



Obtenção de um complexo de Fe (III) para a degradação de compostos orgânicos em processo oxidativo

Larissa Carreiro de Souza

Projeto de Final de Curso

Orientadores

Prof^a. Fabiana Valéria da Fonseca, D.Sc.

Felipe Pereira da Silva, M.Sc.

30 de agosto de 2022

OBTENÇÃO DE UM COMPLEXO DE Fe (III) PARA A DEGRADAÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS EM PROCESSO OXIDATIVO

Larissa Carreiro de Souza

Projeto de Final de Curso submetido ao Corpo Docente da Escola de Química,
como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Bacharel em
Química Industrial.

Aprovado por:

Marcelo Mendes Viana, D.Sc.

Aline Marques Ferreira Linhares, D.Sc.

Orientado por:

Fabiana Valéria da Fonseca, D.Sc.

Felipe Pereira da Silva, M.Sc.

Rio de Janeiro, RJ -Brasil
30 de agosto de 2022

CIP - Catalogação na Publicação

323o Souza, Larissa Carreiro de
Obtenção de um complexo de Fe (III) para a
degradação de compostos orgânicos em processo
oxidativo / Larissa Carreiro de Souza. -- Rio de
Janeiro, 2022.
67 f.

Orientadora: Fabiana Valéria da Fonseca.
Coorientador: Felipe Pereira da Silva.
Trabalho de conclusão de curso (graduação) -
Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de
Química, Bacharel em Química Industrial, 2022.

1. Tratamento de efluentes têxteis. 2. Processos
Oxidativos Avançados. 3. Fenton. 4. Complexos de
coordenação. I. Fonseca, Fabiana Valéria da ,
orient. II. Silva, Felipe Pereira da, coorient.
III. Título.

Elaborado pelo Sistema de Geração Automática da UFRJ com os dados fornecidos
pelo(a) autor(a), sob a responsabilidade de Miguel Romeu Amorim Neto - CRB-7/6283.

“O homem sensato adapta-se ao mundo. O homem insensato insiste em tentar adaptar o mundo a si. Sendo assim, qualquer progresso depende do homem insensato.”

George Bernard Shaw

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer primeiramente a Deus que em sua infinita misericórdia esteve comigo em cada hora de estudo, cada lágrima derramada, cada revisão e em cada prova.

Agradeço às três mulheres que me criaram, educaram, amaram e que foram base e sustento para que eu chegasse até aqui: à minha avó Sueli Ismael Gomes (*in memoriam*), à minha mãe Ana Carla Carreiro e à minha tia Ana Paula Carreiro, meu muito obrigado. Uma nova história se inicia em nossa família com a primeira pessoa a atingir o nível superior de ensino e, o mérito também é de vocês.

Agradeço aos meus orientadores, MSc. Felipe Pereira da Silva e Prof^a Dr^a Fabiana Valéria da Fonseca, por terem sido pacientes, dedicados, profissionais e excelentes.

Agradeço ao José Montenegro (*in memoriam*), o psicanalista e fonte de luz que iluminou minha alma no momento mais obscuro dessa caminhada.

Agradeço aos membros da banca examinadora, ao Prof^o Dr^o Marcelo Mendes Viana, à D.Sc. Aline Marques Ferreira Linhares e a Prof^a Dr^a Erika Christina Ashton Nunes Chrisman, por terem não só participado da minha formação acadêmica e profissional, mas também pela disponibilidade de se fazerem presentes em um momento tão importante.

Agradeço aos meus amigos, e, de forma especial, Priscila Sara, Deivisson Castro, Lucas Miquelino e Lucas Vivoni, por acreditarem em mim e permanecerem ao meu lado durante todo esse processo. Agradeço ainda a todos os meus familiares, colegas do Lab Tare e Lab PAM e a todos os professores que tive a honra de encontrar nessa jornada e foram essenciais para a obtenção desse resultado.

Não a nós, Senhor, nenhuma glória para nós, mas sim ao teu nome, por teu amor e por tua fidelidade! (Salmos 115:1)

Resumo do Projeto de Final de Curso apresentado à Escola de Química como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Bacharel em Química Industrial.

OBTENÇÃO DE UM COMPLEXO DE Fe (III) PARA A DEGRADAÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS EM PROCESSO OXIDATIVO

Larissa Carreiro de Souza
30 de agosto de 2022

Orientadores: Prof^ª. Fabiana Valéria da Fonseca, D.Sc.
Felipe Pereira da Silva, M.Sc.

Atualmente, o desafio do uso racional e da preservação dos corpos hídricos vem sendo muito debatido devido à necessidade de frear a poluição e simultaneamente progredir com o desenvolvimento da sociedade. Dentre todos os segmentos industriais, o efluente gerado na indústria têxtil é poluente e tóxico quando descartado sem o tratamento adequado, o que muitas vezes demanda a necessidade do uso de tecnologias avançadas. A reação de Fenton é atrativa, porém possui como uma das principais desvantagens a necessidade de acidificação do efluente até valores de pH em torno de 3,0 - 4,0. Dessa forma, têm-se estudado variações no processo de forma a reduzir suas limitações. Uma das possíveis envolve a aplicação do processo Fenton ou foto-Fenton com indução de complexos de ferro na degradação de contaminantes. No presente trabalho, foi sintetizado, caracterizado e investigada a atividade de um complexo de ferro (III) (FeL) como catalisador em reação do tipo Fenton. Para tal foi avaliada a capacidade do composto para a degradação de um corante reativo modelo em um processo oxidativo auxiliado por peróxido de hidrogênio (H₂O₂). Por infravermelho (IV), não foram observadas no FeL a deformação angular O-H_{fenol} existente no ligante (L) em 659 cm⁻¹, sugerindo coordenação do O ao Fe, bem como não foram observados sinais que pudessem ser atribuídos a contra íons, sugerindo que os complexos obtidos sejam neutros. Análises de difração de raios X (DRX) demonstraram que o composto tem estrutura cristalina. Além disso, foram identificados o ponto de fusão (PF) igual a 182 ± 4°C e a condutividade molar (Λ_M) igual a 4,38±0,09 Ω⁻¹cm² mol⁻¹. Por fim, visando o uso de pH mais próximos da neutralidade para aplicação do composto como catalisador Fenton, foram realizados ensaios para avaliar a influência das variáveis experimentais na eficiência do processo. As melhores condições para a reação foram pH 6,0, concentração de H₂O₂ inicial de 0,01170 mol/L e concentração de FeL de 0,28 g/L e 0,21 g/L, com remoções de cor de 85,63±1,21% e 84,85±0,80%, respectivamente, sendo que nos primeiros 10,0 min as remoções foram superiores a 70%. Do ajuste cinético pelo modelo BMG percebeu-se que estas também são os experimentos que apresentaram as melhores capacidades oxidativas (1/b), de 0,92 e 0,93. Com base nos ensaios realizados o FeL demonstrou ser um catalisador promissor em reação análoga a de Fenton para a degradação de corante reativo.

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

•OH	Radicais hidroxila
ϵ	absortividade molar
ABIT	Associação Brasileira da Indústria Têxtil e de Confecção
Abs	Absorvância
Abs _{máx}	Absorvância máxima
Λ_M	Condutividade molar
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
DBO	Demanda Biológica de Oxigênio
DQO	Demanda Química de Oxigênio
DRX	Difração de raios-X
Fe ²⁺	íons ferrosos
Fe ³⁺	íons férricos
FeL	Complexo de Ferro III
H ₂ O ₂	Peróxido de hidrogênio
IV	Infravermelho
K _{ap}	Constante de velocidade
L	Ligante
ONU	Organização das Nações Unidas
PF	Ponto de fusão
POAs	Processos Oxidativos Avançados
UV	Ultravioleta
UV-Vís	Ultravioleta-visível
V _{máx}	velocidade máxima

Lista de Figuras

Figura 1. Esquema de síntese do FeL.....	27
Figura 2. Estrutura química do corante Vermelho de Drimaren X-6BN. Fonte: Araújo et al. (2006).	31
Figura 3. Esquema de condução geral dos experimentos.....	31
Figura 4 a. Número de publicações por ano e 4.b países que mais publicaram artigos sobre tratamento de efluentes nos anos de 2015-2021.....	34
Figura 5. Gráfico representativo do número de publicações por ano de publicação dos anos de 2015 a 2021.....	35
Figura 6. Gráfico representativo do número de publicações por países/regiões nos anos de 2015 a 2021.....	35
Figura 7. Espectro no IV obtido para o complexo (FeL) em pastilhas de KBr, entre 4000-400 cm^{-1}	37
Figura 8. Espectros eletrônicos em solução do FeL em metanol espectroscópico, na região de 200 a 1000nm.....	39
Figura 9. Padrão de difração de raio X do FeL.	41
Figura 10. Concentração de corante ao longo do tempo para todas as C_{FeL} testadas. Condições: pH natural, $[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{inicial}} = 0,0294 \text{ mol/L}$	43
Figura 11. Remoção de corante (%) ao longo do tempo. Condições: pH natural, $[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{inicial}} =$ $0,0294 \text{ mol/L}$	43
Figura 12. Cinética BMG para todas as C_{FeL} testadas, Condições: pH natural, $[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{inicial}} = 0,0294$ mol/L	44
Figura 13. Remoção de cor ao longo do tempo nos ensaios com variação do pH. Condições: $[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{inicial}} = 0,0117 \text{ mol/L}$ e $C_{\text{FeL}} = 0,21\text{g/L}$	45
Figura 14. Ajuste dos dados dos ensaios com variação do pH para modelo cinético BMG. Condições: $[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{inicial}} = 0,0117 \text{ mol/L}$ e $C_{\text{FeL}} = 0,21\text{g/L}$	47
Figura 15. Remoção de cor ao longo do tempo nos ensaios com variação da concentração de H_2O_2 inicial. Condições: pH = 6,0 e $C_{\text{FeL}} = 0,21\text{g/L}$	48
Figura 16. Ajuste dos dados dos ensaios com variação da concentração de H_2O_2 inicial para o modelo cinético BMG. Condições: pH = 6,0 e $C_{\text{FeL}} = 0,21\text{g/L}$	49
Figura 17. Remoção de cor ao longo do tempo nos ensaios com variação da concentração 50	
Figura 18. Ajuste dos dados dos ensaios com variação da concentração de FeL para modelo cinético BMG. Condições: pH = 6,0 e $[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{inicial}} = 0,01170 \text{ mol/L}$	52

Lista de Tabelas

Tabela 1 - Classes e principais características dos corantes têxteis	16
Tabela 2 - Relação de complexos de ferro usados para a remoção de corantes de efluentes	24
Tabela 3 - Técnicas empregadas, observações, equipamento utilizado e local de obtenção dos resultados	29
Tabela 4 - Principais bandas de L, FeL e suas respectivas atribuições na região do IV	37
Tabela 5 - Atribuições de bandas a cada transição eletrônica existentes no L e no FeL	39
Tabela 6 - PF e Λ_M do FeL	41
Tabela 7 - Ajustes cinéticos para as condições de variação do pH	46
Tabela 8 - Ajustes cinéticos pelo modelo BMG para as condições de variação do pH	46
Tabela 9 - Ajustes cinéticos para as condições variação da concentração de H ₂ O ₂ inicial	49
Tabela 10 - Ajustes cinéticos pelo modelo BMG para as condições variação da concentração de H ₂ O ₂ inicial	49
Tabela 11 - Ajustes cinéticos para as condições variação da concentração de FeL	51
Tabela 12 - Ajustes cinéticos pelo modelo BMG para as condições variação da concentração de FeL	51

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	11
2	OBJETIVOS	14
2.1	OBJETIVO GERAL	14
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	14
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	15
3.1	INDÚSTRIA TÊXTIL	15
3.2	TRATAMENTO DE EFLUENTES TÊXTEIS	17
3.2.1	Legislação quanto ao tratamento dos efluentes.....	17
3.2.2	Processos oxidativos avançados.....	18
4	METODOLOGIA	26
4.1	MAPEAMENTO DO TRATAMENTO DE EFLUENTES TÊXTEIS	26
4.2	PRODUTOS QUÍMICOS	26
4.3	SÍNTESE DO COMPLEXO	27
4.4	CARACTERIZAÇÃO	28
4.5	ENSAIOS DE REMOÇÃO DE CORANTE REATIVO	30
4.5.1	Condução geral dos experimentos.....	30
4.5.2	Avaliação do efeito da variação do pH	31
4.5.3	Avaliação do efeito da variação da concentração de peróxido de hidrogênio inicial.....	32
4.5.4	Avaliação do efeito da variação da concentração do FeL	32
4.5.5	Análise de dados	32
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	34
5.1	MAPEAMENTO DO TRATAMENTO DE EFLUENTES TÊXTEIS	34
5.2	CARACTERIZAÇÃO DO COMPLEXO.....	36
5.2.1	Espectroscopia no infravermelho (IV)	36
5.2.2	Espectroscopia eletrônica.....	38
5.2.3	Difração de raios-X.....	40
5.2.4	Outras caracterizações relevantes.....	41
5.3	ENSAIOS DE REMOÇÃO DO CORANTE REATIVO.....	42
5.3.1	Ensaio preliminares	42
5.3.2	Influência da variação do pH	44
5.3.3	Influência da variação da concentração de H ₂ O ₂	47
5.3.4	Influência da variação de FeL	50
6	CONCLUSÃO	53
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	54
	APÊNDICE A – CURVA ANALÍTICA PARA O CORANTE	61
	APÊNDICE B – COEFICIENTES DE ABSORTIVIDADE MOLAR	62
	APÊNDICE C – AJUSTES PARA MODELO CINÉTICO DE ORDEM ZERO, PSEUDOS PRIMEIRA E SEGUNDA ORDEM.....	64

1 INTRODUÇÃO

Atualmente, o desafio do uso racional e da preservação dos corpos hídricos vem sendo muito debatido devido à necessidade de frear a poluição e simultaneamente progredir com o desenvolvimento da sociedade. Desta forma, a Organização das Nações Unidas (ONU) traz, em sua chamada “Agenda 2030”, objetivos ligados à água como garantir a disponibilidade e manejo sustentável da água e saneamento para todos e a conservação e uso sustentável dos oceanos, dos mares e dos recursos marinhos para o desenvolvimento sustentável (ONU Brasil, 2022).

Dentre todos os segmentos industriais, o efluente gerado na indústria têxtil é poluente e tóxico para a vida aquática e para o homem quando descartado sem o tratamento adequado nos corpos hídricos. Um componente comumente presente nesses efluentes são os corantes. Estes são amplamente utilizados na indústria têxtil e sua presença nos efluentes pode causar efeitos nocivos nos ambientes aquáticos em termos de demanda química (DQO) e biológica de oxigênio (DBO) (SARATALE et. al., 2009).

Além disso, nas moléculas de corante existem grupos reativos de auxocromos e cromóforos que provocam uma melhor fixação do corante nas fibras e uma intensificação da cor, respectivamente (KIMURA, 1999; DURÁN e MONTEAGUDO, 2008.). Contudo, a degradação dessas moléculas tende a gerar subprodutos altamente tóxicos, tais quais compostos cancerígenos (PRIETO, 2005).

O processo úmido de beneficiamento das fibras, largamente utilizado neste segmento, utiliza uma grande quantidade de água potável, ficando o consumo de água em torno de 120 a 280 L para cada quilograma de pano processado em plantas de tingimento e acabamento (AJMAL et al., 2014). Esse elevado consumo de água e a utilização de altas dosagens de corantes, acarreta a geração de efluentes extremamente coloridos que ao serem lançados em ambientes naturais são problemáticos para a vida aquática e mutagênicos para o homem (GHALY et. al., 2014).

Dentre as classes de corantes, corantes reativos caracterizados pela presença do grupamento azo (-N=N-) em suas estruturas, são os mais utilizados na indústria têxtil para a pigmentação de diversos materiais naturais e sintéticos

(KATHERESAN et al., 2018). Esses corantes são considerados os poluentes mais problemáticos dos efluentes têxteis, uma vez que, após o processo de tingimento, mais de 15% dos corantes têxteis são perdidos na corrente de rejeito (PRIETO, 2005).

Desta forma, faz-se necessário um tratamento prévio para que esses efluentes possam ser descartados de acordo com a legislação e sem prejudicar o meio ambiente. Assim, vários processos físico-químicos e biológicos, isolados e combinados, têm sido utilizados (LEMLIKCHI, 2015; MANENTI, 2015).

Dentre os processos de tratamento, os processos oxidativos avançados (POAs) têm recebido intensa atenção devido à eficiência na degradação de compostos orgânicos (PALÁCIO, 2012). Esses processos podem ocorrer em sistemas homogêneos ou heterogêneos, serem catalisados ou não e podem ainda, decorrer na presença ou ausência de luz (FERREIRA et al., 2020; GRIPA et al., 2020; SILVA et al., 2021).

Do mesmo modo, é possível definir os POAs como processos baseados na geração de radicais reativos, especialmente os hidroxila ($\bullet\text{OH}$), que podem ser produzidos de várias formas, com destaque para as que ocorrem com peróxido de hidrogênio (H_2O_2), ozônio (O_3), semicondutores e reagente de Fenton (BRILLAS, 2020).

A reação de Fenton é um processo atrativo devido à sua alta eficiência à temperatura ambiente, fácil operação, disponibilidade de reagentes, reações rápidas e tempos de tratamento curtos (BOCZKAJ e FERNANDES, 2017; ROSALES et al., 2018; GAĞOL et al., 2018; SILVA DE LIMA et al., 2019). Contudo, uma das principais limitações do processo Fenton convencional é a necessidade de acidificar o efluente em pH próximo a 3. Dessa forma, têm-se estudado variações desse processo, em busca de otimização, redução de energia e, conseqüentemente, de custos.

Uma das variações possíveis desse processo envolve a aplicação do Fenton ou do foto-Fenton com indução de complexos de ferro na degradação de contaminantes. Tais complexos catalisam a decomposição do H_2O_2 a $\bullet\text{OH}$, sendo esta aplicabilidade considerada vantajosa devido à estabilidade do ferro em uma faixa mais ampla de pH em relação àquela na ausência de complexos (NOGUEIRA et al., 2007).

Devido à estrutura estável dos complexos metálicos, pesquisas têm buscado desenvolver cada vez mais materiais à base de ferro (como Fe ou seus óxidos), ou

mesmo à base de metais como o cobre. Além disso, o tratamento de efluentes com materiais à base de Fe tem sido amplamente aplicado visando à redução da quantidade de energia gasta e, conseqüentemente dos custos operacionais (LI et al., 2016; XIA et al., 2019), tendo mostrado grande potencial devido à sua não toxicidade e à abundância natural do ferro nos minerais da crosta terrestre.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

O presente trabalho tem como objetivo a obtenção de um complexo de ferro (III) e sua aplicação como catalisador em uma reação do tipo Fenton visando a degradação de compostos orgânicos em meio aquoso, usando o corante reativo Vermelho de Drimaren X-6BN (VDX-6BN) 150 como molécula modelo.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Mapear os trabalhos relacionados ao tratamento de efluentes têxteis;
- Sintetizar e caracterizar um complexo de ferro (III) por técnicas espectroscópicas (IV e UV-vis em solução e DRX) e analíticas (PF e Λ_M);
- Avaliar a eficiência de remoção do VDX-6BN na reação empregando o complexo de ferro (III);
- Avaliar a influência do pH, da concentração inicial de peróxido de hidrogênio e de catalisador (FeL) na remoção do VDX-6BN na reação empregando o complexo de ferro (III).

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 INDÚSTRIA TÊXTIL

O Brasil é a 5ª maior indústria têxtil e o 4º no segmento de vestuário no mundo. Segundo a Associação Brasileira da Indústria Têxtil e de Confecção (ABIT), o país possui a maior cadeia têxtil completa do Ocidente abrangendo desde a produção das fibras, como plantação de algodão, até os desfiles de moda, passando por fiações, tecelagens, beneficiadoras, confecções e forte varejo (ABIT, 2022). Ademais, este ramo da indústria possui 1,36 milhão de empregados diretos e 8 milhões se adicionarmos os indiretos, com um faturamento de R\$161 bilhões em 2020 e com cerca de 24,6 mil unidades produtivas formais em todo o país (IEMI, 2021).

A classificação dessas indústrias se dá pelo tipo de tecidos que produzem, como materiais celulósicos obtidos a partir de plantas (algodão, rayon e linho), tecidos protéicos, provenientes de animais (lã, seda e mohair), e tecidos sintéticos produzidos artificialmente (nylon, poliéster e acrílico), podendo esses processos utilizados na produção de fibras em fábricas têxteis serem tanto secos quanto úmidos (YASEEN e SCHOLZ, 2019).

O processo úmido utiliza uma grande quantidade de água potável, ficando o consumo de água em torno de 120 a 280 L para cada quilograma de pano processado em plantas de tingimento e acabamento (AJMAL et al., 2014), e libera águas residuais altamente contaminadas (YASEEN e SCHOLZ, 2019). Quanto ao descarte, estima-se que a cada 150 L de água utilizados, cerca de 132 L são descartados como efluente líquido (LEÃO et al., 2002). Além das grandes quantidades de água, a composição dos efluentes é muito variada (SIDDIQUE et al., 2017).

Quando descartado no meio ambiente sem o devido tratamento, o efluente da indústria têxtil é extremamente poluidor devido às suas características, tais como: geralmente apresenta pH acima de 7, coloração forte, alta demanda química e bioquímica de oxigênio (DQO e DBO, respectivamente), e uma alta concentração de sólidos totais (MADHAV et al., 2018; RAMOS et al., 2020a)

No tingimento de fibras são utilizados os mais variados corantes orgânicos, que são substâncias facilmente detectáveis pelo olho humano, capazes de

absorver parte do espectro visível por possuírem em suas estruturas um grupo cromóforo responsável pela cor (BENKHAYA et al., 2020). A presença de um grupo auxocromo (de ligação solúvel em água) (KATHERESAN et al., 2018) permite a fixação e pode modificar sua cor, sendo o restante da molécula, a matriz (LAURENT et al., 2010).

A Tabela 1 apresenta a classificação dos corantes existentes quanto às principais características e suas fixações típicas.

Tabela 1 - Classes e principais características dos corantes têxteis

Classe	Principais características	Fixação típica (%)
Ácidos	São solúveis em água e sua estrutura possui grupamentos sulfônicos.	80-93
Básicos	Apresentam cores intensas e sua estrutura possui o grupamento amino.	97-98
Cuba	São insolúveis em água e sua estrutura possui o grupo cetônico.	80-95
Diretos	São corantes aniônicos solúveis em água.	70-95
Dispersos	São insolúveis em água e geralmente são aplicados com agentes dispersantes.	80-90
Reativos	São extremamente solúveis em água e sua estrutura apresenta grupamento azo.	60-90
Sulfurosos	São insolúveis em água e derivados de ácido tiosulfônico.	60-70

Fonte: Silva (2021)

Como é possível observar na Tabela 1, nenhuma das classes de corante é capaz de se fixar em sua totalidade na fibra, o que faz com que parte considerável esteja no efluente. Pela mesma razão, o descarte desses sem um tratamento adequado gera impactos ambientais, uma vez que, os produtos de degradação desses corantes podem ser carcinogênicos, mutagênicos ou teratogênicos, oferecendo riscos tanto à saúde humana quanto aquática a longo prazo (LALNUNHLIMI e KRISHNASWAMY, 2016).

Das classes apresentadas, os corantes reativos que possuem grupamento cromóforo azo (-N=N-) são os mais produzidos e utilizados em todo o mundo (cerca de 70% da taxa de produção) para o tingimento de fibras de celulose devido às

suas características de cor brilhante, solubilidade em água e facilidade de aplicação (KATHERESAN et al., 2018).

Essa classe possui como poluentes associados corantes hidrolisados, sal, álcalis, antirredutores, surfactantes e antiespumantes (GUARATINI e ZANONI, 2000). Além disso, possui características que dificultam sua remoção de efluentes, como sua alta solubilidade em água, não podem ser reutilizados, uma vez que se tornam não reativos devido à hidrólise, baixa adsorção e fixação nas fibras gerando um efluente com alta concentração de corante. Assim, a corrente de rejeito contaminada com corantes reativos é mais difícil de ser tratada por processos convencionais (ASGHER, 2012; KHATRI et al., 2015; HASSAN e CARR, 2018) o que motiva o uso de processos oxidativos avançados (COTILLAS et al., 2018).

3.2 TRATAMENTO DE EFLUENTES TÊXTEIS

3.2.1 Legislação quanto ao tratamento dos efluentes

Atualmente, o desafio do uso racional e da preservação dos corpos hídricos vem sendo muito debatido devido à necessidade de frear a poluição e ao mesmo tempo progredir com o desenvolvimento da sociedade. Desta forma, a Organização das Nações Unidas (ONU) traz, em sua chamada “Agenda 2030”, objetivos como garantir disponibilidade e manejo sustentável da água e saneamento para todos e a conservação e uso sustentável dos oceanos, dos mares e dos recursos marinhos para o desenvolvimento sustentável (ONU Brasil, 2022).

O alto consumo de água e a geração de grandes volumes de efluente são duas características extremamente prejudiciais das indústrias do setor têxtil no contexto socioambiental. A água é utilizada em praticamente todas as etapas do processo de beneficiamento, e este gera efluentes de composição heterogênea.

A poluição hídrica devido à presença de corantes nesses rejeitos é preocupante por serem substâncias tóxicas e perigosas (KATHERESAN et al., 2018). Assim, a remoção desses se torna ambientalmente importante e, por consequência, objeto de controle por parte dos órgãos reguladores.

No Brasil, o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), órgão colegiado responsável pela adoção de medidas de natureza consultiva e deliberativa acerca do meio ambiente, instituiu em sua Resolução 357/2005 que a presença de corantes resultantes da ação humana não é permitida caso esses não

possam ser eliminados por coagulação, sedimentação e filtração convencional, para lançamentos em águas doces nas classes 2 e 3, destinadas ao abastecimento para consumo humano (após tratamento), proteção das comunidades aquáticas, recreação, irrigação, pesca amadora e dessedentação de animais (BRASIL, 2005).

Quanto a lançamentos em águas salinas e doces do tipo classe 1, os corantes provenientes de fontes antrópicas devem ser virtualmente ausentes, assim como, as salobras não devem possuir substâncias que produzam cor (BRASIL, 2005).

Do mesmo modo, a Resolução CONAMA 430/2011 estabeleceu que o descarte de efluentes em corpos hídricos não pode alterar a sua cor natural (BRASIL, 2011). Além disso, identificou que os lançamentos indiretos devem seguir as diretrizes ou outras formas de disposição do órgão ambiental competente e/ou regulamentos da operadora de tratamento de esgoto sanitário atuante, em caso de inexistência de legislação, sendo vedado o lançamento de poluentes orgânicos persistentes nos leitos aquáticos.

Portanto, para que haja uma adequação à legislação vigente, torna-se necessário o tratamento prévio dos efluentes a serem descartados. Desta forma, nas últimas décadas, várias técnicas físicas, químicas e biológicas foram estudadas para remover corantes de água e efluentes, como adsorção, coagulação/floculação, filtração, processos oxidativos avançados (POAs) e outros (GUARATINI e ZANONI, 2000).

3.2.2 Processos oxidativos avançados

3.2.2.1 Fundamentos

O conceito de processos oxidativos avançados (POA), também conhecidos como tecnologias oxidativas avançadas, foi estabelecido em 1987 (GLAZE et al., 1987) e compreende um conjunto de técnicas que, sob certas condições, transformam contaminantes orgânicos em dióxido de carbono, água e quaisquer íons inorgânicos que possam ser encontrados em uma amostra degradada em tempos relativamente curtos (LOURES et al; VU et al., 2019).

Naturalmente, esses processos podem ser entendidos como processos baseados na geração de radicais reativos, especialmente os hidroxila ($\bullet\text{OH}$) que devido ao seu alto poder oxidante, extrema reatividade e baixa seletividade

(MALATO et al, 2002) podem representar a solução para efluentes recalcitrantes complexos, destruindo os poluentes ao invés de transferi-los de fase como ocorre em processos adsortivos (HASSEMER, 2006).

Em primeiro plano, a produção dos radicais se dá em reações resultantes da combinação de oxidantes primários, tais como o peróxido de hidrogênio (H_2O_2), o ozônio (O_3) ou o oxigênio molecular (O_2), com irradiação ultravioleta ou visível e, até mesmo, catalisadores como os semicondutores ou íons metálicos (BRILLAS et al., 2020).

Além disso, a reação dos $\bullet OH$ com os compostos orgânicos vai ser função da estrutura do contaminante, concentração do substrato ou mesmo a recalcitrância (BRITO e SILVA, 2012) e as principais reações que podem ocorrer são: abstração de hidrogênio, adição eletrofílica e transferência eletrônica (NOGUEIRA et al., 2007).

Dentre os sistemas típicos de POAs, existem processos homogêneos e heterogêneos, com e sem o uso de radiação. Primeiramente, processos homogêneos são caracterizados pela formação de uma única fase. Em segundo plano, os heterogêneos formam sistemas polifásicos. Por fim, o Quadro 1 traz um resumo dos principais processos existentes.

Quadro 1 – Sistemas de processos oxidativos avançados

Sistemas Homogêneos	Com irradiação
	O_3/UV
	H_2O_2/UV
	$H_2O_2/Fe^{2+}/UV$ (Foto-Fenton)
	Feixe de elétrons
	Sem irradiação
	O_3/H_2O_2
	O_3/OH^-
	Fe^{2+}/H_2O_2 (Fenton) ou Fe^{3+}/H_2O_2 (Fenton-like)
Sistemas Heterogêneos	Com irradiação
	$TiO_2/O_2/UV$
	$TiO_2/ H_2O_2/UV$
	Sem irradiação
	Eletron-Fenton

Fonte: Adaptado de Huang et al. (1993)

Assim, os POAs favorecem a transformação de poluentes orgânicos com estruturas complexas em substâncias menos tóxicas e mais biodegradáveis. (COGATE e PADIT, 2004). Entre os quais, a reação de Fenton é um processo atrativo devido à sua alta eficácia à temperatura ambiente, fácil operação,

disponibilidade de reagentes, reações rápidas e tempos de tratamento curtos (BOCZKAJ e FERNANDES, 2017; ROSALES et al., 2018; GAĞOL et al., 2018; SILVA DE LIMA et al., 2019; WANG et al., 2019).

3.2.2.2 Processo Fenton convencional

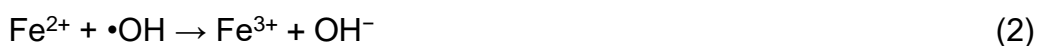
Fundamentalmente, a base de todos os tipos de reação de Fenton é a ação dos radicais livres. Primeiramente, utiliza-se H_2O_2 na presença de íons ferrosos (Fe^{2+}) para gerar uma espécie altamente oxidante como radicais hidroxila, sendo o pH um fator importante para a viabilidade da reação de Fenton, que está intimamente relacionado com as espécies de Fe e a atividade do $\bullet OH$ (MIKLOS et al., 2018).

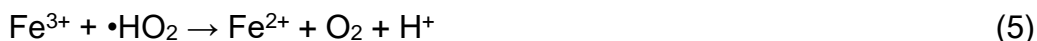
Primeiramente, por possuírem um alto potencial padrão ($E_0 = 2,80 V$), os radicais hidroxila permitem a degradação dos produtos químicos orgânicos, causando uma mineralização não seletiva desses compostos a CO_2 , H_2O e íons inorgânicos (SILVA DE LIMA et al., 2019).

Em segundo plano, a reação de Fenton compreende uma reação redox na qual os íons Fe^{2+} são oxidados a Fe^{3+} e H_2O_2 é reduzido a íon hidroxila e um radical hidroxila (NOGUEIRA et al., 2007; DOS SANTOS et al., 2019a). Em um ambiente com pH ácido, se o peróxido de hidrogênio for adicionado a um sistema aquoso contendo um substrato orgânico e íons ferrosos, ocorrerá uma reação redox (KUO, 1992; PARK, 2003). Sendo a equação geral:



Além da reação descrita na Equação 1, há possibilidades de reações de “sequestro” de $\bullet OH$ (Equações 2 e 3) pelos íons Fe^{2+} ou o H_2O_2 presentes, diminuindo a eficiência do processo, bem como reação de Fenton-*like* (Equações 2 e 5), que ocorrem em menor proporção devido à cinética de redução do Fe^{3+} ser mais lenta que a oxidação do Fe^{2+} (GARCÍA-MONTAÑO et al., 2006; PIGNATELLO, 1992), mas são interessantes por promoverem uma continuação da reação de Fenton.





Do mesmo modo, este processo pode contar com algumas variações, como por exemplo, o processo intitulado foto-Fenton que faz utilização de radiação ultravioleta (UV), ou até mesmo a luz solar, combinada com os reagentes de Fenton. Este processo é mais eficiente por reduzir a formação de complexos, bem como o gerar um aumento de $\bullet\text{OH}$, favorecendo a oxidação (NOGUEIRA et al., 2007). Além disso, há o benefício da redução de custos por permitir o uso de menor concentração de fontes de ferro e uma luz natural, no segundo caso (GARCÍA-MONTAÑO et al., 2006), além de ser ambientalmente amigável.

Por fim, outra variação envolve a aplicação do Fenton ou do foto-Fenton com indução de complexos de ferro na degradação de contaminantes. Esta aplicabilidade tem sido considerada vantajosa devido à estabilidade do ferro em uma faixa mais ampla de pH em relação àquela na ausência de complexos, além de sua abundância natural na crosta terrestre (NOGUEIRA et al., 2007).

3.2.2.3 Complexos de ferro usados como catalisadores no processo Fenton

Um composto de coordenação é um composto eletricamente neutro no qual pelo menos um dos íons presentes é um complexo (ATKINS et al., 2018). Além disso, quando há ligações metal-carbono, os complexos são chamados organometálicos (BUFFON, 2002).

A formação de um composto de coordenação é resultado do compartilhamento de pares de elétrons entre um íon metálico e uma espécie capaz de fornecer esses elétrons. Assim, esses compostos podem ser entendidos como o produto de uma reação na qual bases de Lewis (doadores de par de elétrons, nesse caso, um ligante) reagem com ácidos de Lewis (receptores de par de elétrons, nesse caso, um íon metálico), um tipo de reação ácido base característico tanto dos grupos principais quanto do bloco *d* (ATKINS et al., 2018).

Os termos composto de coordenação e complexo são muitas vezes confundidos. Temos que, se o produto dessa reação for um composto neutro, ele

é denominado composto de coordenação, caso possua carga é um íon complexo, que pode ser catiônico ou aniônico (ATKINS et al., 2018).

Os complexos podem ser encontrados na natureza ou formados de maneira sintética e, uma característica marcante desses são as cores vivas (SOUZA, 2016). Essas cores são função da identidade dos ligantes e do metal, sendo que mudanças expressivas nesta propriedade sempre são resultados de reações (ATKINS et al., 2018).

Os metais de transição e seus compostos são aplicados nas mais diversas áreas. Dentre suas utilizações, a catálise provavelmente é uma das principais aplicações dos compostos de coordenação. Nesse sentido, um catalisador, nas reações químicas, é uma substância que atua alterando a velocidade de conversão de reagentes em produtos, sem ser consumido no processo (BUFFON, 2002).

Devido à estrutura estável dos complexos metálicos, pesquisas têm buscado desenvolver cada vez mais materiais à base de ferro, ou mesmo à base de metais como o cobre. Além disso, o tratamento de efluentes com materiais à base de Fe tem sido amplamente aplicado visando à redução da quantidade de energia gasta e, conseqüentemente os custos operacionais (LI et al., 2016; XIA et al., 2019), tendo mostrado grande potencial devido à sua não toxicidade e à abundância natural do ferro nos minerais da crosta terrestre (NOGUEIRA et al., 2007).

Entre os trabalhos mais relevantes, Trigueros et al. (2019) estudou a degradação da matéria orgânica de um efluente têxtil, contendo os corantes reativos *Procion Blue HEGN* e *ProcionRed HE7B*, a partir do processo foto-Fenton com indução de ferrioxalato. Neste estudo, para a condição ótima (8000 mg/L de H_2O_2 , 170 mg/L Fe^{3+} , pH inicial 2,8 e 120 min) verificou-se que o processo favorece e melhora a degradação do poluente com maiores remoções de DQO, torna a cinética de reação mais rápida e possibilita maior disponibilidade de íons ferro em comparação com a reação convencional de foto-Fenton. Além disso, o efluente tratado teve significativa redução da toxicidade e poderia ser descartado em corpos hídricos sem afetar a sua qualidade.

Soares et al. (2015), estudou a mineralização do corante *CI Basic blue 41* a partir do processo foto-Fenton induzido por ferrioxalato e verificou que para a condição ótima (pH 2,8, razão molar ferro/oxalato de 1:3, $[Fe^{3+}] = 40$ mg/L, vazão = 35 L/min, luz UV entre 40,3 e 46,9 W e temperatura entre 28,5 e 37°C) a indução por ferrioxalato garantiu melhores resultados, alcançando 87% de mineralização e permitiu trabalhar até valores de pH próximos da neutralidade.

Monteagudo et al. (2010), realizou um estudo baseado no processo foto-Fenton solar homogêneo assistido por ferrioxalato com adição contínua de H_2O_2 e injeção de ar na degradação de soluções do corante *Reactive Blue 4 (RB4)*. Esse estudo concluiu que a indução por ferrioxalato fez com que a remoção de carbono orgânico total (TOC) aumentasse de 61% para 82%, o que indicou um aumento da eficiência da fotodegradação.

Monteagudo et al. (2009), realizou um estudo baseado no processo foto-Fenton solar assistido por ferrioxalato (SPFOx) e mostrou como a degradação de soluções de corante azo não biodegradável *Orange II (OII)* pode ser aprimorada ou retardada pela adição contínua de peróxido de hidrogênio e injeção de ar, dependendo das condições de operação. Nesse estudo, os resultados revelaram que 100% de descoloração e 80% de remoção de TOC da solução corante podem ser alcançados usando o processo foto-Fenton solar assistido por ferrioxalato.

Marco e Peres (2007), estudaram a viabilidade de empregar diferentes sistemas de foto-oxidação, entre eles o sistema ferrioxalato/ H_2O_2 /luz solar, na descoloração e mineralização do corante azo *Reactive Black 5 (RB5)*. Para a condição ótima, os experimentos indicaram que o *RB5* pode ser efetivamente descolorido usando o processo ferrioxalato/ H_2O_2 /luz solar em 93,2% após 30 min.

A Tabela 2 apresenta uma relação de complexos de ferro usados para a remoção de corantes de efluentes, bem como as condições usadas e remoções atingidas. Como é possível observar, a grande maioria se trata de processos Fenton foto ativados utilizando o ferrioxalato como catalisador.

Tabela 2 - Relação de complexos de ferro usados para a remoção de corantes de efluentes

Complexo	Poluente	Condições	Remoção	Referências
Ferrioxalato	<i>Procion Blue HEGN (Cl Reactive Blue 198) e Procion Red HE7B (Cl Reactive Red 141)</i>	8000mg/L H ₂ O ₂ , 170 mg/L Fe ³⁺ e pH inicial 2,8	Remoção e descoloração da DQO em até 93 e 99%	TRIGUEROS, et al., 2019.
Ferrioxalato	<i>Cl Acid Black 234 e Cl Mordant Black 9</i>	50 mg/L de ferro, pH 5, 525 mg/L de H ₂ O ₂ , administrados em dosagens decrescentes. Razão molar de oxalado: 1:3 [Fe ⁺³ : (C ₂ O ₄) ⁻²]	Descoloração de 67%	JUSTINO, et al., 2019.
Quitossana-Fe (CS-Fe)	Azul de metileno	10000 mg/L CS-Fe, 1200 mg /L H ₂ O ₂ , T de 30 °C, pH original, 120 mg/L de corante, 30 min	99%	GAO, et al., 2016.
Ferrioxalato	<i>Cl Basic blue</i>	pH = 2,8; razão molar ferro/oxalato de 1:3; [Fe ³⁺] = 40 mg/L; vazão = 35 L/min ; Luz UV entre 40,3 e 46,9 W UV m ⁻² ; T entre 28,5 e 37,0 °C	87% de mineralização	SOARES, et al. , 2015.
[Fe(III)-salen]Cl	Verde Malaquita (MG)	[MG] = 100 mg/L, [Fe(III)-salen]Cl = 35 µmol/L, [H ₂ O ₂] = 10 mmol/L, pH = 3,97.	Descoloração e remoção de TOC foram 97,94% e 54,35%, respectivamente	BAI, et al., 2013.
Ferrioxalato	<i>Reactive Blue 4 (RB4)</i>	Vazão de H ₂ O ₂ = 0,29 mL /min, [Fe (II)] = 4 ppm, [(COOH) ₂] = 19 ppm, pH = 2 e sem injeção de ar.	82% de remoção de TOC	MONTEAGUDO, et al., 2010.
Ferrioxalato	<i>Orange II (OII)</i>	Orange II = 20 ppm, [Fe(II)] = 2 ppm, [H ₂ C ₂ O ₄] = 60 ppm, vazão de ar: 1,3 m ³ /h, energia solar	100% de descoloração e 80% de remoção de TOC	MONTEAGUDO, J. M. et al., 2009.

Ferrioxalato	<i>Orange II (OII)</i>	<p>acumulada: 80 W h, Taxa de fluxo de H₂O₂: 0,5 ml/min, pH 3; temperatura média: 24 °C.</p> <p>[H₂O₂] = 120 ppm, [Fe(II)] = 2 ppm, [Laranja II] = 25 ppm, pH 3,25, [H₂C₂O₄] = 13,3 ppm, Luz solar: 16 W h, 15 min</p>	100% de descoloração	MONTEAGUDO, DURAN e LÓPEZ-ALMODÓVAR, 2008.
Ferrioxalato	<i>CI Acid Black 234 e CI Mordant Black 9</i>	<p>[Fe (III)]= 0,20 mmol /L, [oxalato] = 0,60 mmol /L , [H₂O₂] = 1,00 mmol /L, pH = 3,5 ± 0,1, 100 min.</p>	<p><i>CI Acid Black 234</i>: entre 80 e 87% de remoção.</p> <p><i>CI Mordant Black 9</i>: entre 82 e 98% de remoção.</p>	DONG, HE e YANG, 2008.
Ferrioxalato	<i>Reactive Black 5 (RB5)</i>	<p>[RB5] = 0,0001 mol/L; concentração de ferro = 0,00015 mol/L; ácido oxálico = 0,009 mol/L; [H₂O₂] = 0,0015 mol/L; pH = 5; média de intensidade de luz solar = 530 W.m⁻²; tempo de reação = 60 min.</p>	93,2%	LUCAS e PERES, 2007.

4 METODOLOGIA

4.1 MAPEAMENTO DO TRATAMENTO DE EFLUENTES TÊXTEIS

Visando promover um mapeamento dos trabalhos relacionados ao tratamento de efluentes têxteis e a relevância da utilização de POAs, utilizou-se de operadores booleanos em associação com "*textile industry effluent*" e sinônimos ("*textile effluent*" e "*colored effluent*"), para a realização da pesquisa na base de dados "Web of Science" em maio de 2022. Focou-se em artigos de pesquisa, uma busca no tópico (título, resumo e palavras-chave) e um período de tempo entre 2015 e 2021, de modo a ser o mais atual possível.

Do mesmo modo, para entender sobre as tecnologias que vêm sendo utilizadas no tratamento deste tipo de efluente atualmente, refinou-se a pesquisa dividindo os resultados em quatro grupos. Sendo eles:

- Processos físico-químicos, nos quais foram incluídos os tratamentos de natureza físico-química, como a coagulação, floculação e o processo físico de adsorção;
- Processos biológicos, nos quais foram incluídos os tratamentos de natureza biológica, como tratamento aeróbio, tratamento anaeróbio, tratamento com lodo ativado, reator biológico de leito móvel (MBBR), e o reator anaeróbio UASB;
- Processos de separação com membranas, nos quais foram incluídos os processos que utilizam membrana para a separação dos elementos, como ultrafiltração, nanofiltração, osmose reversa e diálise;
- Processos oxidativos avançados, nos quais foram incluídos processos baseados na geração de radicais reativos, como o processo Fenton.

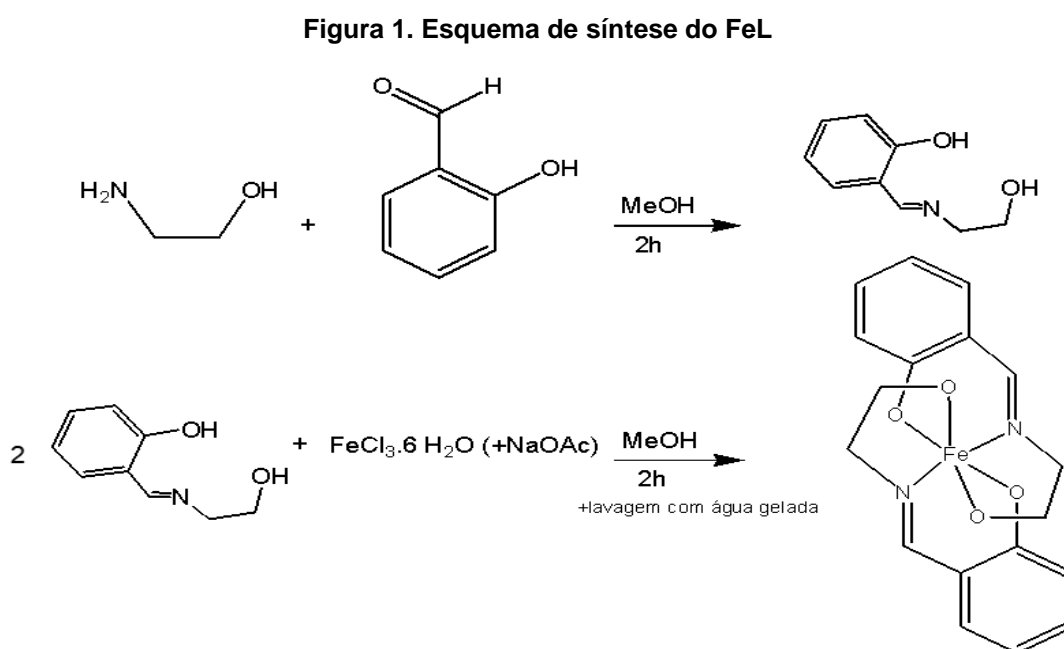
4.2 PRODUTOS QUÍMICOS

Os reagentes salcilaaldeído ($C_7H_6O_2$, 98,00%), etanolamina (C_2H_7NO , $\geq 99,00\%$) e acetato de sódio ($C_2H_3O_2Na$, $\geq 99,00$) foram obtidos da Sigma-Aldrich. O metanol (CH_3OH , $\geq 99,80\%$) e o cloreto férrico hexahidratado ($FeCl_3 \cdot 6H_2O$,

≥98,00%) eram da Vetec. O corante reativo Vermelho de Drimaren X-6BN (VDX-6BN, C.I. Reactive Red 243), obtido em pó, foi cedido pela Clariant. O peróxido de hidrogênio (H₂O₂, 50% v/v) utilizado nos ensaios de degradação era da Sumatex Produtos Químicos Ltda., enquanto o metanol UV/HPLC (metanol de grau espectroscópico, CH₃OH, ≥ 99,99%) da Tedia. Nenhum reagente ou solvente passou por tratamento prévio. Quanto à água utilizada, esta era deionizada em todas as etapas desenvolvidas no presente trabalho.

4.3 SÍNTESE DO COMPLEXO

A síntese do complexo (FeL) foi realizada sob agitação magnética por 2h, por adição de uma solução metanólica de cloreto de ferro (III) hexaidratado (1:2) ao ligante (L) obtido por condensação do salicilaldeído com etanolamina (1:1) (DIONÍZIO et al., 2021; SILVA, 2021). Esta reação foi realizada com e sem aquecimento para testar se haveria diferença significativa. Como não houve, optou-se pela realização sem aquecimento para continuidade do estudo. Em seguida, adicionou-se acetato de sódio e água gelada à mistura, bem como, a filtração se deu em papel de filtro qualitativo e mantida em repouso. A Figura 1 apresenta o esquema de síntese.



4.4 CARACTERIZAÇÃO

O complexo foi caracterizado a partir das técnicas de Espectroscopia no Infravermelho (IV), Espectroscopia Eletrônica no Ultravioleta-Vísivel (UV-vis), Difração de raios-X pelo método do pó (DRX), Ponto de Fusão (PF) e Condutividade Molar (Λ_M). A **Erro! Fonte de referência não encontrada.** é um resumo com as técnicas, algumas observações, equipamento utilizado e local onde foram obtidos os resultados.

Tabela 3 - Técnicas empregadas, observações, equipamento utilizado e local de obtenção dos resultados

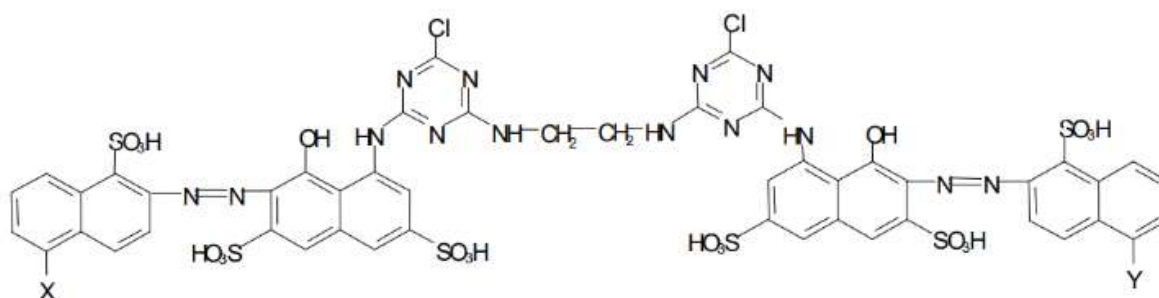
Técnica	Observações	Equipamento Utilizado	Laboratório onde foi realizada a técnica
IV	Adsorção da radiação por transições vibracionais das ligações químicas específicas presentes no material. Leituras na região de 4000-400cm ⁻¹ em pastilhas de brometo de potássio (KBr).	Espectrofotômetro FT-IR Nicolet Magna-IR 760	Laboratório de Instrumentos e Pesquisas do Departamento de Química Inorgânica, IQ-UFRJ.
UV-Vis	Adsorção da radiação por transições eletrônicas de grupos funcionais presentes nas moléculas em solução. Análises realizadas na região de 200 a 1000 nm em cubetas de quartzo com caminho óptico de 1,0 cm. Metanol espectroscópico foi utilizado para a diluição.	Espectrofotômetro Shimadzu UV-1800	Laboratório de Tratamento de Águas e Efluentes, EQ-UFRJ.
DRX	Obtenção de dados sobre a cristalinidade do material.	Difratômetro modelo última IV, gerador de raios-x de alta frequência	Laboratório Multiusuário de Análise por DRX, IQ-UFRJ.
PF	Obtenção da temperatura em que o material passa da fase sólida para a fase líquida.	Determinador de PF simples a seco Fistor, modelo 430	Laboratório do Grupo de Síntese de Biomiméticos do Departamento de Química-Inorgânica, IQ-UFRJ.
Λ_M	Obtenção da condutância, que é a soma da contribuição individual de cada íon em solução. A concentração utilizada na solução de complexo foi de 5,0 x 10 ⁻⁵ mol/L, em metanol.	Condutivímetro Microprocessado Analyser modelo 650M.	Laboratório de Tratamento de Águas e Efluentes, EQ-UFRJ.

4.5 ENSAIOS DE REMOÇÃO DE CORANTE REATIVO

4.5.1 Condução geral dos experimentos

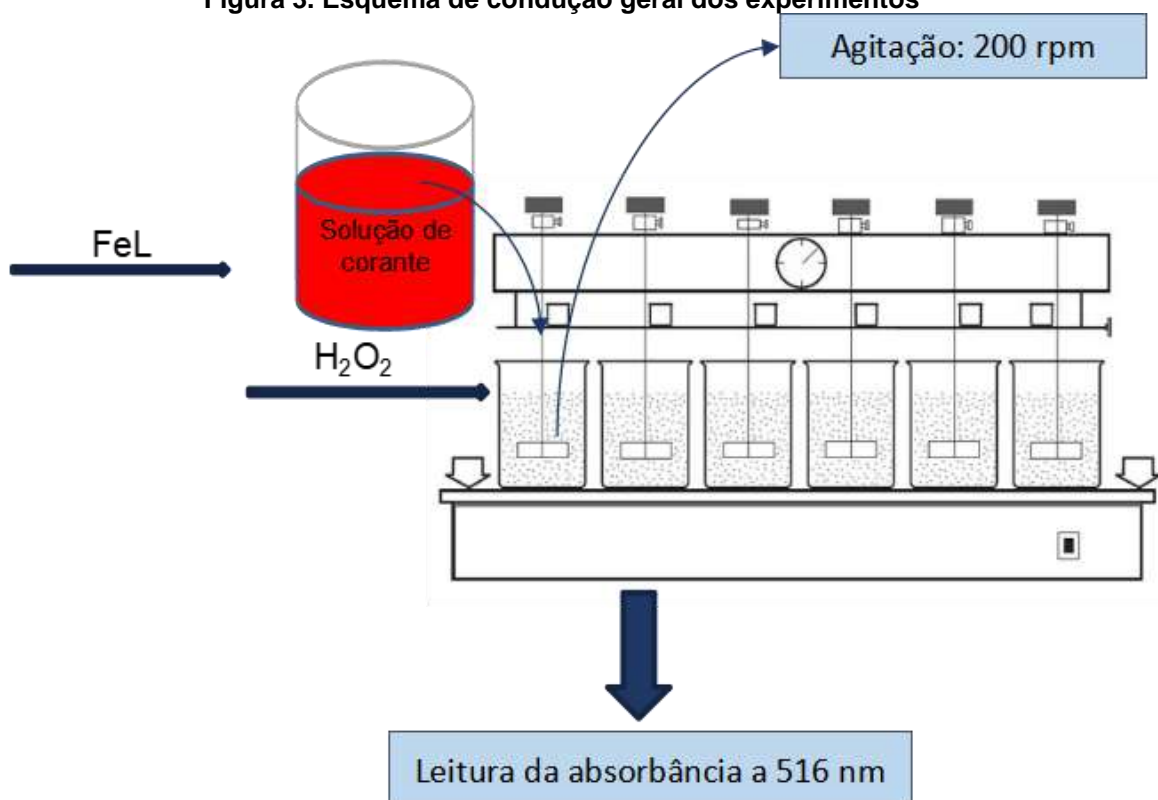
Os ensaios foram realizados em bécheres de 600 mL, utilizando um equipamento Jar Test, a uma velocidade de 200 rpm e temperatura ambiente (~20 °C). Num primeiro momento, no bécher foi adicionado um volume de 300 mL de uma solução de 20 mg/L do corante reativo VDX-6BN (estrutura química na Figura 2), de onde foram retiradas alíquotas de volume igual ao de H₂O₂ que seria adicionado. Primeiramente, foi calculada a massa necessária para se obter a concentração de FeL no ensaio. Em seguida, a massa era pesada em balança analítica e adicionada, de forma se obter concentrações entre 0,07 e 0,28 g/L. Após, o sistema era agitado por 5 minutos quando, então, o H₂O₂ era adicionado de modo a se obter concentrações entre 0,00389 e 0,01564 mol/L. Nos ensaios preliminares, o pH usado era da solução aquosa de corante (~6,0), nos demais, o pH era ajustado e mantido fixo (em pH 3,0, 6,0 ou 9,0), com solução de ácido sulfúrico (H₂SO₄) 10% ou de hidróxido de sódio (NaOH) 10%, de acordo com a necessidade. Em tempos predefinidos, uma alíquota era retirada, filtrada com um filtro seringa de 0,45 µm para remover o catalisador em solução e tinha sua absorvância medida em 516 nm, com o auxílio de um Espectrofotômetro Shimadzu UV-1800. De modo que, a absorvância fosse máxima, foi escolhido o comprimento de onda de 516 nm, obtido a partir da varredura de concentrações entre 5 e 100 mg/L de corante (SILVA, 2021). As concentrações de corante foram obtidas a partir de curvas analíticas relacionando concentração de corante e absorvância (Figura I.1, Apêndice A). Todos os experimentos foram realizados, no mínimo, em duplicata. A Figura 3 apresenta o esquema de condução geral dos experimentos.

Figura 2. Estrutura química do corante Vermelho de Drimaren X-6BN. Fonte: Araújo et al. (2006).



Mistura de 3 moléculas: tipo 1: $X=Y=SO_3H$; tipo 2: $X=SO_3H$, $Y=H$; tipo 3: $X=Y=H$

Figura 3. Esquema de condução geral dos experimentos



4.5.2 Avaliação do efeito da variação do pH

Nesta etapa do trabalho foram realizadas variações no valor de pH, mantendo fixas as concentrações de H_2O_2 inicial e de FeL. A faixa de pH escolhida enquadra o pH ótimo do processo Fenton convencional e múltiplos deste valor (JOHNSON et al., 1988; SILVA et al., 2019).

4.5.3 Avaliação do efeito da variação da concentração de peróxido de hidrogênio inicial

Nesta etapa do trabalho foram realizadas variações na concentração de H₂O₂ inicial, mantendo fixo o pH e a concentração de FeL. A faixa de concentração escolhida foi baseada na literatura (SILVA et al., 2019).

4.5.4 Avaliação do efeito da variação da concentração do FeL

Nesta etapa do trabalho foram realizadas variações na concentração de FeL, mantendo fixo o pH e a concentração de H₂O₂ inicial. A faixa de concentração escolhida foi baseada na literatura (EL-BARADIE et al., 2014).

4.5.5 Análise de dados

A remoção de VDX-6BN foi obtida de acordo com a Equação 6. Para o tratamento de dados cinéticos utilizou-se o método integral de análise cinética. A aplicação deste método parte de supor preliminarmente a ordem da reação. As Equações 7, 8 e 9 referem-se às resultantes da aplicação do método para as ordens zero, pseudo primeira e pseudo segunda. Onde: C₀ é a concentração de VDX-6BN no início da reação (t = t₀ = 20mg/L), C é a concentração do tempo da medida (t = t₀ + i), k_{ap} é a constante de taxa e t é o tempo de reação.

$$\text{Remoção de VDX-6BN (\%)} = (C_0 - C)/C_0 * 100 \quad (6)$$

$$C = C_0 - k_{ap} * t \quad (7)$$

$$\ln C = \ln C_0 - k_{ap} * t \rightarrow \ln C/C_0 = - k_{ap} * t \quad (8)$$

$$1/C - 1/C_0 = k_{ap} * t \rightarrow 1/C = 1/C_0 + k_{ap} * t \quad (9)$$

Finalizando, plota-se um gráfico de C (ordem zero), ln C/C₀ (pseudo primeira ordem) ou 1/C - 1/C₀ (pseudo segunda ordem) em função do tempo. Pedindo-se a

regressão linear dos dados, obtêm-se a constante de velocidade da reação, que se trata do coeficiente angular.

Como os ajustes pelos modelos anteriormente citados não foram satisfatórios, optou-se por utilizar o modelo BMG. Para esse modelo, têm-se a equação 10, que possui como parâmetros as constantes b (coeficiente angular) e m (coeficiente linear) e, ao fazer o inverso dessas, obtêm-se à taxa de reação inicial (1/m) e a capacidade máxima de oxidação/descoloração (1/b) (CHAN e CHU, 2003; BEHNAJADY et al., 2007).

$$t / [1-(C.C_0^{-1})] = m + b.t \quad (10)$$

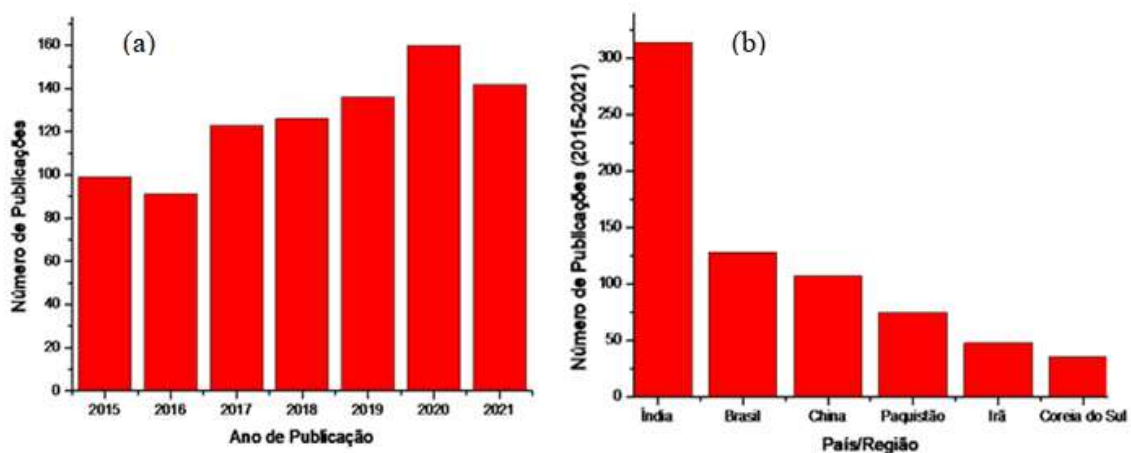
Finalizando plota-se um gráfico de $1-(C.C_0^{-1})^{-1}$ em função do tempo e realiza-se a regressão linear.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 MAPEAMENTO DO TRATAMENTO DE EFLUENTES TÊXTEIS

A busca realizada no “*Web of Science*”, objetivando um mapeamento do tratamento de efluentes têxteis, retornou 877 saídas. Uma análise em relação ao número de publicações por ano e dos 6 países que mais publicaram sobre tratamento de efluentes têxteis pode ser feita a partir da Figura 4.

Figura 4 a. Número de publicações por ano e 4.b países que mais publicaram artigos sobre tratamento de efluentes nos anos de 2015-2021.



Conforme é possível observar na Figura 4.a, a pesquisa demonstrou um considerável crescimento no número de artigos publicados nos últimos três anos em relação aos anos anteriores, o que denota a relevância do tema. Na Figura 4.b, podemos observar que a Índia, o Brasil e a China são os países com mais trabalhos sobre o tema nos últimos sete anos.

As Figuras Figura 5 e Figura 6 apresentam os resultados encontrados para o número de publicações por ano e os países que mais publicaram respectivamente.

Figura 5. Gráfico representativo do número de publicações por ano de publicação dos anos de 2015 a 2021.

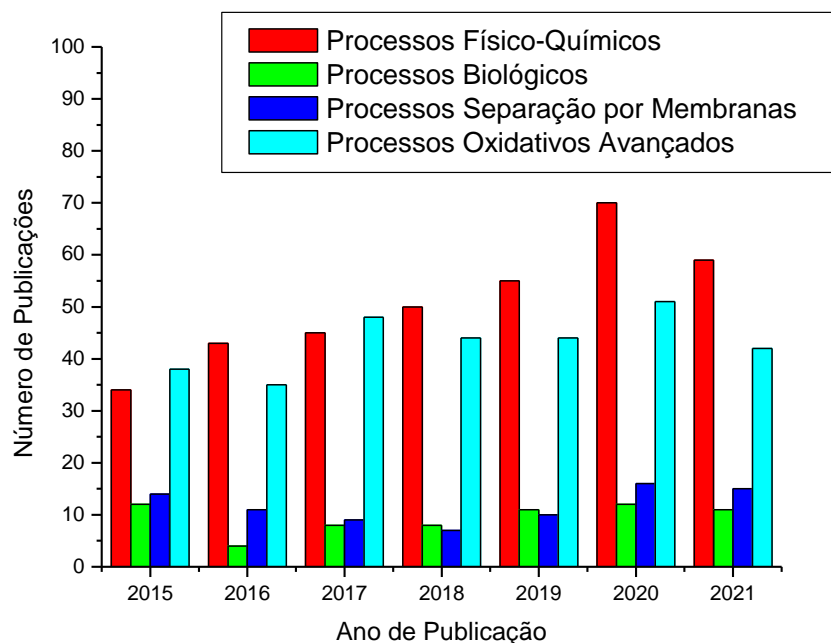
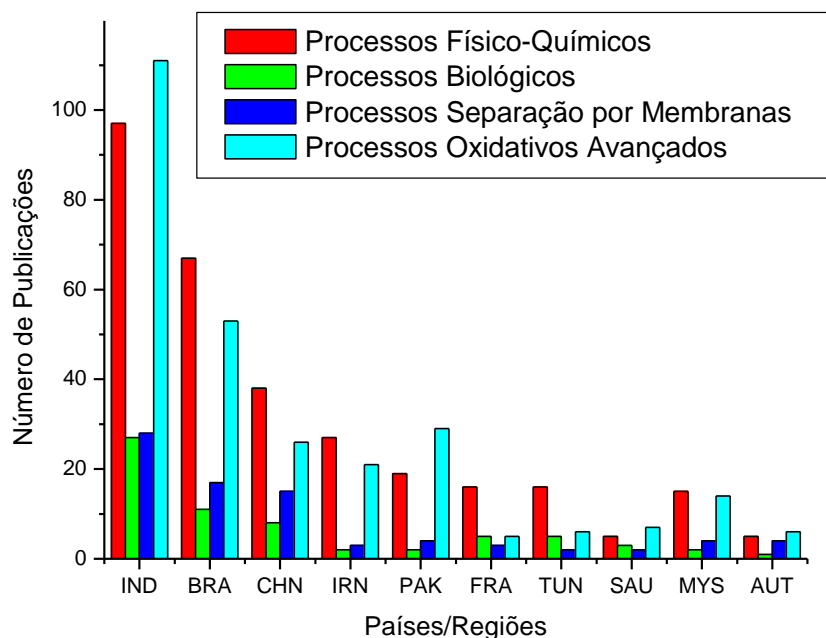


Figura 6. Gráfico representativo do número de publicações por países/regiões nos anos de 2015 a 2021.



Como é possível observar na Figura 5, a busca relacionada aos processos físico-químicos retornou 356 saídas em relação ao número de publicações por ano, para os processos biológicos 66 resultados foram encontrados, enquanto que para os processos de separação por membrana e os processos oxidativos avançados foram encontrados 82 e 302 saídas respectivamente.

Com relação aos países que mais possuem interesse nesses tratamentos (Figura 6), é possível perceber que os maiores produtores têxteis mundiais aparecem também como os mais interessados. Assim, Índia, Brasil e China aparecem em destaque.

Com base na prospecção é possível notar ainda um aumento do número de publicações nos últimos anos sobre POAs, incluindo o processo Fenton convencional, para tratamento de águas residuárias têxteis, o que evidencia o interesse do setor nesses processos, apesar de suas limitações.

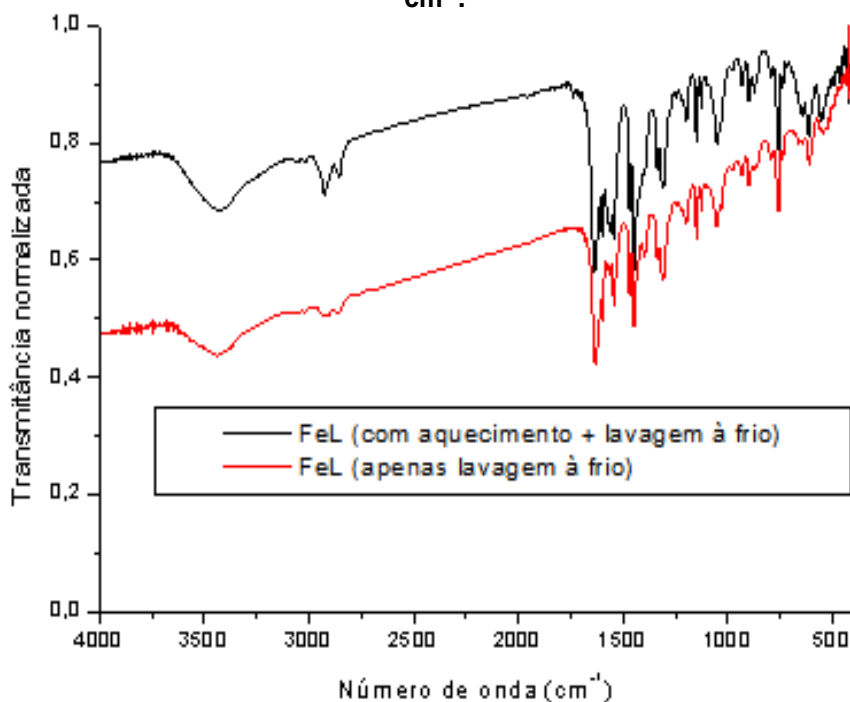
5.2 CARACTERIZAÇÃO DO COMPLEXO

5.2.1 Espectroscopia no infravermelho (IV)

Primeiramente, a região escolhida para realizar a análise IV foi a que corresponde ao IV-médio, localizada entre 4000 a 400 cm^{-1} , pois nesta região ocorrem absorções de energia que provocam vibrações moleculares como estiramentos e deformações angulares características de grupos orgânicos relevantes, quando a luz eletromagnética incide sobre estes compostos (SILVERSTEIN et al., 2005; SKOOG et al., 2006).

A Figura 7 contém os espectros no IV do complexo (FeL) não só sintetizado com aquecimento, mas também do FeL sintetizado sem aquecimento, em pastilhas de brometo de potássio (KBr).

Figura 7. Espectro no IV obtido para o complexo (FeL) em pastilhas de KBr, entre 4000-400 cm^{-1} .



A existência de uma banda em 3328 cm^{-1} sugere a existência de um estiramento da ligação O-H de álcool na estrutura de ambos os compostos. Observaram-se bandas que podem ser relacionadas a estiramentos assimétricos do (-C-H) das metilenas, bem como uma fina e intensa na região de 1634 cm^{-1} , o que evidencia a presença de imina, característica de ligantes deste tipo (base de Schiff).

Absorções características de estiramentos da ligação C=C do anel aromático referentes ao grupo fenol oriundo do ligante (L) foram identificadas entre 1613 e 1599 cm^{-1} . Além destas, bandas correspondentes a deformações angulares resultantes das ligações (C-H)(CH₂) foram observadas entre 1470 e 1462 cm^{-1} .

O estiramento do C-O_{fenol} em 1216 cm^{-1} no L também foi deslocado para 1198 cm^{-1} no FeL. Não foram observadas no FeL a deformação angular O-H_{fenol} existente no L em 659 cm^{-1} , sugerindo coordenação do O ao Fe, bem como não foram observados sinais que pudessem ser atribuídos à contra íons, sugerindo que os complexos obtidos sejam neutros.

A Tabela 4 expõe os resultados encontrados e compara-os com os encontrados na literatura.

Tabela 4 - Principais bandas de L, FeL e suas respectivas atribuições na região do IV

Vibração	L	FeL	Referência
----------	---	-----	------------

	(cm ⁻¹) (Dionízio et al., 2021)	(cm ⁻¹)	(SILVERSTEIN et al., 2005) (cm ⁻¹)
n (O-H) _(álcool)	3374	3425	3332
n (C-H) _(aromático)	3060	3023	3051
n _{ass} (C-H) _(CH₂)	2934	2925	2926
n (C=N) _(imina)	1634	1635	1624
n (C=C) _(aromático)	1613	1599	1599
n (C-O) _(fenol)	1216	1198	1207
n (C-O) _(álcool)	1066	1052	1085
δ _s (C-H) _(CH₂)	1462	1470	1465
δ (C-H) _(aromático)	758	758	900-675
δ (O-H) _(fenol)	659	---	650
δ (C=C) _(aromático)	640	645	642

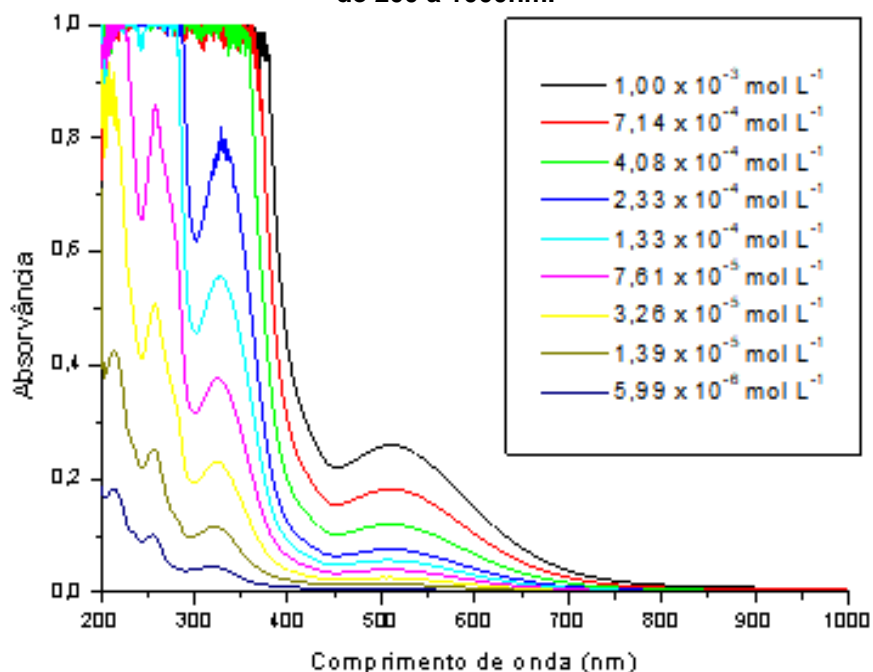
Fonte: Dionízio et al. (2021) e Silverstein et al. (2005).

5.2.2 Espectroscopia eletrônica

A técnica de UV-vis foi realizada em solução, utilizando metanol espectroscópico para a diluição, visando obter informações a respeito das transições eletrônicas que ocorrem no material.

A Figura 8 apresenta o espectro eletrônico no UV-vis do complexo (FeL) em solução, na região de 200 a 1000nm.

Figura 8. Espectros eletrônicos em solução do FeL em metanol espectroscópico, na região de 200 a 1000nm.



No espectro eletrônico, foram identificadas transições intraligantes $\pi-\pi^*$ e $n-\sigma^*$ entre 215 e 400nm para o L, com comprimentos deslocados para valores entre 213,5 e 512,5 nm no FeL.

Para atribuição das bandas à transição eletrônica, é necessário o cálculo da absorvidade molar (ϵ). Esta pode ser obtida a partir do coeficiente angular da reta de um gráfico que relaciona as absorvâncias máximas ($Abs_{m\acute{a}x}$) com as concentrações. Os coeficientes de ϵ para o FeL encontram-se no Apêndice B.

Valores de ϵ baixos são característicos para transições do tipo d-d. Como estas ocorrem em compostos metálicos, só poderiam ocorrer no FeL. A partir da ϵ , nesse caso, a transição d-d ocorre em 512,5nm, concordando com o que De et al. (1999) e Miessler et al. (2014) sugerem.

Transições intraligantes do tipo $\pi-\pi^*$ ocorridas no anel aromático foram identificadas no FeL em 330nm, que possui valor de ϵ intermediário (DEY et al., 2002b).

A Tabela 5 apresenta as atribuições das bandas existentes para cada transição eletrônica no L e no FeL.

Tabela 5 - Atribuições de bandas a cada transição eletrônica existentes no L e no FeL

Transição eletrônica	L (SILVA, 2020 e SANTOS, 2017)	FeL (em solução)
----------------------	--------------------------------	------------------

	$\lambda_{\text{máx}}$ (nm)	ε (mol ⁻¹ L cm ⁻¹)	$\lambda_{\text{máx}}$ (nm)	ε (mol ⁻¹ L cm ⁻¹)
d-d	---	---	512,5	241,51
	400	1775,69	-	-
$\pi-\pi^*$	315	4416,19	330	3138,2
	277	4278,65	256	9830,9
n- σ^*	215	13370,61	213,5	25015

Fonte: Silva (2020) e Santos (2017).

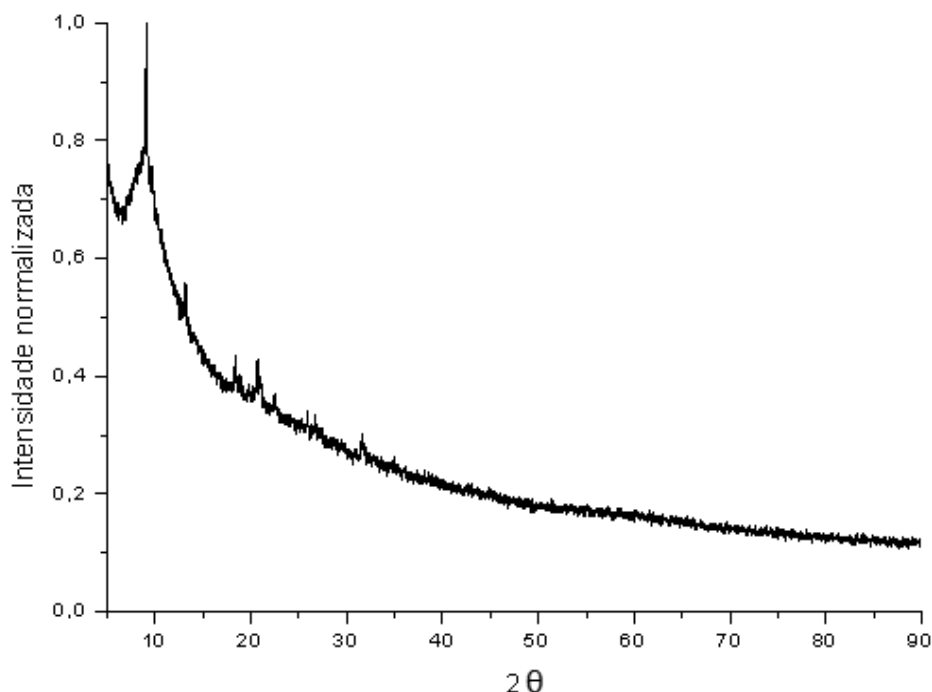
5.2.3 Difração de raios-X

A difração em raios-X (DRX) é uma análise utilizada a fim de se obter informações relevantes quanto à cristalinidade e confirmação de estruturas.

Os difratogramas possibilitam o estudo detalhado do retículo cristalino, que possuem dimensões na ordem de 10^{-10} u.a. A rede cristalina fornece uma série de planos de difração com intensidade diferenciada.

O método utilizado neste trabalho foi o que utiliza o pó e a Figura 9 apresenta o padrão obtido pelo método de DRX a partir do pó utilizado.

Figura 9. Padrão de difração de raio X do FeL.



No presente trabalho, esta análise foi utilizada somente com o intuito de confirmar a cristalinidade do complexo. Como é possível observar na Figura 9, o material apresenta alguns picos bem definidos, porém a estrutura não é cristalina em sua totalidade.

5.2.4 Outras caracterizações relevantes

Além das análises já mencionadas, foram realizados o ponto de fusão (PF) e a análise da condutividade (Λ_M). A primeira é relevante na verificação da estabilidade do composto, para a escolha de uma faixa de temperatura de trabalho e também é um critério utilizado para analisar o grau de pureza do composto, sendo bem definido para sólidos mais puros (CONSTANTINO et al., 2004). A partir da segunda, é possível sugerir se determinado composto está em sua forma iônica (GEARY, 1971). A 25°C, a faixa de condutividade para eletrólitos 1:1 está entre 80-115 $\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$ e do tipo 2:1, nas mesmas condições, está no intervalo de 160-220 $\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$ (GEARY, 1971).

A Tabela 6 apresenta os dados de PF e Λ_M do FeL.

Tabela 6 - PF e Λ_M do FeL

Propriedade	Valor
PF (°C)	182±4
Λ_M ($\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$)	4,38±0,09

FeL apresenta PF semelhante a um complexo de cobre obtido com o mesmo ligante publicado anteriormente (DIONÍZIO et al., 2021). O complexo respeita relação estequiométrica 2:1, sendo 2 mols de ligante com carga negativa (-1) e 1 mol do metal com carga positiva (+2), associado aos valores de baixa Λ_M , é um indicativo de que o FeL é neutro, não liberando íons em solução (BAYOUMI, 2013; KARIPCIN, 2014), corroborando com os resultados obtidos por IV e DRX.

5.3 ENSAIOS DE REMOÇÃO DO CORANTE REATIVO

5.3.1 Ensaio preliminar

Silva (2020), com o intuito de observar como se comportaria a degradação do corante reativo frente ao peróxido de hidrogênio (H_2O_2), realizou um ensaio na ausência de catalisador. A partir dos resultados, nota-se que se faz necessária a utilização de um catalisador para auxiliar na degradação do corante, dado que a variação da absorvância ao longo do tempo é ínfima.

De posse dessas informações, o complexo de ferro (III) obtido, FeL, foi utilizado na mineralização do corante na presença de H_2O_2 . A $[H_2O_2]_{inicial}$ e de FeL utilizada foram baseadas nos experimentos de Silva (2020) e o pH era o da solução, que manteve-se por volta de 6,5 ao longo do tempo reacional, indicativo de que o FeL atua bem como catalisador Fenton em valores de pH próximos da neutralidade. Os resultados podem ser observados nas Figuras Figura 10 e Figura 11.

Figura 10. Concentração de corante ao longo do tempo para todas as C_{FeL} testadas. Condições: pH natural, $[H_2O_2]_{inicial} = 0,0294$ mol/L.

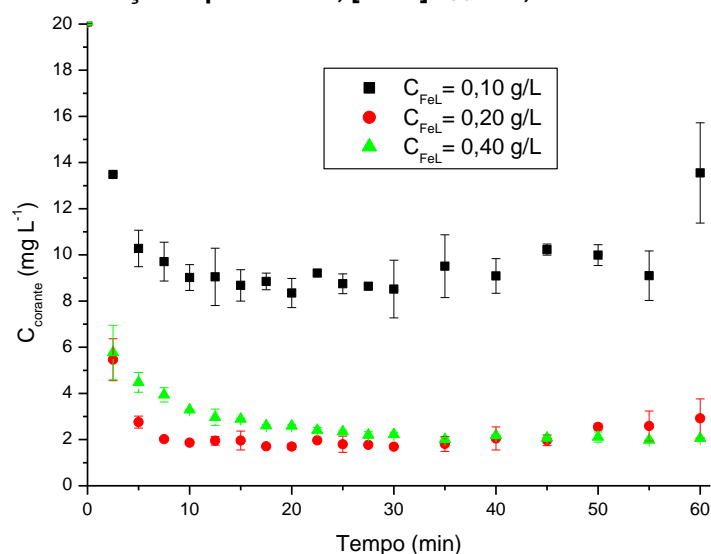
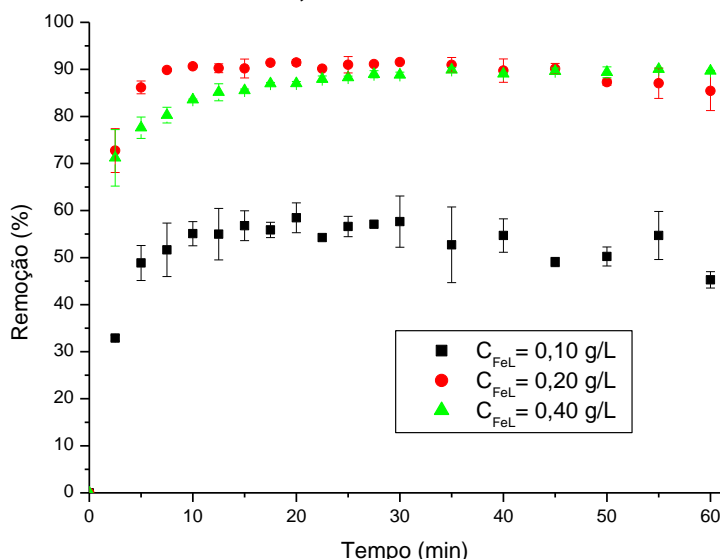


Figura 11. Remoção de corante (%) ao longo do tempo. Condições: pH natural, $[H_2O_2]_{inicial} = 0,0294$ mol/L.

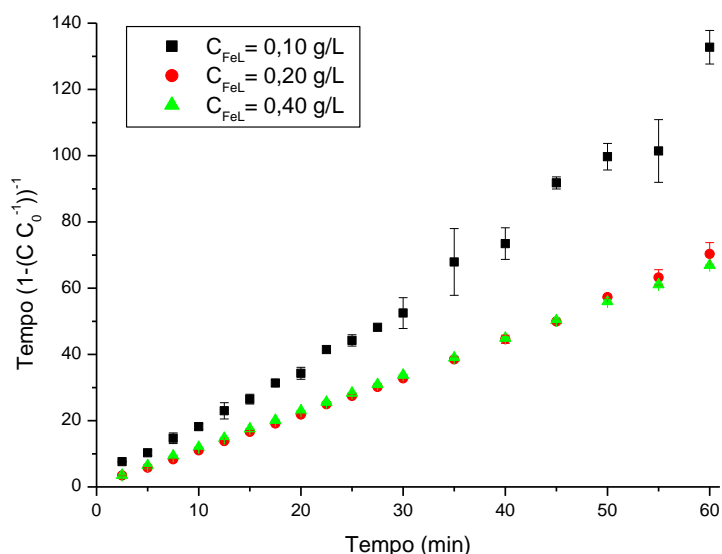


As Figuras Figura 10 e Figura 11 demonstram que as remoções foram satisfatórias, pois durante o tempo de experimento há uma queda da concentração de corante e com relação à taxa de remoção é possível observar, ao final de 60 min, que a remoção foi maior nas duas maiores concentrações de FeL mostradas. Além disso, em cerca de 7,5 min já temos remoções superiores a 80% nessas mesmas condições, o que é melhor que os resultados obtidos por Silva (2021) para um composto análogo contendo cobre. Tais resultados sugerem que FeL seja promissor no POA para a degradação do poluente utilizado no presente estudo.

Dados de concentração de corante ao longo do tempo podem ser tratados conforme cinéticas de remoção de ordem zero, pseudoprimeira e

pseudosegundaordens utilizando-se o método integral de análise cinética (FOGLER, 2009; LEVENSPIEL, 1962; SCHMAL, 2011). Contudo, esses ajustes não responderam bem aos dados experimentais obtidos. Desta forma, foi realizado o ajuste pelo modelo BMG, conforme a literatura (CHAN e CHU, 2003; BEHNNAJADY et al., 2007). Os resultados são apresentados na Figura 12.

Figura 12. Cinética BMG para todas as C_{FeL} testadas, Condições: pH natural, $[H_2O_2]_{inicial} = 0,0294$ mol/L.



O modelo BMG possui dois parâmetros, a velocidade inicial ($1/m$) e a capacidade oxidativa ($1/b$), obtidos a partir das inversas dos coeficientes angular (b) e linear (m). Quanto maior for $1/m$ (na condição em que o tempo se aproxima de 0), mais rápida será a razão de decréscimo do corante. Quando o tempo for alto e tender ao infinito, $1/b$ indica a fração máxima teórica de remoção, a qual equivale à capacidade máxima de oxidação do sistema ao final da reação. Os dados cinéticos ajustados por modelo BMG apresentados foram de $1/m$ entre $0,30$ e $1,42$ min^{-1} e de $1/b$ de $0,49$, $0,87$ e $0,91$, conforme ocorria o aumento das concentrações de FeL.

Visando uma diminuição no custo total do processo, optou-se por utilizar $[H_2O_2]$ inicial próximas ou abaixo da metade das utilizadas nos ensaios preliminares, empregando pH fixos entre $3,0$ e $9,0$ e C_{FeL} em faixas semelhantes às utilizadas nos ensaios preliminares.

5.3.2 Influência da variação do pH

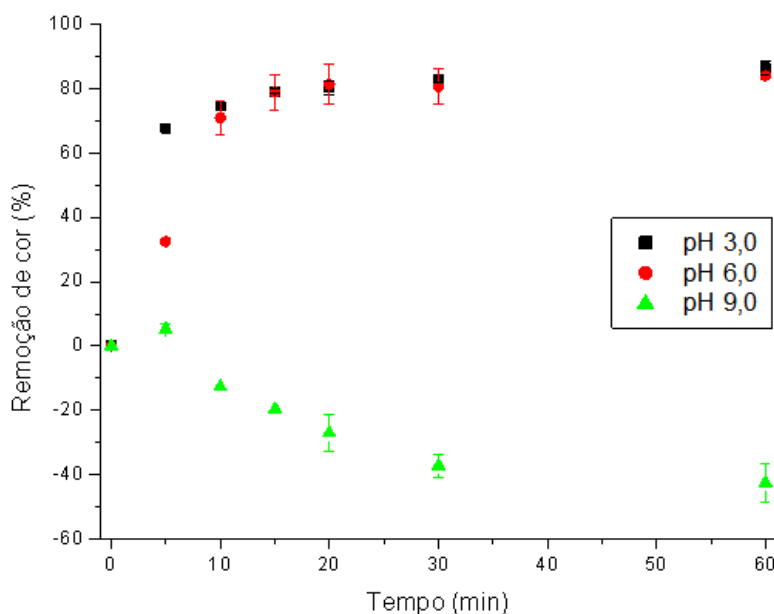
Dado que o pH é um dos parâmetros mais importantes em reações de Fenton, uma vez que em condições de pH mais baixos que o ideal, os íons H^+

podem atuar como sequestrantes dos radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$) (DEWIL et al., 2017) e, em condições de pH mais elevados, pode ocorrer a precipitação sob a forma de hidróxidos ou óxidos, faz-se necessário um estudo e controle desta variável.

Não só a espécie de oxidação ativa na solução é influenciada pelo pH da solução, como também, os compostos orgânicos podem estar disponíveis em diferentes formas em função deste, levando a reatividades distintas em relação às espécies radicais envolvidas (CHEN et al., 2018).

Com o objetivo de obter informações acerca da influência do pH na atividade do FeL, foram realizados experimentos em uma faixa de pH de 3,0 a 9,0 ($\pm 0,5$) e concentrações de H_2O_2 inicial de 0,0117 mol/L e de FeL de 0,21g/L. Estes valores foram escolhidos de forma a conseguir estudar uma faixa ampla, baseados em outros estudos publicados na literatura (SILVA, 2021). A Figura 13 mostra a remoção de cor (%) ao longo do tempo.

Figura 13. Remoção de cor ao longo do tempo nos ensaios com variação do pH. Condições: $[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{inicial}} = 0,0117 \text{ mol/L}$ e $C_{\text{FeL}} = 0,21\text{g/L}$.



Conforme é possível observar na Figura 13, o processo é influenciado pelo pH. Nota-se que as condições que apresentaram as maiores remoções de cor em 60 minutos foram o pH 3,0 ($86,5 \pm 1,9\%$), seguida do pH 6,0 ($84,0 \pm 0,8$). É possível verificar também que o pH 9,0 não é adequado para o emprego deste catalisador na reação de Fenton. Além disso, tais resultados indicam que, para 60 minutos, o uso de pHs dentro da faixa exigida pela legislação brasileira para descarte é contemplado (BRASIL, 2011).

Em seu estudo, Trigueros et al. (2019), indicou que durante a reação foto-Fenton com indução do ferrioxalato, para o tratamento do efluente têxtil contendo *Procion Blue HEGN* (CI Reactive Blue 198) e *Procion Red HE7B* (CI Reactive Red 141), a eficiência da reação diminuiu à medida que os valores de pH inicial eram menores que 2,8 devido a atuação dos íons H^+ como sequestrantes dos radicais hidroxila ($\bullet OH$) e valores superiores a 2,8 devido à baixa atividade entre os íons Fe^{3+} e H_2O_2 causada pela hidrólise indesejável dos íons Fe^{3+} .

Já o FeL cumpre sua função em pH 6,0, o que é uma vantagem, visto que, uma das principais limitações do processo Fenton convencional aplicado ao tratamento de efluentes têxteis é a necessidade de acidificar o efluente em pH próximo a 3 (ALVES et. al., 2019). Além disso, cabe ressaltar que o processo se desenvolveu sem a necessidade de associação a uma fonte de luz.

Os dados de concentração de corante ao longo do tempo foram tratados conforme cinéticas de remoção de ordens zero, pseudoprimeira e pseudosegunda ordens utilizando-se o método integral de análise cinética (FOGLER, 2009; LEVENSPIEL, 1962; SCHMAL, 2011). Contudo, como não foram considerados adequados foi realizado o ajuste pelo modelo BMG, conforme a literatura (CHAN e CHU, 2003; BEHNNAJADY et al., 2007). As Tabelas Tabela 7 e Tabela 8 apresentam os ajustes feitos.

Tabela 7 - Ajustes cinéticos para as condições de variação do pH

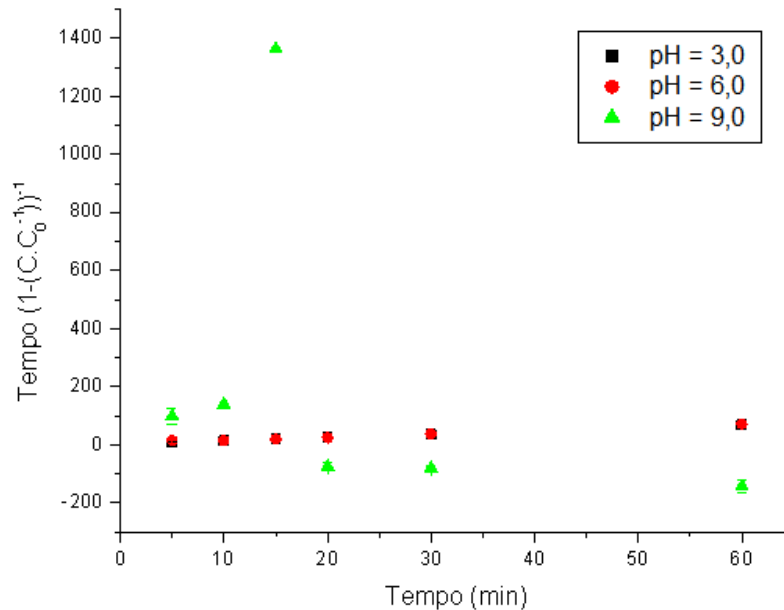
Condição			ordem 0		Pseudo 1ª ordem		Pseudo 2ª ordem	
pH	[H ₂ O ₂] (mol/L)	C _{FeL} (g/L)	k _{ap}	R ²	k _{ap}	R ²	k _{ap}	R ²
3,0	0,0117	0,21	0,3266	0,9913	0,0241	0,5514	0,0046	0,8225
6,0	0,0117	0,21	0,1417	0,9716	0,0259	0,5337	0,0042	0,6375

Tabela 8 - Ajustes cinéticos pelo modelo BMG para as condições de variação do pH

Condição			BMG				
pH	[H ₂ O ₂] (mol/L)	C _{FeL} (g/L)	b	M (min)	R ²	1/b	1/m (min ⁻¹)
3,0	0,01170	0,21	1,1251	2,1184	0,9998	0,8888	0,4721
6,0	0,01170	0,21	1,0869	4,9629	0,9838	0,9200	0,2015

Desse modo, com base nas Tabelas Tabela 7 Tabela 8 conclui-se que o modelo BMG foi o que melhor se adequou aos dados. A Figura 14 apresenta o gráfico típico para o modelo. Ademais, os gráficos referentes aos outros modelos são apresentados no Apêndice C.

Figura 14. Ajuste dos dados dos ensaios com variação do pH para modelo cinético BMG.
Condições: $[H_2O_2]_{inicial} = 0,0117 \text{ mol/L}$ e $C_{FeL} = 0,21 \text{ g/L}$.



Os dados cinéticos ajustados por modelo BMG apresentados foram de $1/m$ entre $0,47$ e $0,20 \text{ min}^{-1}$ e de $1/b$ de $0,89$ e $0,92$, conforme ocorria o aumento do pH. Ou seja, apesar de haver uma diminuição da velocidade inicial, a capacidade oxidativa aumentou com o aumento do pH de $3,0$ para $6,0$.

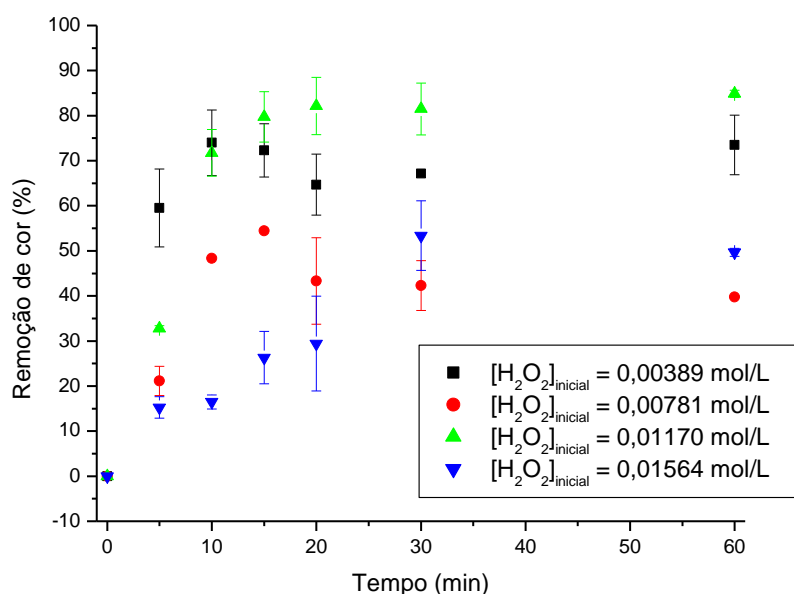
Como houve um aumento da capacidade oxidativa em pH $6,0$ e visando o de enquadramento do tratamento à legislação vigente no Brasil e não utilização de etapa posterior de correção do pH optou-se por utilizar o pH $6,0$.

Dessa forma, optou-se por utilizar pH $6,0$ e $[H_2O_2]$ inicial de $0,01170 \text{ mol/L}$ nos ensaios posteriores.

5.3.3 Influência da variação da concentração de H_2O_2

Do mesmo modo, foram realizados experimentos na faixa de $0,00389$ a $0,01564 \text{ mol/L}$ com o objetivo de obter informações acerca da influência da variação da concentração de H_2O_2 inicial na remoção de cor. A Figura 15 mostra a remoção de cor (%) ao longo do tempo.

Figura 15. Remoção de cor ao longo do tempo nos ensaios com variação da concentração de H₂O₂ inicial. Condições: pH = 6,0 e C_{FeL} = 0,21g/L.



Conforme a Figura 15 mostra, a condição que apresentou a maior remoção (84,8 ± 0,8%) foi 0,01170 mol/L de concentração de H₂O₂ inicial, seguida das concentrações 0,00389 mol/L (73,51 ± 6,61%), 0,01564 mol/L (49,67 ± 0,88%) e 0,007811 mol/L (39,76 ± 8,26%). Dessa forma, os resultados sugerem que o aumento da [H₂O₂]_{inicial} é favorável para a remoção do poluente de concentração 0,00389 mol/L até concentração 0,01170 mol/L, não sendo interessante um incremento superior a este valor.

Os resultados concordam com Soares et. al. (2015) que mostraram em seu estudo que a taxa de mineralização aumenta com a disponibilidade de H₂O₂ até uma faixa ótima de concentração de peróxido e, após esse valor maiores concentrações de H₂O₂ têm efeito insignificante.

Os dados de concentração de corante ao longo do tempo foram tratados conforme cinéticas de remoção de ordens zero, pseudoprimeira e pseudosegunda ordens utilizando-se o método integral de análise cinética (FOGLER, 2009; LEVENSPIEL, 1962; SCHMAL, 2011). Contudo, como não foram considerados adequados foi realizado o ajuste pelo modelo BMG, conforme a literatura (CHAN e CHU, 2003; BEHNAJADY et al., 2007). As Tabelas Tabela 9 e Tabela 10 apresentam os ajustes feitos e a Figura 16 o ajuste para o modelo BMG. Ademais, outros ajustes podem ser vistos no Apêndice C.

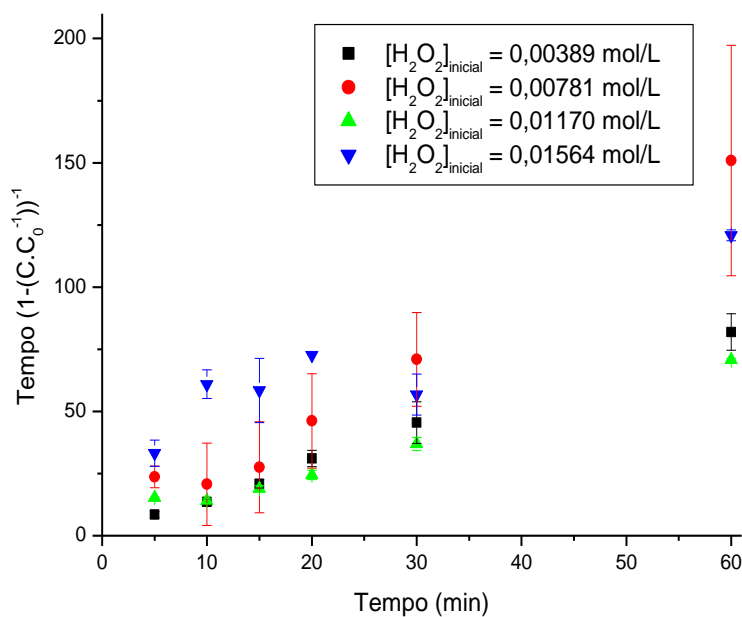
Tabela 9 - Ajustes cinéticos para as condições variação da concentração de H₂O₂ inicial

Condição			ordem 0		Pseudo 1 ^a ordem		Pseudo 2 ^a ordem	
pH	[H ₂ O ₂] (mol/L)	C _{FeL} (g/L)	k _{ap}	R ²	k _{ap}	R ²	k _{ap}	R ²
6,0	0,0039	0,21	0,3364	0,9754	0,0128	0,2934	0,0046	0,6244
6,0	0,0078	0,21	0,0574	0,9612	0,0068	0,5933	0,0035	0,7054
6,0	0,0117	0,21	0,0979	0,9955	0,0259	0,4876	0,0046	0,5182
6,0	0,0156	0,21	0,0459	0,9991	0,0118	0,7218	-3E-04	0,7479

Tabela 10 - Ajustes cinéticos pelo modelo BMG para as condições variação da concentração de H₂O₂ inicial

Condição			BMG				
pH	[H ₂ O ₂] (mol/L)	C _{FeL} (g/L)	b	m (min)	R ²	1/b	1/m (min ⁻¹)
6,0	0,00389	0,21	1,3583	1,8696	0,9946	0,7362	0,5349
6,0	0,00781	0,21	2,4771	-1,1528	0,9794	0,4037	-0,8675
6,0	0,01170	0,21	1,0761	4,9136	0,9838	0,9293	0,2035
6,0	0,01564	0,21	1,3404	35,8617	0,8315	0,7460	0,0279

Figura 16. Ajuste dos dados dos ensaios com variação da concentração de H₂O₂ inicial para o modelo cinético BMG. Condições: pH = 6,0 e C_{FeL} = 0,21g/L.



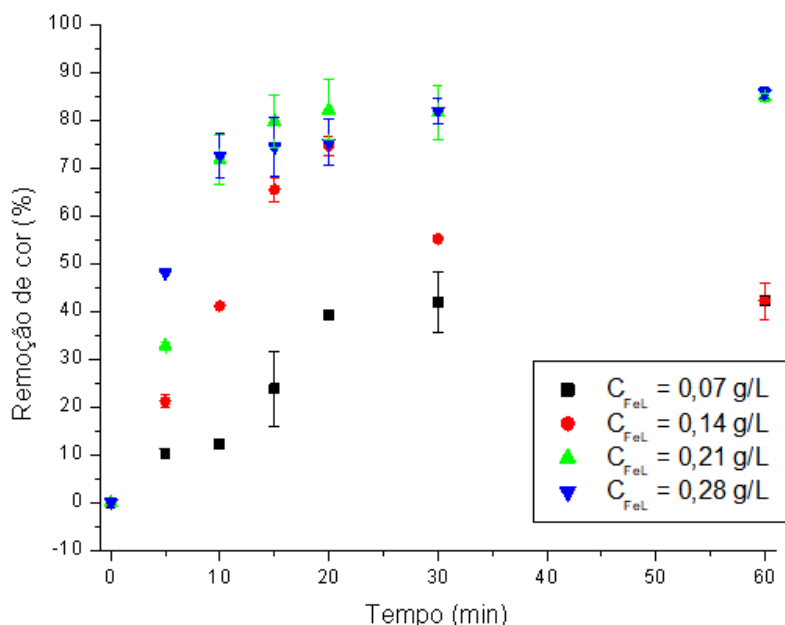
Uma análise das Tabelas Tabela 9 e Tabela 10 e da Figura 16 permite concluir que o ajuste para o modelo de BMG foi o mais adequado.

Os dados cinéticos ajustados por modelo BMG apresentados foram de $1/m$ entre 0,03 e 0,53 min^{-1} e de $1/b$ de 0,74, 0,41, 0,93, e 0,75 e 0,92, conforme ocorria o aumento das concentrações de H_2O_2 . Dessa forma, é possível concluir que a velocidade inicial diminui com o aumento da concentração de peróxido inicial, assim como a capacidade oxidativa é maior para a condição em que esta concentração é de 0,01170 mol/L, segunda maior entre as testadas.

5.3.4 Influência da variação de FeL

Igualmente, com o objetivo de obter informações acerca da influência da variação da concentração do FeL na remoção de cor, foram realizados experimentos na faixa de 0,07 a 0,28 g/L. A Figura 17 mostra a remoção de cor (%) ao longo do tempo.

Figura 17. Remoção de cor ao longo do tempo nos ensaios com variação da concentração de FeL. Condições: pH = 6,0 e $[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{inicial}} = 0,01170 \text{ mol/L}$.



Conforme demonstrado na Figura 17, a melhor condição foi a que empregou uma concentração de FeL de 0,28 g/L ($85,63 \pm 1,21\%$), seguida pela 0,21 g/L ($84,85 \pm 0,80\%$), 0,14 g/L ($42,22 \pm 3,94\%$) e 0,07 g/L ($42,11 \pm 1,10\%$). Dessa forma, os resultados sugerem que o aumento da concentração de FeL é favorável para a remoção do poluente na faixa estudada.

Os resultados encontrados concordam com Justino et. al. (2019), que em seu estudo mostra que as porcentagens de descoloração dos corantes *CI Acid Black 234* e *CI Mordant Black 9* aumentam gradualmente com quantidades crescentes de íons Fe(III) em solução aquosa.

Os dados de concentração de corante ao longo do tempo foram tratados conforme cinéticas de remoção de ordens zero, pseudoprimeira e pseudosegunda ordens utilizando-se o método integral de análise cinética (FOGLER, 2009; LEVENSPIEL, 1962; SCHMAL, 2011). Contudo, como não foram considerados adequados foi realizado o ajuste pelo modelo BMG, conforme a literatura (CHAN e CHU, 2003; BEHNAJADY et al., 2007). As Tabelas Tabela 11 e Tabela 12 apresentam os ajustes feitos e a Figura 18 o ajuste para o modelo BMG. Ademais, outros ajustes podem ser vistos no Apêndice C.

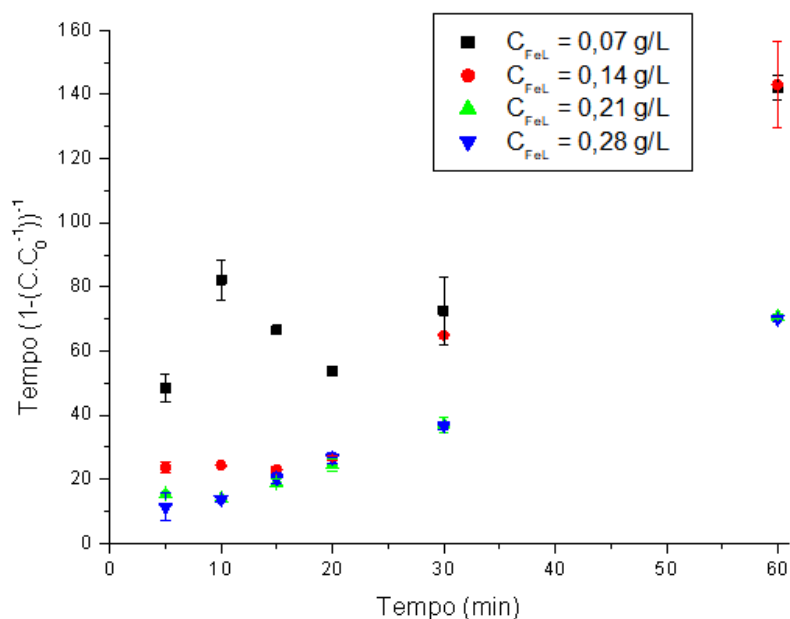
Tabela 11 - Ajustes cinéticos para as condições variação da concentração de FeL

Condição			ordem 0		Pseudo 1ª ordem		Pseudo 1ª ordem modificada		ordem 2	
pH	[H ₂ O ₂] (mol/L)	C _{FeL} (g/L)	k _{ap}	R ²	k _{ap}	R ²	k _{ap}	R ²	k _{ap}	R ²
6,0	0,0117	0,07	0,0591	0,919	0,0094	0,6778	0,0592	0,9191	0,0007	0,6765
6,0	0,0117	0,14	0,6608	-41,85	-0,007	0,0865	7E-06	-41,85	0,0006	0,0474
6,0	0,0117	0,21	0,0998	0,9965	0,0259	0,5337	0,0998	0,9965	0,0046	0,6436
6,0	0,0117	0,28	0,1618	0,9986	0,0254	0,647	0,1619	0,9986	0,0048	0,8685

Tabela 12 - Ajustes cinéticos pelo modelo BMG para as condições variação da concentração de FeL

Condição			BMG				
pH	[H ₂ O ₂] (mol/L)	C _{FeL} (g/L)	b	m (min)	R ²	1/b	1/m (min ⁻¹)
6,0	0,01170	0,07	1,4998	42,6185	0,7773	0,6667	0,0235
6,0	0,01170	0,14	2,3395	-3,6191	0,9436	0,4275	-0,2763
6,0	0,01170	0,21	1,0761	4,9136	0,9838	0,9293	0,2035
6,0	0,01170	0,28	1,0919	4,2941	0,9979	0,9159	0,2329

Figura 18. Ajuste dos dados dos ensaios com variação da concentração de FeL para modelo cinético BMG. Condições: pH = 6,0 e $[H_2O_2]_{inicial} = 0,01170 \text{ mol/L}$.



Por fim, uma análise das Tabelas Tabela 11 e Tabela 12 e da Figura 18 permite concluir que o ajuste para o modelo BMG foi o mais adequado.

Os dados cinéticos ajustados por modelo BMG apresentados foram de $1/m$ entre 0,02 e 0,23 min^{-1} e de $1/b$ de 0,66, 0,43, 0,93 e 0,91 conforme ocorria o aumento das concentrações de FeL. Dessa forma, é possível concluir que existe uma tendência de queda na velocidade inicial conforme ocorre o aumento da concentração de FeL, porém essa queda é acompanhada de aumentos na capacidade oxidativa.

6 CONCLUSÃO

O composto de coordenação de ferro (III) (FeL) mostrou-se um catalisador efetivo para aplicação em processos oxidativos avançados, como a Reação de Fenton. As técnicas utilizadas puderam confirmar as principais características do catalisador produzido.

Com o composto produzido foi possível verificar uma efetiva degradação de corante têxtil em valores de pH próximos a neutralidade. Sendo as melhores condições para a reação em pH 6,0, concentração de H_2O_2 inicial de 0,01170 mol/L e concentração de FeL de 0,28 g/L e 0,21 g/L, com remoções de cor de $85,63 \pm 1,21\%$ e $84,85 \pm 0,80\%$, respectivamente.

Em síntese, nas condições estudadas o FeL demonstrou ser um catalisador promissor em reação análoga a de Fenton para a degradação de compostos orgânicos, especialmente o corante reativo usado como molécula modelo. Além disso, evidencia-se a possibilidade de se trabalhar em pHs próximos do neutro para esta aplicação e a não utilização de foto-degradação, uma vantagem em relação a outros complexos de Fe estudados em outros trabalhos.

Por fim, como sugestão para trabalhos futuros, indica-se suportar o FeL em matriz orgânica ou inorgânica como quitosana, sílica ou membrana, a fim de se obter um catalisador heterogêneo para esta mesma aplicação.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AJMAL, A. et al. Principles and mechanisms of photocatalytic dye degradation on TiO₂ based photocatalysts: a comparative overview. **RCS Advances**, p. 37003-37026, 2014.
- ALVES, AA de A. et al. Use of statistical experimental design to optimize the degradation of textile effluents by the Fenton homogeneous process with organic complexes. **Desalination and Water Treatment**, v. 145, p. 96-106, 2019.
- ASGHER, Mahwish. Biosorption of reactive dyes: a review. **Water, Air, & Soil Pollution**, v. 223, n. 5, p. 2417-2435, 2012.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA TÊXTIL E DE CONFECÇÃO – ABIT. Disponível em: <<https://www.abit.org.br/cont/perfil-do-setor>>. Acesso em: 10 jul. 2022.
- ATKINS, P. et al. **Princípios de Química**: Questionando a vida moderna e o meio ambiente. 7. ed. Porto Alegre: Bookman, 2018.
- BAYOUMI, A. H. et al. Cu(II), Ni(II), Co(II) and Cr(III) Complexes with N₂O₂-Chelating Schiff's Base Ligand Incorporating Azo and Sulfonamide Moieties: Spectroscopic, Electrochemical Behavior and Thermal Decomposition Studies. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 8, p. 9399 – 9413, 2013.
- BEHNAJADY, M. A.; MODIRSHAHLA, N.; GHANBARY, F. A kinetic model for the decolorization of CI Acid Yellow 23 by Fenton process. **Journal of Hazardous Materials**, v. 148, n. 1-2, p. 98-102, 2007.
- BENKHAYA, S. A Review On Classifications, Recent Synthesis And Applications Of Textile Dyes. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 115, p. 107891, 2020.
- BOCZKAJ, Grzegorz; FERNANDES, André. Wastewater treatment by means of advanced oxidation processes at basic pH conditions: a review. **Chemical Engineering Journal**, v. 320, p. 608-633, 2017.
- BRASIL. Resolução CONAMA n. 357/2005, de 17 de março de 2005. **Diário Oficial da União**, Poder Executivo, Brasília, DF, 18 mar. 2005. p. 58-63.
- BRASIL. Resolução CONAMA n. 430/2011, de 13 de maio de 2011. **Diário Oficial da União**, Poder Executivo, Brasília, DF, 14 mai. 2011.
- BRILLAS, E. A review on the photoelectro-Fenton process as efficient electrochemical advanced oxidation for wastewater remediation. Treatment with UV light, sunlight, and coupling with conventional and other photo-assisted advanced technologies. **Chemosphere**, v. 250, p. 126198-126227, 2020.
- BRITO, N. N. B., SILVA, V. B. M., Processo Oxidativo Avançado e sua aplicação ambiental. **Revista Eletrônica de Engenharia Civil**, v. 1, p. 36-47, 2012.

BUFFON, R. Catálise por compostos de coordenação. **Revista Chemkeys**, v. 10, p. 1-42, 2002.

CHEN, F. et al. Reaction of $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$ with H_2O_2 in water under alkaline conditions: Cyanide oxidation, $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ catalysis and H_2O_2 decomposition. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 158-159, p. 85-90, 2014b.

CHEN, L. et al. Degradation of acetamiprid in UV/ H_2O_2 and UV/persulfate systems: A comparative study. **Chemical Engineering Journal**, v. 351, p. 1137-1146, 2018.

CHAN, K. H.; CHU, Wei. Modeling the reaction kinetics of Fenton's process on the removal of atrazine. **Chemosphere**, v. 51, n. 4, p. 305-311, 2003.

GOGATE, Parag R.; PANDIT, Aniruddha B. A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions. **Advances in environmental research**, v. 8, n. 3-4, p. 501-551, 2004.

CONSTANTINO, M. G. et.al. **Fundamentos de Química Experimental**. 1. ed. São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo, 2004.

COTILLAS, S. et al. Removal of Procion Red MX-5B dye from wastewater by conductive-diamond electrochemical oxidation. **Electrochimica Acta**, v. 263, p. 1-7, 2018.

DE LIMA, Renata Silva et al. Fenton-based processes for the regeneration of biochar from *Syagrus coronata* biomass used as dye adsorbent. **Desalination and Water Treatment**, v. 162, p. 391-398, 2019.

DEWIL, R. et al. New perspectives for advanced oxidation processes. **Journal of Environmental Management**, v. 195, p. 93-99, 2017.

DEY, M. et al. Synthesis, structural diversity, inter-conversion and reactivity of $\text{Cu}(\text{II})$ complexes of hydroxy-rich molecules. **Inorganic Chemistry Communications**, v.5, p. 380-383, 2002b.

DIONÍZIO, T.P. et al. Copper(II) Schiff Base Complex with Electrocatalytic Activity Towards the Oxygen Reduction Reaction and Its Catalase Activity. **Electrocatalysis**, v. 12, p. 137-145, 2021.

DURÁN, A.; MONTEAGUDO, J. M.; AMORES, E. Solar photo-Fenton degradation of Reactive Blue 4 in a CPC reactor. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 80, n. 1-2, p. 42-50, 2008.

EI-BARADIE, K. et al. Synthesis and characterization of $\text{Cu}(\text{II})$, $\text{Co}(\text{II})$ and $\text{Ni}(\text{II})$ complexes of a number of sulfadiazine dyes and their application for wastewater treatment. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 121, p. 180-187, 2014.

FERREIRA, A.D.F. et al. Fouling mitigation in produced water treatment by conjugation of advanced oxidation process and microfiltration. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 28, p. 12803-12816, 2020.

FOGLER, Scott. **Elementos de engenharia das reações químicas**. 4. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2009.

GAŁOŁ, Michał; PRZYJAZNY, Andrzej; BOCZKAJ, Grzegorz. Wastewater treatment by means of advanced oxidation processes based on cavitation—a review. **Chemical Engineering Journal**, v. 338, p. 599-627, 2018.

GARCÍA-MONTAÑO, J. et al. Environmental assessment of different photo-Fenton approaches for commercial reactive dye removal. **Journal of Hazardous Materials**, v. 138, p. 218-225, 2006.

GHALY, A. E. et al. Production, characterization and treatment of textile effluents: a critical review. **J Chem Eng Process Technol**, v. 5, n. 1, p. 1-19, 2014.

GLAZE, W.H. et al. The Chemistry of water treatment involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation. **The Journal of the International Ozone Association**, v.9, p.335-352, 1987.

GEARY, W. J. Use of conductivity measurements in organic solvents for the characterization of coordination compounds. **Coordination Chemistry Reviews**, v.7, p. 81-122, 1971.

GRIPA, E. et al. Ozonation Pretreatment for Reduction of Landfill Leachate Fouling on Membranes: A Response Surface Methodology Analysis. **Processes**, v. 8, p. 506-521, 2020.

GUARATINI, C.C.I.; ZANONI, V.B. Corantes têxteis. **Química Nova**, v. 23, p. 7-78, 2000.

H. Xia, Z. Zhang, J. Liu, Y. Deng, D. Zhang, P. Du, S. Zhang, X. Lu Novel Fe-Mn-O nanosheets/wood carbon hybrid with tunable surface properties as a superior catalyst for Fenton-like oxidation. **Appl. Catal. B: Environ.**, 259 (2019), Article 118058

HASSAN, Mohammad M.; CARR, Christopher M. A critical review on recent advancements of the removal of reactive dyes from dyehouse effluent by ion-exchange adsorbents. **Chemosphere**, v. 209, p. 201-219, 2018.

HASSEMER, M.E.N. **Oxidação fotoquímica - UV/H₂O₂ - para degradação de poluentes em efluentes da indústria têxtil**. Florianópolis, 2006. Tese (Doutorado em Engenharia Ambiental)-Universidade Federal de Santa Catarina, 2006.

HOU, Pan et al. Chitosan/hydroxyapatite/Fe₃O₄ magnetic composite for metal-complex dye AY220 removal: recyclable metal-promoted Fenton-like degradation. **Microchemical Journal**, v. 128, p. 218-225, 2016.

INSTITUTO DE ESTUDOS E MARKETING INDUSTRIAL – IEMI. Brasil têxtil: Relatório Setorial da Indústria Têxtil Brasileira 2021. São Paulo: IEMI, 2021

KARIPCIN, F. et al. Mono-, trinuclear nickel(ii) and copper(ii) dioxime complexes:

synthesis, characterization, catecholase and catalase-like activities, dna cleavage studies. *Journal. Chilean Chemical Society*, v.59, p. 2539-2544, 2014.

KATHERESAN, V. et al. Efficiency of various recent wastewater dye removal methods: A review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 6, p. 4676-4697, 2018.

KAUSHIK, Prachi; MALIK, Anushree. Fungal dye decolourization: recent advances and future potential. *Environment international*, v. 35, n. 1, p. 127-141, 2009.

KHATRI, Awais et al. A review on developments in dyeing cotton fabrics with reactive dyes for reducing effluent pollution. *Journal of Cleaner Production*, v. 87, p. 50-57, 2015.

KIMURA, Irene Y. et al. Efeito do pH e do tempo de contato na adsorção de corantes reativos por microesferas de quitosana. *Polímeros*, v. 9, p. 51-57, 1999.

KUMAR, Ponnusamy Senthil; SARAVANAN, Anbalagan. Sustainable wastewater treatments in textile sector. In: *Sustainable fibres and textiles*. Woodhead Publishing, 2017. p. 323-346.

KUO, W. G. Decolorizing dye wastewater with Fenton's reagent. *Water Research*, v. 26, n. 7, p. 881-886, 1992.

LAIJU, A. R.; SIVASANKAR, T.; NIDHEESH, P. V. Iron-loaded mangosteen as a heterogeneous Fenton catalyst for the treatment of landfill leachate. *Environmental Science and Pollution Research*, v. 21, n. 18, p. 10900-10907, 2014.

LAUNUNHLIMI, S.; KRISHNASWAMY, V. Decolorization of azo dyes (Direct Blue 151 and Direct Red 31) by moderately alkaliphilic bacterial consortium. *Brazilian Journal of Microbiology*, v. 47, p. 39-46, 2016.

LAURENT, A.D. et al. Simulation de l'aperception des couleurs de colorants organiques. *Techniques de l'Ingénieur*, AF 6810, p. 3-4, 2010.

LEÃO, M. D. et al. *Controle ambiental na indústria têxtil: acabamento de malhas*. 1. ed. Belo Horizonte: Editora Segrac., 2002.

LEMLIKCHI, W. et al. Kinetic study of the adsorption of textile dyes on synthetic hydroxyapatite in aqueous solution. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, v. 32, p. 233-237, 2015.

LEVENSPIEL, Octave. *Chemical Reaction Engineering*. 3. ed. New York: Wiley, 1962.

LI, Yifan; SUN, Jianhui; SUN, Sheng-Peng. Mn²⁺-mediated homogeneous Fenton-like reaction of Fe (III)-NTA complex for efficient degradation of organic contaminants under neutral conditions. *Journal of hazardous materials*, v. 313, p. 193-200, 2016.

LIU, Lan et al. Simultaneous degradation of ofloxacin and recovery of Cu (II) by photoelectrocatalysis with highly ordered TiO₂ nanotubes. *Journal of hazardous*

materials, v. 308, p. 264-275, 2016.

LOURES, Carla CA et al. Advanced oxidative degradation processes: fundamentals and applications. **International Review of Chemical Engineering**, v. 5, n. 2, p. 102-120, 2013.

LUCAS, Marco S.; PERES, Jose A. Degradation of Reactive Black 5 by Fenton/UV-C and ferrioxalate/H₂O₂/solar light processes. **Dyes and pigments**, v. 74, n. 3, p. 622-629, 2007.

MADHAV et al., 2018, S. Madhav, A. Ahamad, P. Singh, P.K. Mishra A review of textile industry: wet processing, environmental impacts, and effluent treatment methods, **Environ. Qual. Manag.**, 27 (2018), pp. 31-41

MALATO, S. et al. Photocatalysis with solar energy at a pilot-plant scale: An overview. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 37, p. 1-15, 2002.

MANENTI, Diego R. et al. Biodegradability and toxicity assessment of a real textile wastewater effluent treated by an optimized electrocoagulation process. **Environmental technology**, v. 36, n. 4, p. 496-506, 2015.

MIKLOS, David B. et al. Evaluation of advanced oxidation processes for water and wastewater treatment—A critical review. **Water research**, v. 139, p. 118-131, 2018.

MONTEAGUDO, J. M. et al. Effect of continuous addition of H₂O₂ and air injection on ferrioxalate-assisted solar photo-Fenton degradation of Orange II. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 89, n. 3-4, p. 510-518, 2009.

MONTEAGUDO, J. M. et al. Photodegradation of Reactive Blue 4 solutions under ferrioxalate-assisted UV/solar photo-Fenton system with continuous addition of H₂O₂ and air injection. **Chemical Engineering Journal**, v. 162, n. 2, p. 702-709, 2010.

NOGUEIRA, R.F.P. et al. Fundamentos e aplicações ambientais dos processos fenton e foto-fenton. **Química Nova**, v. 30, p. 400-408, 2007.

ORGANIZAÇÃO DAS NAÇÕES UNIDAS BRASIL. **Os objetivos de Desenvolvimento Sustentável no Brasil**. Disponível em: <<https://brasil.un.org/pt-br/sdgs>>. Acesso em: 20 jul. 2022.

PALÁCIO, Soraya Moreno et al. Optimised photocatalytic degradation of a mixture of azo dyes using a TiO₂/H₂O₂/UV process. **Water Science and Technology**, v. 65, n. 8, p. 1392-1398, 2012.

PARK, Hyunwoong; CHOI, Wonyong. Visible light and Fe (III)-mediated degradation of Acid Orange 7 in the absence of H₂O₂. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 159, n. 3, p. 241-247, 2003.

PIGNATELLO, J.J. Dark and photoassisted Fe₃₊-catalysed degradation of chlorophenoxy herbicides by hydrogen peroxide. **Environmental Science Technology**, v. 26, p. 944-951, 1992.

PRIETO, O. et al. Decolouration of textile dyes in wastewaters by photocatalysis with TiO₂. **Solar Energy**, v. 79, n. 4, p. 376-383, 2005.

RAMOS et al., 2020a M.D.N. Ramos, C.C. Cláudio, P.H.V. Rezende, L.A. Santos, L.P. Cabral, P.L. Mesquita, A. Aguiar Análise crítica das características de efluentes industriais do setor têxtil no Brasil. **Rev. Virtual Quim.**, 12 (2020), pp. 913-929, 10.21577/1984-6835.20200073

ROSALES, Emilio et al. Kaolinite adsorption-regeneration system for dyestuff treatment by Fenton based processes. **Science of the Total Environment**, v. 622, p. 556-562, 2018.

SANTOS, A. et al. Remediação de solos contaminados por processos fenton: uma revisão crítica. **Química Nova**, v. 40, p. 327-333, 2017.

SARATALE, R. G. et al. Enhanced decolorization and biodegradation of textile azo dye Scarlet R by using developed microbial consortium-GR. **Bioresourcetechnology**, v. 100, n. 9, p. 2493-2500, 2009.

SCHMAL, M. **Catálise Heterogênea: Aplicação na Engenharia Química**. 1. ed. Rio de Janeiro: Editora Sinergia, 2011.

SIDDIQUE, K. et al. Textile Wastewater Treatment Options: A Critical Review. **Enhancing Cleanup of Environmental Pollutants**, p. 183-207, 2017.

SILVA, F.P. **Síntese, caracterização e investigação da atividade mimética de catalase e na degradação de corante reativo por um complexo de cobre(II)**. Rio de Janeiro, 2020. Projeto Final de Curso (Química Industrial)- Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2020.

SILVA, F.P. **Reatividade de um complexo de cobre (II) na degradação de compostos orgânicos em processo oxidativo**. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2021.

SILVA, L.L.S. et al. Novel microwave-driven synthesis of hydrophilic polyvinylidene fluoride/polyacrylic acid (PVDF/PAA) membranes and decoration with nano zero-valent-iron (nZVI) for water treatment applications. **Journal of Membrane Science**, v. 620, p. 118817-118830, 2021.

SILVA, L.L.S. et al. Evaluation of Nano Zero-Valent Iron (nZVI) Activity in Solution and Immobilized in Hydrophilic PVDF Membrane for Drimaren Red X-6BN and Bisphenol-a Removal in Water. **Processes**, v.7, n. 12, p. 904- 922, 2019.

SILVERSTEIN, R.M. et al. **Spectrometric identification of organic compounds**. 7. ed. New York: John Wiley & Sons, 2005.

SKOOG, Douglas A. et al. **Principles of Instrumental Analysis**. 6. Ed., Boston: Cengage Learning, 2006.

SOARES, Petrick A. et al. Enhancement of a solar photo-Fenton reaction with ferric-organic ligands for the treatment of acrylic-textile dyeing

wastewater. **Journal of Environmental Management**, v. 152, p. 120-131, 2015.

SOUZA, A. **Química de coordenação**. 1. ed. São Cristóvão: UFSE, 2016.

TRIGUEROS, Daniela Estelita Goes et al. Statistical optimization of the photo-Fenton operational parameters with in situ ferrioxalate induction in the treatment of textile effluent. **Journal of Photochemistry and Photobiology a: Chemistry**, v. 385, p. 112095, 2019.

VERMA, P. et al. Copper–ligand complex for the decolorization of synthetic dyes. **Chemosphere**, v. 57, p. 1207-1211, 2004.

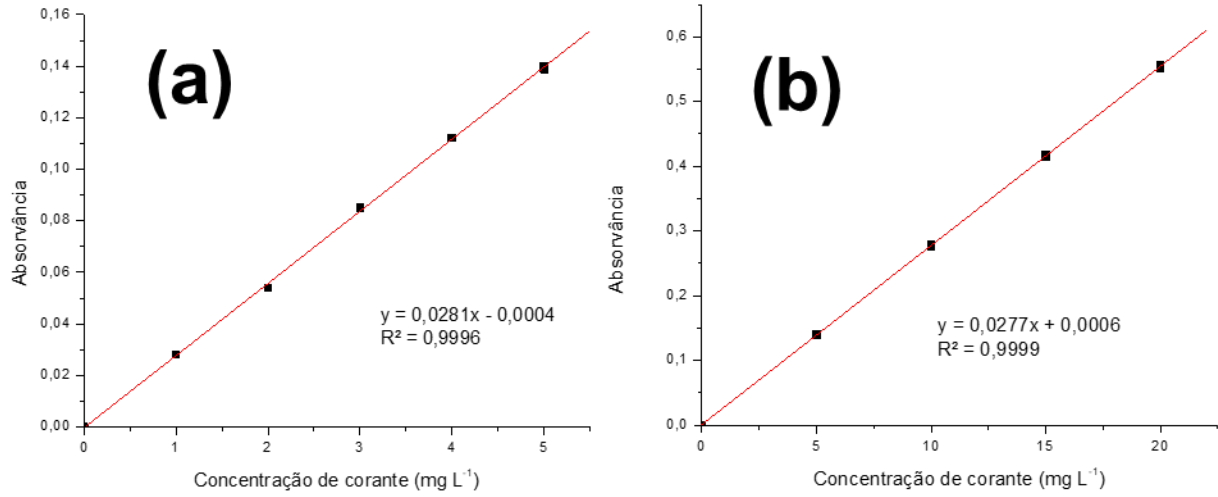
VU, A. T. et al. Preparation of mesoporous Fe₂O₃-SiO₂ composite from rice husk as an efficient heterogeneous Fenton-like catalyst for degradation of organic dyes. **Journal of Water Process Engineering**, v. 28, p. 169-180, 2019.

WANG, Zhao et al. Photocatalytic degradation of an artificial sweetener (Acesulfame-K) from synthetic wastewater under UV-LED controlled illumination. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 123, p. 206-214, 2019.

YASEEN, D.A., SCHOLZ, M. Textile dye wastewater characteristics and constituents of synthetic effluents: a critical review. **International Journal of Environmental Science Technology**, v. 16, p. 1193, 2019.

APÊNDICE A – CURVA ANALÍTICA PARA O CORANTE

Figura I.1.a. Curva analítica para baixas concentrações de corante. I.1.b Curva analítica para altas concentrações de corante.



APÊNDICE B – COEFICIENTES DE ABSORTIVIDADE MOLAR

Figura II.1. Gráfico de Abs_{Máx} x Concentração (g/L) do FeL em 512,5 nm.

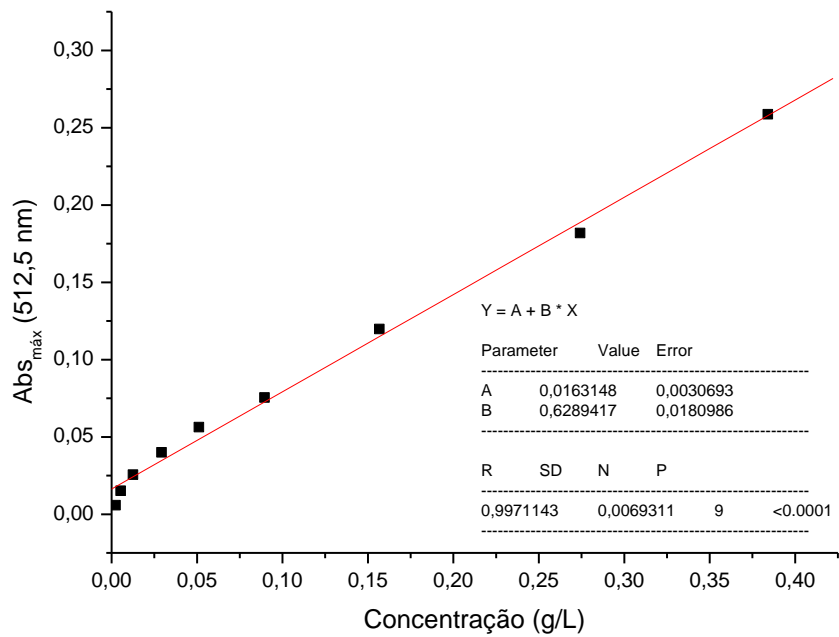


Figura II.2. Gráfico de Abs_{Máx} x Concentração (g/L) do FeL em 330 nm.

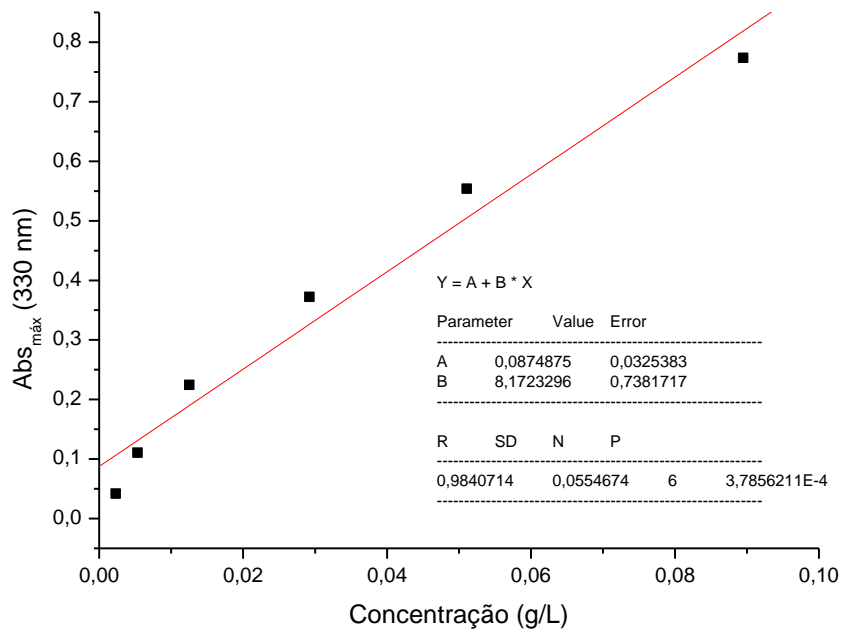


Figura II.3. Gráfico de Abs_{Máx} x Concentração (g/L) do FeL em 256 nm.

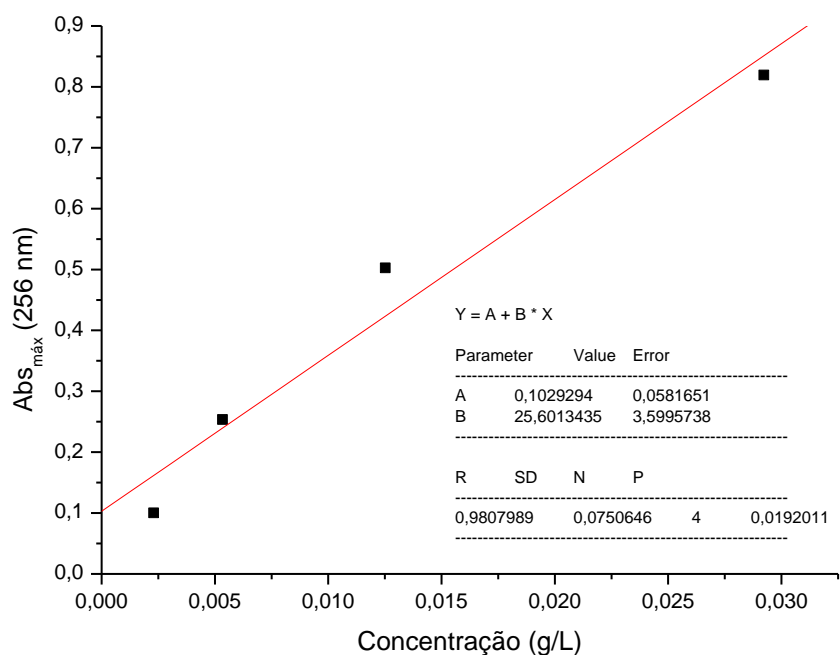
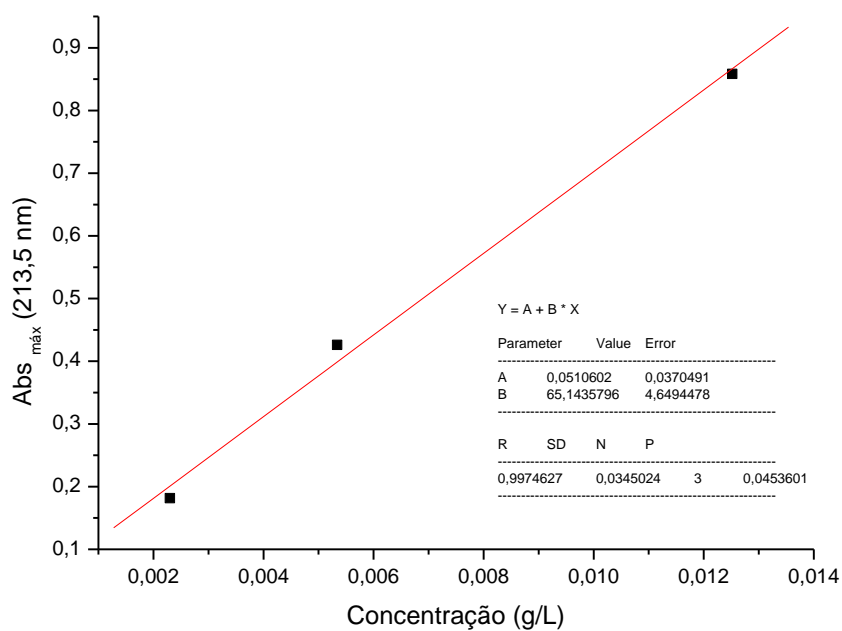


Figura II.4. Gráfico de Abs_{Máx} x Concentração (g/L) do FeL em 213,5 nm.



APÊNDICE C – AJUSTES PARA MODELO CINÉTICO DE ORDEM ZERO, PSEUDOS PRIMEIRA E SEGUNDA ORDEM

Figura III.1 - Ajuste dos dados para modelo cinético de ordem zero. Condições experimentais: $[H_2O_2]_{inicial} = 1,17 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ e $C_{FeL} = 0,21 \text{ g/L}$.

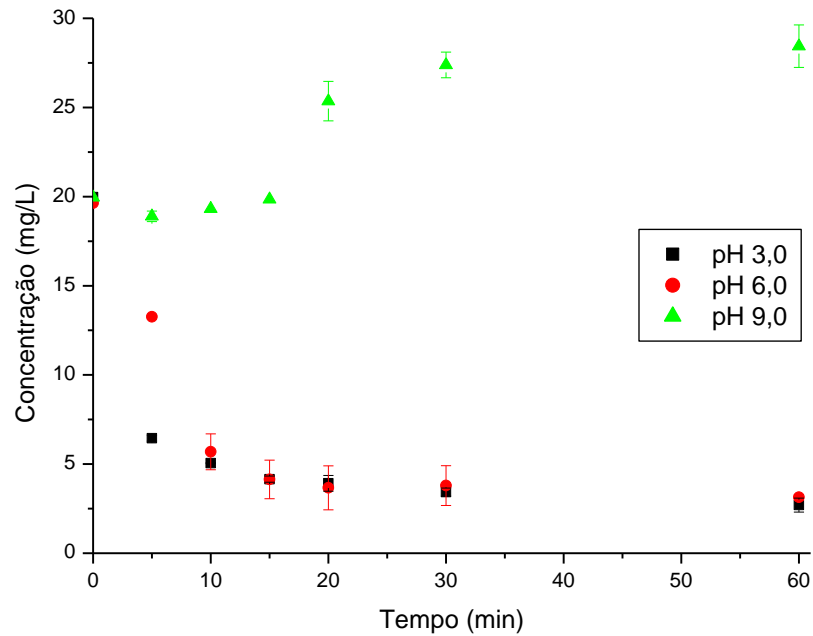


Figura III.2 - Ajuste dos dados para modelo cinético de pseudo primeira ordem. Condições experimentais: $[H_2O_2]_{inicial} = 1,17 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ e $C_{FeL} = 0,21 \text{ g/L}$.

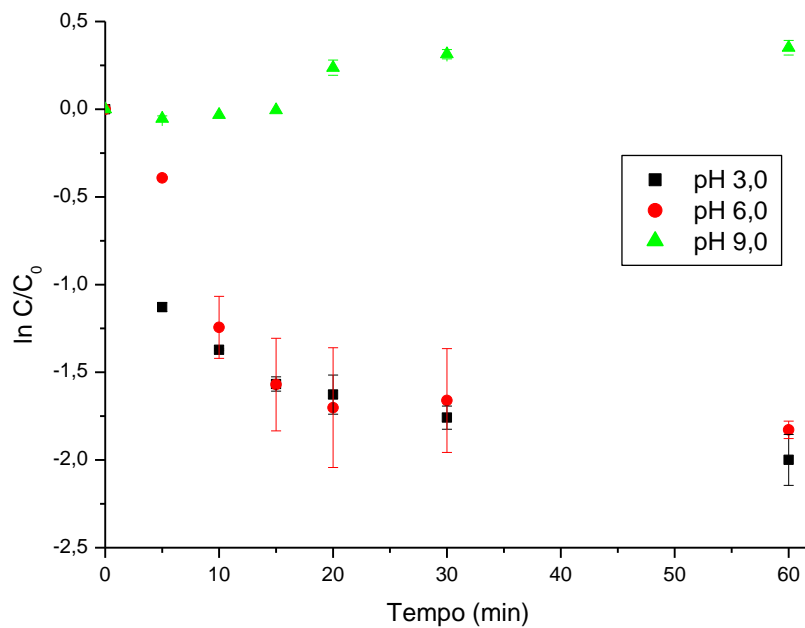


Figura III.3 - Ajuste dos dados para modelo cinético de pseudo segunda ordem. Condições experimentais: $[H_2O_2]_{inicial} = 1,17 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$, $C_{FeL} = 0,21 \text{ g/L}$.

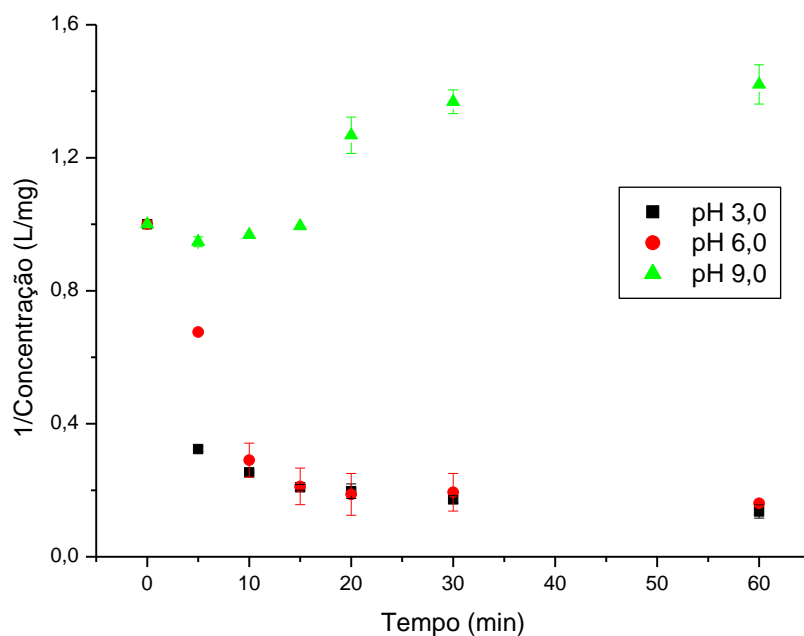


Figura III.4 - Ajuste dos dados para modelo cinético de ordem zero. Condições experimentais: $pH = 6,0$ e $[H_2O_2]_{inicial} = 1,17 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$.

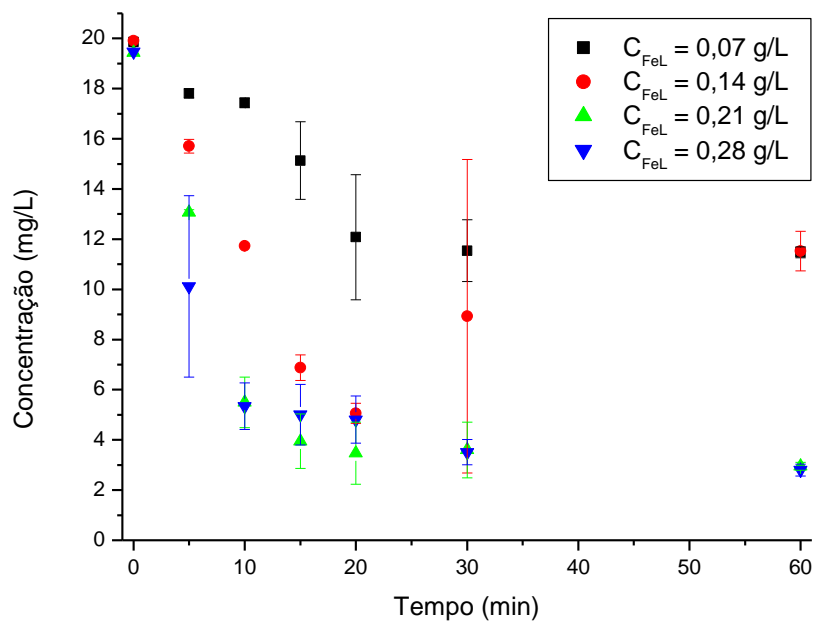


Figura III.5 - Ajuste dos dados para modelo cinético de pseudo primeira ordem. Condições experimentais: pH = 6,0 e $[H_2O_2]_{inicial} = 1,17 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$.

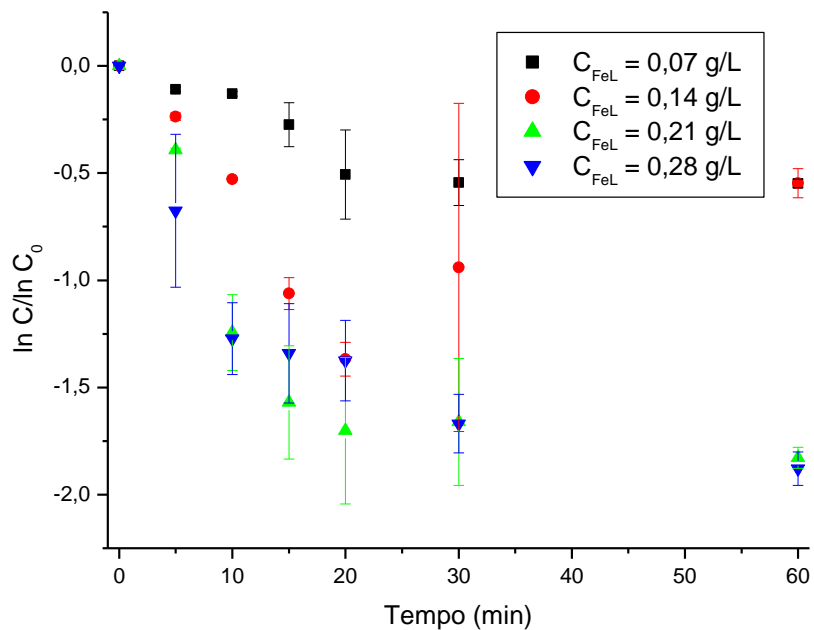


Figura III.6 - Ajuste dos dados para modelo cinético de pseudo segunda ordem. Condições experimentais: pH = 6,0 e $[H_2O_2]_{inicial} = 1,17 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$.

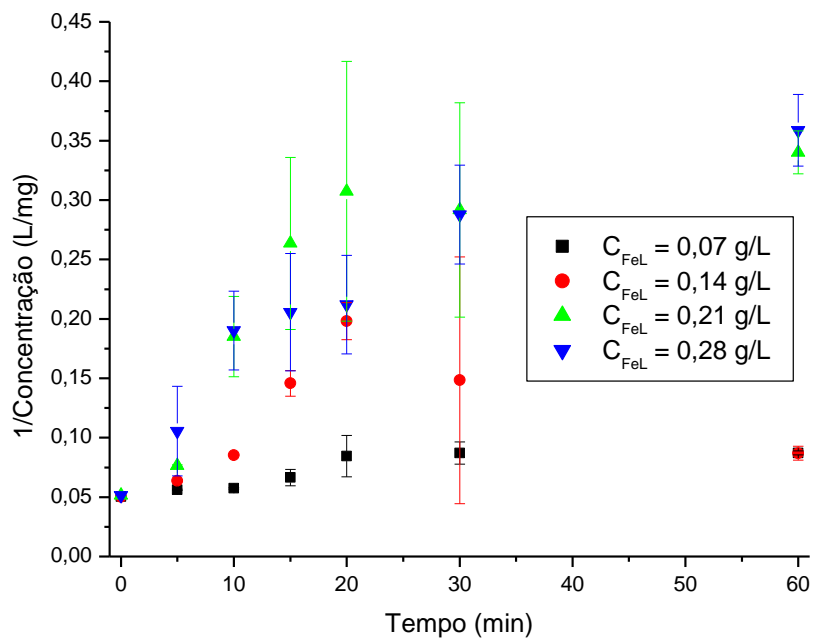


Figura III.7 - Ajuste dos dados para modelo cinético de ordem zero. Condições experimentais: pH = 6,0 e $C_{FeL} = 0,21$ g/L.

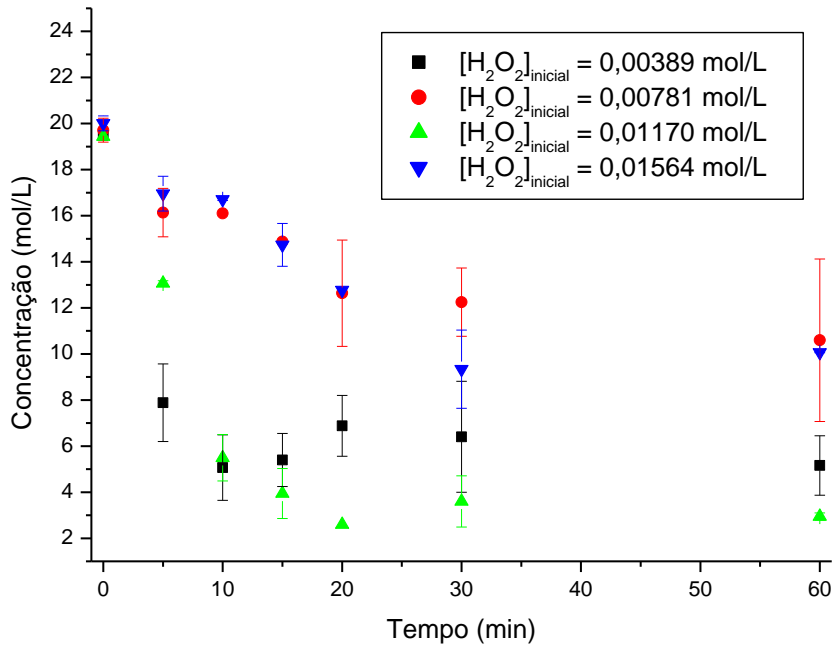


Figura III.8 - Ajuste dos dados para modelo cinético de pseudo primeira ordem. Condições experimentais: pH = 6,0 e $C_{FeL} = 0,21$ g/L.

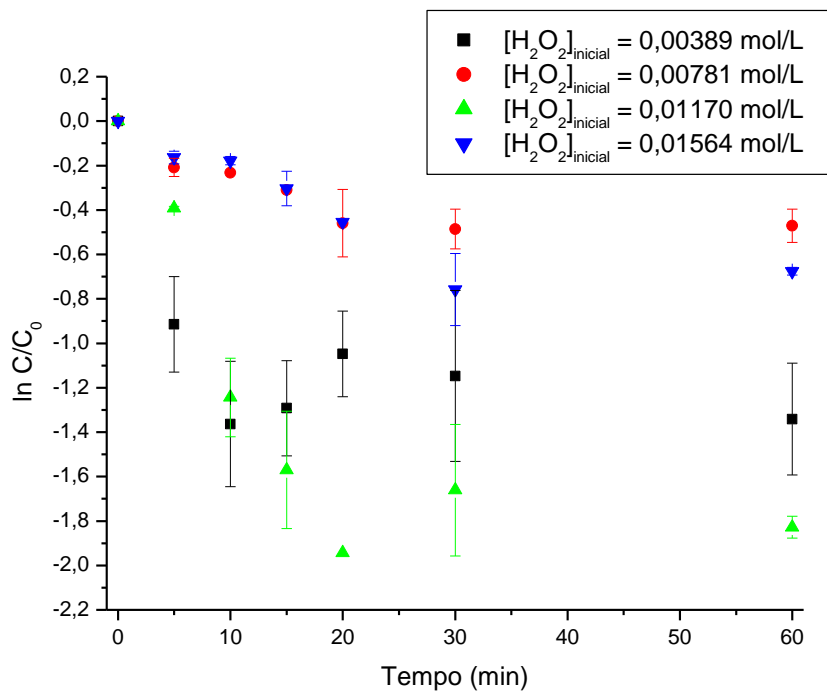


Figura III.9 - Ajuste dos dados para modelo cinético de pseudo segunda ordem. Condições experimentais: pH = 6,0 e $C_{FeL} = 0,21$ g/L.

