



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO  
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
CURSO DE GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

LEVI MOTA DA SILVA

**ESTUDO DA DEGRADAÇÃO DE CORANTES TÊXTEIS VIA PROCESSO  
OXIDATIVO AVANÇADO FOTO-FENTON COM USO DE NANOCOMPÓSITOS DE  
MATRIZ CB/Fe**

Recife

2023

LEVI MOTA DA SILVA

**ESTUDO DA DEGRADAÇÃO DE CORANTES TÊXTEIS VIA PROCESSO  
OXIDATIVO AVANÇADO FOTO-FENTON COM USO DE NANOCOMPÓSITOS DE  
MATRIZ CB/Fe**

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

Orientador (a): Prof. Dra. Daniella Carla Napoleão.

Recife  
2023

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

Silva, Levi Mota da.

Estudo da degradação de corantes têxteis via processo oxidativo avançado  
foto-Fenton com uso de nanocompósitos de matriz CB/Fe / Levi Mota da Silva. -  
Recife, 23.

52 : il., tab.

Orientador(a): Daniella Carla Napoleão

Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) - Universidade Federal de  
Pernambuco, Centro de Tecnologia e Geociências, Engenharia Química -  
Bacharelado, 23.

1. Tratamento de efluentes. 2. Processo oxidativo avançado. 3. Corantes  
têxteis. I. Napoleão, Daniella Carla . (Orientação). II. Título.

660 CDD (22.ed.)

LEVI MOTA DA SILVA

**ESTUDO DA DEGRADAÇÃO DE CORANTES TÊXTEIS VIA PROCESSO  
OXIDATIVO AVANÇADO FOTO-FENTON COM USO DE NANOCOMPÓSITOS DE  
MATRIZ CB/Fe**

Trabalho de Conclusão de Curso  
apresentado ao Curso de Graduação em  
Engenharia Química da Universidade  
Federal de Pernambuco, Centro de  
Tecnologia e Geociências, como requisito  
parcial para a obtenção do grau de  
Bacharel em Engenharia Química.

Aprovado em: 28/04/2023.

**BANCA EXAMINADORA**

Documento assinado digitalmente  
 DANIELLA CARLA NAPOLEÃO  
Data: 30/05/2023 09:11:19-0300  
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

---

Prof. Dra. Daniella Carla Napoleão (Orientador)  
Universidade Federal de Pernambuco

Documento assinado digitalmente  
 GLÓRIA MARIA VINHAS  
Data: 30/05/2023 12:03:07-0300  
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

---

Prof. Dra. Glória Maria Vinhas  
Universidade Federal de Pernambuco

Documento assinado digitalmente  
 FERNANDA SOBREIRA SILVA  
Data: 30/05/2023 14:19:53-0300  
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

---

Msc. Fernanda Sobreira Silva  
Universidade Federal de Pernambuco

Ao Deus Desconhecido, mas que se fez carne e habitou entre nós. Vive e reina eternamente.

“Porque dEle, e por Ele, e para Ele são todas as coisas; glória, pois, a Ele eternamente.”

Romanos 11:36

## AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus pelo dom da vida e por ter me sustentado em meio a tantas dificuldades, não há palavras que venham a expressar a minha gratidão.

Aos meus pais, Maria da Paz e José Lauriano (em memória) por todo amor e cuidado comigo, e aos meus irmãos Lívia e Lucas por serem meus parceiros para tudo na vida.

À minha noiva e futura esposa, Elizabethy, por ser um farol e meu guia em meio a todas as etapas da minha vida.

A todos os meus amigos da igreja por ser uma injeção de ânimo, fé e alegria.

À minha orientadora Profª. Daniella Napoleão por toda disponibilidade, dedicação e apoio não só para desenvolvimento deste trabalho, mas em toda etapa final do curso, a senhora é uma inspiração em todos os sentidos.

A minha “chefe” Marina Gomes, por ser uma parceira em todos os momentos, e pela mentoria ao longo dessa jornada.

Ao Laboratório de Engenharia Ambiental e da Qualidade (LEAQ) por ser a casa de risadas e de toda produção deste trabalho.

A todos os meus colegas e amigos da Universidade pelo companheirismo e ajuda nos momentos difíceis do curso.

À FADE/UFPE e à FACEPE (APQ-0947-3.06/22) pelo aporte financeiro.

Por último, a Universidade Federal de Pernambuco e ao Departamento de Engenharia Química pela minha formação e todos os conhecimentos passados.

## RESUMO

A indústria da moda figura entre as maiores produtoras de resíduos, dentre os quais encontram-se os corantes sintéticos. Os efluentes gerados por esta indústria têm alta capacidade de poluição. Um mecanismo de tratamento de contaminantes para esse ramo, são estações de tratamento de efluentes (ETE), que não conseguem remover por completo a carga alta de agentes recalcitrantes que há nos resíduos líquidos. Com isso, tem-se usado variadas técnicas para complementar tais dificuldades, como os processos oxidativos avançados. O presente trabalho buscou estudar a degradação da mistura aquosa dos corantes têxteis azul reativo 21, vermelho direto 227, vermelho direto 23 e preto direto 22 via processo foto-Fenton empregando lâmpada *sunlight* e nanocompósitos de celulose bacteriana com ferro. Para preparo da membrana de celulose bacteriana (CB) foram utilizadas cepas de *Komagataeibacter hansenii* e os meios de cultura Hestrin-Schram e salino. Em seguida, foram produzidos e estudados nanocompósitos (NC) de CB/Fe pelo método *ex-situ* com duas matrizes a base de ferro, cloreto de ferro III e sulfato de ferro II. O segundo NC conduziu a uma melhor eficiência de tratamento da matriz aquosa, sendo selecionado e analisado via espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier. Assim foi possível constatar que não há diferença entre os espectros do material antes e após o tratamento. Ao analisar os parâmetros operacionais do processo foto-Fenton, constatou-se que a maior eficiência de degradação da mistura dos corantes foi atingida ao utilizar a concentração de  $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  de peróxido de hidrogênio e 5 NC, durante 120 min. O estudo de recuperação do NC após 5 ciclos, com uma reimpregnação de ferro a cada utilização atingiu uma eficiência de 92%. A cinética de degradação atingiu o equilíbrio após 120 min e seguiu um perfil de pseudo-primeira ordem, ajustando-se bem aos modelos de Chan e Chu e He *et al.* Ao analisar a toxicidade da solução da mistura de corantes após o tratamento via processo foto-Fenton, empregando o nanocompósito de CB/Fe, observou-se que este proporcionou melhores índices de crescimento radicular para as espécies de sementes e diminuiu os níveis de toxicidade em relação a solução antes do tratamento. Por fim, o uso de nanocompósitos de CB/Fe como catalisador em processos foto-Fenton usando lâmpada *sunlight* é vantajoso principalmente com a possibilidade de reúso do material por até cinco usos, com apenas uma reimpregnação.

**Palavras-chave:** Azul reativo 21, Cinética, Preto direto 22, Toxicidade, Vermelho direto 227, Vermelho direto 23.

## ABSTRACT

The fashion industry is one of the largest producers of waste, including synthetic dyes. The effluents generated by this industry have a high pollution capacity. One mechanism for treating contaminants in this sector is effluent treatment plants (ETPs), which cannot completely remove the high load of recalcitrant agents present in liquid waste. Therefore, various techniques have been used to complement such difficulties, such as advanced oxidative processes. This study aimed to investigate the degradation of the aqueous mixture of textile dyes reactive blue 21, direct red 227, direct red 23, and direct black 22 via photo-Fenton process using sunlight lamp and nanocomposites of bacterial cellulose with iron. For the preparation of the bacterial cellulose membrane (BC), strains of *Komagataeibacter hansenii* were used with Hestrin-Schram and saline culture media. Then, BC/Fe nanocomposites (NC) were produced and studied using the ex-situ method with two iron-based matrices, iron chloride III, and iron sulfate II. The second NC led to a better treatment efficiency of the aqueous matrix, being selected and analyzed via Fourier-transform infrared spectroscopy. Thus, it was possible to verify that there is no difference between the spectra of the material before and after treatment. When analyzing the operational parameters of the photo-Fenton process, it was found that the highest degradation efficiency of the dye mixture was achieved using a concentration of 100 mg·L<sup>-1</sup> of hydrogen peroxide and 5 NC, for 120 min. The study of NC recovery after 5 cycles, with a reimpregnation of iron at each use, achieved an efficiency of 92%. The degradation kinetics reached equilibrium after 120 min and followed a pseudo-first-order profile, fitting well to the models of Chan and Chu and He et al. When analyzing the toxicity of the dye mixture solution after treatment via the photo-Fenton process, employing the BC/Fe nanocomposite, it was observed that it provided better root growth rates for seed species and reduced toxicity levels compared to the solution before treatment. Finally, the use of BC/Fe nanocomposites as a catalyst in photo-Fenton processes using sunlight lamp is advantageous, especially with the possibility of reusing the material for up to five uses with just one reimpregnation.

**Keywords:** Direct black 22. Direct red 227. Direct red 23. Kinetics. Reactive blue 21. Toxicity.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 –	Tipos de tratamentos de efluentes .....	17
Figura 2 –	Esquema do reator, com cotas em cm .....	28
Figura 3 –	a) CB obtida através da metodologia, b) NC de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ .....	31
Figura 4 –	Avaliação da variação da $[\text{H}_2\text{O}_2]$ no processo foto-Fenton .....	33
Figura 5 –	Adequação dos dados experimentais frente aos modelos cinéticos propostos por Chan e Chu e He <i>et al.</i> .....	35
Figura 6 –	Espectros de FT-IR do nanocompósito de CB/Fe antes e depois do uso como catalisador no tratamento de corantes têxteis via POA .....	36
Figura 7 –	Avaliação do reúso do catalisador com e sem reimpregnação da fonte de ferro .....	38

## **LISTA DE TABELAS**

Tabela 1 –	Análise comparativa da degradação da mistura de corantes têxteis usando $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ como fonte de ferro para produção de nanocompósitos CB/Fe .....	32
Tabela 2 –	Parâmetros cinéticos para os modelos propostos.....	35
Tabela 3 –	IG e ICR das amostras de sementes.....	39

## **LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS**

AR21	Azul reativo 21
CB	Celulose bacteriana
CSN	Chitosan-sunflower-nano-iron
DBO	Demanda biológica de oxigênio
ETE	Estações de tratamento de efluentes
HS	Hestrin-Schran
ICR	Indice de crescimento radicular
IG	Indice de germinação
FT-IR	Infravermelho por transformada de Fourier
LED	Light-Emiting Diode
NC	Nanocompósito
PDA	Polidiamida
POP	Poluentes orgânicos persistentes
PD22	Preto direto 22
POA	Processos oxidativos avançados
ATR	Reflectância total atenuada
US	Ultrassom
UV	Ultravioleta
VD227	Vermelho direto 227
VD23	Vermelho direto 23

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO .....</b>	<b>13</b>
<b>2</b>	<b>FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA .....</b>	<b>15</b>
2.1	A POLUENTE INDÚSTRIA DA MODA .....	15
2.2	CORANTES SINTÉTICOS .....	16
2.3	TRATAMENTOS DE EFLUENTES .....	17
2.3.1	Processos oxidativos avançados .....	18
2.3.2	Tipos de processos oxidativos avançados .....	19
2.3.3	Catalisadores a base de ferro .....	21
2.4	NANOCOMPÓSITOS .....	22
2.5	AVALIAÇÃO DE TOXICIDADE.....	24
2.6	AVALIAÇÃO CINÉTICA.....	25
<b>3</b>	<b>METODOLOGIA .....</b>	<b>27</b>
3.1	PRODUÇÃO DA CELULOSE BACTERIANA .....	27
3.2	PRODUÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS .....	27
3.3	TRATAMENTO VIA POA USANDO NANOCOMPÓSITO DE CB/Fe .....	28
3.4	AVALIAÇÃO DA VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE PERÓXIDO .....	29
3.5	AVALIAÇÃO CINÉTICA.....	29
3.6	CARACTERIZAÇÃO DO NANOCOMPÓSITO .....	29
3.7	AVALIAÇÃO DE REÚSO DO NANOCOMPÓSITO .....	30
3.8	AVALIAÇÃO DA TOXICIDADE .....	30
<b>4</b>	<b>ANÁLISE E DISCUSSÃO DOS DADOS .....</b>	<b>31</b>
4.1	PRODUÇÃO DA CELULOSE BACTERIANA E DOS NANOCOMPÓSITOS .....	31
4.2	TRATAMENTO VIA POA USANDO O NANOCOMPÓSITO DE CB/Fe .....	31
4.3	AVALIAÇÃO DA VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE PERÓXIDO .....	33
4.4	AVALIAÇÃO CINÉTICA .....	34
4.5	CARACTERIZAÇÃO DO NANOCOMPÓSITO .....	36
4.6	AVALIAÇÃO DO REÚSO DO CATALISADOR.....	37
4.7	AVALIAÇÃO DA TOXICIDADE .....	39
<b>5</b>	<b>CONCLUSÃO .....</b>	<b>41</b>
	<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>42</b>

## 1 INTRODUÇÃO

As indústrias têxteis e o comércio de moda têm um alto impacto na sociedade, na economia e no desenvolvimento de novas tecnologias. Popularizado desde a década de 90, o termo *fast fashion*, denota um modelo de produção rápida e contínua de novas coleções em um curto período de tempo (SANTOS, 2017; BERG; MAGNUS, 2020).

Essas indústrias figuram entre as maiores produtoras de resíduos, dentre os quais encontram-se os corantes sintéticos. Estes compostos são encontrados nos efluentes líquidos, uma vez que em toda cadeia produtiva é consumida uma grande quantidade de água. Os efluentes gerados pelas indústrias têm alta capacidade de intoxicação e poluição da fauna/flora do ambiente onde estão localizadas, interferindo e deteriorando as atividades dos organismos ali presentes (ISMAIL; SAKAI, 2022).

Diante do exposto, as águas residuais e os efluentes advindos da atividade têxtil podem representar um problema, tendo em vista os impactos negativos que são causados ao meio ambiente se não forem tratadas corretamente. Uma forma de minimizar estes problemas se dá através dos processos empregados nas estações de tratamento de efluentes (ETE). Contudo, os tratamentos convencionais empregados nas ETE não conseguem remover por completo a carga alta de agentes recalcitrantes que há nos resíduos líquidos, como os corantes (ALTOHAMY *et al.*, 2022).

Com isso, tem-se usado variadas técnicas, como os processos oxidativos avançados (POA) (ISMAIL; SAKAI, 2022). Nesse tipo de tratamento há a produção de radicais hidroxilas, que tem alto poder de oxidação, e atuam mineralizando os poluentes orgânicos persistentes (POP) (BRILLAS, 2020).

Dentre os vários tipos de POA, há o processo foto-Fenton, que utiliza íons de ferro como catalisador e peróxido de hidrogênio como agente oxidante, juntamente com algum tipo de radiação. Essa é responsável por aumentar a produção dos radicais hidroxila, que favorecerá a degradação dos contaminantes (AHMED *et al.*, 2020).

Contudo, há limitações em todos os tipos de POA e uma delas está relacionada a forma com que o catalisador é introduzido dentro do sistema reacional. As formas com que estes materiais são dispostos pode ser em suspensão ou suportado. No primeiro caso, por vezes, ocorre um aumento da turvação do sistema o que dificulta a penetração da radiação, diminuindo assim a eficiência do tratamento (LIU *et al.*, 2021).

Quando os catalisadores são inseridos com auxílio de algum suporte, como a celulose bacteriana (CB), tem-se como vantagens a facilidade de separação e a possibilidade de reutilizar a matriz polimérica impregnada com o catalisador (YANG *et al.*, 2020).

Logo, o presente trabalho busca estudar a degradação de uma solução contendo a mistura dos corantes têxteis, azul reativo 21, vermelho direto 227, vermelho direto 23 e preto direto 22 via processo foto-Fenton, empregando nanocompósitos de CB/Fe. Para tal, serão cumpridos os seguintes objetivos específicos:

- Desenvolver diferentes nanocompósitos de CB/Fe e determinar qual deles é o mais eficiente para tratar a mistura de corantes via processo oxidativo avançado;
- Caracterizar o nanocompósito escolhido através da técnica de FT-IR;
- Avaliar a degradação da mistura aquosa de corantes têxteis via POA, empregando o nanocompósito selecionado;
- Analisar a influência da variação da concentração do peróxido de hidrogênio no processo foto-Fenton;
- Analisar a possibilidade de reúso do nanocompósito;
- Acompanhar a cinética da degradação e determinar a adequação dos dados experimentais a modelos disponíveis na literatura;
- Avaliar a toxicidade da solução antes e depois do POA, utilizando sementes de rúcula e tomilho.

## 2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

A preservação da água é crucial para a manutenção da vida e da sociedade no planeta Terra. Durante muito tempo, foi usada de forma negligente pelas indústrias, sem qualquer economia e sustentabilidade. A industrialização aumentou a necessidade do uso de água e contribuiu para crescente poluição dos recursos hídricos (OMRI; HAMZA; BENZINA, 2020).

Atualmente, a escassez de recursos hídricos é vista como um desafio para o desenvolvimento sustentável, o que exige a sua preservação e o uso consciente, principalmente para indústrias poluidoras, como a da moda (RATHORE, 2023).

### 2.1 A POLUENTE INDÚSTRIA DA MODA

Segundo levantamento e pesquisa publicados pela *Global Fashion Agenda* (2022), mais 92 milhões de toneladas de resíduos têxteis foram descartados nos últimos anos. Projeções recentes apontam que esse valor deve aumentar mais de 60% nos próximos anos, fazendo com que a indústria da moda seja a segunda mais poluente do mundo, atrás apenas da indústria petrolífera (BERG; MAGNUS, 2020).

Pela alta demanda de consumo de peças e coleções gerada pelo novo estilo de manufatura, incentivado pela cultura *fast fashion*, as plantações de fibras e tecidos têxteis têm incluído um extenso uso de agrotóxicos como pesticidas, fungicidas e inseticidas, além do uso de forte adubação artificial e sintética. Nas colheitas, as máquinas empregadas na operação usam desfolhantes químicos agressivos que poluem o meio ambiente de forma considerável e consequentemente as pessoas envolvidas na cadeia produtiva e os clientes (BARBOSA, 2019).

Os grandes fabricantes e redes de *fast fashion* têm o intuito de fazer cada vez mais coleções, de forma mais rápida, levando os consumidores a uma incessante “necessidade” de adquirir peças das coleções mais novas. Dessa forma, tem-se um aumento da poluição de efluentes, do número de descartes de resíduos sólidos e a quantidade de lixo gerado (CARVALHAL, 2016).

A cadeia produtiva das indústrias têxteis é responsável por quase diariamente, despejar grandes volumes de contaminantes nos corpos hídricos, entre eles estão majoritariamente, surfactantes e corantes (GILPAVAS; DOBROSZ-GÓMEZ; GÓMEZ-GARCÍA, 2018).

## 2.2 CORANTES SINTÉTICOS

Dentre os constituintes dos efluentes da indústria da moda estão os corantes sintéticos, que em sua maioria causam toxicidade aos corpos hídricos. São compostos que são usados em solução e dão cor aos mais diversos materiais, porque são intensamente coloridos e pigmentados (ABIQUIM, 2018).

De forma geral os corantes podem ser divididos em nitro, nitroso, azo, arilmetano e carbonila. Esta classificação se baseia na estrutura química do corante, em que há a presença de grupamentos cromóforos, que são responsáveis pela coloração do material, e grupamentos auxocromos que permitem que a coloração seja fixada (SANTANA, 2020).

Cerca de 80% dos corantes utilizados na indústria são do tipo azo, eles possuem baixo custo, tem alta estabilidade e podem produzir uma gama extensa de cores. Esse tipo de corante, tem essa designação pois possuem em sua estrutura grupos azos (C-N=N-C). A presença desses grupamentos em efluentes e corpos hídricos é motivo de preocupação, uma vez que quando as ligações de nitrogênio são quebradas, geram cargas tóxicas, aminas aromáticas, que são cancerígenas e mutagênicas (ZANONI; YAMANAKA, 2016; KISHOR *et al.*, 2021).

Os corantes em associação com outra gama de compostos advindos da indústria, como ácidos, álcalis, amido, detergentes, surfactantes e solventes geram uma alta carga tóxica e poluição dos corpos hídricos (TAVANGAR *et al.*, 2019). A presença dos corantes no meio ambiente causa graves impactos para a saúde da população, como problemas de pele e celeumas no sistema nervoso. Além disso a alimentação humana feita com animais e plantas contaminados com corantes, pode causar problemas como hipertensão, diarreia, febre e cólicas (ANTEDOMENICO, 2018).

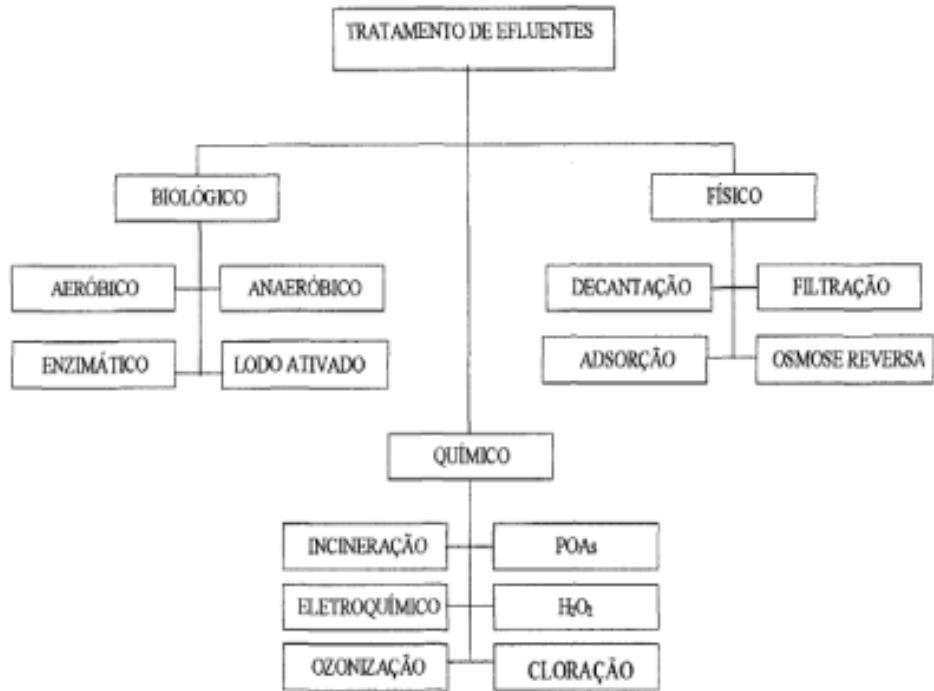
Isso mostra a necessidade de aplicar tratamentos e soluções para tratar os efluentes com presença de corantes sintéticos, de forma a eliminar sua presença ou mitigá-la ao máximo (SHARMA *et al.*, 2022). Para atender as demandas dos órgãos ambientais, as indústrias têxteis têm procurado maneiras de minimizar a coloração dos seus efluentes, dado que este é o principal problema do descarte de suas águas residuais, juntamente com parâmetros como cor, pH, turbidez e DBO (AL-TOHAMY *et al.*, 2022).

## 2.3 TRATAMENTO DE EFLUENTES

A maior parte dos efluentes industriais são tratados via processos físicos, químicos ou biológicos, ou quiçá, uma junção deles. Os processos físico-químicos apresentam alta eficiência na remoção de cor, porém geram lodos que mais tarde necessitarão de tratamento. Os tratamentos biológicos têm uma boa taxa de remoção de matéria orgânica, mas possuem baixa remoção de coloração dos efluentes, uma vez que os corantes têm alta estabilidade química. Por isso, diferentes tipos de tratamento vêm sendo avaliados como etapa de pós-tratamento, para otimizar a degradação de poluentes, como os corantes e assim impedir a propagação de contaminantes no meio ambiente (CAI *et al.*, 2017).

Na Figura 1, estão denotados os principais tipos de tratamentos de efluentes e suas segmentações. Dentre os tipos de tratamentos de efluentes com base química estão os processos oxidativos avançados.

**Figura 1:** Tipos de tratamentos de efluentes

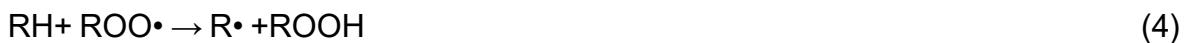
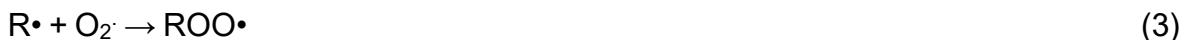


Fonte: Oliveira; Souza (2018)

### 2.3.1 Processos oxidativos avançados

Os processos oxidativos avançados (POA) têm se destacado no tratamento de efluentes das indústrias devido à capacidade de reduzir os impactos ambientais. São aplicados nos mais diversos tipos de indústrias, desde têxtil, até petrolífero e farmacêutico (BALU *et al.*, 2022).

O princípio básico do POA é degradar os poluentes através de compostos químicos reativos, como os radicais hidroxila ( $\text{HO}^\bullet$ ) que ao entrarem em contato com os compostos em solução são capazes de mineralizar os contaminantes, convertendo idealmente em  $\text{H}_2\text{O}$ , sais orgânicos e  $\text{CO}_2$ . As Equações 1, 2, 3 e 4 representam de forma generalizada, as reações de degradação dos compostos orgânicos, usando como agente oxidante o  $\text{H}_2\text{O}_2$ .



Os radicais hidroxila disponíveis para reação são gerados, através de fortes agentes oxidantes, tal como o peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) (SHAHIDI; ROY; AZZOUZ, 2015). Estes radicais também podem ser formados através da oxidação eletroquímica ou por cavitação, com uso de ondas ultrassônicas. O alto potencial padrão de redução do  $\text{HO}^\bullet$  garante a sua capacidade de oxidar diferentes tipos de poluentes orgânicos, gerando níveis mais rápidos de degradação em comparação com outros agentes oxidantes (BRILLAS, 2020).

Uma desvantagem no uso desse tipo de tecnologia é a possibilidade de produção de subprodutos de caráter mais tóxico e mais resistentes a deterioração no meio ambiente do que o poluente inicialmente usado. Além disso, o custo relativamente alto de manutenção, implementação, operação e de aquisição de bens é um forte impedimento. Para evitar isso, no emprego de POA têm sido utilizadas alternativas como catalisadores de baixo custo, combinação com outros procedimentos, e até uso de luz solar natural para facilitar e baratear o tratamento desses efluentes (KISHOR *et al.*, 2021).

### 2.3.2 Tipos de processos oxidativos avançados

De forma geral, os POAs podem ser classificados, dependendo das rotas de geração de hidroxila ( $\text{HO}\cdot$ ) que foram utilizados ou da presença/ausência de catalisadores insolúveis em água. Dentre os tipos existentes, pode se classificar os sistemas em: químicos, fotoquímicos, sonoquímicos e eletroquímicos (SANTANA *et al.*, 2023).

São exemplos de processos químicos, a peroxidação, que faz uso exclusivo do  $\text{H}_2\text{O}_2$ , a ozonização e a reação de Fenton. Os sistemas sonoquímicos fazem o uso de ultrassom (US), como é o caso da fotocatálise/US e dos processos sono-Fenton e sono-foto-Fenton. Os sistemas fotoquímicos são aqueles que apresentam uso por  $\text{H}_2\text{O}_2$ /radiação (fotoperoxidação),  $\text{O}_3$ /radiação, processo foto-Fenton e fotocatálise heterogênea. São exemplos de sistemas eletroquímicos a oxidação anódica e os processos eletro-Fenton, foto-eletro-Fenton e sono-eletro-Fenton (BELLO; RAMAN; ASGHAR, 2019).

Dentre os POAs mencionados, destacam-se os processos fotoperoxidação, Fenton, foto-Fenton e sono-Fenton (GARCÍA *et al.*, 2017). A fotoperoxidação consiste na combinação de  $\text{H}_2\text{O}_2$  com a radiação UV ou solar, ela é uma alternativa simples e clássica de POA para degradar contaminantes orgânicos, pois como há a produção de hidroxila. Ela é mais eficiente do que o uso individual do catalisador ou da radiação (YADAV; SELLAMUTHU; TYAGI, 2020).

Uma variável muito importante para o estudo da degradação, é a concentração de oxidante, uma vez que, em excesso o peróxido de hidrogênio leva a formação de outros radicais (superóxido, hidroperoxil) que atuam sequestrando os radicais hidroxila. Nas Equações 5 e 6, verifica-se que o equilíbrio é deslocado, levando a formação de espécies de oxigênio indesejadas como o hidroperoxila ( $\text{HO}_2^-$ ) reduzindo assim a eficiência do POA (ESTEVES; RODRIGUES; MADEIRA, 2018).



O processo Fenton, por sua vez, consiste na oxidação por meio da geração de radicais  $\text{HO}\cdot$ , que ocorre pela junção de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e íons de ferro em solução aquosa (Equações 7 e 8) (FENTON, 1894; GRASSI *et al.*, 2019).



Em comparação aos outros processos oxidativos avançados, o processo Fenton é considerado uma alternativa de menor custo, pois sua aplicação é simples e não requer controle de temperatura e pressão do meio. O ferro, utilizado como catalisador, é abundantemente encontrado na natureza, o que torna sua utilização mais vantajosa. Entretanto, o controle rigoroso do pH é um fator que pode prejudicar sua eficiência. Diferentes fatores como a estrutura química do contaminante, o pH, a concentração de ferro e peróxido de hidrogênio e a carga orgânica presente, podem influenciar na velocidade de degradação do contaminante (GOMES, 2019).

Alayli *et al.* (2021) ao analisar a degradação do azul de metileno de rejeitos de águas advindas de indústrias têxteis, usado no processo de tingimento de algodão, usando processo Fenton acoplado a um catalisador de *chitosan-sunflower-nano-iron* (CSN) obtido através de síntese verde. Os autores constataram que após otimização dos parâmetros operacionais, foi alcançado depois de 227 min, com um pH de aproximadamente de 6, uma degradação de 98% do corante analisado.

Embora o processo Fenton seja capaz de degradar compostos orgânicos de forma satisfatória, sabe-se que a adição de uma fonte de radiação pode aumentar sua eficiência na mineralização dos compostos. Nesse caso, tem-se o processo foto-Fenton (AMETA *et al.*, 2018).

A Equação 9 apresenta o mecanismo do processo foto-Fenton, que demonstra a possibilidade de aumentar as taxas de degradação através da promoção da fotorredução do  $\text{Fe}^{+3}$  para  $\text{Fe}^{+2}$ , resultando em uma maior eficiência de mineralização em comparação com a reação de Fenton (ULLIMAN *et al.*, 2018). Além de que, o uso de radiação promove a descarboxilação dos complexos estáveis de carboxilato férrico que são prejudiciais a foto-decomposição (GALEANO, 2019).



O radical hidroxila é diretamente originado pela fotólise de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e indiretamente pela regeneração de  $\text{Fe}^{+2}$ . Estes íons de ferro são hidrolisados formando hidróxidos insolúveis. Portanto, o pH do meio é um fator importante nas reações envolvidas e afeta a velocidade de degradação do composto orgânico (FIOREZE, 2018).

Tem-se que uma faixa de pH, entre 2,5 e 3,5, proporciona a máxima eficiência de degradação. Isso é explicado pelo fato de que a precipitação de  $\text{Fe}^{+3}$  acontece em valores de pH acima de 3,5 reduzindo a interação com o  $\text{H}_2\text{O}_2$  e a produção de  $\text{HO}\cdot$ . Em contrapartida, para valores de pH menores que 2,5, a velocidade de degradação também é afetada devido às altas concentrações de  $\text{H}^+$  que podem roubar radicais hidroxila (GUERRA *et al.*, 2019).

Os processos Fenton e foto-Fenton são alternativas viáveis para o tratamento de efluentes têxteis, devido ao baixo custo dos reagentes, como o sulfato ferroso e o peróxido de hidrogênio, em comparação a outras tecnologias como a ozonização. O processo foto-Fenton é considerado energeticamente mais eficiente em comparação ao Fenton, apresentando alta eficiência no tratamento de águas residuais (NUNES, 2022).

### **2.3.3 Catalisadores a base de ferro**

Dentre os catalisadores empregados nos diferentes tipos de POA, destaca-se a utilização dos que possuem como base, o ferro. Estes apresentam alta capacidade de oxidação e degradação de compostos orgânicos. Além disso, o ferro é um elemento abundante e de baixo custo, o que torna os catalisadores a sua base uma alternativa economicamente viável para o tratamento de águas e efluentes. (NASCIMENTO *et al.*, 2017).

Os processos Fenton e foto-Fenton podem ainda, ser classificados como sistemas homogêneos ou heterogêneos, dependendo da natureza dos catalisadores utilizados. No sistema homogêneo, ocorre a geração de  $\text{HO}\cdot$  pela adição de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e os catalisadores estão solubilizados na solução. No sistema heterogêneo, ocorre a geração de  $\text{HO}\cdot$  pela adição de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , estando o catalisador insolúvel (RUBEENA *et al.*, 2018).

O uso do sistema homogêneo apresenta desvantagens como a geração de grandes quantidades de lodo, uma vez que este é composto principalmente por material orgânico e inorgânico, além de compostos oxidados durante o processo de tratamento. A sua formação pode afetar a eficiência do tratamento, uma vez que o lodo pode acumular-se no sistema e reduzir a transferência de massa e calor, além de que pode ser difícil e caro para tratar (BELLO *et al.*, 2019).

O sistema heterogêneo de suspensão é composto por partículas do catalisador dispersas na solução a ser tratada. Uma das principais vantagens desse sistema é a facilidade de preparação e aplicação, pois não é necessário suporte sólido para imobilização do catalisador. No entanto, uma das principais desvantagens é a dificuldade de separação das partículas do catalisador do meio reacional após a reação, o que pode levar à perda do catalisador e à formação de subprodutos indesejáveis (SALEH; TAUFIK, 2019)

O sistema heterogêneo quando utiliza o catalisador suportado garante a imobilização das partículas em uma matriz sólida. Uma das principais vantagens desse sistema é a facilidade de separação do catalisador do meio reacional após a reação, permitindo a reutilização do catalisador e a redução da formação de subprodutos indesejáveis (VAZ, 2015).

Além disso, a estabilidade térmica do catalisador pode ser aumentada e a segurança operacional pode ser melhorada. Outra vantagem é a possibilidade de controlar o tamanho das partículas do catalisador, o que pode influenciar na atividade e seletividade do material (GARCIA *et al.*, 2018).

Ao comparar os dois tipos de sistemas, o heterogêneo apresenta como pontos favoráveis: a reutilização do catalisador, uma maior amplitude de trabalho para a faixa de pH e boa estabilidade. Logo, este tipo de POA se mostra uma alternativa mais econômica e eficiente para a oxidação avançada de compostos orgânicos presentes em efluentes. Além disso, sua aplicação em nanocompósitos tem mostrado resultados promissores na remoção de poluentes, como fármacos e corantes (SARAVANAN, 2018).

## 2.4 NANOCOMPÓSITOS

Compósitos são os produtos da mistura entre materiais de naturezas e fases distintas (matriz e reforço) com o intuito de obter melhoria nas características do material polimérico. Os reforços mais usados são diferentes tipos como argila, fibras e carbonatos (CALLISTER, 2008).

Brown, em 1886, constatou que a partir de bactérias é possível produzir uma membrana na sua superfície de um caldo de fermentação do vinagre. Depois de análises foi possível verificar que a estrutura dessa membrana era idêntica a da celulose vegetal. Mais tarde essa membrana foi denominada celulose bacteriana (CB).

Desde então as reações bioquímicas da síntese de celulose têm sido extensamente documentadas, com o uso das mais diversas bactérias (VINHAS *et al.*, 2020).

Após os estudos de Brown, com o passar dos anos, outros ocorreram como os de Minor *et al.* (1954) onde os pesquisadores sintetizaram CB usando manitol com e sem etanol, e Schramm *et al.* (1957). Neste último trabalho, os autores realizaram a biossíntese de celulose para melhor compreender processos bioquímicos envolvidos e sua relação com a utilização de diferentes substratos, usando radioquímica para detectar a presença de C<sup>14</sup>.

Com o decorrer dos anos, diversas outras categorias de microrganismos além de *Bacterium xylinum* foram exploradas na produção do biopolímero, incluindo o *Aerobacter*, *Achromobacter*, *Agrobacterium* e *Komagataeibacter* (FONTANA *et al.*, 2017). No entanto, dentre as bactérias incluídas no gênero *Komagataeibacter*, como *K. hansenii*, *K. europaeus*, *K. oboediens*, *K. intermedius* e *K. xylinus*, estas últimas têm sido as mais pesquisadas, pois produzem uma quantidade significativa de celulose. Além disso, utilizando-se essas linhagens de bactérias, a celulose pode ser produzida a partir de várias fontes de carbono e nitrogênio, tornando-se uma alternativa economicamente viável de grande interesse (GOTTSCHALK *et al.*, 2022).

A celulose bacteriana tem sido utilizada como matriz polimérica, de boa performance principalmente pelas suas propriedades de alta compatibilidade com uma variada de compostos e com diversas aplicações em áreas desde indústria farmacêuticas até alimentícias (FERNANDES *et al.*, 2020). Com uma gama de possibilidades a serem exploradas, os nanocompósitos à base de celulose bacteriana estão sendo usados como opções na área de tratamento de efluentes. Estes materiais vêm sendo desenvolvidos com características como alta capacidade catalítica para atuar na degradação de poluentes (SAYYEDA *et al.*, 2021).

Wahid *et al.* (2021) produziram um nanocompósito de celulose bacteriana e depois impregnaram óxido de zinco (CB/ZnO) e constataram que o nanocompósito apresentava atividade fotocatalítica na degradação do corante laranja de metila sob radiação UV. Rahman *et al.* (2021) também produziram um material compósito com boa atividade fotocatalítica utilizando CB, dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>) e dióxido de silício (SiO<sub>2</sub>). Após 50 min sob radiação UV, os autores conseguiram degradar cerca de 97% do corante. Yang *et al.* (2020) desenvolveram um material compósito a base de CB com nanopartículas de TiO<sub>2</sub> e revestimento com polidiamina (PDA), que apresentou boas capacidades fotocatalíticas. Gomes *et al.* (2021) estudaram a degradação do

corante preto direto 22, em reator de LED usando sulfato ferroso através de processo foto-Fenton e mostraram que a aplicação desse tratamento é uma alternativa barata e efetiva na degradação do corante em questão. Os autores indicam a possibilidade de sua aplicação em larga escala, melhorando a qualidade dos efluentes liberados pela indústria têxtil, sem aumentar excessivamente o custo do processo.

Na literatura é possível encontrar estudos com nanocompósitos de CB/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (LV *et al.*, 2018 e MARGHAKI *et al.*, 2022). Estes trabalham mostram que o uso de nanocompósitos é uma alternativa viável para emprego como catalisadores nos processos fotocatalíticos, impedindo a lixiviação e facilitando a reutilização no processo de degradação (ZHAO *et al.*, 2019).

Porém, independente do tipo de POA utilizado, por vezes são gerados subprodutos que podem ser mais tóxicos que os compostos iniciais, tornando necessário avaliar a toxicidade, antes e após o tratamento (SANTANA *et al.*, 2018).

## 2.5 AVALIAÇÃO DE TOXICIDADE

Os POA por muitas vezes não conseguem promover a mineralização completa do contaminante durante o tratamento, fazendo com que sejam geradas espécies intermediárias mais tóxicas que o composto inicial. Assim, é preciso estudar a toxicidade dos efluentes envolvidos, bem como analisar o possível impacto que pode causar no meio ambiente (KLAUCK *et al.*, 2017).

Segundo Wang *et al.* (2020), os testes empregando vegetais para análise de indicadores de toxicidade são alternativas viáveis. Priac; Badot; Crini (2017) realizaram testes que avaliaram os efeitos de efluentes tratados na germinação e crescimento de sementes. Recentemente, em estudos realizados por Cherif *et al.* (2022), Figueiredo *et al.* (2022), Gorozabel-Mendoza *et al.* (2021), Muneer *et al.* (2020) e Dória *et al.* (2020), a toxicidade de amostras contendo corantes têxteis antes e depois do tratamento via POA foi avaliada usando sementes de vegetais, como alface (*Lactuca Sativa*) e cebola (*Allium cepa*).

No trabalho desenvolvido por Silva *et al.* (2018) as avaliações de toxicidade de uma solução contendo os corantes vermelho direto 23, vermelho direto 227 e laranja direto 26 foram realizadas em sementes de rúcula (*Eruca sativa*), almeirão (*Cichorium intybus*), manjericão (*Ocimum basilicum*) e mostarda (*Brassica juncea*). Os autores

verificaram que as sementes não tiveram sua germinação e crescimento de radículas afetados após o tratamento via POA.

No trabalho desenvolvido por Locio *et al* (2018), as análises de toxicidade para o corante vermelho congo foram realizadas com sementes de rúcula (*Eruca vesicaria sativa*). Os pesquisadores constataram uma diminuição da toxicidade após o tratamento quando comparado com a solução inicial de corante vermelho.

Logo, os testes de toxicidade buscam avaliar as diferentes respostas biológicas advindas dos efluentes, sendo executados com as especificidades do tratamento otimizados. Para tal, as alíquotas das amostras devem ser coletadas no tempo da estabilização da reação (ZHANG *et al.*, 2018).

## 2.6 AVALIAÇÃO DE CINÉTICA

A avaliação cinética é feita com base no estudo da taxa de degradação e a ordem da cinética. De forma geral, a cinética da degradação de poluentes de origem orgânica é de pseudo-primeira ordem (GANIYU; SABLE; EL-DIN, 2022). Em modelos não-lineares, pode-se usar o modelo proposto por Chan; Chun (2003), descrito na Equação 10.

$$\frac{C}{C_0} = 1 - \frac{t}{\rho + \sigma t} \quad (10)$$

Onde tem-se que: C é a concentração em um determinado tempo e  $C_0$  é a concentração inicial. As variáveis  $1/\rho$  e  $1/\sigma$  são respectivamente, a taxa inical e a capacidade oxidativa máxima.

A Equação 10 pode ser linearizada, levando a Equação 11.

$$\rho + \sigma t = \frac{t}{1 - \frac{C}{C_0}} \quad (11)$$

He *et al.* (2016) também propuseram um modelo que descreve a cinética de forma semelhante ao de Langmir-Hinshelwood, como apresentado na Equação 12.

$$\frac{-dC}{dt} = kC \quad (12)$$

Sendo C a concentração dos corantes e k a taxa de reação de pseudo-primeira ordem.

O modelo cinético proposto por Chan e Chu (2003) foi empregado por Gorozabel-Mendoza *et al.* (2021) para avaliar a adequação dos dados experimentais obtidos no tratamento de soluções binárias de corantes utilizando o sistema foto-Fenton *sunlight*. Os autores obtiveram um bom ajuste dos dados (maior que 95%) ao modelo cinético e os parâmetros do modelo indicaram que o corante teve uma boa taxa de degradação e uma boa capacidade oxidativa.

Por sua vez, Santos Júnior *et al.* (2021) utilizaram os modelos propostos por Chan e Chu (2003) e He *et al.* (2016) para avaliar os ajustes dos dados experimentais obtidos no tratamento de uma mistura de corantes pelo sistema foto-Fenton LED. Os dados foram bem ajustados aos modelos propostos e os parâmetros cinéticos indicaram que as taxas de degradação e capacidade oxidativa do tratamento heterogêneo são menores do que as do tratamento homogêneo.

No trabalho desenvolvido por Feng *et al.* (2022), os pesquisadores avaliaram a se os dados obtidos para degradação do corante de azul de metileno usando processo foto-Fenton foram bem ajustados ao modelo proposto. Após tratamento dos dados, os autores concluíram com base nos valores de  $R^2 > 99\%$ , que o modelo de pseudo-primeira ordem foi o que melhor descreveu o processo.

### 3 METODOLOGIA

As metodologias que foram utilizadas para a produção da CB, dos nanocompósitos e a aplicação no POA, estão descritas nesta seção. Aqui também estão apresentados os materiais utilizados neste trabalho.

#### 3.1 PRODUÇÃO DA CELULOSE BACTERIANA

Neste trabalho foi usado a cepa *Komagataeibacter hansenii* para a produção de CB e os meios de cultura Hestrin-Schram (HS) e salino (SANTANA *et al.*, 2018). Para ativar e conservar as bactérias do tipo *K. hansenii*, foi utilizado o meio de cultura HS durante a etapa de repicagem. O meio salino foi empregado nas etapas de preparação do inóculo e da CB.

A produção da CB foi feita em duas etapas: preparação do inóculo e fermentação. Para preparar o inóculo, foram transferidas 3 alças de células de *K. hansenii* para frasco de Erlenmeyer com 50 mL de meio salino estéril. Em seguida, 0,5 mL de álcool etílico absoluto foi adicionado ao meio, e o material foi incubado em sistema estático a  $30 \pm 2$  °C por 5 dias. Essa etapa teve como objetivo padronizar a quantidade de bactérias utilizadas na produção da CB (SANTANA *et al.*, 2018).

A etapa de fermentação foi executada em placa de cultivo de 24 poços. Uma nova suspensão foi produzida contendo o inóculo previamente produzido, meio salino e 1% de álcool etílico. Em seguida, 2,42 mL da mistura foram distribuídos em cada poço da placa de cultivo. O processo de fermentação se deu a  $30 \pm 2$  °C por um período de 7 dias. Após término da etapa, a CB estava pronta para ser utilizada na etapa de produção dos nanocompósitos, sendo impregnada com os íons de ferro (SANTANA *et al.*, 2018).

#### 3.2 PRODUÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS

Os nanocompósitos de CB/Fe foram produzidos usando o método *ex-situ*, empregando duas matrizes férricas distintas. Como fontes de ferro foram empregadas soluções de  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , onde as membranas de celulose foram mergulhadas nas soluções individuais das matrizes de ferro. Em ambos os casos foi utilizada uma concentração de ferro de  $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , a  $30 \pm 2$  °C. Assim para o processo

de impregnação, 50 membranas de CB foram imergidas durante 2 h por quatro vezes. Sendo entre cada imersão, secado o material em estufa a 50°C e após disponibilizado para uso na etapa de tratamento da mistura de corantes em estudo. (SILVA *et al.*, 2022).

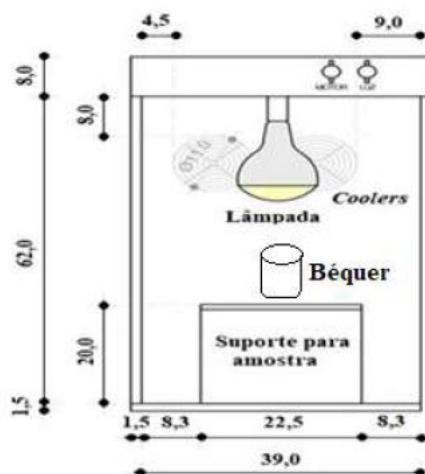
### 3.3 TRATAMENTO VIA POA USANDO O NANOCOMPÓSITO DE CB/Fe

Uma vez obtidos os nanocompósitos de CB/Fe, eles foram empregados na degradação de corantes têxteis via POA foto-Fenton. Para isto foi preparada uma solução aquosa contendo a mistura dos corantes sintéticos preto direto 22 (PD22), vermelho direto 23 (VD23), vermelho direto 227 (VD227) e azul reativo 21 (AR21), todos na concentração de 15 mg·L<sup>-1</sup>.

Foi realizado um estudo preliminar para avaliar qual tipo de fonte de ferro ( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  e de  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) deu origem ao nanocompósito mais eficiente para promover o tratamento da mistura dos corantes em estudo. Para isso, experimentos independentes foram realizados utilizando 200 mL da solução de trabalho em pH 3-4, concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  de 100 mg·L<sup>-1</sup>, variando a quantidade dos nanocompósitos de CB/Fe (3, 5 e 8 unidades). Esses parâmetros foram escolhidos com base em trabalhos prévios desenvolvidos pelo grupo de pesquisa (SANTANA, 2020; SILVA *et al.*, 2018).

A mistura aquosa dos corantes foi exposta à lâmpada artificial (*sunlight*) da OSRAM (300W) (SANTANA *et al.*, 2018). Para isso, foi utilizado um reator de bancada, com revestimento de folha de alumínio (Figura 2).

**Figura 2:** Esquema do reator, com cotas em cm.



Fonte: Santana (2020)

Para determinar a eficiência de degradação em cada ensaio, a concentração da solução da mistura de corantes antes e após o POA foi avaliada via espectrofotometria de ultravioleta/visível no comprimento de onda de 508 nm, conforme descrito no trabalho de Santana *et al.* (2023).

### 3.4 AVALIAÇÃO DA VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE PERÓXIDO

Nesse caso, foi analisada a influência que a concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  pode exercer no processo oxidativo avançado, nas seguintes condições experimentais:  $[\text{H}_2\text{O}_2]$  igual a 80, 100 e 120  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ . Os ensaios foram realizados durante 60 min, sendo determinados os percentuais de degradação de cada ensaio.

### 3.5 AVALIAÇÃO CINÉTICA

A avaliação cinética permitiu realizar o acompanhamento da degradação da mistura dos corantes têxteis em estudo, empregando as melhores condições operacionais. Para isto foram retiradas alíquotas nos seguintes tempos: 0, 2, 5, 10, 15, 20, 30, 45, 60, 75, 90, 120, 150, 180 min. Em seguida, os dados experimentais foram ajustados aos modelos cinéticos propostos por Chan; Chu (2003) e He *et al.* (2016). As equações referentes aos modelos avaliados foram introduzidas no item 2.6.

### 3.6 CARACTERIZAÇÃO DO NANOCOMPÓSITO

O nanocompósito que obteve melhor desempenho de degradação foi analisado (antes e após) o processo foto-Fenton por espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR). As análises de FT-IR foram realizadas no equipamento PerkinElmer Spectrum 400, com o auxílio de um acessório de reflectância total atenuada (ATR). Sendo as amostras lavadas previamente. O objetivo desta etapa foi identificar os grupos funcionais dos nanocompósitos antes e após o tratamento. Para isso, foram gerados os espectros de absorção das amostras, que foram obtidos na faixa de comprimento de onda entre 4000 e 530  $\text{cm}^{-1}$  com uma resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$  em 64 varreduras (SANTANA *et al.*, 2023).

### 3.7 AVALIAÇÃO DO REÚSO DO NANOCOMPÓSITO

Uma vez realizada a otimização dos parâmetros obtidos nas etapas anteriores, passou-se ao estudo do reúso do nanocompósitos de CB/Fe. Para isso, foi verificado se é possível reutilizar o catalisador avaliando a variação da porcentagem de degradação da mistura de corantes no  $\lambda$  monitorado entre os ciclos de uso do nanocompósito. Nesta etapa foi analisado se havia necessidade de reimpregnação do material reforço (íons de ferro) na estrutura do nanocompósito usado, ou seja, se era preciso realizar a imersão do material na solução de Fe para manter a eficiência do tratamento proposto.

### 3.8 AVALIAÇÃO DA TOXICIDADE

Os testes de toxicidade foram realizados com uso das sementes de tomilho (*Thymus vulgaris*) e rúcula larga (*Eruca sativa*). 20 sementes de cada espécie foram expostas a alíquotas de água destilada (controle negativo), as soluções aquosas contendo a mistura dos corantes antes e após o tratamento e uma solução de ácido bórico 3% (controle positivo). As sementes foram colocadas em placas de Petri com 4 mL de cada amostra durante 5 dias em temperatura de  $25 \pm 2$  °C, sob ausência de luz. Os testes foram realizados em quintuplicata. Ao final do período de incubação foi avaliado o número de sementes que apresentou germinação e crescimento (SANTOS *et al.*, 2019).

Em seguida, avaliou-se o crescimento radicular e determinou-se os valores dos índices de germinação (IG) e de crescimento relativo (ICR), conforme disposto nas Equações 13 e 14, respectivamente (YOUNG *et al.*, 2012).

$$IG = ICR \frac{SGA}{SGC} \times 100 \quad (13)$$

$$ICR = \frac{CRA}{CRC} \quad (14)$$

Onde, SGA representa o número de sementes germinadas da amostra e SGC o número de sementes germinadas do controle negativo e CRA e CRC representam o comprimento total da raiz da amostra e do controle negativo, nesta ordem.

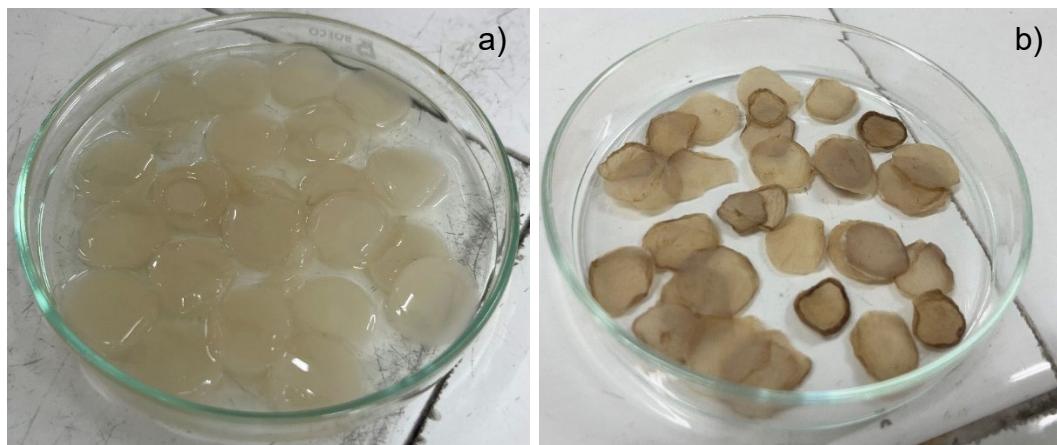
## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados encontrados para o tratamento da mistura de corantes têxteis via POA, a caracterização do nanocompósito, a avaliação cinética e de toxicidade estão expostos e discutidos nesta seção.

### 4.1 PRODUÇÃO DA CELULOSE BACTERIANA E DOS NANOCOMPÓSITOS

A produção da CB é uma etapa essencial para a produção dos nanocompósito de CB/Fe e para a etapa do tratamento via POA foto-Fenton. A Figura 3 apresenta como ficaram as membranas de celuloses bacterianas após o processo de produção da matriz polimérica e os nanocompósito de CB/Fe obtidos.

**Figura 3:** a) CB obtida através da metodologia, b) NC de  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$



Fonte: o autor (2023)

Analizando a Figura 3, verifica-se que as membranas de CB, assim como os NC apresentaram tamanho e formato regulares, garantindo que podem ser utilizadas para a etapa de produção do NC. Deste modo, os NC puderam ser utilizados na etapa de tratamento da mistura de corantes têxteis via POA.

### 4.2 TRATAMENTO VIA POA USANDO O NANOCOMPÓSITO DE CB/Fe

Para o estudo preliminar foram realizados ensaios de degradação usando o POA foto-Fenton empregando diferentes quantidades do nanocompósito CB/Fe (produzidos a partir de duas fontes de ferro), durante 60 min. Nesta etapa foi avaliada

qual nanocompósito apresentava as melhores propriedades photocatalíticas, assim como quantas unidades de membranas eram necessárias para atingir uma maior degradação da mistura de corantes em estudo. Os dados desse estudo preliminar de degradação podem ser observados na Tabela 1.

Tabela 1 – Análise comparativa da degradação da mistura de corantes têxteis usando  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  como fonte de ferro para produção de nanocompósitos CB/Fe

Fonte de ferro para obtenção do nanocompósito	% de Degradação utilizando diferentes quantidades de membranas CB/Fe		
	3	5	8
$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	61,78	68,49	78,93
$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	71,13	90,23	90,12

Fonte: o autor (2023)

Analizando a Tabela 1, percebe-se que os nanocompósitos produzidos a partir de  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  conduziram a uma degradação menor do que aqueles confeccionados a partir de  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ . As diferenças percentuais de degradação para 3, 5 e 8 unidades do material foram cerca de 9,35; 21,74 e 11,19%, respectivamente. Isso ocorreu porque a presença de íons  $\text{Cl}^-$ , em toda faixa de pH causa uma interferência negativa acentuada no processo de degradação dos corantes. Chen *et al.* (2022) estudando o efeito do íon cloreto em POA catalisados por vidro metálico à base de ferro para tratamento de efluentes observou que o  $\text{Cl}^-$  elimina os radicais reativos hidroxila ( $\text{HO}^\bullet$ ). Portanto, na presença desses íons, a eficiência de degradação de poluentes é restrinida.

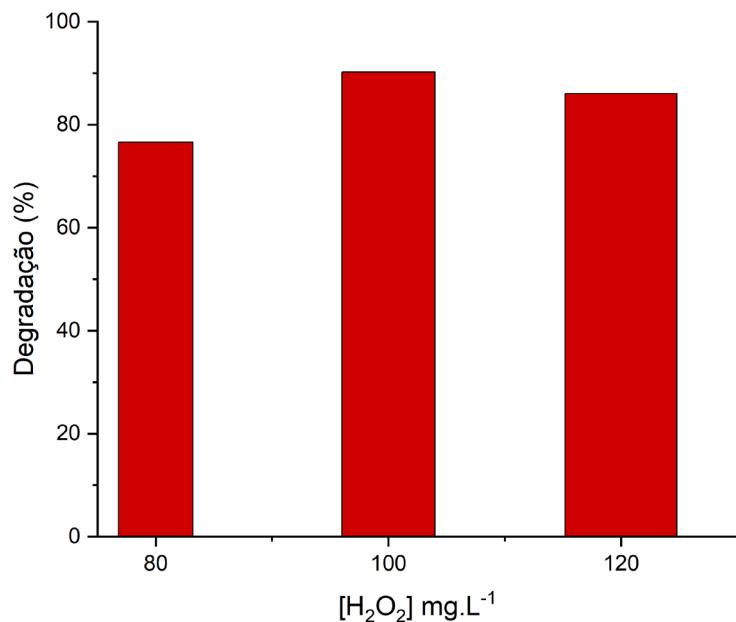
Analizando a Tabela 1 no que diz respeito a quantidade de nanocompósitos utilizados, percebe-se que o ensaio utilizando 5 unidades do material, apresenta os melhores resultados. Para o nanocompósito que usou o  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  como fonte de ferro obteve-se uma eficiência, 0,12 e 21% maior que ao utilizar 5 membranas quando comparado ao utilizar 8 e 3 unidades, respectivamente. Este fato pode ser explicado pela disponibilidade de catalisador no meio reacional, pois uma vez que aumentada a concentração do catalisador a degradação dos compostos analisados diminuiu. Esse efeito é observado quando há excesso de íons ferrosos no sistema, que capturam os radicais hidroxila e os transformam em íons hidroxilas. Além disso, a diminuição na

degradação pode ser causada pela formação de hidróxido ferroso, que é favorecida em concentrações mais altas de ferro (MOUSAVI; VASSEGHIAN; BAHADORI, 2018).

#### 4.3 AVALIAÇÃO DA VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE PERÓXIDO

Nesta etapa foi avaliado o efeito da variação da concentração do  $[H_2O_2]$  no processo de degradação pelo processo foto-Fenton. Utilizando cinco nanocompósitos de CB/Fe e variando a  $[H_2O_2]$  em 80, 100 e 120  $mg \cdot L^{-1}$ . O tempo de tratamento foi de 60 min e os resultados obtidos estão apresentados na Figura 4.

**Figura 4:** Avaliação da variação da  $[H_2O_2]$  no processo foto-Fenton.



Fonte: o autor (2023)

De acordo com a Figura 4, percebe-se que a porcentagem de degradação é 4,61% e 15,12% maior quando a  $[H_2O_2]$  é de  $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  do que com 120 e 80  $mg \cdot L^{-1}$  respectivamente. Mendez-Arriaga (2019) estudando a degradação de fármacos através do processo foto-Fenton determinaram que quanto menor a concentração do peróxido de hidrogênio ( $[H_2O_2]$ ) menor será a quantidade de radicais  $HO \cdot$  o que desfavorece a degradação dos contaminantes no processo. Entretanto, percebe-se que para concentrações maiores do que  $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , também houve um decréscimo na degradação, isso ocorre porque uma alta concentração de peróxido de hidrogênio

gera uma quantidade de radicais hidroxila em excesso, que ao reagir entre si formam radicais menos reativos como hidroperoxila ( $\text{HO}_2^-$ ) e superóxido ( $\text{O}_2^-$ ) que prejudicam e inibem o tratamento (PAZ *et al.*, 2018).

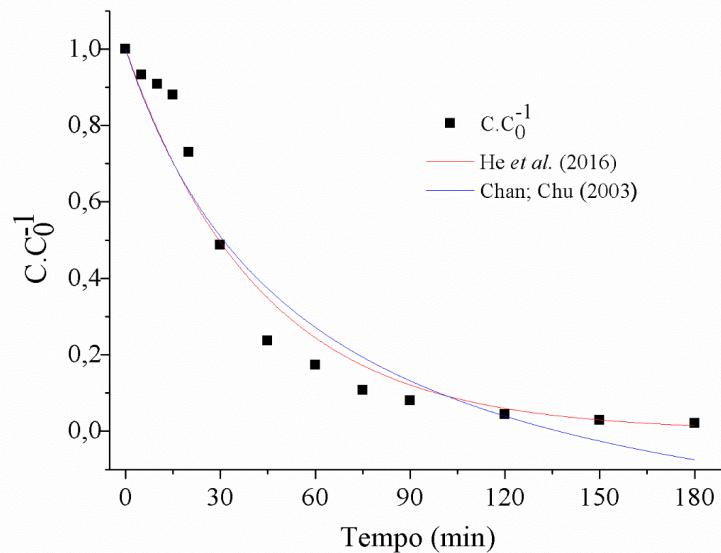
Silva *et al.* (2022) analisando a influência da  $[\text{H}_2\text{O}_2]$  na degradação dos corantes azul reativo 21 e preto direto 22 constataram que as taxas de degradação, ao monitorar os comprimentos de onda 226, 337 e 664 nm, aumentaram ao elevar este parâmetro. O máximo de eficiência foi atingido ao fazer uso de  $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , com valores de degradação de aproximadamente 77%, 83% e 95% para os  $\lambda$  de 266, 337 e 664 nm, respectivamente.

Logo, fica claro a importância de estudar a variação do  $\text{H}_2\text{O}_2$  para identificar qual a concentração limite deste reagente a ser utilizada no processo de forma a maximizar a eficiência do tratamento. Após isso, foi realizado o acompanhamento cinético da degradação da mistura de corantes, e os resultados foram avaliados por meio da aplicação de modelos cinéticos previamente escolhidos da literatura.

#### 4.4 AVALIAÇÃO CINÉTICA

Após avaliação dos parâmetros operacionais, a cinética de reação do processo foto-Fenton foi monitorada usando uma  $[\text{H}_2\text{O}_2]$  de  $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , cinco unidades do nanocompósito CB/Fe cuja fonte de ferro foi o  $\text{FeSO}_4\cdot7\text{H}_2\text{O}$  por um período de 180 min. Os dados coletados foram ajustados aos modelos cinéticos de Chan; Chu (2003) e He *et al.* (2016), conforme apresentado na Figura 5.

**Figura 5:** Adequação dos dados experimentais frente aos modelos cinéticos propostos por Chan e Chu e He *et al.* Condições operacionais: V= 200 mL da solução da mistura de corantes, pH = 3-4, NC de CB/Fe e  $[H_2O_2] = 100 \text{ mg} \cdot L^{-1}$ , T =  $31 \pm 1^\circ\text{C}$ , p = 1 atm.



A partir da Figura 5, pode-se perceber que o decaimento da concentração é maior nos primeiros 45 min da reação. Nota-se também que a estabilização da reação ocorre em 120 min, atingindo 97% de degradação após 150 min. Para uma análise mais detalhada da cinética reacional pode-se avaliar os resultados dos parâmetros de cada modelo, que estão dispostos na Tabela 2.

Tabela 2 – Parâmetros cinéticos para os modelos propostos

Modelos	Parâmetros	
Chan; Chu (2003)	$\frac{1}{\rho}$	0,025
	$\frac{1}{\sigma}$	1,410
	$R^2$	0,937
He <i>et al.</i> (2016)	k	0,023
	$R^2$	0,957

Fonte: o autor (2023)

Analizando a Tabela 2, os resultados da cinética de degradação mostraram uma adequação satisfatória aos dois modelos cinéticos utilizados, com valores de  $R^2$  superiores a 0,93, indicando que o processo de tratamento segue um perfil cinético de pseudo-primeira ordem. Para o modelo de Chan; Chu (2003) pode-se observar que

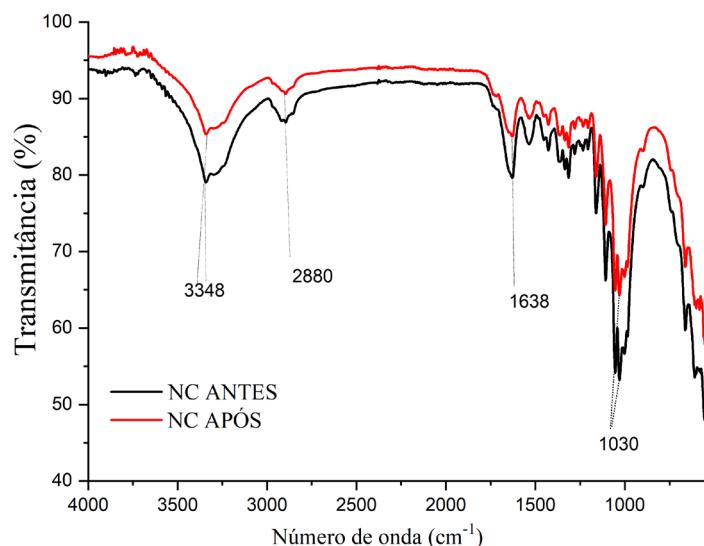
para as variáveis  $1/p$  e  $1/\sigma$  obteve-se valores de 0,025 e 1,410 respectivamente. De acordo com os autores, quanto maior for  $1/p$ , maior será a taxa inicial de decaimento que depende basicamente da  $[H_2O_2]$  e da concentração do catalisador (Fe). A capacidade oxidativa também depende desses parâmetros, sendo mais sensível a concentração do catalisador. Para o modelo de He *et al.* (2016) foi obtido um  $k$ , taxa de reação de pseudo-primeira ordem de 0,023, próximo a  $1/p$ . Fica evidente que a degradação do poluente segue uma cinética de pseudo-primeira ordem. Ashraf *et al.* (2020) analisando a degradação do corante azul de metileno por foto-Fenton também determinaram que o tratamento seguia uma cinética de pseudo-primeira ordem.

Após isso, foi analisada a caracterização do nanocompósito antes de depois do tratamento.

#### 4.5 CARACTERIZAÇÃO DO NANOCOMPÓSITO

Após a cinética e definir, através do estudo preliminar, que o nanocompósito de CB/Fe que utilizou como fonte de ferro o  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  é o mais eficiente, foi realizado a caracterização do material através da análise de FT-IR. Na Figura 7 estão dispostos os espectros de FT-IR do nanocompósito antes e depois utilização no tratamento via POA da mistura de corantes em estudo.

**Figura 6:** Espectros de FT-IR do nanocompósito de CB/Fe antes e depois do uso como catalisador no tratamento de corantes têxteis via POA.



Fonte: o autor (2023)

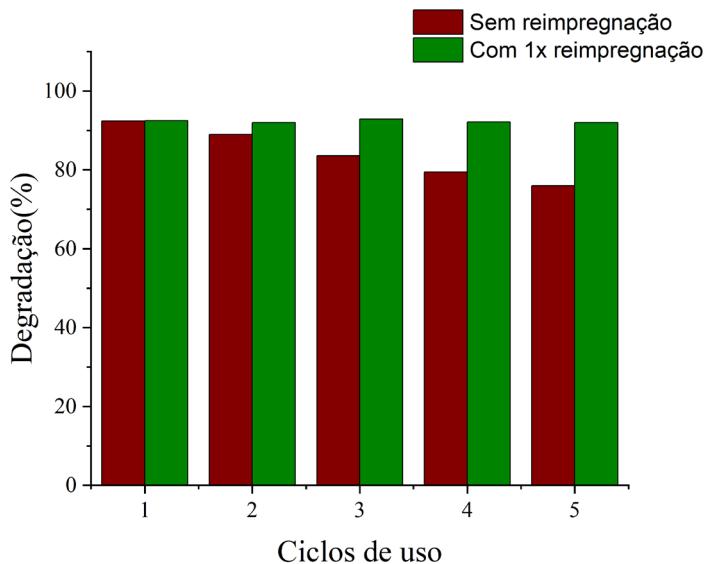
Na Figura 6 foi observado que não há diferença notável entre os espectros do material antes e após o tratamento via POA. Em ambos os casos, foram identificadas bandas características da celulose, como por exemplo, em 3348 cm<sup>-1</sup>. Esta banda refere-se à vibração da tração do grupo hidroxila e indica que existe uma ligação de hidrogênio entre as moléculas do polímero (LEAL *et al.*, 2021). Em 2880 cm<sup>-1</sup> foi encontrada uma banda que representa o alongamento do grupo C-H (OLIVEIRA MOTA *et al.*, 2022). A banda identificada em 1638 cm<sup>-1</sup> foi observada em ambas as curvas e muito provavelmente está relacionado à vibração das moléculas de água presentes, enquanto a de 1030 cm<sup>-1</sup> se deve à vibração de estiramento do éter C-O-C e C-O-H do anel de açúcar (LI *et al.*, 2019). Além disso, percebe-se a estabilidade química da celulose bacteriana o que é crucial para garantir sua integridade estrutural após a adição de carga e peróxido de hidrogênio durante o processo de tratamento de efluentes. Aumentando a eficiência do processo e prolongando a vida útil do material.

Após o estudo preliminar e a caracterização do material antes e após o tratamento, passou-se a avaliação do reúso do nanocompósito.

#### 4.6 AVALIAÇÃO DO REÚSO DO NANOCOMPÓSITO

Nesta etapa, foi verificada a possibilidade de após o primeiro uso dos nanocompósitos, reutilizá-los em outros ensaios. Com base em estudo anterior realizado pelo grupo de pesquisa, avaliou-se este reúso de duas maneiras: com e sem a reposição dos íons de ferro (SILVA *et al.*, 2022). Os resultados obtidos estão apresentados na Figura 7.

**Figura 7:** Avaliação do reúso do catalisador com e sem reimpregnação da fonte de ferro. Condições experimentais:  $V = 200 \text{ mL}$  da solução da mistura de corantes,  $\text{pH} = 3-4$ , NC de  $\text{CB}/\text{Fe}$  e  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $T = 31 \pm 1^\circ\text{C}$ ,  $p = 1 \text{ atm}$  por 120 min.



Fonte: o autor (2023)

Na Figura 7 é possível observar que ao tentar reutilizar o nanocompósito sem realizar reimpregnação há uma redução gradual na porcentagem de degradação à medida que o número de ciclos aumenta. Entre o primeiro e o quinto ciclo, a diferença é de 16,5%. Isso ocorre devido à transferência de parte do ferro absorvido pela estrutura do nanocompósito para a solução de corantes, ou seja, pela passagem deste metal para a matriz aquosa. (SILVA *et al.*, 2022).

Ainda analisando a Figura 7, pôde-se avaliar o número de imersões do material na solução de Fe necessário para estabilizar a degradação em um patamar elevado, superior a 90%. Foi verificado que após uma reimpregnação dos nanocompósitos na solução do metal, a degradação se estabilizou em torno de 92%. Estes resultados evidenciam a viabilidade da reutilização dos nanocompósitos após o processo de reimpregnação. Tal abordagem pode ser considerada uma alternativa economicamente viável, uma vez que permite evitar os custos associados à produção de novos nanocompósitos.

Posteriormente, foi analisada a toxicidade da mistura de corantes, tanto antes como após a aplicação do processo foto-Fenton. Para realizar essa análise, foram utilizados dois tipos de sementes.

#### 4.7 AVALIAÇÃO DA TOXICIDADE

Como durante o POA há a possibilidade de ocorrer a formação de subprodutos tóxicos, foi analisada a toxicidade usando as espécies tomilho (*Thymus vulgaris*) e rúcula larga (*Eruca sativa*). Foram obtidos os resultados apresentados na Tabela 3. É importante destacar que não houve germinação nos ensaios realizados com o controle positivo (ácido bórico).

Tabela 3 – IG e ICR das amostras de sementes.

Amostras	Tomilho ( <i>Thymus vulgaris</i> )		Rúcula ( <i>Eruca sativa</i> )	
	ICR	IG (%)	ICR	IG (%)
CN	1,00	100,00	1,00	100,00
Inicial	0,68	42,71	0,80	68,11
Final	0,98	92,43	1,03	98,76

Fonte: o autor (2023)

A partir dos dados da Tabela 3, pode-se observar que as amostras de tomilho (*Thymus vulgaris*) antes e após o tratamento tiveram valores de IG e ICR menores que o do CN, indicando que a mistura inicial e a final apresentam toxicidade. Isto pode ser atribuído pelo caráter tóxico dos corantes, conforme Shatish Kumar *et al.* (2019). No entanto, a solução após o tratamento via POA, apresentou melhores condições de crescimento, do que a da solução de corante inicial.

Em um estudo desenvolvido por Silva *et al.* (2022) avaliando a toxicidade da mistura de corantes preto direto 22 e azul reativo em sementes de agrião (*Nasturtium officinale*), cenoura (*Daucus carota subsp. Sativus*) e tomilho (*Thymus vulgaris*) verificou-se que após tratamento usando processo foto-Fenton, os valores de ICR foram melhores do que os iniciais pois diminuíram o potencial tóxico da solução estudada.

Em relação às amostras da rúcula (*Eruca sativa*), a solução inicial também apresentou toxicidade, mas a solução final apresentou um ICR levemente maior do que o CN. Isso indica que para essa espécie, o tratamento foi efetivo na redução da toxicidade da solução, pois as sementes germinaram e cresceram melhor na solução tratada do que na inicial, reduzindo a presença de compostos tóxicos na solução. No trabalho desenvolvido por Nascimento *et al.* (2020) analisando a toxicidade dos

corantes tartrazina e amarelo crepúsculo, os autores observaram que as soluções da mistura de corantes, após o tratamento apresentaram germinação levemente maiores à do controle negativo, mas com valores próximos de ICR. De acordo com Young *et al.* (2012), quando os valores de ICR estão entre 0 e 0,8 há uma inibição do alongamento da raiz, para  $0,8 < ICR < 1,2$  não são evidenciados efeitos tóxicos significativos. Logo, pode-se perceber que para as amostras iniciais em tomilho e rúcula há inibição do alongamento da raiz para as espécies analisadas, enquanto para as amostras após o tratamento não houve impactos significativos.

## 5 CONCLUSÃO

Diante dos resultados obtidos neste trabalho é possível concluir que a produção do nanocompósito CB/Fe apresentou maior atividade catalítica ao utilizar  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  como fonte de ferro. Cinco unidades do material foram suficientes para conduzir a uma maior degradação da mistura de corantes têxteis usando o processo foto-Fenton.

Munido desses resultados, na etapa de caracterização por espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier pode-se observar que não há diferença entre os espectros do material antes e após o tratamento. Em seguida analisando a influência da variação da concentração do agente oxidante,  $\text{H}_2\text{O}_2$ , foi possível determinar a melhor concentração para utilização no POA ( $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ).

Durante o estudo cinético, observou-se que os dados experimentais seguem um perfil de pseudo-primeira ordem, adequando-se aos modelos propostos por Chan e Chu e He *et al.* Ao fim da cinética de reação foi observado que o tratamento empregando os nanocompósitos de CB/Fe diminuiu os níveis de toxicidade para as sementes de tomilho e rúcula, no que diz respeito ao índice de crescimento radicular. A avaliação do reúso do nanocompósito mostrou ser possível por pelo menos cinco ciclos, mantendo uma eficiência de 92%. Para isso, é necessário fazer uma reimpregnação na solução de  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ .

Portanto, o uso de nanocompósitos de CB/Fe como catalisador em processos foto-Fenton usando lâmpada *sunlight* é vantajoso principalmente com a possibilidade de reúso do material suporte e possibilidade da substituição da lâmpada sintética pela energia solar natural.

,

## REFERÊNCIAS

ABIQUIM - Associação Brasileira da Indústria Química. Corantes e pigmentos: Aplicações. Disponível em: <[http://www.abiquim.org.br/corantes/cor\\_aplicacoes.asp](http://www.abiquim.org.br/corantes/cor_aplicacoes.asp)>. Acesso em 28 dez. 2022

AHMED, Y.; LU, J.; YUAN, Z.; BOND, P. L.; GUO, J. Efficient inactivation of antibiotic resistant bacteria and antibiotic resistance genes by photo-Fenton process under visible LED light and neutral pH. **Water Research**, v.179, 115878, 2020.

AL-TOHAMY, R.; ALI, S. S.; LI, F.; OKASHA, K. M.; MAHMOUD, Y. A. G.; ELSAMAHY, T.; JIAO, H.; FU, Y.; SUN, J. A critical review on the treatment of dyecontaining wastewater: Ecotoxicological and health concerns of textile dyes and possible remediation approaches for environmental safety. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 231, p. 113160, 2022

ANTEDOMENICO, E. Formação bioética para profissionais da área jurídica: um estudo a partir do caso das pesquisas com células-tronco embrionárias no STF. 2018.

ASHRAF, G. A.; RASOOL, R. T.; HASSAN, M.; ZHANG, L. Enhanced photo Fenton-like activity by effective and stable Al-Sm M-hexaferrite heterogenous catalyst magnetically detachable for methylene blue degradation. **Journal of alloys and compounds**. v. 821, p. 153410, 2020.

BALU, S.; CHUAICHAM, C.; BALAKUMAR, V.; RAJENDRAN, S.; SASAKI, K.; SEKAR, K.; MARUTHAPILLAI, A. Recent development on core-shell photo (electro) catalysts for elimination of organic compounds from pharmaceutical wastewater. **Chemosphere**, v. 298, 134311, 2022.

BARBOSA, P. P.; SANTOS, V. C.; MORAES, K. K.; LONGO, M. T.; RODRIGUES, G. J. Análise do Impacto Ambiental de Fibras Têxteis Naturais, Sintéticas e Artificiais. ENEGEP - Encontro Nacional de Engenharia de Produção, v. I, p. 1-12, 2019

BERG, A; MAGNUS, K.H. Fashion on climate how the fashion industry can urgently act to reduce its greenhouse gas emissions. **McKinsey & Company and Global Fashion Agenda**, 2020.

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. 126197, 2020.

BROWN, A. J. On an acetic ferment which forms cellulose. **Journal of the Chemical Society, Transactions**, v. 49, p. 432-439, 1886.

CAI, Z.; SUN, Y.; LIU, W.; PAN, F.; SUN, P.; FU, J. An overview of nanomaterials applied for removing dyes from wastewater. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 24, p. 15882-15904. 2017

CALLISTER, William D. Jr. Ciências e engenharia de materiais: uma introdução. 7th ed. Rio de Janeiro: LTC, 2008. 705 p. ISBN: 978-85-216-1595-8.

CARVALHAL, André; **Moda com Propósito**: Manifesto pela grande virada. 1<sup>a</sup>. ed. São Paulo: Paralela, 2016. p. 4-391.

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

CHEN, S.; LI, M.; JI, Q.; FENG, T.; LAN, S.; YAO, K. Effect of the chloride ion on advanced oxidation processes catalyzed by Fe-based metallic glass for wastewater treatment. **Journal of Materials Science & Technology**, v. 117, p. 49-58, 2022.

ESTEVES, B. M.; RODRIGUES, C. S.; MADEIRA, L. M. Synthetic olive mill wastewater treatment by Fenton's process in batch and continuous reactors operation. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 25, p. 34826-34838, 2018.

FIOREZE, M. et al. Processos oxidativos avançados: fundamentos e aplicação ambiental. **Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Digital**, v.18, n.1, p.79-91, abr.2018

FENG, K.; HUANG, W.; FU, Z.; HU, X.; FAN, J.; LIU, E. Effective H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Free photo-Fenton processes over ZnSe nanosheets for photocatalytic degradation of dyes and antibiotics. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 134, p. 104312, 2022.

FERNANDES, I. A. A.; PEDRO, A. C.; RIBEIRO, V. R.; BORTOLINI, D. G.; OZAKI, M. S. C.; MACIEL, G. M.; HAMNIUK, C. W. I. Bacterial cellulose: From production optimization to new applications. **International Journal of Biological Macromolecules**, v.164, p.2598- 2611, 2020.

GANIYU, S. O.; SABLE, S.; EL-DIN, M. G. Advanced oxidation processes for the degradation of dissolved organics in produced water: A review of process performance, degradation kinetics and pathway. **Chemical Engineering Journal**, v. 429, 132492, 2022.

GALEANO, L. A.; GUERRERO-FLÓREZ, M.; SÁNCHEZ, C. A.; GIL, A.; VICENTE, M. Á. Disinfection by chemical oxidation methods. In: GIL, A.; GALEANO, L. A.; VICENTE, M. A. (Eds). **Applications of Advanced Oxidation Processes (AOPs) in Drinking Water Treatment**, v. 67, p. 257-295, 1 ed. Berlim: Springer, 2019.

GARCIA, L.; FERREIRA, T.; GURGEL, G.; NASCIMENTO, R. M.; RODRIGUES, M. H. M.; GODINHO, M.J.; BOMIO, M. R. D.; MOTTA, F. V. Effects of MnO<sub>2</sub>/In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin films on photocatalytic degradation 17 alphaethynylestradiol and methylene blue in water. **Journal of Materials Science-Materials in Eletronics**, v. 29, p. 12278-12287, 2018.

GOTTSCHALK, L. M. F.; PIRES, M. C.; OLIVEIRA, A. H.; FREITAS-SILVA, O. Produção de Celulose Bacteriana e suas aplicações. Embrapa Agroindústria de Alimentos, 2021. (Documentos, 141).

GILPAVAS, E.; DOBROSZ-GÓMEZ, I.; GÓMEZ-GARCÍA, M. A. Optimization of solardriven photo-electro-Fenton process for the treatment of textile industrial wastewater. **Journal of Water Process Engineering**, v.24, p.49-55, 2018.

HE, J.; YANG, X.; MEN, B.; WANG, D. Interfacial mechanisms of heterogeneous Fenton reactions catalyzed by iron-based materials: A review. **Journal of Environmental Sciences**, v.39, p. 97-109, 2016.

ISMAIL, G. A.; SAKAI, H. Review on effect of different type of dyes on advanced oxidation processes (AOPs) for textile color removal. **Chemosphere**, v. 291, n.3, p. 132906, 2022.

KISHOR, R.; PURCHASE, D.; SARATALE, G. D.; SARATALE, R. G.; FERREIRA, L. F. R.; BILAL, M.; CHANDRA, R.; BHARAGAVA, R. N. Ecotoxicological and health concerns of persistent coloring pollutants of textile industry wastewater and treatment approaches for environmental safety. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, n. 2, p. 105013, 2021.

KLAUCK, C. R.; GIACOBBO, A.; OLIVEIRA, E. D. L.; SILVA, L. B.; RODRIGUES, M. A. S. Evaluation of acute toxicity, cytotoxicity and genotoxicity of landfill leachate treated by biological lagoon and advanced oxidation processes. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v.5, p. 6188-6193, 2017.

LEAL, A.N.R.; DE LIMA, A.D.C.A; AZEVEDO, M.G.F.; SANTOS, D.K.D; ZAIDAN, L.E.M.C Removal of Remazol Black B dye using bacterial cellulose as an adsorbent. **Scientia Plena**, v. 17, n. 3, 2021.

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

LI, W.; CAI, G.; ZHANG, P. A simple and rapid Fourier transform infrared method for the determination of the degree of acetyl substitution of cellulose nanocrystals. **J Mater Sci** 54, 8047–8056 (2019)

LI, X., QIN, Y., JIA, Y., LI, Y., ZHAO, Y., PAN, Y., & SUN, J. Preparation and application of Fe/biochar (Fe-BC) catalysts in wastewater treatment: A review. **Chemosphere**, 274, 129766, 2021.

MENDEZ-ARRIAGA, F.; ESPLUGAS, S.; GIMENEZ, J. Degradation of the emerging contaminant ibuprofen in water by photo-Fenton. **Water research**, v. 44, n. 2, p. 589-595, 2019.

MOUSAVI, S. A.; VASSEGHIAN, Y.; BAHADORI, A. Evaluate the Performance of Fenton Process for the Removal of Methylene Blue from Aqueous Solution: Experimental, Neural Network Modeling and Optimization. **Environmental Progress & Sustainable Energy**, v.39, 13126, 2018.

OLIVEIRA MOTA, L.; GIMENEZ, I. de F.; OLIVEIRA MOTA, K. Adsorção de gentamicina e avaliação da atividade antibacteriana de hidrogéis a base de celulose modificados com  $\beta$ -ciclodextrina e  $\kappa$ -carragena. **Scientia Plena, [S. I.]**, v. 18, n. 4, 2022.

OMRI, A.; HAMZA, W.; BENZINA, M. Photo-Fenton oxidation and mineralization of methyl orange using Fe-sand as effective heterogeneous catalyst. **Journal of Photochemistry and amp; Photobiology, A: Chemistry**, v. 393, 112444, 2020.

PAZ, A.; CARBALLO, J.; PÉREZ, M. J.; DOMÍNGUEZ, J. M. Biological treatment of model dyes and textile wastewaters. **Chemosphere**, v. 181, p. 168-177, 2017.

RATHORE, Bharati. Textile Industry 4.0: A Review of Sustainability in Manufacturing. **International Journal of New Media Studies (IJNMS), [S.I.]**, v. 10, n. 1, p. 38-43, 2023.

SANTANA, R.M. Tratamento de corantes têxteis através de processos Fenton: desempenho catalítico de reações homogêneas e heterogêneas, cinética de degradação e ensaios ecotoxicológicos. 2020. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2020

SANTANA, R. M. R.; NASCIMENTO, G. E.; SILVA, P. K. A.; LUCENA, A. L. A.; PROCÓPIO, T. F.; NAPOLEÃO, T. H.; DUARTE, M. M. M. B.; NAPOLEÃO, D. C. Kinetic and ecotoxicological evaluation of the direct orange 26 dye degradation by Fenton and solar photo-Fenton processes. *Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental*, v.22, p. 01-20, 2018.

SANTANA, R. M. R.; NAPOLEÃO, D. C.; RODRIGUEZ-DIAZ, J.M.; GOMES, R. K.M.; SILVA, M. G.; LIMA, V. M. E.; MELO NETO, A. A.; VINHAS, G.M.; DUARTE, M. M. M. B.; Efficient microbial cellulose/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanocomposite for photocatalytic degradation by advanced oxidation process of textile dyes. *Chemosphere*, 326, 138453, 2023.

SANTOS, F. O. Coprocessamento e a Contaminação Ambiental: Perspectivas Para a Saúde Ambiental. Appris Editora e Livraria Eireli-ME, 2017.

SARAVANAN, R. ZnO/Ag/CdO nanocomposite for visible light-induced photocatalytic degradation of industrial textile effluents. *Journal of colloid and interface science*, v. 452, p. 126-133, 2018.

SAYYEDA, A. J.; PINJARI, D. V.; SONAWANE, S. H.; BHANVASE, B. A.; SHEIKH, J.; SILLANPÄÄ, M. Cellulose-based nanomaterials for water and wastewater treatments: A review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v.9, 106626, 2021

SHAHIDI, D.; ROY, R.; AZZOUZ, A. Advances in catalytic oxidation of organic pollutants– Prospects for thorough mineralization by natural clay catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 174, p. 277-292, 2015.

SHAO, F.; WANG, Y.; MAO, Y.; SHAO, T.; SHANG, J. Degradation of tetracycline in water by biochar supported nanosized iron activated persulfate. *Chemosphere*, 261, 127844, 2020.

SHARMA, K.; SHARMA, P.; DHIMAN, S. K.; CHADHA, P.; SAINI, H. S. Biochemical, genotoxic, histological and ultrastructural effects on liver and gills of fresh water fish Channa punctatus exposed to textile industry intermediate 2 ABS. *Chemosphere*, v. 287, n. 2, p. 132103, 2022.

SATHISHKUMAR, K.; ALSALHI, M. S.; SANGANYADO, E.; DEVANESAN, S.; ARULPRAKASH, A.; RAJASEKAR, A. Sequential electrochemical oxidation and bio-treatment of the azo dye congo red and textile effluent. *Journal of Photochemistry & Photobiology B: Biology*. v.200. 2019.

SILVA, M. G.; SILVA SANTANA, I. L.; HENRIQUE, M. A.; SANTANA, R. M.R.; VINHAS, G. M.; NAPOLEÃO, D. C. Production And Application of Bacterial Cellulose/Fe Nanocomposite For Degradation of Aqueous Mixture Of Textile Dye. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, 100770. (2022).

TAVANGAR, T.; JALALI, K.; SHAHMIRZADI, M. A. A.; KARIMI, M. Toward real textile wastewater treatment: membrane fouling control and effective fractionation of dyes/inorganic salts using a hybrid electrocoagulation–nanofiltration process. *Separation and Purification Technology*, v. 216, p. 115-125, 2019.

VINHAS, G.M.; VASCONCELOS, G. M.; SOUZA, K.C.; SILVA, I.D. Production and characterization of cellulose by *Glucanoacetobacter hansenii* in medium containing glucose or mannitol. *Revista Matéria*, v.25. 2020.

YANG, L.; CHEN, C.; HU, Y.; WEI, F.; CUI, J.; ZHAO, Y.; XU, X.; CHEN, X.; SUN, D. Three-dimensional bacterial cellulose/polydopamine/TiO<sub>2</sub> nanocomposite membrane with enhanced adsorption and photocatalytic degradation for dyes under ultraviolet-visible irradiation. *Journal of Colloid and Interface Science*, v.562, p.21-28, 2020.

YOUNG, B. J.; RIERA, N. I.; BEILY, M. E.; BRES, P. A.; CRESPO, D. C.; RONCO, A. E. Toxicity of the effluent from an anaerobic bioreactor treating cereal residues on *Lactuca sativa*. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 76, n. 2, p. 182-186, 2012.

ZANONI, M. V. B.; YAMANAKA, H. Corantes: caracterização química, toxicológica, métodos de detecção e tratamento. 1 ed. São Paulo: **Cultura Acadêmica**, 2016.

ZHANG, Y.; REN, T.; HE, J.; TIAN, H.; JIN, B. Acute heavy metal toxicity test based on bactéria hydrogel. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v.563, p. 318-323, 2018.

ZHAO, Y.; WANG, Y.; XIAO, G.; SU, H. Fabrication of biomaterial/TiO<sub>2</sub> composite photocatalysts for the selective removal of trace environmental pollutants. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, v 27, p.1416-1428, 2019