem		Segunda ordem		BMG		
	k_0 ($\text{g L}^{-1} \text{ min}^{-1}$)	R^2	k_1 (min^{-1})	R^2	k_2 ($\text{L g}^{-1} \text{ min}^{-1}$)	R^2	$1/m$ (min^{-1})	$1/b$	R^2
F	$-6,20 \cdot 10^{-5}$	0,4780	-0,0010	0,5300	0,0173	0,5732	0,0279	0,5191	0,9951
G	$-2,21 \cdot 10^{-4}$	0,7416	-0,0029	0,8178	0,0420	0,8715	0,0032	1,7709	0,1611
H	$-5,66 \cdot 10^{-4}$	0,9188	-0,0024	0,9497	0,0110	0,9495	0,0031	1,1933	0,5280
I	$-7,95 \cdot 10^{-4}$	0,8874	-0,0013	0,9226	0,0023	0,9478	0,0021	0,8561	0,3908

F: [índigo] = $0,1 \text{ g L}^{-1}$; G: [índigo] = $0,2 \text{ g L}^{-1}$; H: [índigo] = $0,4 \text{ g L}^{-1}$; I: [índigo] = $0,8 \text{ g L}^{-1}$.
Fonte: Jean Cesar Benassi (2021).

Tabela 9 – Parâmetros cinéticos dos quatro modelos e seus coeficientes de correlação (R^2) dos resultados obtidos para tratamento dos efluentes sintéticos preparados com concentrações de índigo diferentes, pelo processo foto-Fenton, mantendo fixa a quantidade de 75 mg L^{-1} de Fe^{2+} e adicionando 250 mg de H_2O_2 a cada 60 min até um período de 180 min , totalizando 1000 mg

Ensaio	Ordem zero		Primeira ordem		Segunda ordem		BMG		
	k_0 ($\text{g L}^{-1} \text{ min}^{-1}$)	R^2	k_1 (min^{-1})	R^2	k_2 ($\text{L g}^{-1} \text{ min}^{-1}$)	R^2	$1/m$ (min^{-1})	$1/b$	R^2
F	$-5,29 \cdot 10^{-5}$	0,2903	$-7,84 \cdot 10^{-4}$	0,2953	0,0120	0,2880	0,3589	0,4998	0,9943
G	$-2,02 \cdot 10^{-4}$	0,6210	-0,0026	0,6604	0,0380	0,6762	0,0100	0,8853	0,8852
H	$-5,14 \cdot 10^{-4}$	0,7911	-0,0022	0,8235	0,0095	0,8346	0,0052	0,8556	0,8112
I	$-8,62 \cdot 10^{-4}$	0,9082	-0,0015	0,9422	0,0025	0,9637	0,0016	1,5039	0,0968

F: [índigo] = $0,1 \text{ g L}^{-1}$; G: [índigo] = $0,2 \text{ g L}^{-1}$; H: [índigo] = $0,4 \text{ g L}^{-1}$; I: [índigo] = $0,8 \text{ g L}^{-1}$.
Fonte: Jean Cesar Benassi (2021).

A comparação entre os resultados apresentados nas Tabelas 8 e 9, mostra que a solução G teve comportamento mais ajustado com o modelo de 2ª ordem ($R^2 = 0,8715$) no processo Fenton, enquanto para o processo foto-Fenton a cinética foi melhor representada pelo modelo BMG ($R^2 = 0,8852$).

A ação da luz UV no processo foto-Fenton produz uma quantidade maior de radicais $\bullet\text{OH}$ degradando mais rapidamente as moléculas do corante, atingindo o máximo de remoção da cor em menores intervalos de tempo em relação ao processo Fenton, ou seja, a curva de remoção da cor do processo foto-Fenton para a solução G apresentou um estágio inicial de maior velocidade de remoção da cor seguido por outro estágio de menor velocidade (EBRAHIEM; AL-MAGHRABI; MOBARKI, 2017).

A solução H se ajustou melhor ao modelo de 2ª ordem no processo Fenton ($R^2 = 0,9495$). Porém, no processo foto-Fenton, pode-se observar que o índice de

correlação no modelo de 2ª ordem ($R^2 = 0,8346$) está bem próximo ao obtido para os modelos de ordem zero ($R^2 = 0,7911$), 1ª ordem ($R^2 = 0,8235$) e ao modelo BMG ($R^2 = 0,8112$).

Para a solução I, a cinética de reação foi melhor ajustada ao modelo cinético de 2ª ordem, tanto para o processo Fenton como foto-Fenton, pois apresentaram índices de correlação (R^2) mais próximos de 1. Ou seja, a remoção da cor por meio da adição gradual para a solução I apresentou um comportamento mais linear quando aplicado o modelo cinético de 2ª ordem.

A solução F nos tratamentos por Fenton e foto-Fenton foi melhor ajustada ao modelo cinético BMG. Em razão da solução F apresentar menor concentração de corante ($0,1 \text{ g L}^{-1}$), a absorção da luz é mais fácil, acelerando a redução do íon Fe^{3+} para Fe^{2+} (reação 8) aumentando a taxa de formação do radical $\bullet\text{OH}$ que resulta numa maior velocidade de degradação do corante (ZHANG et al., 2019). No entanto, menores concentrações de corante reduz a interação com o radical hidroxila, levando a eliminação de $\bullet\text{OH}$ devido as reações secundárias, diminuindo a capacidade de oxidação do processo (MIRZAEI et al., 2017). Isso pode ser observado na Tabela 9, a qual mostra que o parâmetro $1/m$ da solução F foi maior em relação as soluções G e H, porém apresentou menor valor para $1/b$, ou seja, a solução F apresentou maior taxa de degradação inicial do corante e menor capacidade de oxidação em comparação com as soluções G e H.

Analisando a solução F no processo foto-Fenton, pode-se observar que o parâmetro $1/m$ é 92,22 % maior em relação ao mesmo parâmetro na solução F tratada no processo Fenton. Não foram observadas variações significativas para a solução F quanto ao parâmetro $1/b$ nos processos Fenton e foto-Fenton. Desse modo, pode-se notar que a influência da luz UV aumentou a taxa de degradação inicial do corante, mas não causou incremento na capacidade de oxidação do tratamento. Portanto, observa-se que uma menor concentração inicial de corante teve um comportamento mais parecido com um processo realizado por meio da dosagem única de H_2O_2 .

5.1.2.4 Oxidação fotoquímica (UV/ H_2O_2)

A cinética de remoção da cor nos processos de oxidação fotoquímica foi determinada até o ponto na qual foram obtidas as máximas taxas de remoção da cor

e foram avaliadas de acordo com os modelos cinéticos de ordem zero, 1^a e 2^a ordem, apresentados nas Tabelas 10, 11 e 12 para as diferentes concentrações iniciais de H₂O₂ e em diferentes pH.

Tabela 10 – Parâmetros cinéticos dos quatro modelos e seus coeficientes de correlação (R²) dos resultados obtidos dos tratamentos dos efluentes sintéticos (concentração de índigo de 0,2 g L⁻¹) pelo processo de oxidação fotoquímica, solução A_{uv} com H₂O₂ de 500 mg L⁻¹ nos pH 3, 7 e 11

Solução A _{uv} pH	Ordem zero		Primeira ordem		Segunda ordem	
	k ₀ (g L ⁻¹ min ⁻¹)	R ²	k ₁ (min ⁻¹)	R ²	k ₂ (L g ⁻¹ min ⁻¹)	R ²
3,0	-1,11.10 ⁻⁴	0,9280	-6,08.10 ⁻⁴	0,9207	0,0034	0,9085
7,0	-2,25.10 ⁻⁴	0,8566	-0,0011	0,8592	0,0054	0,8613
11,0	-1,04.10 ⁻⁴	0,8026	-5,04.10 ⁻⁴	0,8061	0,0025	0,8096

Fonte: Jean Cesar Benassi (2021).

Tabela 11 – Parâmetros cinéticos dos quatro modelos e seus coeficientes de correlação (R²) dos resultados obtidos dos tratamentos dos efluentes sintéticos (concentração de índigo de 0,2 g L⁻¹) pelo processo de oxidação fotoquímica, solução B_{uv} com H₂O₂ de 750 mg L⁻¹ nos pH 3, 7 e 11

Solução B _{uv} pH	Ordem zero		Primeira ordem		Segunda ordem	
	k ₀ (g L ⁻¹ min ⁻¹)	R ²	k ₁ (min ⁻¹)	R ²	k ₂ (L g ⁻¹ min ⁻¹)	R ²
3,0	-7,13.10 ⁻⁵	0,89599	-3,74.10 ⁻⁴	0,90329	0,00197	0,90647
7,0	-1,72.10 ⁻⁴	0,95442	-7,01.10 ⁻⁴	0,95686	0,00285	0,95922
11,0	-4,98.10 ⁻⁵	0,58676	-2,38.10 ⁻⁴	0,59169	0,00114	0,59663

Fonte: Jean Cesar Benassi (2021).

Tabela 12 – Parâmetros cinéticos dos quatro modelos e seus coeficientes de correlação (R²) dos resultados obtidos dos tratamentos dos efluentes sintéticos (concentração de índigo de 0,2 g L⁻¹) pelo processo de oxidação fotoquímica, solução C_{uv} com H₂O₂ de 1000 mg L⁻¹ nos pH 3, 7 e 11

Solução C _{uv} pH	Ordem zero		Primeira ordem		Segunda ordem	
	k ₀ (g L ⁻¹ min ⁻¹)	R ²	k ₁ (min ⁻¹)	R ²	k ₂ (L g ⁻¹ min ⁻¹)	R ²
3,0	-7,33.10 ⁻⁵	0,7350	-4,10.10 ⁻⁴	0,7534	0,0023	0,7672
7,0	-4,55.10 ⁻⁵	0,9866	-2,16.10 ⁻⁴	0,9871	0,0010	0,9876
11,0	-	-	-	-	-	-

Fonte: Jean Cesar Benassi (2021).

Como pode ser observado nas Tabelas 10, 11 e 12, os coeficientes de correlação (R²) apresentaram valores bem próximos entre os modelos de ordem 0, 1^a

e 2ª ordem. No entanto, o modelo cinético de 2ª ordem foi o único que apresentou valores positivos de constante cinética (k_2). Os baixos valores de K_2 são justificáveis pelos baixos índices de remoção da cor observados nesse tratamento (Figura 42). Os modelos cinéticos empregados são melhores ajustados quando as reações apresentam maiores taxas de degradação do corante, ou seja, menor concentração final em relação a concentração inicial do corante. Dessa forma, um modelo que considere baixas taxas de remoção poderia fornecer dados mais específicos para explicar a cinética observada nas reações de oxidação fotoquímica do corante índigo.

Os tratamentos mais eficientes e que apresentaram as máximas taxas de remoção da cor obtidos neste trabalho nos Processos Oxidativos Avançados por Fenton (H_2O_2/Fe^{2+}), foto-Fenton ($H_2O_2/Fe^{2+}/UV$) e oxidação fotoquímica (UV/H_2O_2) são apresentados na Tabela 13.

Os tratamentos conduzidos por meio da adição gradual de H_2O_2 pelos processos Fenton e foto-Fenton apresentaram praticamente a mesma eficiência de remoção da cor, os quais representam os maiores valores de remoção obtidos entre todos os processos realizados, de acordo com a Tabela 13. Contudo, o tempo observado a partir do qual se atingiu a máxima remoção foi de 180 min para o processo foto-Fenton e 300 min para o processo Fenton, indicando que o uso de luz UV acelerou o processo de remoção (EBRAHIEM; AL-MAGHRABI; MOBARKI, 2017).

Os tratamentos realizados utilizando ácido cítrico para ajuste do pH nos processos Fenton e foto-Fenton, assim como os tratamentos conduzidos pelo processo de oxidação fotoquímica, apresentaram as menores taxas de remoção da cor.

O processo Fenton (ensaio E), o qual foi utilizado ácido sulfúrico para o ajuste do pH, apresentou maior taxa de remoção da cor em relação ao processo foto-Fenton, entretanto essa diferença pode ser considerada pouco significativa se levado em conta o desvio padrão, conforme mostrado na Tabela 13. Entretanto, o processo foto-Fenton alcançou a máxima eficiência de remoção após 60 min do início do tratamento, ao passo que para o processo Fenton isso ocorreu a partir de 180 min.

Tabela 13 – Máximas taxas de remoção da cor obtidas nos tratamentos dos efluentes sintéticos contendo corante índigo pelos processos Fenton, foto-Fenton e oxidação fotoquímica.

Processo	Ensaio	Tipo de ácido	Dosagem de H ₂ O ₂	pH	Remoção da cor (%)	Tempo (min)
Fenton	E	ácido sulfúrico	única	2,8	70,78 ± 2,96	180
Fenton	E	ácido cítrico	única	2,8	31,90 ± 2,99	20
Fenton	G	ácido sulfúrico	gradual	2,8	79,76 ± 1,45	300
Foto-Fenton	E	ácido sulfúrico	única	2,8	64,22 ± 2,08	60
Foto-Fenton	E	ácido cítrico	única	2,8	41,62 ± 3,17	180
Foto-Fenton	G	ácido sulfúrico	gradual	2,8	80,43 ± 1,27	180
Oxidação fotoquímica	A _{uv}	ácido sulfúrico	única	3,0	32,90	480

E: [índigo] = 0,2 g L⁻¹; [H₂O₂] = 1500 mg L⁻¹; [Fe²⁺] = 75 mg L⁻¹; G: [índigo] = 0,2 g L⁻¹; [Fe²⁺] = 75 mg L⁻¹; A_{uv}: [índigo] = 0,2 g L⁻¹; [H₂O₂] = 500 mg L⁻¹.

Fonte: Jean Cesar Benassi (2021).

Apesar dos processos foto-Fenton terem obtidos taxas de remoção da cor próximas aos resultados atingidos nos processos Fenton, ainda assim em menores intervalos de tempo, a sua aplicação industrial deve ser rigorosamente estudada, pois além dos custos de implantação de um reator fotoquímico, os custos com energia elétrica podem representar cerca de 60 % do custo operacional total do processo (EBRAHIEM; AL-MAGHRABI; MOBARKI, 2017). A utilização da luz solar pode diminuir os custos do processo, porém isso pode causar uma redução da eficiência de remoção da cor (BABUPONNUSAMI; MUTHUKUMAR, 2014).

Comparando os resultados dos processos Fenton e foto-Fenton apresentados na Tabela 13, observa-se que o tratamento com dosagem única dos reagentes apresenta uma diferença ligeiramente menor na remoção da cor em relação ao tratamento com adição gradual de H₂O₂. Em contrapartida, a máxima remoção foi alcançada num menor intervalo de tempo com dosagem única dos reagentes em relação aos tratamentos com múltiplas dosagens de H₂O₂.

Uma concentração residual de H₂O₂ deve ser evitada, pois o peróxido de hidrogênio contribui para aumento da DQO, além do fato de ser prejudicial a muitos organismos podendo afetar o potencial de degradação da matéria orgânica se o processo Fenton for empregado como uma etapa prévia ao processo por oxidação biológica (BABUPONNUSAMI; MUTHUKUMAR, 2014; EBRAHIEM; AL-MAGHRABI; MOBARKI, 2017). Outros estudos demonstraram que a adição gradual de reagentes

ocasionou aumento da remoção da DQO e COD (ZHANG; CHOI; HUANG, 2005; MAHTAB; FAROOQI; KHURSHEED, 2021).

A aplicação industrial do processo Fenton depende de vários fatores, sendo necessária uma otimização do processo com relação ao pH, concentração e tipo dos poluentes, concentração dos reagentes, tempo de reação, temperatura, formas de dosagem, tipo de catalisador e desativação do catalisador (MIRZAEI et al., 2017).

A presença de outros contaminantes nos efluentes industriais também podem interferir na eficiência do processo, pois tendem a competir com as moléculas do corante pelo ataque do radical hidroxila (BABUPONNUSAMI; MUTHUKUMAR, 2014).

Outra desvantagem do processo é a necessidade de o tratamento ser conduzido em pH mais baixo, sendo necessário neutralizar o pH do efluente após o término do tratamento para a sua disposição final, o que aumenta os custos com produtos químicos (BELLO; RAMAN; ASGHAR, 2019). Além disso, a elevação do pH leva a precipitação de óxidos de ferro contribuindo para o aumento de lodo (ZHANG et al., 2019).

O processo Fenton deve ser otimizado para utilizar a menor concentração possível de íons de ferro, pois a geração de lodo é considerada um dos principais problemas associados ao processo Fenton (MAHTAB; FAROOQI; KHURSHEED, 2021). A formação de lodo leva ao risco de uma poluição paralela, sendo necessário um tratamento adicional e disposição final adequada do lodo, visto que o custo desse tratamento pode ser da ordem de 35 a 50 % do custo total do processo (BELLO; RAMAN; ASGHAR, 2019).

6 CONCLUSÕES

A remoção de cor de um efluente sintético contendo corante índigo foi avaliada após tratamento por Processos Oxidativos Avançados utilizando Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$), foto-Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}/\text{UV}$) e oxidação fotoquímica ($\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$). Com isso pôde-se concluir que:

Os processos Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$) e foto-Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}/\text{UV}$), com ajuste do pH utilizando ácido sulfúrico demonstraram maior capacidade de remoção da cor dos efluentes sintéticos preparados contendo o corante índigo.

O tratamento pelo processo Fenton conduzido pela adição gradual de H_2O_2 obteve uma remoção máxima de $79,76 \pm 1,45$ % após 300 min do início do processo contendo aproximadamente $0,2 \text{ g L}^{-1}$ de corante índigo e 75 mg L^{-1} de Fe^{2+} . Com adição em uma única etapa dos reagentes, a remoção máxima alcançada foi de $70,78 \pm 2,96$ % após 180 min.

Os percentuais de remoção da cor obtidos no processo foto-Fenton com dosagem única de reagentes foram inferiores em comparação com o processo Fenton. O processo foto-Fenton realizado por meio da adição gradual de H_2O_2 com concentração inicial aproximada de $0,2 \text{ g L}^{-1}$ de corante índigo e 75 mg L^{-1} de Fe^{2+} apresentou a maior taxa de remoção da cor, $80,43 \pm 1,27$ % após 180 min, dentre todos os ensaios realizados. Entretanto, esse resultado é cerca de 1 % maior do que foi obtido para o processo Fenton nas mesmas condições.

Cabe salientar que a aplicação industrial do processo foto-Fenton deve ser avaliada também do ponto de vista econômico, devido aos custos envolvidos com implantação e manutenção desse tipo de processo, pelo fato de que o processo Fenton, de acordo com as condições empregadas nesse trabalho, obteve praticamente a mesma taxa de remoção da cor e não necessita de um reator fotoquímico, o que resulta em menor consumo de energia elétrica.

O emprego do ácido cítrico para ajuste do pH, como alternativa mais ambientalmente amigável em comparação à utilização do ácido sulfúrico, apresentou baixas taxas de remoção da cor, de acordo com os parâmetros estudados neste trabalho. Os maiores percentuais de remoção da cor observados foram inferiores a 45 % no processo foto-Fenton e inferiores a 35 % no processo Fenton.

O modelo cinético BMG foi o que melhor se ajustou aos processos Fenton e foto-Fenton. Isso se deve ao fato de que o modelo BMG foi desenvolvido considerando a característica da reação de oxidação por meio do reagente de Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$) apresentar duas etapas de reação, uma rápida e outra mais lenta, as quais foram observadas nesse trabalho.

Os tratamentos por oxidação fotoquímica (UV/ H_2O_2) apresentaram baixas taxas de remoção da cor, conforme as condições de ensaios utilizadas nesse estudo. Isso pode ser explicado pelo fato de as soluções apresentarem alta turbidez, por demasiada concentração de corante, que interferiu na penetração da luz UV nas soluções tratadas, não favorecendo a formação dos radicais hidroxila.

Desse modo, maiores taxas de remoção da cor podem ser obtidas em soluções que apresentem concentrações mais baixas de corante índigo. Além disso, devido as baixas taxas de remoção da cor, os modelos cinéticos de zero, 1ª e 2ª ordem não foram apropriados para explicar a cinética observada nas reações de oxidação fotoquímica do corante índigo no tratamento por oxidação fotoquímica.

Portanto, conclui-se que o processo Fenton se apresenta como uma alternativa promissora para o tratamento de efluentes têxteis contendo corante índigo, sendo necessária uma otimização pormenorizada das condições de tratamento para a sua aplicação industrial.

7 SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

- Realizar análises de Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO), Demanda Química de Oxigênio (DQO), Carbono Orgânico Dissolvido (COD) e Carbono Orgânico Total (TOC) nas amostras tratadas por meio dos processos Fenton, foto-Fenton e oxidação fotoquímica.
- Identificar por cromatografia os resíduos obtidos após tratamentos por processos Fenton, foto-Fenton e oxidação fotoquímica;
- Verificar a biodegradabilidade dos resíduos obtidos da degradação do corante índigo nos processos Fenton, foto-Fenton e oxidação fotoquímica.
- Replicar os melhores parâmetros determinados neste trabalho em efluentes reais contendo corante índigo.
- Realizar novos estudos da remoção da cor com outras concentrações de H_2O_2 e Fe^{2+} para os processos Fenton e foto-Fenton e também com diferentes concentrações iniciais de corante índigo.
- Verificar o efeito da temperatura nos processos Fenton, foto-Fenton e oxidação fotoquímica na remoção da cor de soluções contendo corante índigo.
- Realizar outros tratamentos por POA para o corante índigo, como a oxidação fotocatalítica (UV/TiO_2) e eletro-Fenton.
- Fazer medições de pH, antes e após cada tratamento

REFERÊNCIAS

ABRAHÃO, A. J., SILVA, G. A. Influência de alguns contaminantes na toxicidade aguda de efluentes da indústria têxtil. **Revista Química Têxtil**, São Paulo, v. 67, p. 8-34, 2002.

AMORIM, C. C.; LEAO, M. M. D.; MOREIRA, R. D. F. P. M. Comparação entre diferentes processos oxidativos avançados para degradação de corante azo. **Eng Sanit Ambient**, v. 14, n. 4, p. 543-550, 2009. DOI: 10.1590/S1413-41522009000400014. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/S1413-41522009000400014>. Acesso em: 07 abr. 2019.

AMUTHA, K. Environmental impacts of denim. *In*: MUTHU, S. S. (Ed.). **Sustainability in Denim**. Cambridge: Woodhead Publishing, 2017. Cap. 2, p. 27-48. (Woodhead Publishing Series in Textiles) DOI: 10.1016/B978-0-08-102043-2.00002-2. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780081020432000022>. Acesso em: 21 jul. 2020.

ARAUJO, F. V. F.; YOKOYAMA, L.; TEIXEIRA, L. A. C. Remoção de cor em soluções de corantes reativos por oxidação com H₂O₂/UV. **Revista Química Nova**, São Paulo, v. 29, n.1, p. 11-14, 2006. DOI: 10.1590/S0100-40422006000100003. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/S0100-40422006000100003>. Acesso em: 07 abr. 2019.

ARAÚJO, R. N. **Degradação do corante azul reativo 19 usando UV; H₂O₂; UV/H₂O₂; Fenton e foto-Fenton: aplicação em efluentes têxteis**. p. 155. 2002. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação da Faculdade de Engenharia Civil, Universidade Estadual de Campinas, 2002.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DAS INDÚSTRIAS TÊXTEIS – ABIT. **Perfil do Setor**, 2019. Disponível em: <http://www.abit.org.br/cont/perfil-do-setor>. Acesso em: 21 out. 2019.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. **ABNT NBR 12744: Fibras têxteis - Classificação**. Rio de Janeiro, 1992. 8 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DOS PRODUTORES DE ALGODÃO – ABRAPA. **Algodão no Brasil**, 2021. Disponível em: <https://www.abrapa.com.br/Paginas/dados/algodao-no-brasil.aspx>. Acesso em: 27 jun. 2021.

BABA, Y; YATAGAI, T; HARADA, T; KAWASE, Y. Hydroxyl radical generation in the photo-Fenton process: Effects of carboxylic acids on iron redox cycling. **Chemical Engineering Journal**, v. 277, p. 229-241, 2015. DOI: 10.1016/j.cej.2015.04.103. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894715005938>. Acesso em: 09 mai. 2021.

BABUPONNUSAMI, A.; MUTHUKUMAR, K. A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 2, p. 557-572, 2014. DOI: 10.1016/j.jece.2013.10.011.

Disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2213343713002030>. Acesso em: 06 jun. 2021.

BALFOUR-PAUL, J. **Indigo**. London: British Museum Press, 1998. 264 p. ISBN: 0714117765.

BASTIAN, E. Y. O.; ROCCO, J. L. S. **Guia técnico ambiental da indústria têxtil**. São Paulo: CETESB: SINDITÊXTIL, p. 85, 2009. ISBN: 978-85-61405-08-3.

Disponível em:

http://www.cetesb.sp.gov.br/Tecnologia/producao_limpa/documentos/textil.pdf.

Acesso em: 29 jun. 2020

BEHERA, B. K.; HARI, P. K. The basics of woven fabric structure *In: _____* (Ed.). **Woven Textile Structure**. Cambridge: Woodhead Publishing, 2010. Cap. 1, p. 3-8. (Woodhead Publishing Series in Textiles) DOI: 10.1533/9781845697815.1.3.

Disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9781845695149500016>. Acesso em: 21 jul. 2020.

BEHNAJADY, M. A.; MODIRSHAHLA, N.; GHANBARY, F. A kinetic model for the decolorization of C.I. Acid Yellow 23 by Fenton process. **Journal of Hazardous Materials**, v. 148, p. 98-102, 2007. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2007.02.003. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389407002324>. Acesso em: 10 jan. 2021.

BELLO, M. M.; RAMAN, A. A. A.; ASGHAR, A. A review on approaches for addressing the limitations of Fenton oxidation for recalcitrant wastewater treatment. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 126, p. 119-140, 2019. DOI: 10.1016/j.psep.2019.03.028. Disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0957582018313995>. Acesso em 06 jun. 2021.

BEZERRA, F. D. Análise retrospectiva e prospectiva do setor têxtil no Brasil e no Nordeste. **Informe Macroeconomia, Indústria e Serviços**. Fortaleza: ETENE, 2014. n. 2. 37 p. Disponível em:

https://www.bnb.gov.br/documents/88765/89729/iis_ano8_n03_2014_textil.pdf/d9c9bcdc-38ac-4991-bf84-d25669d9c818. Acesso em: 08 jun. 2020.

BIDE, M. Environmentally responsible dye application. *In: CHRISTIE, R. M. (Ed.). Environmental aspects of textile dyeing*. Cambridge: Woodhead Publishing, 2007. Cap. 4, p. 74-92. (Woodhead Publishing Series in Textiles) DOI:

10.1533/9781845693091.74. Disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9781845691158500048>. Acesso em: 21 jul. 2020.

BRASIL. CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE (CONAMA). Resolução nº 357, de 17 de março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências, 2005. Disponível em: <http://www2.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=459>. Acesso em: 29 jun. 2020.

_____. CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE (CONAMA). Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução nº 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente-CONAMA, 2011. Disponível em: <http://www2.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646>. Acesso em: 29 jun. 2020.

_____. Lei n.º 6938 de 31 de agosto de 1981. Dispõe sobre a Política Nacional do Meio Ambiente, seus fins e mecanismos de formulação e aplicação, e dá outras providências. Disponível em: http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/leis/l6938.htm. Acesso em: 29 jun. 2020.

_____. Ministério da Indústria, Comércio Exterior e Serviços. **Importações Brasileiras de Produtos Têxteis e Confeccionados por Países:** sem fibra de algodão. 2019a. Disponível em: <https://www.abit.org.br/uploads/arquivos/IMP%20BR%20POR%20PA%C3%8DS%20201912.pdf>. Acesso em: 29 de jun. de 2020.

_____. Ministério da Indústria, Comércio Exterior e Serviços. Comex Stat. Exportação e Importação Geral. Importação. **Corante índigo blue, segundo colour index 73000.** 2019b. Disponível em: <http://comexstat.mdic.gov.br/pt/geral/14930>. Acesso em: 29 jun. 2020.

BURKINSHAW, S. M. **Physico-chemical aspects of textile colouration.** 1st ed. Bradford: John Wiley & Sons, 2016. 648 p. (Society of Dyers and Colorists). ISBN: 978-1-118-72569-6.

BURKINSHAW, S. M.; SALIHU, G. The role of auxiliaries in the immersion dyeing of textile fibres: Part 1 an overview. **Dyes and Pigments**, v. 161, p. 519-530, 2019. DOI: 10.1016/j.dyepig.2017.08.016. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S014372081731553X>. Acesso em: 21 jul. 2020.

BUSCHLE-DILLER, G. Recycling and re-use of textile chemicals. *In*: WANG, Y. (Ed.). **Recycling in textiles.** Cambridge: Woodhead Publishing, 2006. Cap. 8, p. 95-113. (Woodhead Publishing Series in Textiles) DOI: 10.1533/9781845691424.2.95. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9781855739529500087>. Acesso em: 21 jul. 2020.

BUSCIO, V.; GUTIÉRREZ-BOUZÁN, C. Chemicals and effluent treatment in indigo denim processes. *In*: MUTHU, S. S. (Ed.). **Sustainability in Denim**. Cambridge: Woodhead Publishing, 2017. Cap. 9, p. 235-255. (Woodhead Publishing Series in Textiles) DOI: 10.1016/B978-0-08-102043-2.00009-5. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780081020432000095>. Acesso em: 21 jul. 2020.

CANAVAN, K. Applications of Textile Products. *In*: SINCLAIR, R. (Ed.). **Textiles and fashion: materials, design and technology**. Cambridge: Woodhead Publishing, 2015. Cap. 21, p. 531-545. (Woodhead Publishing Series in Textiles) DOI: 10.1016/B978-1-84569-931-4.00021-0 Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9781845699314000210>. Acesso em: 21 jul. 2020.

CHAIRMAN, C. A.; JAYASATHYAKAWIN, S.; KUMARESH, B. S. P.; RAVICHANDRAN, M. Mechanical properties of basalt fabric plain and twill weave reinforced epoxy composites. **Materials Today: Proceedings**, 2020. DOI: 10.1016/j.matpr.2020.03.240. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2214785320320204>. Acesso em: 06 jun. 2021.

CHAN, K. H.; CHU, W. Modeling the reaction kinetics of Fenton's process on the removal of atrazine. **Chemosphere**, v. 51, p. 305-311, 2003. DOI: 10.1016/S0045-6535(02)00812-3. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0045653502008123>. Acesso em: 10 jan. 2021.

CHAND, N.; FAHIM, M. (Ed.). Cotton reinforced polymer composites. *In*: _____. **Tribology of natural fiber polymer composites**. Cambridge: Woodhead Publishing, 2008. Cap. 5, p. 129-161. (Woodhead Publishing Series in Textiles) DOI: 10.1533/9781845695057.129 Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9781845693930500051>. Acesso em: 09 ago. 2020.

CHATTOPADHYAY, D. P. Azoic dyeing. *In*: CLARK, M. (Ed.). **Handbook of textile and industrial dyeing: principles, processes and types of dyes**. Cambridge: Woodhead Publishing, 2011a. v. 1, cap. 19, p. 604-626. (Woodhead Publishing Series in Textiles) DOI: 10.1533/9780857093974.2.604. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9781845696955500192>. Acesso em: 21 jul. 2020.

CHATTOPADHYAY, D. P. Chemistry of dyeing. *In*: CLARK, M. (Ed.). **Handbook of textile and industrial dyeing: principles, processes and types of dyes**. Cambridge: Woodhead Publishing, 2011b. v. 1, cap. 4, p. 150-183. (Woodhead Publishing Series in Textiles) DOI: 10.1533/9780857093974.1.150. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9781845696955500040>. Acesso em: 21 jul. 2020.

CHAVAN, R. B. Indigo dye and reduction techniques. *In*: PAUL, R. (Ed.). **Denim: manufacture, finishing and applications**. Cambridge: Woodhead Publishing, 2015. Cap. 3, p. 37-67. (Woodhead Publishing Series in Textiles) DOI: 10.1016/B978-0-85709-843-6.00003-2. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780857098436000032>. Acesso em: 21 jul. 2020.

CHEQUER, F. M. D. *et al.* Textile dyes: dyeing process and environmental impact. *In*: GUNAY, M. (Ed.). **Eco-friendly textile dyeing and finishing**. London: IntechOpen, 2013. Cap. 6, p. 151-176. DOI: 10.5772/53659. Disponível em: <https://www.intechopen.com/books/eco-friendly-textile-dyeing-and-finishing/textile-dyes-dyeing-process-and-environmental-impact>. Acesso em: 21 jul. 2020.

CHOUDHURY, A. K. R. Pre-treatment and preparation of textile materials prior to dyeing. *In*: CLARK, M. (Ed.). **Handbook of textile and industrial dyeing: principles, processes and types of dyes**. Cambridge: Woodhead Publishing, 2011b. v. 1, cap. 3, p. 64-149. (Woodhead Publishing Series in Textiles) DOI: 10.1533/9780857093974.1.64. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9781845696955500039>. Acesso em: 21 jul. 2020.

CHROONA, G. **Fractionation of textile fibres from denim jeans**. 2016. Thesis (Chemical Science and Engineering) - Department of Fibre and Polymer Technology, KTH Royal Institute of Technology, Stockholm, 2016. Disponível em: <https://www.diva-portal.org/smash/get/diva2:1109624/FULLTEXT01.pdf>. Acesso em: 09 ago. 2020.

CHAVAN, R. B. Indigo dye and reduction techniques. *In*: PAUL, R. (Ed.). **Denim: manufacture, finishing and applications**. Cambridge: Woodhead Publishing, 2015. Cap. 3, p. 37-67. (Woodhead Publishing Series in Textiles) DOI: 10.1016/B978-0-85709-843-6.00003-2. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780857098436000032>. Acesso em: 21 jul. 2020.

CLARK, M. (Ed.). Fundamental principles of dyeing *In*: _____. **Handbook of textile and industrial dyeing: principles, processes and types of dyes**. Cambridge: Woodhead Publishing, 2011. v. 1, cap. 1, p. 3-27. (Woodhead Publishing Series in Textiles) DOI: 10.1533/9780857093974.1.1 Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9781845696955500015>. Acesso em: 21 jul. 2020.

COSTA, A. C. R.; ROCHA, É. R. P. Panorama da cadeia produtiva têxtil e de confecções e a questão da inovação. **BNDES Setorial**, Rio de Janeiro, n. 29, 2009. Disponível em: https://www.bndes.gov.br/SiteBNDES/export/sites/default/bndes_pt/Galerias/Arquivos/conhecimento/bnset/Set2905.pdf Acesso em: 08 jun. 2020.

DOGAN, D; TURKDEMIR, H. Electrochemical Treatment of Actual Textile Indigo Dye Effluent. **Polish Journal of Environmental Studies**, v. 21, n. 5, p. 1185-1190, 2012.

DOJCINOVIC, B. P. *et al.* Decolorization of reactive textile dyes using water falling film dielectric barrier discharge. **Journal of Hazardous Materials**, v. 192, p. 763-771, 2011. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2011.05.086. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389411007412>. Acesso em: 09 mai. 2020.

EASTON, J. R. Key sustainability issues in textile dyeing. *In*: BLACKBURN, R. S. (Ed.). **Sustainable textiles: life cycle and environmental impact**. Cambridge: Woodhead Publishing, 2009. Cap. 6, p. 139-154. (Woodhead Publishing Series in Textiles) DOI: 10.1533/9781845696948.1.139 Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9781845694531500061>. Acesso em: 21 jul. 2020.

EBRAHIEM, E. E.; AL-MAGHRABI. M. N.; MOBARKI, A. R. Removal of organic pollutants from industrial wastewater by applying photo-Fenton oxidation technology. **Arabian Journal of Chemistry**, v.10, p. S1674-S1679, 2017. DOI: 10.1016/j.arabjc.2013.06.012. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1878535213001767>. Acesso em: 06 jun. 2021.

EBRAHIMI, I.; GASHTI, M. P.; SARAFPOUR, M. Photocatalytic discoloration of denim using advanced oxidation process with H₂O₂/UV. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**. v. 360, p. 278-288, 2018. DOI: <http://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2018.04.053>. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1010603018303885>. Acesso em: 13 out. 2020.

ESCUADERO, C. P.; LIRES, M. M. Á. Estudo da historia e dos procesos tintorios da púrpura e do índigo: aportacións para o deseño dun curso de posgrao. **Revista de investigación en educación**, v. 3, n. 1, p. 95-114, 2006.

FABARA, A. N.; FRAAIJE, M. W. An overview of microbial indigo-forming enzymes. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 104, n. 3, p. 925-933, 2020. DOI: 10.1007/s00253-019-10292-5. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s00253-019-10292-5#citeas>. Acesso em: 10 jan. 2021.

FARASHAHI, B. G. **Quality Evaluation of Jeans at Three Price Categories**. 2016. Thesis (Master of Science in Merchandising, Apparel & Textiles) - Retailing and Tourism Management, University of Kentucky, 2016. DOI: 10.13023/ETD.2016.304. Disponível em: https://uknowledge.uky.edu/cgi/viewcontent.cgi?referer=https://scholar.google.com.br/&httpsredir=1&article=1009&context=mat_etds. Acesso em: 09 ago. 2020.

FERREIRA, P.; LIMA, F. **INDIGO**: Tecnologias, Processo, Tingimento e Acabamento. [S. l.: s. n.], 2007. 109 p.

GARCIA, B. Reduced water washing of denim garments. *In*: PAUL, R. (Ed.). **Denim: manufacture, finishing and applications**. Cambridge: Woodhead Publishing, 2015. Cap. 13, p. 405-423. (Woodhead Publishing Series in Textiles) DOI: 10.1016/B978-0-85709-843-6.00013-5. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780857098436000135>. Acesso em: 21 jul. 2020.

GHAZI MOKRI, H. S.; MODIRSHAHLA, N.; BEHNAJADY, M. A.; VAHID, B. Adsorption of C.I. Acid Red 97 dye from aqueous solution onto walnut shell: kinetics, thermodynamics parameters, isotherms. **International Journal of Environmental Science and Technology**, v. 12, p. 1401-1408, 2015.

GRISHANOV, S. Structure and properties of textile materials. *In*: CLARK, M. (Ed.). **Handbook of textile and industrial dyeing: principles, processes and types of dyes**. Cambridge: Woodhead Publishing, 2011a. v. 1, cap. 2, p. 28-63. (Woodhead Publishing Series in Textiles) DOI: 10.1533/9780857093974.1.28. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9781845696955500027>. Acesso em: 21 jul. 2020.

GUARATINI, C. C. I.; ZANONI, M. V. B. Corantes têxteis. **Revista Química Nova**, v. 23, n. 1, p. 71-78, 2000.

GULRAJANI, M. L. Disperse dyes. *In*: CLARK, M. (Ed.). **Handbook of textile and industrial dyeing: principles, processes and types of dyes**. Cambridge: Woodhead Publishing, 2011. v. 1, cap. 10, p. 365-394. (Woodhead Publishing Series in Textiles) DOI: 10.1533/9780857093974.2.365 Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9781845696955500106>. Acesso em: 21 jul. 2020.

HAFEZI, M.; MOZAFFARIAN, M.; JAFARIKOJOUR, M.; MOHSENI, M.; DABIR, B. Application of impinging jet atomization in UV/H₂O₂ reactor operation: Design, evaluation, and optimization. **Journal of Photochemistry & Photobiology A: Chemistry**, v. 389, p. 112198, 2020. DOI: 10.1016/j.jphotochem.2019.112198. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1010603019309712>. Acesso em: 10 jul. 2021.

HASSAN, M. M.; HAWKYARD, C. J. Decolorisation of effluent with ozone and re-use of spent dyebath. *In*: CHRISTIE, R. M. (Ed.). **Environmental aspects of textile dyeing**. Cambridge: Woodhead Publishing, 2007. Cap. 7, p. 149-190. (Woodhead Publishing Series in Textiles) DOI: 10.1533/9781845693091.149. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9781845691158500073>. Acesso em: 21 jul. 2020.

HAUSER, P. Fabric Finishing: Pretreatment/Textile Wet Processing. *In*: SINCLAIR, R. (Ed.). **Textiles and fashion: materials, design and technology**. Cambridge: Woodhead Publishing, 2015. Cap. 18, p. 459-473. (Woodhead Publishing Series in Textiles) DOI: 10.1016/B978-1-84569-931-4.00018-0 Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9781845699314000180>. Acesso em: 21 jul. 2020.

HEARLE, J. W. S. Physical structure and properties of cotton. *In*: GORDON, S.; HSIEH, Y-L. (Ed.). **Cotton: Science and technology**. Cambridge: Woodhead Publishing, 2007. Cap. 2, p. 35-67. (Woodhead Publishing Series in Textiles) DOI: 10.1533/9781845692483.1.35. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9781845690267500020>. Acesso em: 09 ago. 2020.

HENDAUI, K. et al. Real indigo dyeing effluent decontamination using continuous electrocoagulation cell: Study and optimization using Response Surface Methodology. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 116, p. 578-589, 2018. DOI: 10.1016/j.psep.2018.03.007. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0957582018300570>. Acesso em: 09 mai. 2020.

HIRATUKA, C. *et al.* **Relatório de acompanhamento setorial têxtil e confecção**. Brasília: Agência Brasileira de Desenvolvimento Industrial (ABDI) e o Núcleo de Economia Industrial e da Tecnologia do Instituto de Economia da Universidade Estadual de Campinas (Unicamp), 2008.

HOLKAR, C.R. *et al.* A Critical Review on Textile Wastewater Treatments: Possible Approaches. **Journal of Environmental Management**, v. 182, p. 351-366. 2016. DOI: 10.1016/j.jenvman.2016.07.090. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0301479716305266>. Acesso em: 09 mai. 2020.

HSIEH, Y-L. Chemical structure and properties of cotton. *In*: GORDON, S.; HSIEH, Y-L. (Ed.). **Cotton: Science and technology**. Cambridge: Woodhead Publishing, 2007. Cap. 1, p. 3-34. (Woodhead Publishing Series in Textiles). DOI: 10.1533/9781845692483.1.3. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9781845690267500019>. Acesso em: 09 ago. 2020.

HUANG, T; ZHANG, G; ZHANG, N; YE, J; LU, P. Fe⁰-H₂O₂ for advanced treatment of citric acid wastewater: Detailed study of catalyst after several times use. **Chemical Engineering Journal**, v. 336, p. 233-240, 2018. DOI: 10.1016/j.cej.2017.11.147. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894717320697>. Acesso em: 09 mai. 2021.

IN the jeans: an environmentally friendly way to dye denim could usher in a long-overdue new fashion [editorials]. **Nature**, v. 553, p. 128, jan. 2018. Disponível em: <https://media.nature.com/original/magazine-assets/d41586-018-00103-8/d41586-018-00103-8.pdf> Acesso em: 21 jul. 2020.

KALRA, A.; GUPTA, A. Recent advances in decolourization of dyes using iron nanoparticles: A mini review. **Materials Today: Proceedings**, v. 36, p. 689-696, 2021. DOI: 10.1016/j.matpr.2020.04.677. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2214785320333241>. Acesso em: 04 jul. 2021.

KAUSHAL, J.; MEHANDIA, S.; SINGH, G.; RAINA, A.; ARYA, S. K. Catalase enzyme: Application in bioremediation and food industry. **Biocatalysis and Agricultural Biotechnology**, v. 16, p.192-199, 2018. DOI: 10.1016/j.bcab.2018.07.035. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1878818118302846>. Acesso em: 07 mar. 2021.

KOMORSKY-LOVRIC, S. Square-wave voltammetry of an aqueous solution of indigo. **Journal of electroanalytical chemistry**, v. 482, n. 2, p. 222-225, 2000. DOI: 10.1016/S0022-0728(00)00049-8. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022072800000498>. Acesso em: 09 mai. 2020.

KÖKTÜRK, M.; ALTINDAĞ, F.; OZHAN, G.; ÇALIMLI, M. H.; NAS, M. S. Textile dyes Maxilon blue 5G and Reactive blue 203 induce acute toxicity and DNA damage during embryonic development of Danio rerio. **Comparative Biochemistry and Physiology Part C: Toxicology & Pharmacology**, v. 242, 2021. DOI: 10.1016/j.cbpc.2020.108947. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1532045620302477>. Acesso em: 04 jun. 2021.

KUMAR, V.; SINGH, K.; SHAH, M. P. Advanced oxidation processes for complex wastewater treatment. In: SHAH, M. P. (Ed.). **Advanced Oxidation Processes for Effluent Treatment Plants**. Cambridge: Elsevier, 2021. Cap. 1, p. 1-31. DOI: 10.1016/B978-0-12-821011-6.00001-3. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780128210116000013>. Acesso em: 27 set. 2020.

LAU, Y. Y.; WONG, Y. S.; TENG, T. T.; NORHASHIMAH, M., MOHD, R.D.; RAFATULLAH, M.; ONG, S. A. Coagulation-flocculation of azo dye Acid Orange 7 with green refined laterite soil. **Chemical Engineering Journal**, v. 246, p. 383-390, 2014. DOI: 10.1016/j.cej.2014.02.100. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894714002629>. Acesso em: 09 ago. 2020.

LIU, Y.; ZHANG, J.; SHENG, C. Kinetic model of NO removal from SO₂-containing simulated flue gas by wet UV/H₂O₂ advanced oxidation process. **Chemical Engineering Journal**, v. 168, p. 183-189, 2011. DOI: 10.1016/j.cej.2010.12.061. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894710012957>. Acesso em: 06 jun. 2021,

MACKENZIE, L. D. (Ed.). Primary treatment. *In*: _____. **Water and wastewater engineering: design principles and practice**. New York: McGraw-Hill Education, 2010. *E-book*. v. 1, cap. 21, p. 901-932. ISBN 978-0-07-171385-6. Disponível em: <https://www.accessengineeringlibrary.com/content/book/9780071713849>. Acesso em: 21 jul. 2020.

MALUF, E; KOLBE, W. **Dados técnicos para a indústria têxtil**. 2. ed. São Paulo: IPT/ABIT, 2003. 336 p. ISBN: 85-09-00124-3.

MANU, B. Physico-chemical treatment of indigo dye wastewater. **Coloration Technology**, v. 123, n. 3, p. 197-202, 2007. DOI: 10.1111/j.1478-4408.2007.00080.x. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1111/j.1478-4408.2007.00080.x>. Acesso em: 21 jul. 2020.

MARTINS, L. M., *et al.* Aplicação de Fenton, foto-Fenton e UV/H₂O₂ no tratamento de efluente têxtil sintético contendo o corante Preto Biozol UC. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 16, n. 3, p. 261-270, 2011.

MAHTAB, M. S.; FAROOQI, I. H.; KHURSHEED, A. Sustainable approaches to the Fenton process for wastewater treatment: A review. **Materials Today: Proceedings**, 2021. DOI: 10.1016/j.matpr.2021.04.215. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2214785321031357>. Acesso em 06 jun. 2021.

MELO, J. S.; BARROSO, M. Síntese, Espectroscopia e Tingimento com Corantes: o Índigo. **Boletim SPQ**, n. 81, p.66-69, 2001. DOI: 10.52590/M3.P605.A3000983. Disponível em: <https://b-quimica.spq.pt/magazines/BSPQuimica/605/article/3000983>. Acesso em: 21 jul. 2020.

MEKSI, N.; MHENNI, M. F. Indigo dyeing technology for denim yarns. *In*: PAUL, R. (Ed.). **Denim: manufacture, finishing and applications**. Cambridge: Woodhead Publishing, 2015. Cap. 4, p. 69-105. (Woodhead Publishing Series in Textiles) DOI: 10.1016/B978-0-85709-843-6.00004-4. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780857098436000044>. Acesso em: 21 jul. 2020.

MILLER, C. J.; WADLEY, S.; WAITE, T. D. Fenton, photo-Fenton and Fenton-like processes *In*: STEFAN, M. I. (Ed.). **Advanced oxidation processes for water treatment: fundamentals and applications**. London: IWA publishing, 2017. Cap. 7, p. 297-332. DOI: 10.2166/9781780407197_0297. Disponível em: <https://iwaponline.com/ebooks/book/277/chapter-abstract/660730/Fenton-photo-Fenton-and-Fenton-like-processes?redirectedFrom=fulltext>. Acesso em: 27 set. 2020.

MIRZAEI, A; CHEN, Z; HAGHIGHAT, F; YERUSHALMI, L. Removal of pharmaceuticals from water by homo/heterogeneous Fenton-type processes – A review. **Chemosphere**, v. 174, p. 665-688, 2017. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2017.02.019. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0045653517301972>. Acesso em: 09 mai. 2021.

MISHRA, N. S. *et al.* A review on advanced oxidation processes for effective water treatment. **Current World Environment**, v. 12, n. 3, p. 470-490, 2017. DOI: 10.12944/CWE.12.3.02. Disponível em: <http://www.cwejournal.org/vol12no3/a-review-on-advanced-oxidation-processes-for-effective-water-treatment/>. Acesso em: 28 set. 2020.

MORITA, A. M., *et al.*, Avaliação do Ciclo de Vida da Produção de Calça Jeans. **6th International Workshop - Advances in Cleaner Production**, São Paulo, 2017.

MUNEGUMI, T. Where is the border line between strong acids and weak acids?. **World Journal of Chemical Education**, v. 1, n. 1, p. 12-16, 2013. DOI:10.12691/wjce-1-1-4. Disponível em: <http://article.journalofchemicaleducation.com/pdf/wjce-1-1-4.pdf>. Acesso em: 16 mai. 2021.

NEGM, M.; SANAD, S. Cotton fibres, picking, ginning, spinning and weaving. *In*: KOZLOWSKI, R. M.; MACKIEWICZ-TALARCZYK, M. (Ed.). **Handbook of Natural Fibres**. 2nd ed. Cambridge: Woodhead Publishing, 2020. v. 2, cap. 1, p. 3-48. (Woodhead Publishing Series in Textiles) DOI: 10.1016/B978-0-12-818782-1.00001-8. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780128187821000018>. Acesso em: 09 ago. 2020.

OTURAN, M. A.; AARON, J. J. Advanced oxidation processes in water/wastewater treatment: principles and applications. A review. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 44, n. 23, p. 2577-2641, 2014. DOI: 10.1080/10643389.2013.829765.

PALMA-GOYES, R. E.; SILVA-AGREDO, J.; GONZÁLEZ, I.; TORRES-PALMA, R. A. Comparative degradation of indigo carmine by electrochemical oxidation and advanced oxidation processes. **Electrochimica Acta**, v. 140, p. 427-433, 2014. DOI: 10.1016/j.electacta.2014.06.096. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S001346861401278X>. Acesso em: 18 jul. 2021.

PAUL, R (Ed.). Denim and jeans: an overview. *In*: _____. **Denim: manufacture, finishing and applications**. Cambridge: Woodhead Publishing, 2015. Cap. 1, p. 1-11. (Woodhead Publishing Series in Textiles) DOI: 10.1016/B978-0-85709-843-6.00001-9. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780857098436000019>. Acesso em: 21 jul. 2020.

QIU, M.; HUANG, C. A comparative study of degradation of the azo dye C.I. Acid Blue 9 by Fenton and photo-Fenton oxidation. **Desalination and Water Treatment**, v. 24, n. 1-3, p. 273-277, 2012. DOI: 10.5004/dwt.2010.1619. Disponível em: <https://doi.org/10.5004/dwt.2010.1619>. Acesso em: 09 mai. 2021.

RAMOS, M. D. N.; SOUSA, L. A.; AGUIAR, A. Effect of cysteine using Fenton processes on decolorizing different dyes: a kinetic study. **Environmental Technology**, p. 1-26, 2020. DOI: 10.1080/09593330.2020.1776402. Disponível em: <https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/09593330.2020.1776402>. Acesso em: 10 jan. 2021.

RAY, M. B.; CHEN, J. P.; WANG, L. K. Advanced Oxidation Processes. *In*: WANG, L. K.; HUNG, Y. T.; SHAMMAS, N. K. (Ed.). **Advanced Physicochemical Treatment Processes**. New Jersey: Humana Press, 2006. v. 4, Cap. 14, p. 463-482. (Handbook of Environmental Engineering). DOI: 10.1007/978-1-59745-029-4. Disponível em: <https://www.springer.com/br/book/9781588293619>. Acesso em: 09 ago. 2020.

RICHARDS, P. R. Fabric Finishing: Dyeing and Colouring. *In*: SINCLAIR, R. (Ed.). **Textiles and fashion: materials, design and technology**. Cambridge: Woodhead Publishing, 2015. Cap. 19, p. 475-505. (Woodhead Publishing Series in Textiles) DOI: 10.1016/B978-1-84569-931-4.00019-2 Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9781845699314000192>. Acesso em: 21 jul. 2020.

RIPPON, J. A.; EVANS, D. J. Improving the properties of natural fibres by chemical treatments. *In*: KOZLOWSKI, R. M.; MACKIEWICZ-TALARCZYK, M. (Ed.). **Handbook of Natural Fibres**. 2nd ed. Cambridge: Woodhead Publishing, 2020. v. 2, cap. 8, p. 245-321. (Woodhead Publishing Series in Textiles) DOI: 10.1016/B978-0-12-818782-1.00008-0. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780128187821000080>. Acesso em: 09 ago. 2020.

SALEM, V. **Tingimento têxtil: fibras, conceitos e tecnologia**. 1. ed. São Paulo: Edgard Blucher, 2010. 300 p. ISBN: 978-85-212-0555-5.

SANROMAN, M. A.; PAZOS, M.; RICART, M. T.; CAMESELLE, C. Decolourisation of textile indigo dye by DC electric current. **Engineering Geology**, v. 77, n. 3-4, p. 253-261, 2005. DOI: 10.1016/j.enggeo.2004.07.016. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0013795204001681>. Acesso em: 21 jul. 2020.

SANTANA, C. S.; RAMOS, M. D. N.; VELLOSO, C. C. V.; AGUIAR, A. Kinetic evaluation of dye decolorization by Fenton processes in the presence of 3-hydroxyanthranilic acid. **International journal of environmental research and public health**, v. 16, n. 9, 2019. DOI: <https://dx.doi.org/10.3390%2Fijerph16091602>. Disponível em: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC6540061/>. Acesso em: 14 mar. 2021.

SÃO PAULO (Estado). Assembleia Legislativa do Estado de São Paulo. Decreto nº 8.468, de 8 de setembro de 1976. Aprova o Regulamento da Lei n.º 997, de 31 de maio de 1976, que dispõe sobre a prevenção e o controle da poluição do meio ambiente, 1976. Disponível em: <https://www.al.sp.gov.br/repositorio/legislacao/decreto/1976/decreto-8468-08.09.1976.html>. Acesso em: 01 mai. 2020.

SEKAR, N. Acid dyes. *In*: CLARK, M. (Ed.). **Handbook of textile and industrial dyeing**: principles, processes and types of dyes. Cambridge: Woodhead Publishing, 2011a. v. 1, Cap. 15, p. 486-514. (Woodhead Publishing Series in Textiles) DOI: 10.1533/9780857093974.2.486 Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9781845696955500155>. Acesso em: 21 jul. 2020.

SEKAR, N. Direct dyes. *In*: CLARK, M. (Ed.). **Handbook of textile and industrial dyeing**: principles, processes and types of dyes. Cambridge: Woodhead Publishing, 2011b. v. 1, Cap. 12, p. 425-445. (Woodhead Publishing Series in Textiles) DOI: 10.1533/9780857093974.2.425 Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B978184569695550012X>. Acesso em: 21 jul. 2020.

SHUKLA, S. R. Pollution abatement and waste minimisation in textile dyeing. *In*: CHRISTIE, R. M. (Ed.). **Environmental aspects of textile dyeing**. Cambridge: Woodhead Publishing, 2007. Cap. 6, p. 116-148. (Woodhead Publishing Series in Textiles) DOI: 10.1533/9781845693091.116. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9781845691158500061>. Acesso em: 21 jul. 2020.

STANKARD, S. Yarn to Fabric: Weaving. *In*: SINCLAIR, R. (Ed.). **Textiles and fashion: materials, design and technology**. Cambridge: Woodhead Publishing, 2015. Cap. 11, p. 255-287. (Woodhead Publishing Series in Textiles) DOI: 10.1016/B978-1-84569-931-4.00011-8. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9781845699314000118>. Acesso em: 21 jul. 2020.

STEFAN, M. I. A few words about Water. *In*: _____. (Ed.). **Advanced oxidation processes for water treatment**: fundamentals and applications. London: IWA publishing, 2017a. Cap. 1, p. 1-6. DOI: 10.2166/9781780407197_0001. Disponível em: <https://iwaponline.com/ebooks/book/277/chapter-abstract/660712/A-few-words-about-Water?redirectedFrom=fulltext>. Acesso em: 27 set. 2020.

STEFAN, M. I. UV/Hydrogen peroxide process. *In*: _____. (Ed.). **Advanced oxidation processes for water treatment**: fundamentals and applications. London: IWA publishing, 2017b. Cap. 2, p. 7-122. DOI: 10.2166/9781780407197_0007. Disponível em: <https://iwaponline.com/ebooks/book/277/chapter-abstract/660715/UV-Hydrogen-peroxide-process?redirectedFrom=fulltext>. Acesso em: 27 set. 2020.

TOBLER-ROHR, M. I. The supply chain of textiles. *In: _____*. **Handbook of sustainable textile production**. Cambridge: Woodhead Publishing, 2011. Cap. 2, p. 45-149. (Woodhead Publishing Series in Textiles) DOI: 10.1533/9780857092861.45. Disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780857091369500022>. Acesso em: 21 jul. 2020.

UZAL, N. Effluent treatment in denim and jeans manufacture. *In: PAUL, R. (Ed.)*. **Denim: manufacture, finishing and applications**. Cambridge: Woodhead Publishing, 2015. Cap. 19, p. 541-561. (Woodhead Publishing Series in Textiles) DOI: 10.1016/B978-0-85709-843-6.00019-6. Disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780857098436000196>. Acesso em: 21 jul. 2020.

VAINER, C.B. Recursos hidráulicos: questões sociais e ambientais. **Revista Estudos Avançados**, v. 21, n. 59, p. 119-137, 2007.

DOI: 10.1590/S0103-40142007000100010. Disponível em:

<https://www.scielo.br/j/ea/a/GQThH3pHRWGLf3WXj9DrKrt/?lang=pt&format=html>. Acesso em: 08 ago. 2020.

VEDRENNE, M. *et al.* A ferrous oxalate mediated photo-Fenton system: toward an increased biodegradability of indigo dyed wastewaters. **Journal of hazardous materials**, v. 243, p. 292-301, 2012. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2012.10.032. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389412010382>. Acesso em: 21 jul. 2020.

VIANNA, V. B.; TÔRRES, A. R.; AZEVEDO, E. B. Degradação de corantes ácidos por processos oxidativos avançados usando um reator com disco rotatório de baixa velocidade. **Química Nova**, v. 31, n. 6, p. 1353-1358, 2008. DOI: 10.1590/S0100-40422008000600015. Disponível em:

<https://www.scielo.br/j/qn/a/kyNzZrh7ZSrP9Tk8X8LDrbG/?lang=pt>. Acesso em: 25 jul. 2020.

WADLEY, S.; WAITE, T. D. Fenton processes. *In: PARSONS, S. (Ed.)*. **Advanced oxidation processes for water and wastewater treatment**. London: IWA publishing, 2005. Cap. 5, p. 111-136. DOI: 10.2166/9781780403076. Disponível em: <https://iwaponline.com/ebooks/book/153/Advanced-Oxidation-Processes-for-Water-and>. Acesso em: 27 set. 2020.

YU, C. Natural Textile Fibres: Vegetable Fibres. *In: SINCLAIR, R. (Ed.)*. **Textiles and fashion: materials, design and technology**. Cambridge: Woodhead Publishing, 2015. Cap. 2, p. 29-56. (Woodhead Publishing Series in Textiles) DOI: 10.1016/B978-1-84569-931-4.00002-7. Disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9781845699314000027>. Acesso em: 21 jul. 2020.

YU, X.; SOMOZA-TORNOS, A.; GRAELLS, M.; PÉREZ-MOYA, M. An experimental approach to the optimization of the dosage of hydrogen peroxide for Fenton and photo-Fenton processes. **Science of The Total Environment**, v. 743, 2020. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2020.140402. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0048969720339243>. Acesso em: 06 jun. 2021.

YUKSELER, H. *et al.* Analysis of the best available techniques for wastewaters from a denim manufacturing textile mill. **Journal of environmental management**, v. 203, p. 1118-1125, 2017. DOI: 10.1016/j.jenvman.2017.03.041. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0301479717302566>. Acesso em: 25 jul. 2020.

ZHANG, H.; CHOI, H. J.; HUANG, C. P. Optimization of Fenton process for the treatment of landfill leachate. **Journal of Hazardous Materials**, v. 125, p. 166-174, 2005. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2005.05.025. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389405002645>. Acesso em 06 jun. 2021.

ZHANG, M.; DONG, H.; ZHAO, L.; WANG, D.; MENG, D. A review on Fenton process for organic wastewater treatment based on optimization perspective. **Science of The Total Environment**, v. 670, p. 110-121, 2019. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2019.03.180. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0048969719311684>. Acesso em 06 jun. 2021.

**APÊNDICE A – RESULTADOS DA EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO DA COR DO
CORANTE ÍNDIGO PELO PROCESSO FENTON (H₂O₂/Fe²⁺) APRESENTADOS
NO ITEM 5.1.1.1**

Tabela 14 – Resultados obtidos para o tratamento do efluente sintético pelo processo Fenton com ajuste do pH com ácido sulfúrico, aumentando a quantidade de [H₂O₂] e [Fe²⁺], para as soluções A, B e C.

tempo (min)	Ensaio A			Ensaio B			Ensaio C		
	A _{664nm}	[índigo] (g L ⁻¹)	Remoção da cor (%)	A _{664nm}	[índigo] (g L ⁻¹)	Remoção da cor (%)	A _{664nm}	[índigo] (g L ⁻¹)	Remoção da cor (%)
0	0,452	0,1726	0,00	0,482	0,1829	0,00	0,716	0,2633	0
10	0,404	0,1561	10,61	0,427	0,1638	11,54	0,537	0,2015	25,07
20	0,381	0,1481	15,77	0,399	0,1543	17,28	0,535	0,2009	25,35
30	0,383	0,1487	15,40	0,370	0,1443	23,29	0,505	0,1907	29,47
40	0,361	0,1412	20,19	0,370	0,1442	23,36	0,513	0,1933	28,42
50	0,334	0,1319	26,16	0,346	0,1362	28,20	0,468	0,1778	34,71
60	0,368	0,1437	18,57	0,345	0,1357	28,47	0,448	0,1711	37,43
90	0,396	0,1532	12,45	0,342	0,1346	29,16	0,446	0,1704	37,71
120	0,369	0,1440	18,42	0,319	0,1267	33,93	0,431	0,1651	39,87
180	0,376	0,1463	16,95	0,331	0,1309	31,38	0,393	0,1520	45,18
240	0,380	0,1477	15,99	0,335	0,1323	30,55	0,346	0,1361	51,68
300	0,379	0,1474	16,21	0,330	0,1306	31,58	0,361	0,1410	49,65
360	0,381	0,1481	15,77	0,319	0,1269	33,79	0,375	0,1460	47,63
420	0,378	0,1471	16,43	0,309	0,1232	36,01	0,439	0,1680	38,69
480	0,379	0,1474	16,24	0,322	0,1277	33,31	0,450	0,1719	37,13

A: [H₂O₂] = 500 mg L⁻¹, [Fe²⁺] = 25 mg L⁻¹; B: [H₂O₂] = 750 mg L⁻¹, [Fe²⁺] = 37,5 mg L⁻¹; C: [H₂O₂] = 1000 mg L⁻¹, [Fe²⁺] = 50 mg L⁻¹.

Fonte: Jean Cesar Benassi (2021).

Tabela 15 – Resultados obtidos para o tratamento do efluente sintético pelo processo Fenton com ajuste do pH com ácido sulfúrico, aumentando a quantidade de [H₂O₂] e [Fe²⁺], para as soluções D e E.

tempo (min)	Ensaio D			Ensaio E		
	A _{664nm}	[índigo] (g L ⁻¹)	Remoção da cor (%)	A _{664nm}	[índigo] (g L ⁻¹)	Remoção da cor (%)
0	0,545	0,2043	0	0,663	0,2449	0
10	0,408	0,1572	25,16	0,514	0,1938	22,42
20	0,375	0,1459	31,22	0,449	0,1713	32,30
30	0,322	0,1276	40,96	0,393	0,1520	40,75
40	0,326	0,1290	40,22	0,357	0,1397	46,19
50	0,293	0,1177	46,28	0,320	0,1271	51,70
60	0,284	0,1146	47,93	0,297	0,1190	55,25
90	0,257	0,1055	52,80	0,302	0,1209	54,42
120	0,230	0,0960	57,85	0,253	0,1039	61,89
180	0,225	0,0945	58,68	0,213	0,0902	67,92
240	0,208	0,0884	61,89	0,199	0,0855	69,96
300	0,206	0,0878	62,26	0,160	0,0721	75,85
360	0,206	0,0878	62,26	0,187	0,0814	71,77
420	0,216	0,0914	60,33	0,213	0,0902	67,92
480	0,212	0,0900	61,07	0,191	0,0826	71,25

D: [H₂O₂] = 1250 mg L⁻¹, [Fe²⁺] = 62,5 mg L⁻¹; E: [H₂O₂] = 1500 mg L⁻¹, [Fe²⁺] = 75 mg L⁻¹.

Fonte: Jean Cesar Benassi (2021).

Tabela 16 – Resultados obtidos para o tratamento do efluente sintético pelo processo Fenton com ajuste do pH com ácido cítrico, aumentando a quantidade de $[H_2O_2]$ e $[Fe^{2+}]$, para as soluções A, B e C

tempo (min)	Ensaio A			Ensaio B			Ensaio C		
	A_{664nm}	[índigo] ($g L^{-1}$)	Remoção da cor (%)	A_{664nm}	[índigo] ($g L^{-1}$)	Remoção da cor (%)	A_{664nm}	[índigo] ($g L^{-1}$)	Remoção da cor (%)
0	0,445	0,1701	0,00	0,468	0,1780	0,00	0,488	0,1850	0,00
10	0,444	0,1696	0,30	0,422	0,1623	9,76	0,432	0,1657	11,47
20	0,434	0,1663	2,47	0,389	0,1507	16,95	0,430	0,1649	11,95
30	0,429	0,1645	3,67	0,387	0,1502	17,31	0,426	0,1634	12,83
40	0,438	0,1676	1,65	0,373	0,1455	20,23	0,426	0,1637	12,70
50	0,414	0,1593	7,04	0,371	0,1446	20,73	0,400	0,1547	18,02
60	0,413	0,1591	7,19	0,372	0,1451	20,44	0,391	0,1515	19,93
90	0,406	0,1566	8,84	0,376	0,1465	19,59	0,381	0,1481	21,98
120	0,407	0,1571	8,46	0,369	0,1438	21,23	0,352	0,1380	27,99
180	0,400	0,1545	10,19	0,342	0,1347	26,92	0,348	0,1367	28,74
240	0,384	0,1492	13,63	0,341	0,1345	27,07	0,341	0,1343	30,17
300	0,384	0,1491	13,71	0,344	0,1354	26,50	0,346	0,1361	29,15
360	0,379	0,1474	14,83	0,336	0,1326	28,21	0,355	0,1391	27,30
420	0,376	0,1465	15,43	0,343	0,1349	26,78	0,355	0,1393	27,24
480	0,374	0,1456	16,03	0,351	0,1378	25,00	0,356	0,1395	27,10

A: $[H_2O_2] = 500 mg L^{-1}$, $[Fe^{2+}] = 25 mg L^{-1}$; B: $[H_2O_2] = 750 mg L^{-1}$, $[Fe^{2+}] = 37,5 mg L^{-1}$; C: $[H_2O_2] = 1000 mg L^{-1}$, $[Fe^{2+}] = 50 mg L^{-1}$.

Fonte: Jean Cesar Benassi (2021).

Tabela 17 – Resultados obtidos para o tratamento do efluente sintético pelo processo Fenton com ajuste do pH com ácido cítrico, aumentando a quantidade de $[H_2O_2]$ e $[Fe^{2+}]$, para as soluções D e E

tempo (min)	Ensaio D			Ensaio E		
	A_{664nm}	[índigo] ($g L^{-1}$)	Remoção da cor (%)	A_{664nm}	[índigo] ($g L^{-1}$)	Remoção da cor (%)
0	0,485	0,1840	0,00	0,501	0,1893	0,00
10	0,377	0,1468	22,25	0,386	0,1498	22,95
20	0,373	0,1453	23,15	0,357	0,1398	28,74
30	0,363	0,1418	25,27	0,354	0,1387	29,41
40	0,358	0,1401	26,30	0,350	0,1373	30,21
50	0,367	0,1434	24,31	0,352	0,1380	29,81
60	0,353	0,1386	27,20	0,352	0,1380	29,81
90	0,356	0,1396	26,58	0,349	0,1371	30,34
120	0,358	0,1403	26,17	0,353	0,1386	29,47
180	0,353	0,1383	27,34	0,343	0,1350	31,54
240	0,344	0,1354	29,12	0,333	0,1316	33,53
300	0,338	0,1333	30,36	0,318	0,1263	36,59
360	0,334	0,1320	31,11	0,336	0,1327	32,87
420	0,336	0,1326	30,77	0,330	0,1306	34,13
480	0,328	0,1299	32,42	0,309	0,1234	38,26

D: $[H_2O_2] = 1250 mg L^{-1}$, $[Fe^{2+}] = 62,5 mg L^{-1}$; E: $[H_2O_2] = 1500 mg L^{-1}$, $[Fe^{2+}] = 75 mg L^{-1}$.

Fonte: Jean Cesar Benassi (2021).

Tabela 18 - Resultados obtidos para tratamento dos efluentes sintéticos pelo processo Fenton, mantendo fixa a concentração de 75 mg L^{-1} de Fe^{2+} e adicionando 250 mg de H_2O_2 nos tempos 0, 60, 120 e 180 minutos, para as soluções F e G.

tempo (min)	Ensaio F			Ensaio G		
	$A_{664\text{nm}}$	[índigo] (g L^{-1})	Remoção da cor (%)	$A_{664\text{nm}}$	[índigo] (g L^{-1})	Remoção da cor (%)
0	0,219	0,0924	0,00	0,541	0,2031	0,00
30	0,152	0,0695	30,44	0,512	0,1932	5,30
60	0,132	0,0625	39,73	0,494	0,1868	8,75
90	0,112	0,0556	48,86	0,344	0,1354	36,41
120	0,102	0,0522	53,42	0,293	0,1179	45,78
150	0,091	0,0484	58,45	0,220	0,0927	59,33
180	0,087	0,0470	60,27	0,172	0,0762	68,21
210	0,085	0,0464	61,03	0,147	0,0675	72,89
240	0,084	0,0461	61,49	0,127	0,0609	76,46
300	0,085	0,0463	61,19	0,114	0,0563	78,93
360	0,087	0,0470	60,27	0,113	0,0558	79,17
420	0,086	0,0467	60,73	0,098	0,0507	81,95
480	0,087	0,0470	60,27	0,114	0,0562	78,99

Fonte: Jean Cesar Benassi (2021).

Tabela 19 - Resultados obtidos para tratamento dos efluentes sintéticos pelo processo Fenton, mantendo fixa a concentração de 75 mg L^{-1} de Fe^{2+} e adicionando 250 mg de H_2O_2 nos tempos 0, 60, 120 e 180 minutos, para as soluções H e I.

tempo (min)	Ensaio H			Ensaio I		
	$A_{664\text{nm}}$	[índigo] (g L^{-1})	Remoção da cor (%)	$A_{664\text{nm}}$	[índigo] (g L^{-1})	Remoção da cor (%)
0	1,091	0,3922	0,00	0,966	0,8146	0,00
30	1,008	0,3638	7,58	0,914	0,7728	5,38
60	0,968	0,3499	11,27	0,910	0,7699	5,76
90	0,880	0,3195	19,37	0,805	0,6854	16,67
120	0,832	0,3033	23,71	0,798	0,6801	17,36
150	0,710	0,2612	34,92	0,694	0,5966	28,13
180	0,667	0,2463	38,89	0,698	0,5998	27,72
210	0,618	0,2296	43,35	0,603	0,5234	37,59
240	0,501	0,1892	54,11	0,596	0,5183	38,25
300	0,455	0,1734	58,33	0,591	0,5143	38,76
360	0,358	0,1402	67,19	0,576	0,5020	40,35
420	0,363	0,1420	66,70	0,527	0,4627	45,43
480	0,373	0,1453	65,81	0,488	0,4314	49,46

Fonte: Jean Cesar Benassi (2021).

**APÊNDICE B – RESULTADOS DA EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO DA COR DO
CORANTE ÍNDIGO PELO PROCESSO FOTO-FENTON (H₂O₂/Fe²⁺/UV)
APRESENTADOS NO ITEM 5.1.1.2**

Tabela 20 – Resultados obtidos para o tratamento do efluente sintético pelo processo foto-Fenton com ajuste do pH com ácido sulfúrico, aumentando a quantidade de [H₂O₂] e [Fe²⁺], para as soluções A, B e C

tempo (min)	Ensaio A			Ensaio B			Ensaio C		
	A _{664nm}	[índigo] (g L ⁻¹)	Remoção da cor (%)	A _{664nm}	[índigo] (g L ⁻¹)	Remoção da cor (%)	A _{664nm}	[índigo] (g L ⁻¹)	Remoção da cor (%)
0	0,443	0,1695	0,00	0,470	0,1788	0,00	0,511	0,1929	0,00
10	0,440	0,1685	0,68	0,423	0,1625	10,06	0,485	0,1840	5,08
20	0,410	0,1579	7,59	0,363	0,1418	22,89	0,438	0,1678	14,28
30	0,394	0,1524	11,20	0,349	0,1371	25,80	0,406	0,1567	20,60
40	0,367	0,1432	17,29	0,346	0,1361	26,44	0,376	0,1465	26,40
50	0,355	0,1390	20,00	0,319	0,1269	32,10	0,365	0,1426	28,64
60	0,368	0,1436	16,99	0,321	0,1273	31,82	0,363	0,1418	29,07
90	0,369	0,1438	16,84	0,320	0,1272	31,89	0,380	0,1476	25,75
120	0,335	0,1323	24,44	0,300	0,1202	36,22	0,348	0,1367	31,94
180	0,352	0,1382	20,53	0,319	0,1269	32,10	0,343	0,1349	32,99
240	0,349	0,1372	21,20	0,331	0,1309	29,62	0,393	0,1522	23,14
300	0,357	0,1400	19,40	0,325	0,1288	30,90	0,379	0,1474	25,88
360	0,357	0,1397	19,55	0,332	0,1314	29,34	0,388	0,1506	24,05
420	0,376	0,1463	15,26	0,316	0,1256	32,88	0,371	0,1448	27,38
480	0,365	0,1425	17,74	0,366	0,1429	22,18	0,356	0,1395	30,38

A: [H₂O₂] = 500 mg L⁻¹, [Fe²⁺] = 25 mg L⁻¹; B: [H₂O₂] = 750 mg L⁻¹, [Fe²⁺] = 37,5 mg L⁻¹; C: [H₂O₂] = 1000 mg L⁻¹, [Fe²⁺] = 50 mg L⁻¹.

Fonte: Jean Cesar Benassi (2021).

Tabela 21 – Resultados obtidos para o tratamento do efluente sintético pelo processo foto-Fenton com ajuste do pH com ácido sulfúrico, aumentando a quantidade de [H₂O₂] e [Fe²⁺], para as soluções D e E

tempo (min)	Ensaio D			Ensaio E		
	A _{664nm}	[índigo] (g L ⁻¹)	Remoção da cor (%)	A _{664nm}	[índigo] (g L ⁻¹)	Remoção da cor (%)
0	0,625	0,2320	0,00	0,710	0,2610	0,00
10	0,464	0,1766	25,76	0,477	0,1809	32,84
20	0,403	0,1555	35,60	0,396	0,1531	44,26
30	0,403	0,1555	35,60	0,357	0,1397	49,75
40	0,398	0,1538	36,40	0,307	0,1225	56,80
50	0,362	0,1414	42,16	0,284	0,1146	60,04
60	0,359	0,1405	42,56	0,245	0,1012	65,54
90	0,343	0,1350	45,12	0,256	0,1051	63,92
120	0,355	0,1391	43,20	0,234	0,0975	67,02
180	0,383	0,1486	38,80	0,240	0,0994	66,24
240	0,388	0,1503	38,00	0,275	0,1115	61,31
300	0,387	0,1502	38,08	0,252	0,1036	64,55
360	0,396	0,1532	36,64	0,265	0,1082	62,65
420	0,382	0,1483	38,96	0,275	0,1115	61,31
480	0,389	0,1508	37,76	0,246	0,1015	65,40

D: [H₂O₂] = 1250 mg L⁻¹, [Fe²⁺] = 62,5 mg L⁻¹; E: [H₂O₂] = 1500 mg L⁻¹, [Fe²⁺] = 75 mg L⁻¹.

Fonte: Jean Cesar Benassi (2021).

Tabela 22 – Resultados obtidos para o tratamento do efluente sintético pelo processo foto-Fenton com ajuste do pH com ácido cítrico, aumentando a quantidade de $[H_2O_2]$ e $[Fe^{2+}]$, para as soluções A, B e C

tempo (min)	Ensaio A			Ensaio B			Ensaio C		
	A_{664nm}	[índigo] ($g L^{-1}$)	Remoção da cor (%)	A_{664nm}	[índigo] ($g L^{-1}$)	Remoção da cor (%)	A_{664nm}	[índigo] ($g L^{-1}$)	Remoção da cor (%)
0	0,424	0,1629	0,00	0,455	0,1736	0,00	0,483	0,1833	0,00
10	0,419	0,1612	1,18	0,421	0,1617	7,61	0,438	0,1678	9,31
20	0,421	0,1617	0,79	0,404	0,1559	11,35	0,409	0,1576	15,45
30	0,397	0,1534	6,49	0,399	0,1543	12,37	0,390	0,1513	19,24
40	0,400	0,1546	5,66	0,389	0,1510	14,49	0,373	0,1453	22,83
50	0,374	0,1457	11,79	0,387	0,1502	15,01	0,368	0,1436	23,86
60	0,358	0,1402	15,57	0,385	0,1493	15,52	0,337	0,1328	30,34
90	0,363	0,1418	14,47	0,382	0,1484	16,11	0,327	0,1294	32,41
120	0,370	0,1443	12,74	0,363	0,1418	20,35	0,332	0,1314	31,24
180	0,365	0,1425	13,99	0,338	0,1333	25,77	0,338	0,1332	30,14
240	0,379	0,1475	10,53	0,325	0,1289	28,55	0,334	0,1318	30,97
300	0,333	0,1316	21,46	0,321	0,1273	29,58	0,333	0,1317	31,03
360	0,367	0,1432	13,52	0,319	0,1267	30,01	0,331	0,1309	31,52
420	0,381	0,1480	10,22	0,310	0,1236	31,99	0,336	0,1326	30,48
480	0,360	0,1408	15,17	0,336	0,1325	26,28	0,345	0,1357	28,62

A: $[H_2O_2] = 500 mg L^{-1}$, $[Fe^{2+}] = 25 mg L^{-1}$; B: $[H_2O_2] = 750 mg L^{-1}$, $[Fe^{2+}] = 37,5 mg L^{-1}$; C: $[H_2O_2] = 1000 mg L^{-1}$, $[Fe^{2+}] = 50 mg L^{-1}$.

Fonte: Jean Cesar Benassi (2021).

Tabela 23 – Resultados obtidos para o tratamento do efluente sintético pelo processo foto-Fenton com ajuste do pH com ácido cítrico, aumentando a quantidade de $[H_2O_2]$ e $[Fe^{2+}]$, para as soluções D e E

tempo (min)	Ensaio D			Ensaio E		
	A_{664nm}	[índigo] ($g L^{-1}$)	Remoção da cor (%)	A_{664nm}	[índigo] ($g L^{-1}$)	Remoção da cor (%)
0	0,486	0,1841	0,00	0,515	0,1940	0,00
10	0,374	0,1456	23,06	0,385	0,1496	25,13
20	0,359	0,1404	26,15	0,362	0,1414	29,73
30	0,359	0,1405	26,08	0,349	0,1371	32,19
40	0,356	0,1396	26,63	0,382	0,1485	25,71
50	0,359	0,1405	26,08	0,384	0,1491	25,43
60	0,355	0,1393	26,84	0,342	0,1347	33,55
90	0,353	0,1385	27,32	0,361	0,1412	29,86
120	0,349	0,1372	28,07	0,333	0,1317	35,23
180	0,343	0,1350	29,38	0,294	0,1181	42,94
240	0,335	0,1324	30,95	0,275	0,1116	46,57
300	0,347	0,1364	28,55	0,296	0,1188	42,55
360	0,354	0,1389	27,04	0,309	0,1234	39,90
420	0,356	0,1395	26,70	0,306	0,1223	40,54
480	0,353	0,1383	27,39	0,323	0,1281	37,24

D: $[H_2O_2] = 1250 mg L^{-1}$, $[Fe^{2+}] = 62,5 mg L^{-1}$; E: $[H_2O_2] = 1500 mg L^{-1}$, $[Fe^{2+}] = 75 mg L^{-1}$.

Fonte: Jean Cesar Benassi (2021).

Tabela 24 - Resultados obtidos para tratamento dos efluentes sintéticos pelo processo foto-Fenton, mantendo fixa a concentração de 75 mg L^{-1} de Fe^{2+} e adicionando 250 mg de H_2O_2 nos tempos 0, 60, 120 e 180 minutos, para as soluções F e G.

tempo (min)	Ensaio F			Ensaio G		
	$A_{664\text{nm}}$	[índigo] (g L^{-1})	Remoção da cor (%)	$A_{664\text{nm}}$	[índigo] (g L^{-1})	Remoção da cor (%)
0	0,240	0,0996	0,00	0,567	0,2120	0,00
30	0,148	0,0681	38,19	0,476	0,1806	16,11
60	0,134	0,0633	44,02	0,441	0,1686	22,28
90	0,100	0,0515	58,33	0,318	0,1264	43,92
120	0,090	0,0480	62,50	0,224	0,0940	60,55
150	0,084	0,0460	65,00	0,162	0,0728	71,43
180	0,087	0,0471	63,61	0,118	0,0578	79,13
210	0,088	0,0474	63,33	0,109	0,0546	80,78
240	0,089	0,0476	63,06	0,104	0,0529	81,66
300	0,093	0,0491	61,25	0,106	0,0535	81,31
360	0,095	0,0498	60,41	0,108	0,0542	80,95
420	0,098	0,0508	59,17	0,108	0,0541	81,01
480	0,100	0,0515	58,33	0,124	0,0596	78,19

Fonte: Jean Cesar Benassi (2021).

Tabela 25 - Resultados obtidos para tratamento dos efluentes sintéticos pelo processo foto-Fenton, mantendo fixa a concentração de 75 mg L^{-1} de Fe^{2+} e adicionando 250 mg de H_2O_2 nos tempos 0, 60, 120 e 180 minutos, para as soluções H e I.

tempo (min)	Ensaio H			Ensaio I		
	$A_{664\text{nm}}$	[índigo] (g L^{-1})	Remoção da cor (%)	$A_{664\text{nm}}$	[índigo] (g L^{-1})	Remoção da cor (%)
0	1,106	0,3972	0,00	0,971	0,8188	0,00
30	0,980	0,3540	11,37	0,937	0,7916	3,50
60	0,934	0,3383	15,50	0,928	0,7846	4,39
90	0,838	0,3051	24,24	0,816	0,6948	15,93
120	0,757	0,2775	31,50	0,799	0,6809	17,71
150	0,638	0,2364	42,30	0,707	0,6071	27,19
180	0,578	0,2158	47,72	0,701	0,6020	27,84
210	0,489	0,1853	55,74	0,607	0,5268	37,49
240	0,416	0,1600	62,41	0,620	0,5375	36,11
300	0,399	0,1544	63,88	0,596	0,5180	38,62
360	0,384	0,1491	65,27	0,513	0,4514	47,17
420	0,404	0,1560	63,46	0,503	0,4431	48,23
480	0,426	0,1634	61,50	0,491	0,4338	49,43

Fonte: Jean Cesar Benassi (2021).

**APÊNDICE C – RESULTADOS DA EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO DA COR DO
CORANTE ÍNDIGO PELO PROCESSO POR OXIDAÇÃO FOTOQUÍMICA
(UV/H₂O₂) APRESENTADOS NO ITEM 5.1.1.3**

Tabela 26 - Resultados obtidos dos tratamentos dos efluentes sintéticos pelo processo de oxidação fotoquímica, solução A_{uv} com [H₂O₂] de 500 mg L⁻¹

tempo (min)	Ensaio A _{uv}								
	pH: 3,0			pH 7,0			pH 11,0		
	A _{664nm}	[índigo] (g L ⁻¹)	Remoção da cor (%)	A _{664nm}	[índigo] (g L ⁻¹)	Remoção da cor (%)	A _{664nm}	[índigo] (g L ⁻¹)	Remoção da cor (%)
0	0,589	0,2195	0,00	0,570	0,2131	0,00	0,562	0,2104	0,00
10	0,551	0,2066	6,34	0,547	0,2052	4,04	0,557	0,2085	1,01
20	0,548	0,2055	6,91	0,546	0,2049	4,15	0,549	0,2058	2,37
30	0,545	0,2045	7,42	0,543	0,2039	4,68	0,544	0,2042	3,20
40	0,547	0,2052	7,08	0,541	0,2031	5,09	0,541	0,2032	3,73
50	0,545	0,2045	7,42	0,534	0,2007	6,32	0,537	0,2017	4,50
60	0,540	0,2028	8,27	0,519	0,1956	8,89	0,542	0,2034	3,61
90	0,534	0,2006	9,34	0,525	0,1976	7,89	0,535	0,2011	4,80
120	0,522	0,1964	11,38	0,528	0,1986	7,37	0,546	0,2048	2,90
180	0,516	0,1945	12,34	0,517	0,1950	9,24	0,555	0,2079	1,30
240	0,513	0,1935	12,85	0,536	0,2015	5,91	0,557	0,2087	0,89
300	0,490	0,1854	16,82	0,523	0,1969	8,25	0,560	0,2096	0,41
360	0,492	0,1862	16,42	0,542	0,2034	4,91	0,577	0,2156	0,00
420	0,421	0,1620	28,43	0,547	0,2052	4,03	0,580	0,2165	0,00
480	0,395	0,1529	32,90	0,554	0,2075	2,87	0,582	0,2172	0,00

Fonte: Jean Cesar Benassi (2021).

Tabela 27 - Resultados obtidos dos tratamentos dos efluentes sintéticos pelo processo de oxidação fotoquímica, solução B_{uv} com [H₂O₂] de 750 mg L⁻¹

tempo (min)	Ensaio B _{uv}								
	pH: 3,0			pH 7,0			pH 11,0		
	A _{664nm}	[índigo] (g L ⁻¹)	Remoção da cor (%)	A _{664nm}	[índigo] (g L ⁻¹)	Remoção da cor (%)	A _{664nm}	[índigo] (g L ⁻¹)	Remoção da cor (%)
0	0,579	0,2160	0,00	0,682	0,2516	0,00	0,573	0,2142	0,00
10	0,558	0,2088	3,63	0,674	0,2488	1,17	0,560	0,2095	2,38
20	0,545	0,2045	5,82	0,665	0,2457	2,49	0,554	0,2076	3,37
30	0,538	0,2021	7,03	0,662	0,2446	2,98	0,555	0,2079	3,20
40	0,528	0,1985	8,81	0,662	0,2447	2,93	0,553	0,2073	3,49
50	0,536	0,2014	7,37	0,655	0,2423	3,96	0,555	0,2078	3,26
60	0,526	0,1979	9,10	0,650	0,2406	4,69	0,553	0,2072	3,55
90	0,522	0,1967	9,73	0,662	0,2447	2,93	0,551	0,2065	3,89
120	0,524	0,1973	9,45	0,655	0,2422	4,01	0,548	0,2056	4,36
180	0,510	0,1924	11,87	0,652	0,2414	4,35	0,551	0,2064	3,95
240	0,502	0,1897	13,25	0,654	0,2419	4,11	0,561	0,2100	2,15
300	0,495	0,1874	14,40	0,647	0,2395	5,13	0,566	0,2118	1,22
360	0,484	0,1836	16,30	0,662	0,2447	2,93	0,578	0,2157	0,06
420	0,473	0,1797	18,26	0,661	0,2442	3,13	0,584	0,2179	0,00
480	0,439	0,1679	24,19	0,662	0,2446	2,98	0,588	0,2194	0,00

Fonte: Jean Cesar Benassi (2021).

Tabela 28 - Resultados obtidos dos tratamentos dos efluentes sintéticos pelo processo de oxidação fotoquímica, solução C_{uv} com $[H_2O_2]$ de 1000 mg L^{-1}

tempo (min)	Ensaio C_{uv}								
	pH: 3,0			pH 7,0			pH 11,0		
	A_{664nm}	[índigo] (g L^{-1})	Remoção da cor (%)	A_{664nm}	[índigo] (g L^{-1})	Remoção da cor (%)	A_{664nm}	[índigo] (g L^{-1})	Remoção da cor (%)
0	0,564	0,2111	0,00	0,583	0,2177	0,00	0,514	0,1939	0,00
10	0,494	0,1869	12,46	0,577	0,2155	1,08	0,488	0,1849	5,12
20	0,496	0,1877	12,05	0,582	0,2171	0,46	0,491	0,1858	4,60
30	0,493	0,1865	12,70	0,571	0,2135	2,06	0,489	0,1851	4,99
40	0,495	0,1874	12,23	0,581	0,2167	0,57	0,500	0,1891	2,72
50	0,496	0,1876	12,11	0,579	0,2160	0,80	0,497	0,1881	3,31
60	0,487	0,1844	13,76	0,575	0,2148	1,43	0,498	0,1884	3,11
90	0,492	0,1861	12,88	0,550	0,2062	5,71	0,502	0,1896	2,46
120	0,483	0,1833	14,35	0,570	0,2130	2,34	0,526	0,1978	0,00
180	0,488	0,1848	13,59	0,560	0,2096	4,00	0,533	0,2002	0,00
240	0,488	0,1850	13,47	0,548	0,2055	6,06	0,540	0,2028	0,00
300	0,491	0,1858	13,05	0,545	0,2044	6,63	0,550	0,2063	0,00
360	0,426	0,1637	24,45	0,539	0,2024	7,60	0,552	0,2069	0,00
420	0,423	0,1624	25,10	0,550	0,2061	5,77	0,551	0,2065	0,00
480	0,415	0,1597	26,52	0,542	0,2034	7,08	0,548	0,2056	0,00

Fonte: Jean Cesar Benassi (2021).