



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DA PARAÍBA – UEPB
PRÓ - REITORIA DE PÓS - GRADUAÇÃO E PESQUISA
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
MESTRADO EM CIÊNCIAS E TECNOLOGIA AMBIENTAL**

DISSERTAÇÃO

LUCAS DOS SANTOS SOUSA

**MODELAGEM VIA REDES NEURAIAS ARTIFICIAIS DO PROCESSO DE
TRATAMENTO DE EFLUENTES TÊXTEIS, UTILIZANDO PROCESSOS
OXIDATIVOS AVANÇADOS**

CAMPINA GRANDE - PB

FEVEREIRO/2021

LUCAS DOS SANTOS SOUSA

**MODELAGEM VIA REDES NEURAS ARTIFICIAIS DO PROCESSO DE
TRATAMENTO DE EFLUENTES TÊXTEIS, UTILIZANDO PROCESSOS
OXIDATIVOS AVANÇADOS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental – PPGCTA, em cumprimento às exigências para obtenção do título de Mestre em Ciência e Tecnologia Ambiental.

Linha de pesquisa: Tecnologias de Tratamento de Água

Orientador: Prof. Dr. Fernando Fernandes Vieira

Campina Grande – PB

FEVEREIRO/2021

É expressamente proibido a comercialização deste documento, tanto na forma impressa como eletrônica. Sua reprodução total ou parcial é permitida exclusivamente para fins acadêmicos e científicos, desde que na reprodução figure a identificação do autor, título, instituição e ano do trabalho.

S725m Sousa, Lucas dos Santos.

Modelagem via redes neurais artificiais do processo de tratamento de efluentes têxteis, utilizando Processos Oxidativos Avançados [manuscrito] / Lucas dos Santos Sousa. - 2021.

88 p. : il. colorido.

Digitado.

Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia Ambiental) - Universidade Estadual da Paraíba, Centro de Ciências e Tecnologia, 2021.

"Orientação : Prof. Dr. Fernando Fernandes Vieira, Coordenação do Curso de Engenharia Sanitária e Ambiental - CCT."

1. Processos Oxidativos Avançados. 2. Redes Neurais Artificiais. 3. Modelagem. 4. Efluentes têxteis. I. Título

21. ed. CDD 628.445

LUCAS DOS SANTOS SOUSA

**MODELAGEM VIA REDES NEURAIS ARTIFICIAIS DO PROCESSO DE
TRATAMENTO DE EFLUENTES TÊXTEIS, UTILIZANDO PROCESSOS
OXIDATIVOS AVANÇADOS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental – PPGCTA, em cumprimento às exigências para obtenção do título de Mestre em Ciência e Tecnologia Ambiental.

Linha de Pesquisa: Tecnologias de Tratamento de Água e Resíduos.

Aprovada em: 23 de fevereiro de 2021.

Banca examinadora:



Prof. Dr. Fernando Fernandes Vieira
Orientador - PPGCTA/UEPB



Profa. Dra. Geralda Gilvânia Cavalcante
Examinadora Interna - PPGCTA/UEPB



Prof. Dr. Enivaldo Santos Barbosa
Examinador externo - DEN/UFPE

A minha família, por todo apoio prestado durante os anos de pós-graduação, mesmo diante das dificuldades, DEDICO.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus que me deu todo o discernimento e forças para que eu me mantivesse firme nessa jornada.

Agradeço aos meus pais e minha irmã, por todo o carinho e amor, assim como por todo apoio dado durante minhas maiores dúvidas e dificuldades, para que eu não fraquejasse na caminhada. Sem tal apoio, eu não haveria conseguido.

A todos os meus familiares, que sempre deram o seu apoio, cada qual na sua maneira, me motivando para a continuação da caminhada.

A minha namorada, Laís Montenegro, que esteve comigo durante toda essa jornada e foi minha companheira de laboratório, sempre me ouvindo e de braços abertos.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Fernando, pelo empenho dedicado à elaboração deste trabalho, por todo suporte e incentivo oferecidos e por ter me dado a oportunidade de trabalhar em sua equipe de pesquisa. Muito obrigado.

Aos técnicos do laboratório da UEPB, especialmente Adna Bandeira, pela grande ajuda e disponibilidade quando precisei, assim como por todo conhecimento fornecido.

Aos companheiros de pós-graduação, que sempre foram solícitos quando precisei do auxílio dos mesmos.

A todos que direta ou indiretamente fizeram parte da minha formação, o meu muito obrigado.

RESUMO

Os processos oxidativos avançados apresentam-se como excelentes alternativas ao tratamento de efluentes, a exemplo de efluentes industriais, principalmente devido a sua capacidade de formação de um composto transitório com elevado potencial de oxidação, o radical hidroxila. Para a otimização do tratamento, é comum a modelagem via Redes Neurais Artificiais (RNA), as quais consistem em sistemas computacionais que possuem elevada capacidade de armazenamento e processamento de informações para posterior reprodução. Destarte, o objetivo do presente trabalho foi comparar a degradação do corante azul de metileno de um efluente têxtil sintético (ETS) por meio da fotólise do peróxido de hidrogênio com radiação ultravioleta ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$) e foto-Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}/\text{Fe}^{2+}$), em escala de bancada. Ademais, buscou-se realizar a modelagem dos dados obtidos por meio de RNA, utilizando um algoritmo do tipo *backpropagation*. Para tanto, foi utilizado um planejamento experimental fatorial 2^4 , nos quais foram avaliados a influência da concentração de corante, concentração de peróxido (para o processo $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$) e razão da concentração de peróxido e ferro (para o processo foto-Fenton), pH do ETS e tempo de incidência de radiação UV, na eficiência de remoção do azul de metileno. Para a modelagem posterior dos dados, utilizou-se o software MATLAB®. Observou-se que o processo foto-Fenton é bastante eficiente para a descoloração do ETS quando comparado ao processo $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, eficiência essa que atingiu mais 98% em 5 minutos de incidência de radiação UV. Foi verificado que todos os quatro fatores foram estatisticamente significativos no tratamento para ambos os processos e que a cinética de degradação do corante na melhor condição do planejamento experimental foi de 1,25 e 1,56, para os processos $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ e foto-Fenton, respectivamente. Quanto à modelagem dos dados via RNA, foi possível observar que os modelos para ambos os processos se ajustaram satisfatoriamente aos dados experimentais, conseguindo atingir um coeficiente de determinação acima de 0,96 para uma rede com apenas 5 neurônios na camada oculta única.

Palavras-chave: Processos Oxidativos Avançados. Redes Neurais Artificiais. Modelagem.

ABSTRACT

Advanced oxidative processes are excellent alternatives to the treatment of effluents, such as industrial effluents, mainly due to their capacity to form a transient compound with a high oxidation potential, the hydroxyl radical. For the optimization of the treatment, it is common to model via Artificial Neural Networks (ANN), which consist of computer systems that have a high capacity for storing and processing information for later reproduction. Thus, the objective of the present work was to compare the degradation of methylene blue dye from a synthetic textile effluent (ETS) through the photolysis of hydrogen peroxide with ultraviolet radiation (H₂O₂ / UV) and photo-Fenton (H₂O₂ / UV / Fe²⁺), on a bench scale. In addition, it was sought to perform the modeling of the data obtained by means of RNA, using a backpropagation algorithm. For this purpose, a factorial 24 experimental design was used, in which the influence of the dye concentration, peroxide concentration (for the H₂O₂ / UV process) and peroxide and iron concentration ratio (for the photo-Fenton process) were evaluated, pH of the ETS and time of incidence of UV radiation, in the efficiency of removal of methylene blue. For the subsequent modeling of the data, the MATLAB® software was used. It was observed that the photo-Fenton process is quite efficient for the discoloration of the ETS when compared to the H₂O₂ / UV process, which reached an additional 98% in 5 minutes of UV radiation. It was found that all four factors were statistically significant in the treatment for both processes and that the dye degradation kinetics in the best condition of the experimental design was 1.25 and 1.56, for the H₂O₂ / UV and photo-Fenton processes, respectively. As for the data modeling via RNA, it was possible to observe that the models for both processes adjusted satisfactorily to the experimental data, reaching a determination coefficient above 0.96 for a network with only 5 neurons in the single hidden layer.

Keywords: Advanced Oxidative Processes. Artificial neural networks. Modeling.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Estrutura química do corante Yellow Reactive 4.....	19
Figura 2 - Estrutura química do corante de Antraquinona Reactive Blue 19.....	19
Figura 3 - Estrutura química do corante índigo Blue Acid 74.....	20
Figura 4 – Estrutura molecular de alguns corantes de xanteno.....	20
Figura 5 – Estrutura química do corante de ftalocianina Nickel (II) tetrasulfonic acid.....	21
Figura 6 – Estrutura química do corante 2-nitrofenol.....	21
Figura 7 – Estrutura molecular do corante Basic yellow 28.....	22
Figura 8 – Estrutura molecular do corante Acid Blue 74.....	22
Figura 9 - Estrutura molecular do corante Basic yellow 37.....	23
Figura 10 – Estrutura molecular do corante Reactive red 198.....	23
Figura 11 - Estrutura química do corante Direct blue 1.....	24
Figura 12 – Estrutura química do corante Blue indanthrene.....	24
Figura 13 – Estrutura química do corante de enxofre Sulfur blue 15.....	25
Figura 14 – Estrutura química do corante disperso Blue disperse 7.....	25
Figura 15 – Estrutura química do corante básico azul de metileno.....	26
Figura 16 – Mecanismo de oxidação do processo Fenton.....	32
Figura 17 – Mecanismo de oxidação do processo foto-Fenton.....	33
Figura 18 – Ilustração de um neurônio biológico.....	35
Figura 19 – Modelo não-linear de um neurônio artificial.....	36
Figura 20 - Arquiteturas de Redes Neurais Artificiais de camada única (A), camada múltipla (B).....	37
Figura 21 - Arquiteturas de Redes Neurais Artificiais com realimentação de camada única (A) e múltipla (B).....	38
Figura 22 - Gráfico da função de transferência do tipo limiar.....	39
Figura 23 - Gráfico da função de transferência do tipo linear saturada.....	40
Figura 24 - Gráfico da função de transferência do tipo sigmóide.....	40
Figura 25 - Representação do treinamento supervisionado.....	41
Figura 26 – Representação do treinamento não-supervisionado.....	42
Figura 27 – Câmara utilizada para a realização dos ensaios.....	45
Figura 28 – Curva de varredura para obtenção do comprimento de onda para o Azul de Metileno.....	51

Figura 29 – Curva de varredura para obtenção do comprimento de onda para o Azul de Metileno.....	52
Figura 30 – Gráfico de Pareto para análise dos fatores estatisticamente significativos no tratamento UV/H ₂ O ₂	53
Figura 31 – Superfície de contorno representando a influência de peróxido de hidrogênio (A), o tempo de reação (B) e pH (C) na eficiência de remoção de corante.....	57
Figura 32 – Gráfico de Pareto para análise dos fatores estatisticamente significativos no tratamento foto-Fenton.....	59
Figura 33 – Superfície de contorno representando a influência da razão peróxido de hidrogênio/Fe ²⁺ (A), o tempo de reação (B) e pH (C) na eficiência de remoção de corante.....	61
Figura 34 – Comportamento cinético do experimento 11 para o processo H ₂ O ₂ /UV.....	63
Figura 35 – Comportamento cinético do experimento 11 para o processo foto-Fenton.....	64
Figura 36 – Gráficos BoxPlot para a combinação 1, com uma camada.....	67
Figura 37 – Gráficos BoxPlot para a combinação 1, com duas camadas.....	68
Figura 38 – Gráficos BoxPlot para os casos 1, 9 e 17, com uma camada, considerando a divisão de dados.....	69
Figura 39 – Gráficos BoxPlot para os casos 1, 9 e 17, com duas camadas, considerando a divisão de dados.....	69
Figura 40 – Gráficos BoxPlot para os casos 17 e 21, com uma camada, considerando a função de ativação.....	70
Figura 41 – Gráficos BoxPlot para os casos 17 e 21, com duas camadas, considerando a função de ativação.....	71
Figura 42 – Gráficos BoxPlot para a combinação 1, com uma camada.....	73
Figura 43 – Gráficos BoxPlot para a combinação 1, com duas camadas.....	73
Figura 44 – Gráficos BoxPlot para os casos 1, 9 e 17, com uma camada, considerando a divisão de dados.....	74
Figura 45 – Gráficos BoxPlot para os casos 1, 9 e 17, com duas camadas, considerando a divisão de dados.....	75
Figura 46 – Gráficos BoxPlot para os casos 17 e 21, com uma camada, considerando a função de ativação.....	76
Figura 47 – Gráficos BoxPlot para os casos 17 e 21, com duas camadas, considerando a função de ativação.....	76

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Principais poluentes presentes em efluentes têxteis.....	17
Tabela 2 – Potencial de oxidação para meias-reações de oxirredução.....	28
Tabela 3 – Matriz com os valores codificados do planejamento fatorial 2 ⁴ completo com ponto central.....	47
Tabela 4 – Casos estudados para avaliação da RNA com uma e duas camadas ocultas.....	50
Tabela 5 – Matriz do planejamento experimental para o processo H ₂ O ₂ /UV.....	53
Tabela 6 – Efeitos estimados e coeficientes de regressão do modelo.....	56
Tabela 7 – Análise de variância (ANOVA) para o planejamento experimental do processo H ₂ O ₂ /UV.....	56
Tabela 8 – Matriz do planejamento experimental para o processo foto-Fenton.....	58
Tabela 9 – Efeitos estimados e coeficientes de regressão do modelo.....	60
Tabela 10 – Análise de variância (ANOVA) para o planejamento experimental do processo foto-Fenton.....	60
Tabela 11 – Ordem (n) e constante cinética (k) do experimento 11.....	62
Tabela 12 – Análise de variância (ANOVA) para a cinética de degradação do AM no experimento 11.....	63
Tabela 13 – Ordem (n) e constante cinética (k) do experimento 11 para o processo foto-Fenton.....	64
Tabela 14 – Análise de variância (ANOVA) para a cinética de degradação do AM no experimento 11.....	65
Tabela 15 – Resultados das RNA para as 6 distintas combinações para o processo H ₂ O ₂ /UV.....	66
Tabela 16 – Resultados das RNA para as 6 distintas combinações para o processo foto-Fenton.....	72

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 – Níveis estudados para os parâmetros operacionais do reator no processo H ₂ O ₂ /UV.....	46
Quadro 2 – Níveis estudados para os parâmetros operacionais do reator no processo foto-Fenton.....	47

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	13
2	Objetivos.....	15
2.1	Objetivo Geral.....	15
2.2	Objetivos Específicos.....	15
3	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	16
3.1	Indústria têxtil.....	16
3.1.1	Processo produtivo e características dos efluentes têxteis.....	16
3.2	Corantes têxteis.....	17
3.2.1	Classificação dos corantes.....	18
3.2.1.1	Classificação quanto à estrutura química.....	19
3.2.1.2	Classificação quanto à solubilidade em água.....	22
3.2.1.2.1	Solúveis em água.....	22
3.2.1.2.2	Insolúveis em água.....	24
3.2.2	Azul de metileno.....	26
3.3	Legislação ambiental aplicável.....	26
3.4	Tratamento de efluentes têxteis.....	27
3.5	Processos oxidativos avançados.....	28
3.5.1	Mecanismos de oxidação de compostos orgânicos recalcitrantes por POA.....	29
3.5.2	Processo UV/H₂O₂.....	30
3.5.3	Fenton (Fe²⁺/H₂O₂).....	31
3.5.4	Foto-Fenton (Fe²⁺/H₂O₂/UV).....	33
3.6	Redes neurais artificiais.....	34
3.6.1	Arquitetura de redes neurais.....	37
3.6.2	Funções de transferência.....	38
3.6.3	Treinamento de uma RNA.....	40
3.6.3.1	Algoritmo de treinamento.....	42
3.6.3.1.1	<i>Backpropagation</i>.....	42
4	MATERIAIS E MÉTODOS.....	44
4.1	Preparo do efluente.....	44
4.2	Sistema Experimental.....	44
4.3	Planejamento Experimental.....	45

4.3.1	UV/H ₂ O ₂	45
4.3.2	Foto-Fenton (UV/H ₂ O ₂ /Fe ²⁺).....	46
4.4	Cinética de descoloração.....	47
4.5	Análise e tratamento estatístico dos dados do planejamento experimental.....	48
4.6	Modelagem dos dados.....	48
4.6.1	Obtenção dos dados para modelagem da RNA.....	48
4.6.2	Análise estatística dos dados provenientes da modelagem da RNA.....	49
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	51
5.1	Varredura do comprimento de onda máximo para o corante AM.....	51
5.2	Curva de calibração do efluente têxtil sintético.....	51
5.3	Análise dos planejamentos experimentais.....	52
5.3.1	Processo H ₂ O ₂ /UV.....	52
5.3.2	Processo foto-Fenton (Fe ²⁺ /H ₂ O ₂ /UV).....	57
5.4	Cinética de remoção de corante.....	61
5.4.1	Processo H ₂ O ₂ /UV.....	61
5.4.2	Processo foto-Fenton (Fe ²⁺ /H ₂ O ₂ /UV).....	63
5.5	Modelagem das Redes Neurais Artificiais.....	65
5.5.1	Processo H ₂ O ₂ /UV.....	65
5.5.1.1	Análise da influência do número de neurônios na camada oculta.....	66
5.5.1.2	Análise da influência da divisão do percentual de dados de treinamento, teste e validação.....	68
5.5.1.3	Análise da influência da função de ativação.....	69
5.5.2	Processo foto-Fenton (Fe ²⁺ /H ₂ O ₂ /UV).....	71
5.5.2.1	Análise da influência do número de neurônios na camada oculta.....	72
5.5.2.2	Análise da influência da divisão do percentual de dados de treinamento, teste e validação.....	74
5.5.2.3	Análise da influência da função de ativação.....	75
6	CONCLUSÕES.....	77
	REFERÊNCIAS.....	78

1 INTRODUÇÃO

A rápida industrialização mundial teve início na Revolução Industrial, entre os séculos XVIII e XIX, e tem contribuído para níveis de poluição insustentáveis no mundo todo. Como consequência dessa industrialização, observa-se que, nas últimas décadas, o aumento na demanda por produtos têxteis vem sendo bastante relevante com relação à poluição hídrica, principalmente devido ao processo produtivo dos referidos produtos.

De acordo com Mullai *et al.* (2017), os efluentes têxteis são considerados como efluentes com alto potencial de poluição, visto que, durante o processo produtivo, há elevado consumo de água e produtos químicos para o processamento dos produtos têxteis. Estima-se que, em comparação com outros setores da indústria, o setor têxtil responsabiliza-se pelo consumo médio de água de 200 L por quilograma de produtos fabricados (SINGARE, 2019). Portanto, o descarte dos resíduos de sua produção é o principal aspecto ambiental da indústria têxtil.

Além da emissão de poluentes em cada etapa da cadeia de produção, essas indústrias produzem uma quantidade significativa de efluentes que antes de serem lançados nos ecossistemas aquáticos, devem ser submetidos a tratamento adequado (ZAZOU *et al.*, 2019). A quantidade e as características destes efluentes podem variar de acordo com os processos utilizados na fabricação, os equipamentos utilizados e com as metodologias de gestão e gerenciamento dos recursos hídricos, pela empresa (SILVA *et al.*, 2018). Ainda assim, sabe-se que de maneira geral os efluentes têxteis podem ser caracterizados por meio de alguns indicadores de qualidade, a exemplo da demanda bioquímica de oxigênio (DBO), demanda química de oxigênio (DQO), sólidos suspensos, cor, toxicidade e turbidez (MULLAI *et al.*, 2017)

Os quatro principais estágios na produção têxtil envolvem a produção de fios, a produção de tecidos, o processamento úmido e a fabricação de roupas. Durante a etapa de processamento úmido ocorre o tingimento dos tecidos, com a utilização de corantes (ROVIRA, DOMINGO, 2018). Estes, conferem ao efluente final uma baixa capacidade de biodegradação, além de causar, de forma direta ou indireta, danos à saúde humana devido a presença de compostos tóxicos em suas moléculas, tais como: benzeno, tolueno, etil-benzeno, naftaleno, antraceno e xileno. Estas substâncias podem ser bioacumulativas e possuem riscos de ecotoxicidade (SANTOS *et al.*, 2017). A presença de compostos recalcitrantes, como os corantes, pode ainda reduzir a incidência solar no corpo hídrico, devido a forte coloração dos compostos, resultando na redução da taxa fotossintética do meio e podendo provocar a eutrofização dos corpos d'água (QUEIROZ *et al.*, 2019).

Com o objetivo de atenuar os impactos causados por esses compostos, diversos tipos de tratamento para os efluentes têxteis vêm sendo aplicados, a exemplo de tratamento biológico, tratamentos físico-químicos, como coagulação e floculação, adsorção, utilização de membranas filtrantes e Processos Oxidativos Avançados (POA), como Fenton, foto-Fenton, combinação de peróxido de hidrogênio e radiação ultravioleta (H_2O_2/UV) e fotocatalise heterogênea (SILVA *et. al.*, 2018).

Processos oxidativos avançados são atualmente considerados eficientes no tratamento de diversos compostos tóxicos, a exemplo de compostos orgânicos, além de serem processos capazes de promover a completa mineralização de contaminantes recalcitrantes, tais como: toxinas, pesticidas, corantes e outros contaminantes deletérios (AMETA, AMETA, 2018). Estes processos objetivam a geração de concentrações elevadas do radical hidroxila ($HO\cdot$), um oxidante forte que possui capacidade de efetuar a completa oxidação de diversos compostos orgânicos, produzindo dióxido de carbono, água e ácidos minerais, a exemplo do HCl (METCALF, EDDY, 2016).

Ainda de acordo com Silva *et. al.* (2018), a maioria dos estudos realizados com efluentes têxteis buscam a remoção de corantes por meio de tratamento biológico, devido ao melhor custo benefício e a utilização de metodologias mais sustentáveis. No entanto, esses métodos, quando aplicados de maneira isolada, não são capazes de degradar uma gama de compostos orgânicos com caráter tóxico e recalcitrante.

Para a otimização dos POA, diversas metodologias para modelagem dos ensaios são aplicadas, visando a minimização de possíveis erros de medições, principalmente quando um número relativamente reduzido de experimentos é realizado para avaliação de um maior número de variáveis (BIGLARIJOO *et al.*, 2017). Uma dessas metodologias que vem em crescente aplicação são as redes neurais artificiais (RNA), que consistem em uma tecnologia computacional baseada em modelos computacionais e que possuem habilidade de reconhecimento de padrões a partir da introdução de dados de entrada (HAYKIN, 2001; SIQUEIRA-BATISTA *et al.*, 2014).

Desta forma, este estudo objetiva a aplicação de POA (H_2O_2/UV e foto-Fenton) para oxidação de corantes provenientes da indústria têxtil, em efluente mimetizado, comparando a eficiência dos dois processos na degradação do corante. Ademais, este processo de degradação foi modelado por meio de redes neurais artificiais (RNA), do tipo feedforward.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Fazer um estudo comparativo da degradação de corante têxtil de um efluente sintético por meio de processos oxidativos avançados, sendo esses UV/H₂O₂ e foto-Fenton, visando posterior modelagem dos processos, via redes neurais artificiais.

2.2 Objetivos Específicos

- Aplicar a técnica do planejamento experimental no estudo dos diversos fatores que podem influenciar o processo de tratamento de efluentes têxteis, usando processos oxidativos avançados.
- Avaliar o tratamento utilizando processo de fotólise do peróxido de hidrogênio, investigando a influência da concentração de corante, concentração de peróxido de hidrogênio, pH e tempo de exposição à radiação UV;
- Avaliar a eficiência do tratamento utilizando processo foto-Fenton, investigando a influência da concentração de corante, concentração de peróxido de hidrogênio, concentração de Fe²⁺, pH e tempo de exposição à radiação UV;
- Realizar a modelagem dos dados experimentais dos processos utilizando redes neurais artificiais, avaliando a topologia da rede, o número de neurônios, o número de camadas ocultas e as funções de ativação, com o objetivo de melhorar a modelagem dos processos.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 Indústria têxtil

A indústria têxtil desempenha um importante papel na economia global, além de ter forte influência nos aspectos sociais e culturais de países em desenvolvimento. Este setor é considerado um dos mais industrializados na indústria de manufaturados (KUMAR, PAVITHRA, 2019). Alguns dos países que exercem contribuição mais significativa na indústria têxtil global são os Estados Unidos, China, Índia, Paquistão, Brasil, Indonésia e Taiwan (RAJA *et al.*, 2019).

De acordo com a Associação Brasileira da Indústria Têxtil e de Confecção (ABIT), em 2017, o Brasil ocupava a 4ª posição no ranking mundial de produtores têxteis, sendo responsável por cerca de 3,0 % da produção mundial. Ainda de acordo com a ABIT, o setor têxtil brasileiro reúne mais de 32 mil empresas, sendo 80% destas de confecções de pequeno e médio porte, em todo território nacional (ABIT, 2018).

Apesar da sua relevância na economia global, a indústria têxtil tem elevado potencial de poluição ambiental, sendo responsável por cerca de 10% do impacto proveniente da emissão de carbono, no mundo (RAJA *et al.*, 2019). Ademais, o setor consome grandes quantidades de água, energia e produtos químicos durante o processamento de tecidos, causando forte impacto ao meio ambiente devido ao lançamento dos seus efluentes sem o prévio tratamento (MULLAI *et al.*, 2017). Singare (2019) estimou que a indústria têxtil pode atingir um consumo de água de 200 L kg⁻¹ de tecidos.

3.1.1 Processo produtivo e características dos efluentes têxteis

Dos vários processos que envolvem a geração de efluentes na produção de têxteis, os que possuem maior relevância são a engomagem, desengomagem, lavagem, branqueamento e tingimento (DOBLE, KUMAR, 2005). Os efluentes oriundos destes processos unitários possuem elevada carga de matéria orgânica, geralmente caracterizada pela demanda bioquímica de oxigênio (DBO) e demanda química de oxigênio (DQO), além de possuírem grande concentração de sólidos suspensos e dissolvidos. Estes efluentes também podem causar alterações significativas nos parâmetros organolépticos dos corpos aquáticos (MULLAI *et al.*, 2017). Como apresentado na Tabela 1, o efluente gerado devido a este processo pode conter compostos tóxicos como ácidos, álcalis, corantes, peróxido de hidrogênio, surfactantes, metais

pesados, além de álcoois, ácidos graxos, detergentes, clorofenóis e formaldeídos (PATEL, VASHI, 2015). O processo de tingimento é responsável pela maior fração de efluentes gerados na produção têxtil.

Tabela 1 – Principais poluentes presentes em efluentes têxteis

Poluentes	Principais tipos químicos	Processo de origem
Carga orgânica	Amido, enzimas, gorduras, graxas, surfactantes	D, B, T.
Cor	Corantes	T
Nutrientes	Sais de amônio, tampões	T
Compostos tóxicos	Metais pesados, agentes redutores e oxidantes	D, B, T.
Enxofre	Sulfato, ácido sulfúrico, sulfureto	T
Compostos orgânicos recalcitrantes	Corantes surfactantes, resinas, compostos orgânicos clorados	D, B, T

Fonte: PATEL e VASHI (2015) (Adaptado pelo autor); (D: desengomagem; L: lavagem; B: branqueamento; T: tingimento)

3.2 Corantes têxteis

O corante é a uma substância que possui elevada capacidade de coloração de diversos materiais e possuem em sua composição uma mistura de dois componentes principais: o cromóforo (composto com coloração e que contém grupo insaturado) e o auxocromo. Um composto contendo um cromóforo pode ser descrito como cromogênio, o qual consiste em uma estrutura capaz de absorver luz visível (COLLIVIGNARELLI *et al.*, 2019). O auxocromo, por sua vez, tem como função modificar a capacidade de um cromóforo de absorver luz. São exemplos de auxocromos o grupo hidroxila (-OH), grupo amino (-NH₂), o grupo aldeído (-CHO) e o grupo metanotiol (-SCH₃) (MULLAI *et al.*, 2017). Corantes, em especial os nitrogenados, possuem complexos aromáticos em sua estrutura, o que explica seu potencial recalcitrante e a razão pela qual sua degradação via métodos biológicos não é efetiva (COLLIVIGNARELLI *et al.*, 2019).

De maneira geral, os corantes podem ser classificados como naturais ou sintéticos, baseados na sua origem. Os corantes naturais podem ser extraídos de diversos tipos de materiais biológicos, a exemplo de plantas, animais e insetos (HARDIN, 2007; SHAHID, SHAHID-UL-

ISLAM, MOHAMMAD, 2013). Esses corantes são conhecidos há mais de 2000 anos, os quais eram amplamente utilizados na coloração de tecidos, alimentos e cosméticos e, atualmente, têm novamente chamado a atenção devido ao fato de apresentarem características biodegradáveis e não tóxicas, minimizando assim o impacto no meio ambiente e na saúde humana. Contudo, é válido salientar que os corantes naturais não possuem uma boa resistência quando expostos à luz, sendo necessário a utilização de mordentes junto ao corante (FRÖSE *et al.*, 2018 ROSSI *et al.*, 2016; ZERIN *et al.*, 2019).

Os corantes na indústria têxtil são principalmente utilizados durante o processo de tingimento dos tecidos, o qual gera um efluente com baixa capacidade de biodegradação e alta ecotoxicidade devido à elevada concentração daqueles e à presença de compostos como benzeno, tolueno e xileno (MULLAI *et al.*, 2017).

Os corantes também podem causar problemas de saúde aos humanos como irritação na pele, doenças respiratórias, problemas mentais, além de possuírem caráter cancerígeno. Devido a sua característica recalcitrante, os corantes, quando lançados no meio ambiente, podem persistir por muito tempo e tornar-se bioacumulativos. Esse fato deve-se principalmente devido a sua origem sintética e estrutura química estável (MASHKOOR *et al.*, 2018). Ademais, um dos principais problemas causados pelo lançamento indevido destes efluentes em corpos hídricos é a capacidade dos corantes de reduzirem a penetração de radiação solar no meio, impactando negativamente na taxa fotossintética e na concentração de oxigênio dissolvido (SANTOS *et. al.*, 2017).

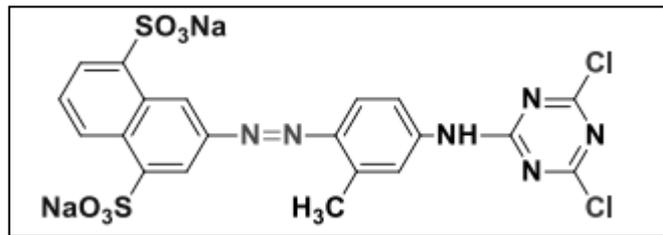
3.2.1 Classificação dos corantes

Como mencionado anteriormente, os corantes possuem em sua composição um grupo cromóforo e um auxocromo. Portanto, aqueles podem ser classificados quanto a sua estrutura química, mais especificamente a natureza do grupo cromóforo, e quanto a sua solubilidade em água, classificação esta que é caracterizada pelos grupos auxocromos presentes no corante. Esta classificação é de maior interessa da indústria, pois permite estabelecer as aplicações de cada corante (BERRADI *et al.*, 2019).

3.2.1.1 Classificação quanto à estrutura química

- **Corantes azo:** correspondem a 70% da produção mundial de corantes sintéticos, anualmente, e são caracterizados pela presença de um ou mais grupos azo ($-N=N-$) ligados a hidroxilas ou $-NH_2$, os quais são grupos de auxocromos, como apresentado na figura 1 (HOLKAR *et al.*, 2016; SAINI, 2017).

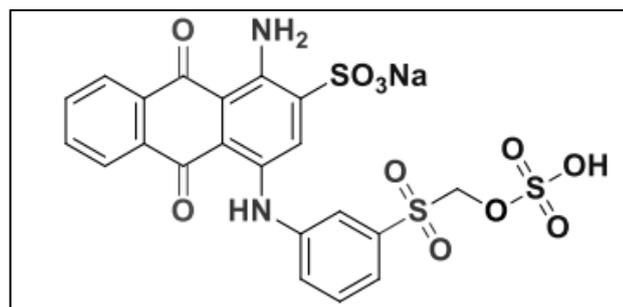
Figura 1 – Estrutura química do corante Yellow Reactive 4.



Fonte: BERRADI *et al.* (2019)

- **Corantes de Antraquinona:** São considerados o segundo grupo mais importante, depois dos corantes azo, pois o grupo cromóforo é composto com um núcleo quinona, no qual hidroxilas e grupos aminos podem ligar-se a ele. Esse grupo confere à molécula do corante uma maior resistência a luz. Um exemplo deste tipo de corante está ilustrado na figura 2. (BOUJAADY *et al.*, 2016; BERRADI *et al.*, 2019)

Figura 2 – Estrutura química do corante de Antraquinona Reactive Blue 19.

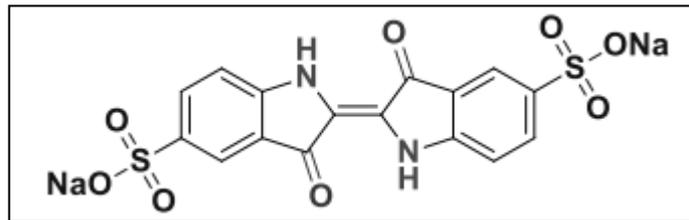


Fonte: BERRADI *et al.* (2019)

- **Corantes índigo:** os corantes índigos são derivados do índigo, corante natural retirado de determinadas plantas. Possuem, geralmente, cor azulada. No entanto, a presença de enxofre, selênio e oxigênio pode conferir aos corantes índigos cores que variam do laranja ao turquesa (Figura 3) (BERRADI *et al.*, 2019).

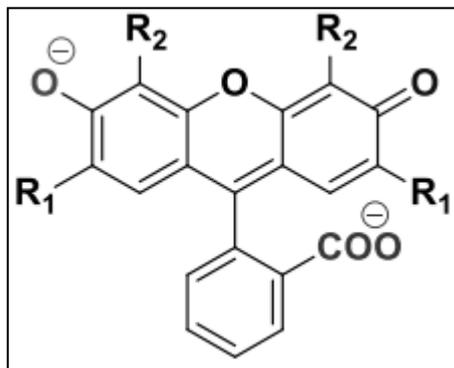
- **Corantes de xanteno:** estes corantes possuem característica fluorescente, por isso são pouco utilizados para tingimento de têxteis. Sua aplicação se dá em maior escala como marcadores em acidentes marítimos e como traçadores em rios. É possível verificar a estrutura básica de um corante de xanteno na figura 4 (BERRADI, ESSAMRI, HARFI, 2016; PAZ *et al.*, 2017).

Figura 3 – Estrutura química do corante índigo Blue Acid 74.



Fonte: BERRADI *et al.* (2019)

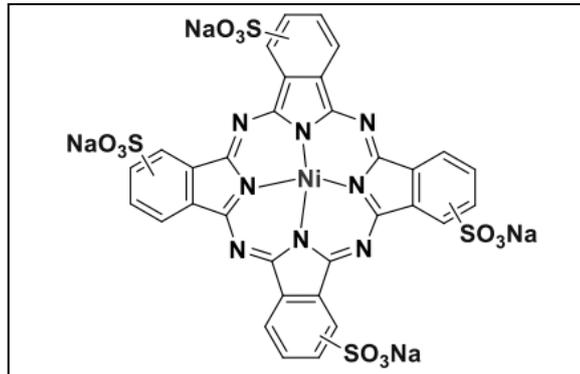
Figura 4 – Estrutura molecular de alguns corantes de xanteno.



Fonte: BERRADI *et al.* (2019)

- **Corantes de ftalocianina:** esses corantes são normalmente obtidos quando há a combinação de dicianobenzeno com algum metal, como cobre. A figura 5 apresenta um exemplo de um corante desta família (BERRADI *et al.*, 2019).

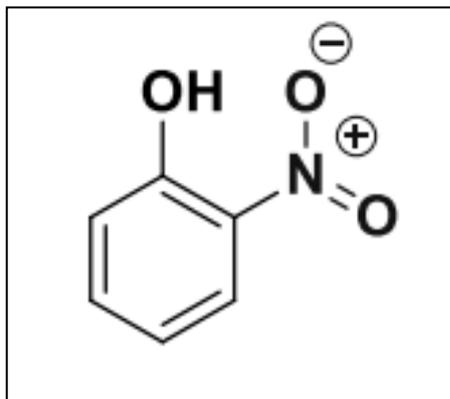
Figura 5 – Estrutura química do corante de ftalocianina Nickel (II) tetrasulfonic acid.



Fonte: BERRADI *et al.* (2019)

- **Corantes nitrados e nitrosados:** são corantes relativamente antigos e de produção limitada, porém ainda utilizados devido ao seu baixo custo. Se caracterizam pela presença de grupos nitrito (-NO₂) em sua molécula (Figura 6) (LIM, CHU, PHANG, 2010).

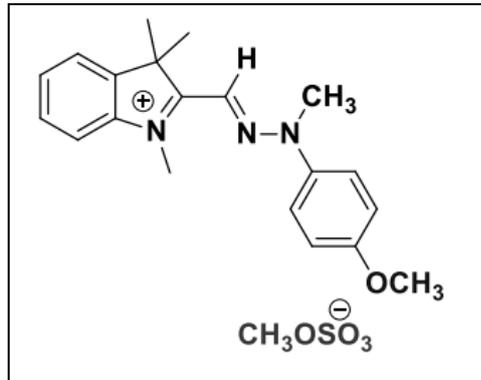
Figura 6 – Estrutura química do corante 2-nitrofenol.



Fonte: BERRADI *et al.* (2019)

- **Corantes polimetínicos:** são comumente conhecidos como cianinas e são constituídos por uma cadeia de polimetina nas extremidades (ZHAO *et al.*, 2017). A figura 7 apresenta um corante polimetínico, o Basic yellow 28

Figura 7 – Estrutura molecular do corante Basic yellow 28.



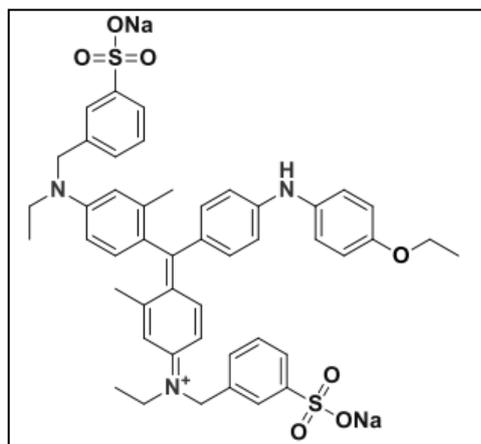
Fonte: BERRADI *et al.* (2019)

3.2.1.2 Classificação quanto à solubilidade em água

3.2.1.2.1 Solúveis em água

- **Corantes ácidos:** também são conhecidos como corantes aniônicos e são comumente utilizados para o tingimento de fibras que contém um grupo amino (NH_2). A sua solubilização em água se dá devido à presença de grupos sulfonados em sua composição. Sabe-se que a maioria dos corantes ácidos são do tipo azo ou antraquinona (BERRADI *et al.*, 2019). Como exemplo destes corantes, pode-se destacar o Acid Blue 74, como apresentado na figura 8.

Figura 8 – Estrutura molecular do corante de Acid Blue 74.

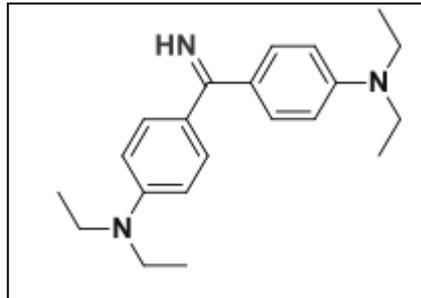


Fonte: BERRADI *et al.* (2019)

- **Corantes básicos:** os corantes básicos, ou catiônicos, são capazes de tingir as fibras diretamente, reduzindo assim os custos do processo, visto que não é necessário utilizar

sais de metal para fixação do corante na fibra. Em sua estrutura molecular, é possível identificar estruturas azo e de antraquinona (ALY, 2017). A figura 9 apresenta a estrutura molecular do corante Basic yellow 37.

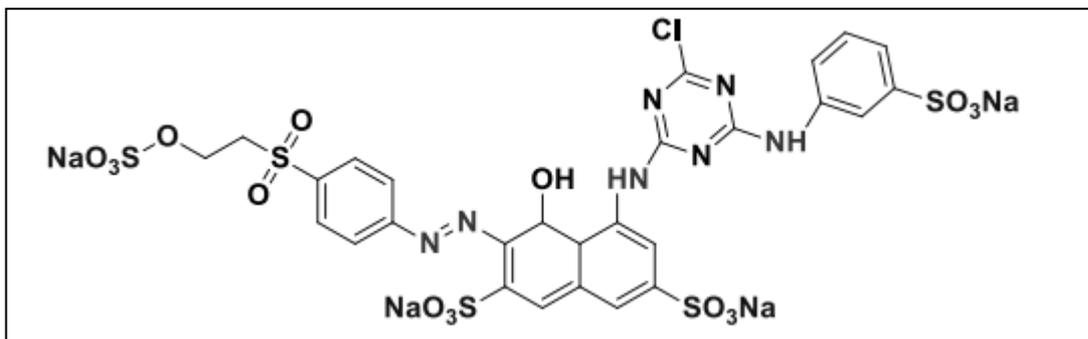
Figura 9 – Estrutura molecular do corante de Basic yellow 37.



Fonte: BERRADI *et al.* (2019)

- **Corantes metalíferos:** os corantes metalíferos são corantes ácidos os quais são submetidos a uma pré-metalização, na qual ocorre a adição de metais, como Cromo, Níquel e Cobre, em sua estrutura, desobrigando assim a necessidade de adicionar uma etapa de adição de sais metálicos, após o tingimento (ZHAO *et al.*, 2017).
- **Corantes reativos:** esses corantes são assim conhecidos devido à presença de compostos químicos reativos, os quais propiciam a formação de forte ligação covalente com a fibras. Além disso, possuem em sua composição grupos cromóforos oriundos das famílias azo e antraquinona (LIM, CHU, PHANG, 2010) A figura 10 apresenta a estrutura química do corante reativo Reactive red 198.

Figura 10 – Estrutura molecular do corante Reactive red 198.

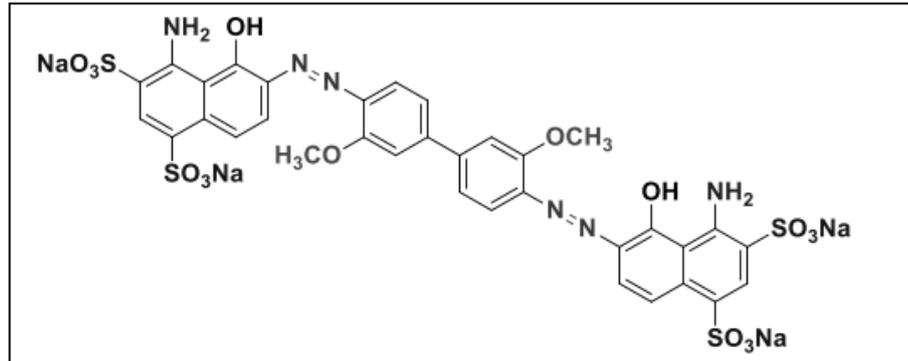


Fonte: BERRADI *et al.* (2019)

- **Corantes diretos:** os corantes diretos possuem a capacidade de formar cargas positivas ou negativas, as quais são atraídas pela superfície das fibras. Estes corantes possuem

elevada afinidade com fibras de celulose, além de possuírem custo baixo e facilidade de aplicação ((LIM, CHU, PHANG, 2010; BERRADI *et al.*, 2019). Na figura 11, é possível observar uma estrutura molecular do corante direto Direct blue 1.

Figura 11 – Estrutura química do corante de Direct blue 1.

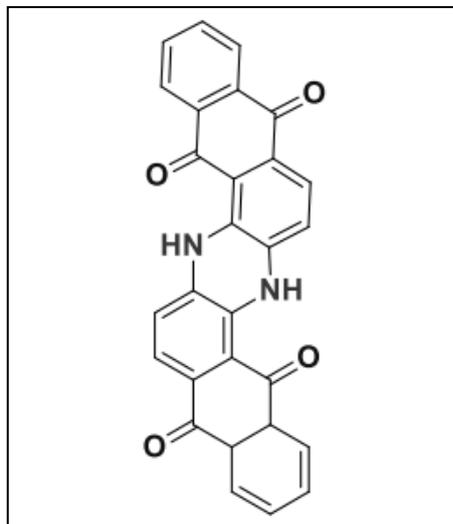


Fonte: BERRADI *et al.* (2019)

3.2.1.2.2 Insolúveis em água

- **Corantes à Cuba:** ou corantes “Vat”, são insolúveis em água quando já fixados na fibra. No entanto, estes podem se tornar solúveis pela redução em meio alcalino. São bastante resistentes à lavagem e a luz solar, além de possuírem elevada afinidade por algodão e linho (PRASAD, SATYANARAYANA, BHASKARA RAO, 2013) (Figura 12)

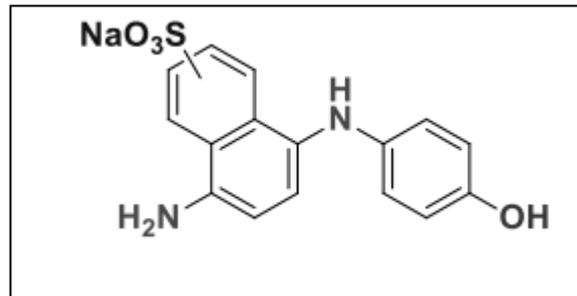
Figura 12 – Estrutura química do corante Blue indanthrene.



Fonte: BERRADI *et al.* (2019)

- **Corantes de enxofre:** esses corantes, assim como os corantes à Cuba, podem se tornar solúveis em água pela redução em meio alcalino. Possuem compostos de elevado peso molecular e são comumente aplicados em algodão, quando deseja-se tons escuros a um baixo custo (LIM, CHU, PHANG, 2010), conforme pode-se observar na figura 13.

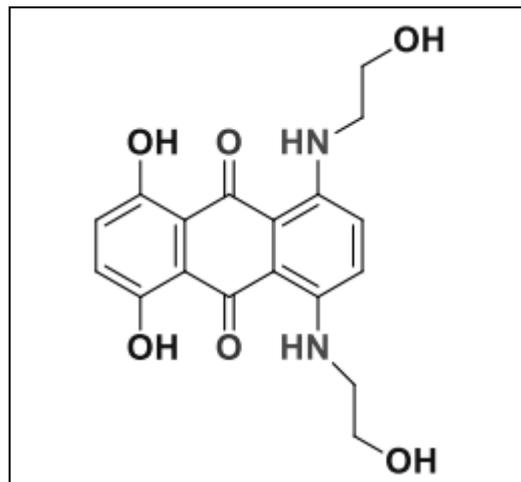
Figura 13 – Estrutura química do corante de enxofre Sulfur blue 15.



Fonte: BERRADI *et al.* (2019)

- **Corantes dispersos:** estes corantes são muito insolúveis em água e, para que haja o processo de fixação nas fibras, é necessário a aplicação de altas temperaturas. São bastante utilizados no tingimento de poliéster. A figura 14 apresenta a estrutura de um corante disperso, o Blue disperse 7.

Figura 14 – Estrutura química do corante disperso Blue disperse 7.

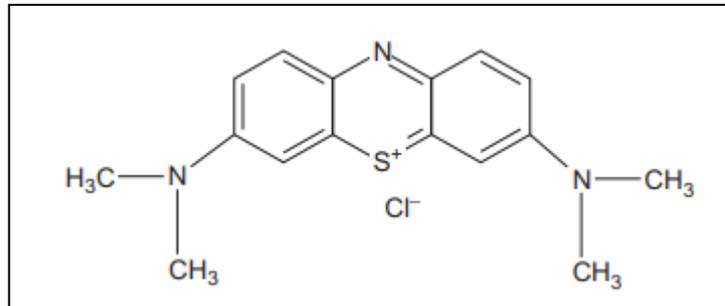


Fonte: BERRADI *et al.* (2019)

3.2.2 Azul de Metileno

O corante Azul de Metileno (AM) é um corante solúvel em água, do tipo catiônico (básico) e é aplicado em diversos setores, como no tingimento de papel e celulose, lãs e tecidos, além de ser utilizado como indicador em procedimentos médicos (OLIVEIRA, SILVA, VIANA, 2013). Ele é um composto aromático heterocíclico com peso molecular de 319,58 g.mol⁻¹ e sua fórmula molecular é C₁₆H₁₈N₃SCl. É possível observar a estrutura química do AM na figura 15.

Figura 15 – Estrutura química do corante básico azul de metileno.



Fonte: PATEL e VASHI (2015)

Apesar de ser amplamente utilizado na indústria têxtil, principalmente devido ao seu baixo custo, esse corante é um dos principais poluentes presente nos efluentes têxteis, os quais podem causar diversos problemas à saúde humana, como problemas de pele, gastrointestinal e respiratório. Ademais, ele gera um impacto negativo significativo no meio ambiente, quando lançado sem o devido tratamento (KHAN *et al.*, 2015; ABDELRAHMANA, HEGAZEY, EL-AZABAWY, 2019).

3.3 Legislação ambiental aplicável

A legislação brasileira, por meio da Resolução CONAMA n° 430/2011, não estabelece valores máximos permissíveis (VMP) para o parâmetro cor presente em efluentes têxteis, porém determina que o efluente, após lançado no corpo hídrico receptor, não deve alterar o aspecto visual deste (BRASIL, 2011). Em contrapartida, a legislação ambiental da Alemanha, através da portaria sobre requisitos de descarte de águas residuárias em corpos aquáticos, promulgada em 2004, estabelece VMPs para diversos indicadores de qualidade para efluentes têxteis, a exemplo de DQO, DBO, nitrogênio amoniacal, fósforo total e sulfatos (SILVA *et al.*, 2018).

3.4 Tratamento de efluentes têxteis

Diversas tecnologias de tratamento de efluentes têxteis são avaliadas quanto a sua eficiência na remoção de matéria orgânica e degradação de corantes, a exemplo de tratamentos físico-químicos, biológico e avançado (PATEL, VASHI, 2015). Contudo, de acordo com Tanaka *et al.* (2000), o método de tratamento a ser aplicado depende da grande variabilidade das substâncias que conferem cor ao efluente.

Alguns estudos sugerem a utilização de processos biológicos como uma alternativa para o tratamento de efluentes têxteis, a exemplo de processos de lodos ativados (MULLAI *et al.*, 2017). No entanto, como sugerem Ghalebizade e Ayati (2016), devido à presença de estruturas complexas aromáticas nos corantes, a degradação destes via processo biológico não é eficiente. Para minimizar esta questão, outros estudos propõem a combinação de processos biológicos com processos de oxidação química, sendo a via biológica um pré-tratamento (BERTANZA *et al.*, 2010).

Os processos físico-químicos de coagulação e floculação são alternativas bastante utilizadas no tratamento de efluentes industriais, inclusive têxteis (COLLIVIGNARELLI *et al.*, 2019). No entanto, esta metodologia apresenta diversos problemas, visto que efluentes coloridos requerem elevadas dosagens de coagulantes, gerando uma grande quantidade de lodo químico, além de, em muitos casos, não serem eficientes na remoção de substâncias cromóforas (GHALEBIZADE, AYATI, 2016).

A oxidação química convencional é comumente utilizada para o tratamento de águas de abastecimento e efluentes industriais, a exemplo dos provenientes do setor têxtil, e consiste principalmente na degradação de constituintes químicos que estão presentes no meio na sua forma reduzida (CRITTENDEN *et al.*, 2012).

Este processo tem sido aplicado no controle de odores, controle de sulfeto de hidrogênio, remoção de cor, ferro e manganês, desinfecção e no controle do crescimento de biofilmes. Os agentes oxidantes tipicamente utilizados são o ozônio (O_3), peróxido de hidrogênio (H_2O_2), permanganato (MnO_4), dióxido de cloro (ClO_2), cloro (Cl_2 ou $HOCl$) e oxigênio (O_2), os quais provocam mudanças na composição química dos compostos, a depender do potencial de oxidação de cada um deles, como apresentado na Tabela 2 (METCALF, EDDY, 2016).

Apesar dos processos de oxidação convencional melhorarem a tratabilidade de alguns compostos orgânicos não biodegradáveis (refratários), quando aplicados de maneira isolada, não são suficientes para atingir a completa mineralização de tais compostos. Isto se deve ao

fato de que as taxas de reação que envolvem os oxidantes convencionais são baixas e que estes são mais seletivos quanto ao tipo de moléculas que oxidam (CRITTENDEN *et al.*, 2012).

Tabela 2 – Potencial de oxidação para meias-reações de oxirredução

Oxidante	Meia-reação	Potencial de oxidação (V)
Ozônio	$O_3 + 2H^+ + 2e^- \leftrightarrow O_2 + H_2O$	+2,07
Peróxido de hidrogênio	$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow 2H_2O$	+1,78
Permanganato	$MnO_4^- + 4H^+ + 3e^- \leftrightarrow MnO_2 + 2H_2O$	+1,67
Dióxido de cloro	$ClO_2 + e^- \leftrightarrow ClO_2^-$	+1,5
Cloro gasoso	$Cl_2 + 2e^- \leftrightarrow 2Cl^-$	+1,23
Hipoclorito	$ClO^- + H_2O + 2e^- \leftrightarrow Cl^- + 2OH^-$	+0,90
Iodo	$I_2 + 2e^- \leftrightarrow 2I^-$	+0,54

Fonte: METCALF e EDDY (2016) (Adaptado pelo autor)

3.5 Processos oxidativos avançados

Como alternativa às limitações dos processos convencionais, propõem-se a aplicação dos processos oxidativos avançados (POA), os quais possibilitam a geração, em elevadas concentrações, do radical hidroxila ($HO\cdot$). Este é um oxidante forte, capaz de efetuar a oxidação completa da maioria dos compostos orgânicos, obtendo como produto final o dióxido de carbono, água e ácidos minerais (AMETA *et al.*, 2019). Pode-se explicar esta forte interação com compostos orgânicos devido ao fato dos radicais hidroxilas serem pilhas elétricas, visto que possuem um elétron isolado na sua órbita externa (indicado pelo ponto) e que são atrativos a elétrons. Portanto, os radicais hidroxilas reagem rapidamente com quase todos os compostos orgânicos ricos em elétrons (METCALF, EDDY, 2016). Este radical possui um elevado potencial de oxidação eletroquímica (2,80 V), sendo um dos oxidantes mais ativos, ficando atrás apenas do flúor (2,87 V) (LIMA *et al.*, 2016).

A principal vantagem da aplicação de POA em relação a outros é a capacidade deles degradarem por completo os compostos orgânicos, biodegradáveis ou não, sem que haja a concentração destes em fases distintas (METCALF, EDDY, 2016). Portanto, esta alternativa de tratamento é bastante viável quando se objetiva a mineralização de compostos recalcitrantes.

De acordo com Amorim, Leão e Moreira (2009), geralmente as reações de degradação de constituintes orgânicos via oxidação envolvendo a geração de HO• seguem um modelo de primeira ordem, como apresentado na Equação 1.

$$\frac{dC}{dt} = -kC \quad (1)$$

Onde: $\frac{dC}{dt}$ = variação da concentração de matéria orgânica;

k = constante cinética de degradação da matéria orgânica, s⁻¹

C = concentração do composto orgânico, mol L⁻¹

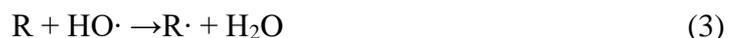
3.5.1 Mecanismos de oxidação de compostos orgânicos recalcitrantes por POA

Metcalf e Eddy (2016) estabelecem que a mineralização dos compostos orgânicos pode ocorrer por quatro vias: adição do radical, abstração de hidrogênio, transferência de elétron e combinação de radicais, sendo os dois primeiros mecanismos os mais comuns.

- **Adição do radical:** ocorre quando o radical HO• é adicionado ao composto alifático insaturado ou aromático orgânico, resultando na geração de um composto orgânico radical que pode, subsequentemente, ser oxidado mais facilmente por outros agentes oxidantes (e.g. oxigênio e ferro ferroso), conforme demonstra a equação 2.



- **Abstração de hidrogênio:** neste mecanismo, o radical hidroxila formado captura um átomo de hidrogênio da molécula orgânica, resultando em um composto orgânico radical e água (Equação 3). Posteriormente, este composto radical tende a reagir com o oxigênio, formando um novo radical HO•, o qual reagirá com outra molécula orgânica e assim sucessivamente.



- **Transferência de elétron:** esta transferência resulta na formação de íons com valências maiores. Esta oxidação resulta na formação de um radical livre (OH•), como apresentado na equação 4.



- **Combinação de radicais:** dois radicais HO· podem combinar-se, formando um produto estável (H₂O₂) (Equação 5).



Para a geração do radical hidroxila, diferentes processos são comumente utilizados: fotólise do peróxido (H₂O₂/UV), Fenton (Fe⁺²/H₂O₂), foto-Fenton (UV/ Fe⁺²/H₂O₂) e fotocatalise (UV/ Fe⁺²/H₂O₂)(LIMA et al., 2016).

3.5.2 Processo UV/H₂O₂

A fotólise do peróxido de hidrogênio (H₂O₂) consiste na adição deste ao meio a ser tratado, o qual, quando exposto a luz UV de comprimento de onda entre 200 a 280 nm, forma radicais hidroxilas (Equação 6). A principal vantagem da utilização deste processo no tratamento de efluentes é que a radiação UV pode atuar tanto como desinfetante, inativando microrganismos, assim catalisador na fotólise do H₂O₂ (LIMA *et al.*, 2016; NASCIMENTO *et al.*, 2018; MIERZWA, RODRIGUES, TEIXEIRA, 2018). O H₂O₂ é um forte oxidante que, por si só, possui um elevado potencial de oxidação (+1,78 V).



De acordo com Beers e Sizer (1952), a eficiência da produção do radical HO· depende da capacidade do H₂O₂ absorver radiação UV, assim como das características físico-químicas do efluente a ser tratado. Kaltenegger (2011) relata que essa absorção de radiação UV pelo peróxido depende do coeficiente de extinção molar de H₂O₂, resultando na seguinte equação:

$$I = I_0 e^{(-\varepsilon Cl)} \quad (7)$$

Onde:

- I = intensidade de radiação transmitida
- I_0 = intensidade de radiação UV incidente
- ε = coeficiente de extinção molar, L mol⁻¹cm⁻¹
- C = concentração de peróxido de hidrogênio, mol L⁻¹
- l = comprimento do caminho óptico, cm

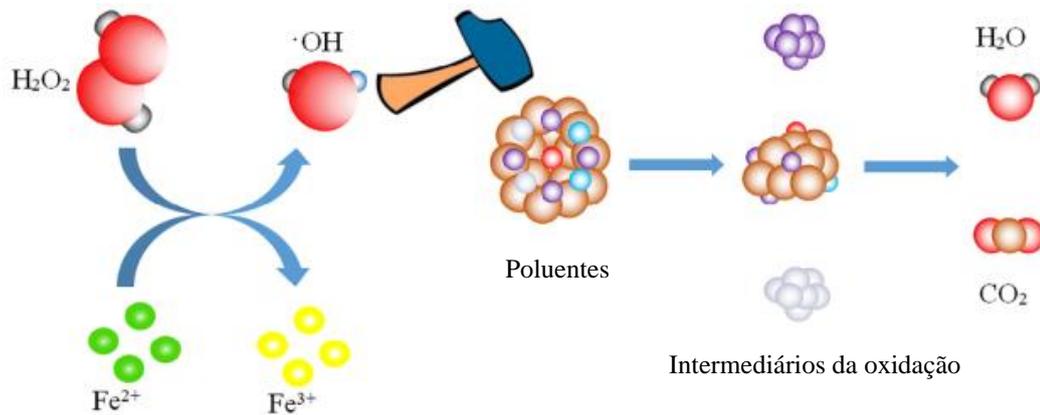
Estima-se que o comprimento de onda no qual o H_2O_2 absorve a máxima radiação UV é de 200 nm, no qual o coeficiente de extinção é de $180 \text{ L mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$, e esta absorção tende a diminuir conforme o comprimento de onda aumenta, sempre relacionando-se a lei de Beer-Lambert (RAJESHWAR e IBANEZ, 1997). Em um comprimento de onda de 254 nm (comprimento da maioria das lâmpadas de mercúrio), o coeficiente de extinção molar do H_2O_2 é baixo ($19 \text{ L mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$), requerendo elevadas concentrações de peróxido e grandes dosagens de UV (METCALF, EDDY, 2016). No entanto, excesso local de H_2O_2 pode promover o consumo do radical hidroxila, revertendo a reação e formando novamente o H_2O_2 .

3.5.3 Fenton (Fe^{2+}/H_2O_2)

O processo Fenton foi primeiramente relatado por Henry John Horstman Fenton em 1894, quando ele observou a capacidade do H_2O_2 oxidar ácido tartárico na presença de íon ferroso (SALEH, TAUFIK, 2018). Desta forma, o processo é descrito como um aprimoramento do potencial de oxidação do H_2O_2 , usando o ferro bivalente (Fe^{2+}) como catalisador na reação, sob condições ácidas (AMETA *et al.*, 2019). Na reação Fenton, o H_2O_2 atua na oxidação do Fe^{2+} a Fe^{3+} , gerando o radical $HO\cdot$ (Equação 8) assim como na redução de Fe^{3+} a Fe^{2+} , gerando o radical $HO_2\cdot$ (Equação 9), o qual possui menor potencial de oxidação em relação ao primeiro. Contudo, a taxa de reação de oxidação de Fe^{2+} é 6000 vezes maior que a de redução de Fe^{3+} , interferindo no ciclo de formação de íon ferroso e férrico, promovendo a acumulação de Fe^{3+} na solução (formação de lodo). Uma vez formado, o radical $HO\cdot$ degrada os poluentes orgânicos a CO_2 e H_2O (Figura 16) (ZHANG *et al.*, 2019).



Figura 16 – Mecanismo de oxidação do processo Fenton



Fonte: ZHANG *et al.* (2019)

Em comparação com os demais processos oxidativos avançados, o processo Fenton é o mais conhecido e aplicado devido às diversas vantagens que este oferece, como a possibilidade de aplicações diversas, simples operação, a rápida degradação e mineralização de constituintes orgânicos e a baixa susceptibilidade a interferências no processo (WANG *et al.*, 2016). Devido a estes benefícios, diversos estudos foram desenvolvidos sobre a temática, buscando a degradação de corantes. Por exemplo, Fernandes *et al.* (2018), por meio do processo Fenton, atingiram uma remoção de 100% do corante Disperse Red 343, enquanto que Saleh e Taufik (2019) avaliaram a degradação dos corantes azul de metileno e vermelho-congo via processo Fenton e obtiveram resultados significativos (cerca de 80 a 90% de mineralização). Ertugay e Acar (2017) realizaram um estudo cinético da degradação do corante Direct Blue 71, atingindo mais de 90% de remoção deste composto.

Além da utilização para o tratamento de efluentes têxteis, o processo Fenton também é comumente aplicado visando a remoção de outros compostos recalcitrantes, como fármacos. Verma e Haritash (2019), por exemplo, investigaram a eficiência de degradação de amoxicilina utilizando o processo Fenton e conseguiram atingir a completa oxidação do composto em 12 minutos de reação. Oliveira *et al.* (2015) avaliaram a remoção de cafeína presente em água, por meio do processo Fenton, e obtiveram 95% de remoção em 30 minutos de reação.

Apesar das vantagens apresentadas e dos diversos estudos que vêm sendo realizados, o processo Fenton também possui algumas desvantagens como o elevado custo operacional, a restrita faixa de pH ideal (em torno de 3), o elevado volume de lodo formado devido à precipitação do Fe^{3+} (caso o pH do meio não esteja ácido) e a dificuldade na reciclagem do catalisador homogêneo (Fe^{2+}) (YUAN *et al.*, 2013). Além disso, os processos em batelada requerem elevadas concentrações de íon ferroso ($50\text{-}80\text{ mg L}^{-1}$), podendo gerar um efluente

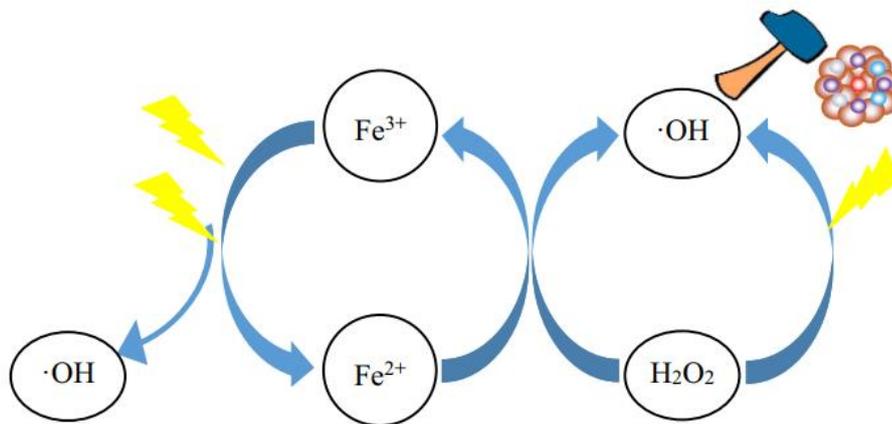
com um residual de ferro dissolvido maior que o valor máximo permitido pela resolução CONAMA nº 430/2011 (SABHI, KIWI, 2001).

3.5.4 Foto-Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$)

Na busca por uma alternativa para atenuação das desvantagens apresentadas pelo processo Fenton, pesquisadores observaram que a incorporação de radiação UV no processo Fenton promovia o melhoramento deste. A este novo processo, chamou-se foto-Fenton (DURINGAN, VAZ, PERALTA-ZAMORA, 2012). Este, consiste na combinação da radiação UV com o processo Fenton convencional, acelerando a capacidade catalítica e eficiência de degradação de poluentes orgânicos. A essência do processo se dá pela combinação da radiação UV com o íon Fe^{3+} , o qual existe principalmente na forma de $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$, a depender do pH, promovendo uma redução fotoquímica e formando íons ferrosos (Fe^{2+}) e radical $\text{HO}\cdot$, conforme apresentado na equação 10. Uma vez formado, o íon ferroso reagirá com o H_2O_2 presente no meio, resultando na geração de mais radicais $\text{HO}\cdot$, dando sequência à reação Fenton (Equação 8)(WANG *et al.*, 2016; AMETA *et al.*, 2019; ZHANG *et al.*, 2019). Vale salientar que a radiação UV também pode reagir com o H_2O_2 , produzindo novos radicais hidroxila, como apresentado na equação 6 e na figura 17. O processo foto-Fenton tem melhor performance em um pH 3, no qual os complexos de hidróxido férrico são mais solúveis e $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ é mais fotoativo (OLMEZ-HANCI, ARSLAN-ALATON, GELEGEN, 2014; WANG *et al.*, 2016).



Figura 17 - Mecanismo de oxidação do processo foto-Fenton



Fonte: Fonte: ZHANG *et al.* (2019)

De acordo com AMETA *et al.* (2019), o processo foto-Fenton mostrou-se mais eficiente que o Fenton em diversos estudos. Por exemplo, Amorim, Leão e Moreira (2009) atingiram uma degradação do corante Reactive Red de mais de 80%, em apenas dois minutos de reação, enquanto que utilizando apenas o processo Fenton, foram necessários cerca de 5 minutos para atingir a mesma remoção. Islam, Kurny e Gulshan (2015) obtiveram 98% de remoção do corante Azul de Metileno, utilizando o processo foto-Fenton.

Outros contaminantes também foram eficientemente removidos por este processo. Pouloupoulos *et al.* (2008), por exemplo, avaliaram a eficiência da remoção de 2-clorofenol aplicando sistema foto-Fenton e obteve a completa degradação deste composto em questões de minutos. Pliego *et al.* (2014) compararam a eficiência do Fenton convencional com o foto-Fenton no tratamento de cloridrato de sertralina em solução aquosa, medicação bastante utilizada no combate aos sintomas da depressão. Eles observaram que a taxa de remoção de carbono orgânico total (COT) via foto-Fenton foi 2,46 vezes maior que para o processo Fenton convencional. Além disso, a baixa produção de lodo no processo foto-Fenton o torna viável devido ao reduzido custo para o tratamento do lodo (ZHANG *et al.*, 2019).

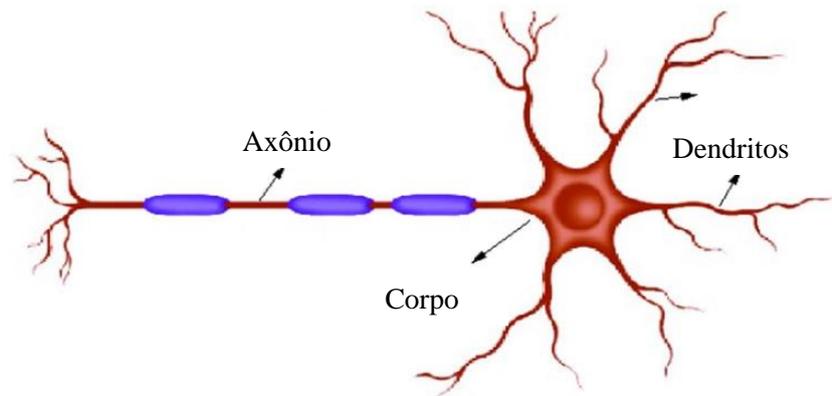
A principal desvantagem do sistema foto-Fenton é a necessidade de utilização de uma fonte de emissão de luz UV, o que pode elevar os custos devido ao maior consumo de energia e a curta vida útil das fontes de luz UV. Além disso, deve-se ter um controle na concentração de H₂O₂ utilizado no processo, pois o excesso deste pode promover a formação de precipitado de Ferro, gerando um subproduto indesejado no tratamento (JO, TAYADE, 2014). Para sobrepor a desvantagem do gasto energético para a operação do tratamento, algumas alternativas sustentáveis ganharam atenção, como a utilização de luz solar como fonte de luz UV. No entanto, a taxa de degradação dos poluentes via luz solar, no processo foto-Fenton, é baixa, sendo necessário um maior tempo de reação (AMETA *et al.*, 2019).

3.6 Redes neurais artificiais

Uma rede neural pode ser definida como um processador constituído por unidades de processamento simples, os quais possuem capacidade de armazenar o conhecimento experimental, tornando-o disponível para usos diversos (FREEMAN, SKAPURA, 1991). Este sistema se assemelha ao cérebro humano, o qual funciona como uma grande e complexa rede neural que recebe informações contínuas e assim toma decisões. Estas informações são transmitidas pelos neurônios por meio das sinapses as quais são unidades estruturais e funcionais elementares (HAYKIN, 2001). Um neurônio biológico é uma célula composta de

três partes principais: dendritos, corpo e axônio. Os dendritos são os responsáveis por captar estímulos e transmitir ao corpo do neurônio, onde ocorrerá o processamento desses estímulos. Logo que o processamento é concluído, o corpo envia um impulso que se propaga pelo axônio até as células vizinhas, por meio de sinapses (FERNEDA, 2006). A figura 18 ilustra, de maneira simplificada, um neurônio biológico.

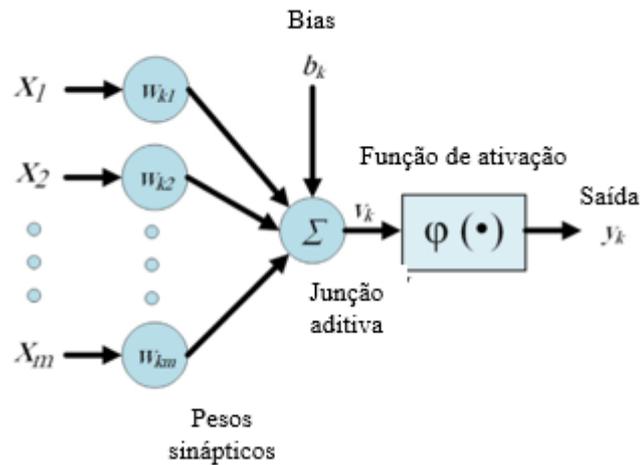
Figura 18 – Ilustração de um neurônio biológico



Fonte: Adaptado de BORGES *et al.* (2015)

Uma rede neural artificial, analogamente a uma rede neural biológica, consiste em um grupo de neurônios (k) agrupados em camadas interconectadas. A força entre essas conexões é determinada pelos seus respectivos pesos sinápticos (w_{kj}). Esses pesos são multiplicados pelos valores de entrada correspondentes aos dados experimentais (x_j) os quais quando somados, formam a junção aditiva (Σ). Após isso, uma função de ativação (φ), a qual funciona como gatilho para ativação da rede, é aplicada, buscando limitar o intervalo permissível do sinal de saída (y_k) (HAYKIN, 2001; ELSHEIKH *et al.*, 2019). Ainda na junção aditiva, pode ocorrer a inserção de um bias b_k , um parâmetro externo a rede o qual é responsável pela intensificação ou inibição da entrada líquida da função de ativação, interferindo diretamente no valor de saída (HAYKIN, 2001) (Figura 19).

Figura 19 – Modelo não-linear de um neurônio artificial



Fonte: ELSHEIKH *et al.* (2019) (Adaptado pelo autor)

As redes neurais tiveram seu primeiro modelamento com McCulloch e Pitts (1943) e os estudos e pesquisas relacionadas a elas sofreram grande avanço, a partir de 1980, e desde então mostraram-se como uma importante ferramenta na modelagem e previsão de processos ambientais, como na eficiência e controle de processos de combustão e previsão de emissão de gases (DURÁN, MONTEAGUDO, MOHEDANO, 2006; DING *et al.*, 2011). As RNA são consideradas métodos autoadaptativos, os quais são capazes de criar uma relação não-linear entre as variáveis dependentes e independentes obtidas por meio de dados experimentais. Elas possuem a habilidade de aprender e reproduzir diversos comportamentos, quando devidamente treinadas (BIGLARIJOO *et al.* 2017; GHAEDI, VAFAEI, 2017).

Diversos estudos em diferentes áreas do conhecimento fazem uso das redes neurais. Turan *et al.* (2011) desenvolveram, com auxílio das RNA, um modelo preditivo de adsorção de Zn^{2+} presente em lixiviado, utilizando bioadsorventes. Nascimento *et al.* (2018) avaliaram a degradação de corante têxtil, por meio de processos oxidativos avançados, e modelaram os seus dados experimentais via redes neurais artificiais. Elsheikh *et al.* (2019) buscaram modelar sistemas de energia solar utilizando redes neurais, visando a otimização destes sistemas.

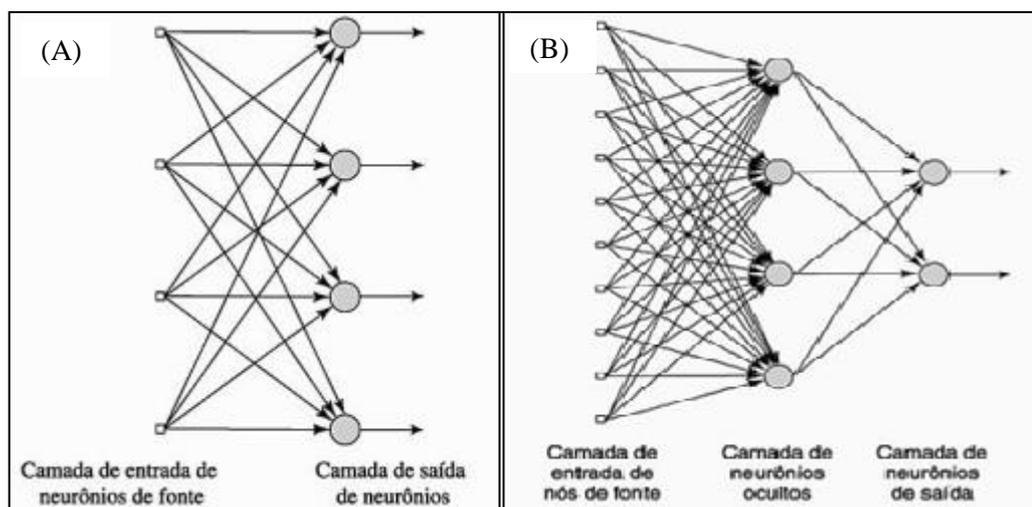
Apesar do aumento no número de pesquisas voltadas às RNA, algumas dificuldades ainda podem ocorrer. Por exemplo, o número de neurônios (dados de entrada) presentes na rede: poucos neurônios podem acarretar em uma aproximação imprecisa, enquanto que o excesso de dados pode gerar um problema no ajuste final (DING *et al.*, 2011). Portanto, para se ter sucesso na obtenção de uma RNA robusta e válida, é importante fazer uma boa escolha dos processos, das variáveis e dos dados que serão utilizados (KHATAEE, KASIRI, 2010).

3.6.1 Arquitetura de redes neurais

A arquitetura de uma rede neural está diretamente relacionada com o algoritmo de aprendizagem utilizado para treiná-la. Portanto, é importante que a estrutura da rede seja definida levando em consideração o objetivo da modelagem (HAYKIN, 2001; SILVA *et al.*, 2010). Haykin (2001) classifica os três tipos de estruturas como:

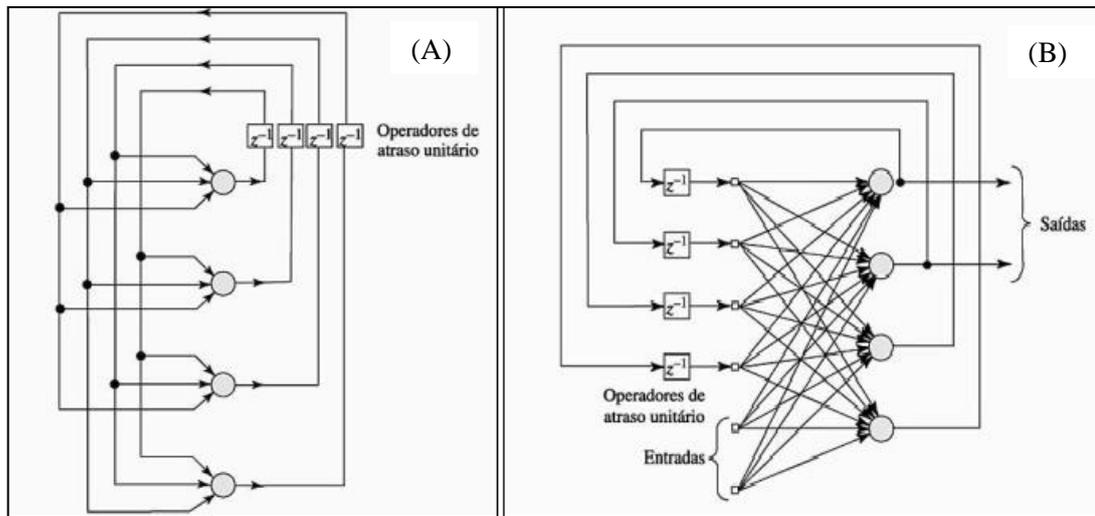
- **Feedforward de única camada:** consiste de uma rede simples, com uma camada de entrada de nós e uma camada de saída de neurônios, sendo estritamente do tipo alimentada adiante. Este tipo de estrutura é comumente empregada em problemas de classificação de padrões e filtragem (Figura 20A).
- **Feedforward de múltiplas camadas:** consiste de uma rede com uma ou mais camadas ocultas, cujos nós computacionais são chamados de neurônios ocultos, os quais têm como função tornar a rede capaz extrair estatísticas de ordem elevada. Essa estrutura é bastante utilizada na otimização e controle de processos e na robótica (Figura 20B).
- **Realimentada:** esta estrutura se distingue das demais por possuir pelo menos um laço de realimentação, podendo ser de camada única (Figura 21A) ou múltipla (Figura 21B), tendo cada neurônio alimentando o seu sinal de saída de volta para as entradas de todos os outros neurônios.

Figura 20 – Arquiteturas de Redes Neurais Artificiais de camada única (A), camada múltipla (B)



Fonte: HAYKIN (2001) (Adaptado pelo autor)

Figura 21 – Arquiteturas de Redes Neurais Artificiais com realimentação de camada única (A) e múltipla (B)



Fonte: HAYKIN (2001) (Adaptado pelo autor)

A presença de camadas ocultas em uma rede neural diminui o erro na camada de saída, pois elas atuam como detectores de recursos. Contudo, alguns estudos apontam uma rede neural que tenha uma única camada oculta, associada com uma quantidade significativa de neurônios, ou seja, dados de entrada, pode apresentar uma boa interpretação dos resultados. Para se determinar o número de neurônios em uma rede, é necessário ter em mente a acurácia desejada nas previsões. Geralmente, esse número equivale a quantidade de variáveis utilizadas para a construção da rede (KHATAEE, KASIRI, 2010; GHAEDI, VAF AEI, 2017).

3.6.2 Funções de transferência

Existem diversas funções de transferência as quais podem ser utilizadas como funções de ativação. Contudo, deve-se dar maior destaque as três funções com maior aplicação: função de limiar, função linear e função sigmóide (HARDIN, 2001).

- **Função de limiar:** esta função limita os valores de saída do neurônio em 0 se o campo local induzido do neurônio for negativo, e 1 caso o contrário ocorra (Equação 11). Portanto, ela é uma função que retorna valores que podem ser interpretados como verdadeiro ou falso (KHATAEE, KASIRI, 2010). O gráfico que representa este tipo de função está ilustrado na Figura 22.

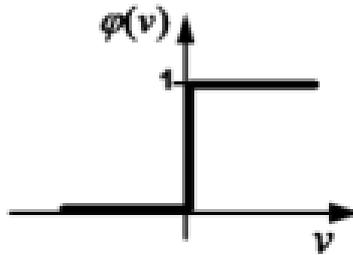
$$\varphi(v) = \begin{cases} 1, & \text{se } v \geq 0 \\ 0, & \text{se } v < 0 \end{cases} \quad (11)$$

Onde,

φ = Função de ativação

v = Campo local induzido

Figura 22 – Gráfico da função de transferência do tipo limiar.



Fonte: RIBEIRO, GOLDSCHMIDT, CHOREN (2009)

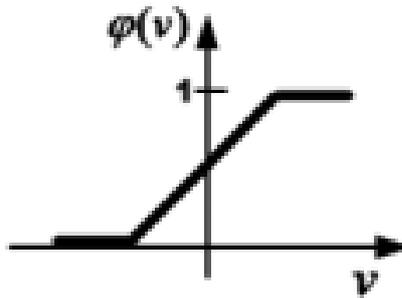
- **Função linear:** esta função é uma das mais simples, visto que transfere diretamente o valor de entrada para os valores de saída, como apresentado na equação 12.

$$\varphi(v) = v \quad (12)$$

- **Função linear saturada:** esta função se assemelha a uma função linear simples, porém leva em consideração a presença de um fator de amplificação. Caso esse fator seja alto, a função tende a se comportar como uma função de limiar. Caso contrário, ela mantém sua linearidade (HARDIN, 2001). A equação 13 demonstra a particularidade desta função e a Figura 23 o seu gráfico.

$$\varphi(v) = \begin{cases} 1, & v \geq +\frac{1}{2} \\ v, & -\frac{1}{2} < v < +\frac{1}{2} \\ 0, & v \leq -\frac{1}{2} \end{cases} \quad (13)$$

Figura 23 – Gráfico da função de transferência do tipo linear saturada.



Fonte: RIBEIRO, GOLDSCHMIDT, CHOREN (2009)

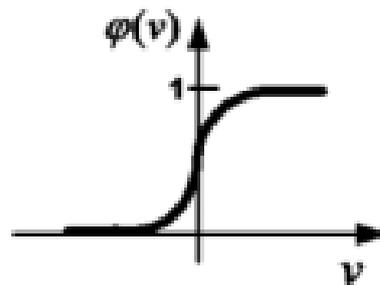
- **Função sigmóide:** a função de transferência do tipo sigmóide é uma função não-linear e a mais utilizada por simular com maior precisão um neurônio biológico (RIBEIRO, GOLDSCHMIDT, CHOREN, 2019). Ela também é comumente utilizada em algoritmos de *backpropagation* por ser diferenciável. A função sigmóide consiste em uma função estritamente crescente e que, assim como as apresentadas anteriormente, estende-se de 0 a +1 (HARDIN, 2001). Pode-se observar o comportamento desta função analisando-se a equação 14 e a Figura 24.

$$\varphi(v) = \frac{1}{1+e^{(-\alpha v)}} \quad (14)$$

Onde,

α = parâmetro de inclinação da curva

Figura 24 – Gráfico da função de transferência do tipo sigmóide.



Fonte: RIBEIRO, GOLDSCHMIDT, CHOREN (2009)

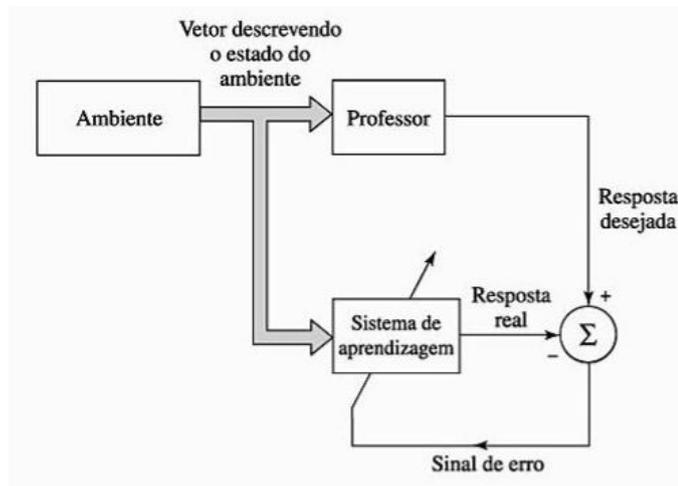
3.6.3 Treinamento de uma RNA

Para que uma RNA atenda o seu objetivo, ela deve ser submetida a um treinamento que envolve a alimentação da rede com um conjunto de dados de entrada e saída, previamente

conhecidos, até que a rede possa reproduzir por ela mesma os dados de saída apropriados (BAUGHMAN, LIU, 1995). Em outras palavras, o treinamento de uma rede consiste no ajuste dos pesos sinápticos e do parâmetro *bias* utilizando um método de aprendizado que melhor se aplique (GHAEDI, VAFAEI, 2017). Simpson (1990) classificou o treinamento de um RNA em dois grupos:

- **Treinamento supervisionado:** o sistema é alimentado e controlado por um agente externo que irá incorporar informações necessárias, de entrada e saída, para que os pesos e limiares sejam ajustados pelo algoritmo de aprendizagem. Esse tipo de treinamento permite a correção dos erros na aprendizagem. A Figura 25 representa este tipo de treinamento. Neste caso, ambos o professor e a rede são submetidas ao vetor ambiente (dados de entrada). Por se tratar de um treinamento supervisionado, o professor fornece as respostas as quais se deseja que a rede reproduza. Os valores reproduzidos pela rede são ajustados, de acordo com os dados fornecidos pelo professor, até o ponto que o erro mínimo desejado (representado pelo sinal de erro) seja alcançado (HARDIN, 2001);

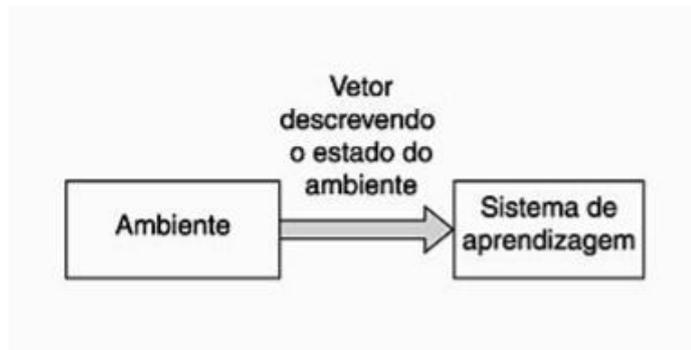
Figura 25 – Representação do treinamento supervisionado



Fonte: HARDIN (2001)

- **Treinamento não supervisionado:** o controle do processo de aprendizado é realizado pela própria rede, a qual desenvolve seu próprio modelo sem a adição de novas informações, além dos dados de entrada (Figura 26).

Figura 26 – Representação do treinamento não-supervisionado



Fonte: HARDIN (2001)

3.6.3.1 Algoritmo de treinamento

Como mencionado anteriormente, para que o treinamento de uma rede neural seja realizado, é necessário fazer uso de um algoritmo de aprendizagem, o qual irá fazer o ajuste dos pesos para uma melhor reprodução da rede (HARDIN, 2001; RIBEIRO, GOLDSCHMIDT, CHOREN, 2009). Desta forma, no tópico subsequente será apresentado o principal algoritmo de treinamento utilizado.

3.6.3.1.1 *Backpropagation*

Dentre os algoritmos para treinamento de RNA por meio supervisionado, o mais comum é o de *backpropagation*, o qual consiste em um gradiente descendente que minimiza o erro entre a saída obtida e os dados alimentados devido a apresentação repetidamente de conjunto de pares de dados de entrada e saída (PEREIRA, CENTENO, 2017). Esse algoritmo é um dos mais indicados para aplicação em redes do tipo *feedforward* com camadas múltiplas, pois ele possui a capacidade de trabalhar com funções de transferência diferenciáveis, como a função sigmóide (GHAEDI, VAFAEI, 2017). De acordo com Akyol e Bayhan (2007), uma das mais simples iterações que pode ser escrita é a representada pela equação 15:

$$x_{k+1} = x_k + \alpha_k g_k \quad (15)$$

Onde,

x_k = vetores pesos e *bias*

g_k = gradiente

α_k = taxa de aprendizagem

Sabe-se ainda que a implementação do algoritmo de gradiente descendente pode ocorrer de forma parcial ou total. De forma parcial, os gradientes vão sendo computados e os pesos ajustados conforme os dados de entrada forem adicionados. Ou seja, esse processo ocorre em cada dado de entrada. Já na implementação total, é necessário que todos os dados de entrada sejam computados, antes que os pesos sejam ajustados (BISHOP, 1995).

Heermann e Khazenie (1992) afirmam que o algoritmo *backpropagation* reduz o tempo de treinamento da rede neural e que o algoritmo objetiva minimizar o erro, como é dado pela seguinte equação:

$$E = \sum_p \sum_i (t_{pi} - O_{pi})^2 \quad (16)$$

Onde:

- t_{pi} = resultados obtidos pela rede
- O_{pi} = padrões apresentados a rede
- p = padrões que se quer que a rede aprenda
- i = número de nós de saída de rede

4 MATERIAIS E MÉTODOS

O presente trabalho trata-se de uma pesquisa experimental desenvolvida no Laboratório de Pesquisa em Ciências Ambientais – LAPECA, localizado no Centro de Ciências e Tecnologia (Campus I) da Universidade Estadual da Paraíba. Os ensaios foram realizados em escala de laboratório onde estão localizados os equipamentos necessários.

4.1 Preparo do efluente

Para a realização dos experimentos, foi preparado um efluente têxtil sintético (ETS), tendo em vista que a sua utilização permite maior controle das características físico-químicas ao longo dos processos oxidativos abordados no trabalho. Além disso, a utilização de ETS no estudo permite que todas as características do efluente sejam conhecidas, diferentemente de utilizar um efluente retirado *in loco*.

O ETS estudado foi preparado de acordo com a metodologia proposta por Mo *et al.* (2007), como se segue: adição do corante têxtil Azul de Metileno, com uma concentração de 1000 mg L⁻¹; álcool polivinílico (PVA) a uma concentração de 500 mg L⁻¹; cloreto de sódio (NaCl) com concentração de 250 mg L⁻¹ e sulfato de sódio (Na₂SO₄) a uma concentração de 750 mg L⁻¹. Após a devida preparação, o ETS foi solubilizado por agitação manual em balão volumétrico de 1000 mL.

A fim de caracterizar o ETS, foi realizada a varredura deste visando a determinação do comprimento de onda máximo, no qual ocorre o maior valor de absorvância. Subsequentemente, foram realizadas 4 diluições distintas para construção da curva de calibração, sendo essas: 10, 20, 30 e 40 mg.L⁻¹. Para obtenção da absorvância durante a varredura e para a construção da curva de calibração, foi utilizado espectrofotômetro.

4.2 Sistema Experimental

Os experimentos para o processo UV/H₂O₂ foram realizados em uma câmara equipada com três lâmpadas germicidas (UV) do tipo tubular, de 15 W de potência, cada, na parte superior, como apresentado na Figura 27. Para a realização dos ensaios, foram utilizados 250 mL do ETS em béquer de capacidade volumétrica de 500 mL, o qual foi mantido sob agitação por meio de agitador magnético.

O reagente utilizado para a realização do experimento UV/H₂O₂ e foto-Fenton foi o peróxido de hidrogênio (H₂O₂) em concentração de 35% (v/v), com densidade aproximada de 1,12 g.mL⁻¹, sulfato ferroso heptahidratado (FeSO₄.7H₂O), HCl e NaOH, ambos com concentração de 0,01 N, para o ajuste de pH das amostras de ETS. A aplicação do H₂O₂ e Fe²⁺, tanto para o processo de UV/H₂O₂ como para foto-Fenton, foi realizada manualmente, com auxílio de pipeta graduada de capacidade máxima de 5 mL, imediatamente antes do início do ensaio. A resposta estudada no tratamento foi a eficiência na degradação do corante, para o qual foi utilizado espectrofotômetro a fim de avaliar a perda de coloração no efluente por meio da verificação da absorbância da amostra.

Figura 27 – Câmara utilizada para a realização dos ensaios



Fonte: Próprio autor (2020).

4.3 Planejamento experimental

4.3.1 UV/H₂O₂

Para determinação das melhores faixas para os fatores a serem analisados, foram realizados testes experimentais prévios, além de consulta bibliográfica (JIAN-XIAO *et al.*, 2011; BASTURK, KARATAS, 2015). Para o processo de UV/H₂O₂, as quatro variáveis

avaliadas foram: concentração de corante, concentração de H_2O_2 , pH da solução e tempo de exposição à radiação UV (Quadro 1).

Para avaliação da efetividade dos processos na degradação do corante, os ensaios foram implementados por meio de um planejamento experimental do tipo fatorial completo, 2^4 , com três repetições no ponto central, totalizando 19 experimentos para os ensaios de UV/ H_2O_2 (Tabela 3). Cada um dos experimentos foi analisado em triplicata. Esse planejamento visa determinar o número de ensaios a ser realizados, possibilitando a avaliação da influência dos parâmetros operacionais na eficiência do tratamento.

Quadro 1 – Níveis estudados para os parâmetros operacionais do reator no processo $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$.

Parâmetros	Fatores	Níveis		
		-1	0	+1
[Corante] (mg L^{-1})	Fator 1	20	40	60
[H_2O_2] (mg L^{-1})	Fator 2	200	500	800
pH	Fator 3	4	7	10
Tempo (min)	Fator 4	60	90	120

Fonte: Próprio autor (2019)

4.3.2 Foto-Fenton (UV/ $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$)

Para a avaliação da eficiência do processo foto-Fenton na degradação do corante Azul de Metileno, também foi implementado um planejamento experimental do tipo fatorial completo, 2^4 , com 3 pontos centrais, totalizando 19 experimentos, conforme mostrado na Tabela 3. As variáveis estudadas para esse processo foram a concentração de corante, a variação da concentração de H_2O_2 e do íon Fe^{2+} (considerando uma relação molar Ferro-Peróxido de 1:100), pH e tempo de incidência de radiação UV, conforme apresentado no Quadro 2.

Quadro 2 – Níveis estudados para os parâmetros operacionais do reator no processo foto-Fenton.

Parâmetros	Fatores	Níveis		
		-1	0	+1
[Corante] (mg L ⁻¹)	Fator 1	20	40	60
[H ₂ O ₂] (mg L ⁻¹)	Fator 2	100	200	300
[Fe ²⁺] (mg L ⁻¹)		1,64	3,28	4,94
pH	Fator 3	3	4	5
Tempo (min)	Fator 4	5	10	15

Fonte: Próprio autor (2020)

Tabela 3 – Matriz com os valores codificados do planejamento fatorial 2⁴ completo com ponto central

Ensaio	Fator 1	Fator 2	Fator 3	Fator 4
1	-1	-1	-1	-1
2	1	-1	-1	-1
3	-1	1	-1	-1
4	1	1	-1	-1
5	-1	-1	1	-1
6	1	-1	1	-1
7	-1	1	1	-1
8	1	1	1	-1
9	-1	-1	-1	1
10	1	-1	-1	1
11	-1	1	-1	1
12	1	1	-1	1
13	-1	-1	1	1
14	1	-1	1	1
15	-1	1	1	1
16	1	1	1	1
17	0	0	0	0
18	0	0	0	0
19	0	0	0	0

Fonte: Próprio autor (2019)

4.4 Cinética de descoloração

Para o estudo da cinética de remoção do Azul de Metileno, tanto para o processo H₂O₂/UV como foto-Fenton, foi selecionado o experimento do planejamento experimental com melhor remoção do corante. Para obtenção das ordens de reação e as constantes cinéticas de cada experimento, foi realizada a integração do balanço material, representado pela equação 17, obtendo-se o perfil de concentração apresentado pela equação 18.

$$\frac{dC}{dt} = -kC^n \quad (17)$$

$$C(t) = [C_0^{(1-n)} - kt(1-n)]^{\frac{1}{1-n}} \quad (18)$$

Na qual,

C = Concentração final do corante (mg L^{-1});

C_0 = Concentração inicial do corante (mg L^{-1});

k = constante cinética da reação;

n = ordem da reação.

4.5 Análise e tratamento estatístico dos dados do planejamento experimental

Para realizar o tratamento estatístico dos resultados experimentais do processo $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ e foto-Fenton, foi utilizado o software Statistica, versão 12.0, visando a obtenção da análise de variância (ANOVA), gráficos de Pareto para identificação dos fatores que exerceram influência nos processos, e gráficos de contorno (superfície resposta) para avaliação das interações entre os fatores.

4.6 Modelagem dos dados

4.6.1 Obtenção dos dados para modelagem da RNA

Após a obtenção dos dados experimentais dos processos $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ e foto-Fenton, foi realizada a construção das redes neurais, com auxílio do software MATLAB®, na qual foram utilizadas como variáveis de entrada a concentração inicial de corante, concentração de peróxido de hidrogênio, pH e tempo de exposição à radiação UV, para o processo $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, e concentração inicial de corante, concentração de peróxido de hidrogênio e Fe^{2+} , pH e tempo de exposição à radiação UV, para o processo foto-Fenton. No total, foram utilizados 39 dados para a construção da rede do processo de $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, sendo esses provenientes do planejamento experimental e do estudo cinético dos experimentos de menor, intermediária e maior eficiência de remoção de corante.

Já para o processo foto-Fenton, utilizou-se um total de 64 dados, também provenientes do planejamento experimental e do estudo cinético dos experimentos menor, intermediária e maior eficiência de remoção do corante Azul de Metileno.

O algoritmo utilizado para a implantação da rede foi o *backpropagation*, com erro a ser atingido de 10^{-4} . Foi adotada uma taxa de aprendizagem inicial de 0,1 e estabeleceu-se um número máximo de épocas (ciclos de treinamento) de 100.

Ademais, com o intuito de melhor avaliar a influência do número de camadas ocultas, função de ativação, número de neurônios em cada camada e a divisão dos dados de treinamento, teste e validação na eficiência das redes neurais, foram estudados 24 diferentes casos, para uma camada oculta, e mais 24 casos para duas camadas ocultas, conforme apresentado na Tabela 4. Para cada caso, foi feita a variação da quantidade de neurônios presentes na camada oculta (5, 10, 15 e 20), a função de ativação (Tansigmóide e Logsigmóide) e a porcentagem de divisão de dados de treinamento, teste e validação. É válido salientar que, para o estudo das duas camadas ocultas, o número de neurônios adotados em cada camada foram iguais (por exemplo: 5 neurônios na primeira camada e 5 neurônios na segunda camada).

4.6.2 Análise estatística dos dados provenientes da modelagem da RNA

Para cada caso apresentado na Tabela 4, tanto para uma como duas camadas ocultas, foram realizadas 21 simulações para a construção de gráficos do tipo boxplot, com o intuito de identificar a diferença estatística entre cada combinação e identificação do ponto mediado. Após a obtenção desses dados, foi realizado o tratamento estatístico desses dados: regressão entre preditos e observados para identificação do coeficiente de determinação ajustado e realização do teste F.

Caso	Neurônios	Função de ativação	Percentual de dados¹
1	5	TANSIG	70/15/15
2	10	TANSIG	70/15/15
3	15	TANSIG	70/15/15
4	20	TANSIG	70/15/15
5	5	LOGSIG	70/15/15
6	10	LOGSIG	70/15/15
7	15	LOGSIG	70/15/15
8	20	LOGSIG	70/15/15
9	5	TANSIG	60/20/20
10	10	TANSIG	60/20/20
11	15	TANSIG	60/20/20
12	20	TANSIG	60/20/20
13	5	LOGSIG	60/20/20
14	10	LOGSIG	60/20/20
15	15	LOGSIG	60/20/20
16	20	LOGSIG	60/20/20
17	5	TANSIG	80/10/10
18	10	TANSIG	80/10/10
19	15	TANSIG	80/10/10
20	20	TANSIG	80/10/10
21	5	LOGSIG	80/10/10
22	10	LOGSIG	80/10/10
23	15	LOGSIG	80/10/10
24	20	LOGSIG	80/10/10

¹: Porcentagem de dados de treinamento, teste e validação, respectivamente.

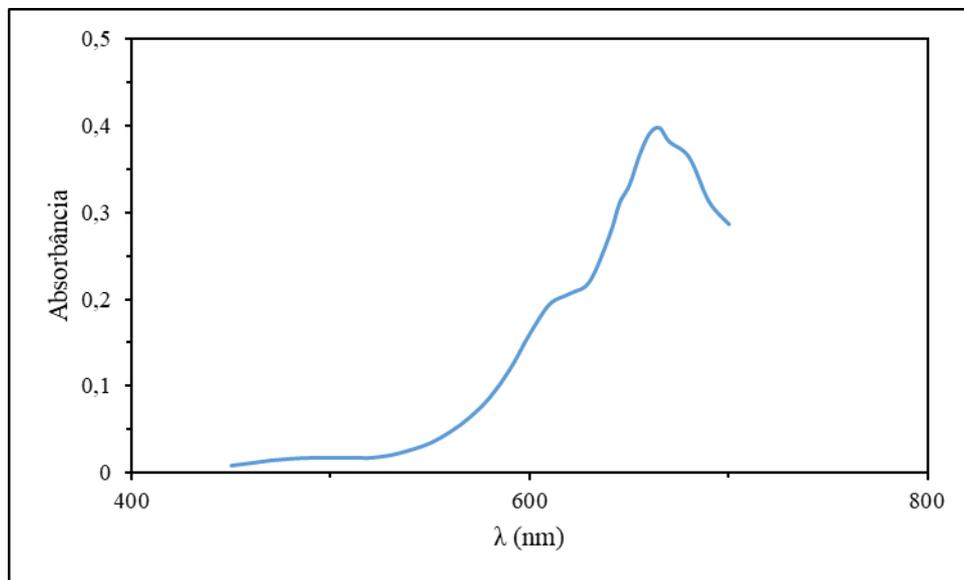
Fonte: Próprio autor (2021).

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Varredura do comprimento de onda máximo para o corante AM

Após a devida preparação do ETS, foi realizada a varredura manual, em espectrofotômetro, na qual foi encontrado o comprimento de onda máximo absorvido pelo corante Azul de Metileno é de 665 nm, conforme apresentado na Figura 28. Acima deste comprimento, a absorbância tende a decair.

Figura 28 – Curva de varredura para obtenção do comprimento de onda para o Azul de Metileno



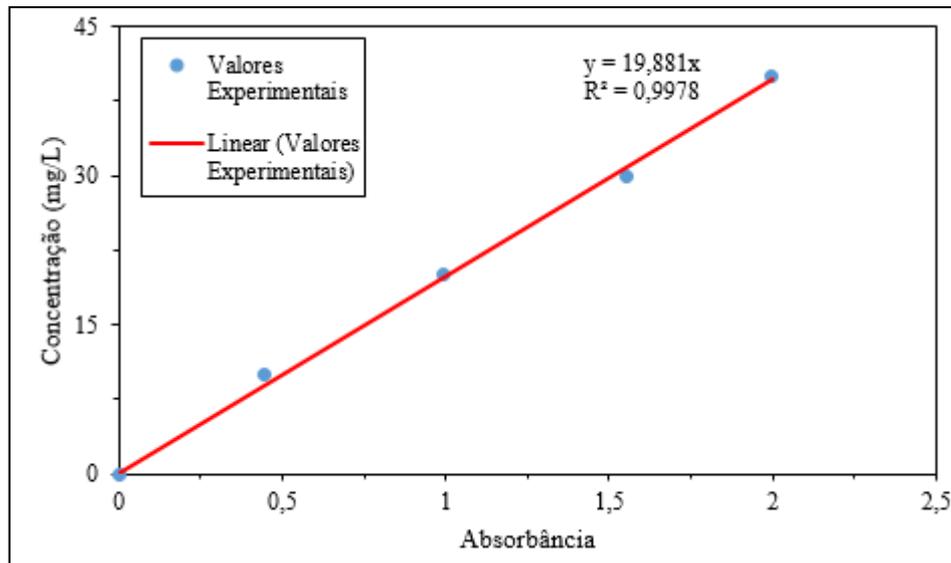
Fonte: Próprio autor (2019)

Esse valor de comprimento de onda máximo encontrado é similar a resultados obtidos por Jian-xiao *et al.* (2011), Masoumbeigi e Rezaee (2015) e Reza, Kurny e Gulshan (2016), os quais encontraram valores entre 660 e 665 nm.

5.2 Curva de calibração do efluente têxtil sintético

Para a construção da curva de calibração, foram utilizadas concentrações de corante no ETS variando de 0 a 40 mg/L (Figura 29), visto que concentrações acima desta fornecem resultados de absorbância acima de 2,5 e o espectrofotômetro utilizado não apresenta valores maiores que esse.

Figura 29 – Curva de varredura para obtenção do comprimento de onda para o Azul de Metileno



Fonte: Próprio autor (2019)

Como apresentado na Figura 30, a partir dos dados experimentais de absorbância, foi possível ajustar uma curva que consegue explicar 99,78% dos dados e fornece a seguinte equação:

$$\text{Concentração} = 19,881 \times \text{Absorbância} \quad (19)$$

5.3 Análise dos planejamentos experimentais

5.3.1 Processo H₂O₂/UV

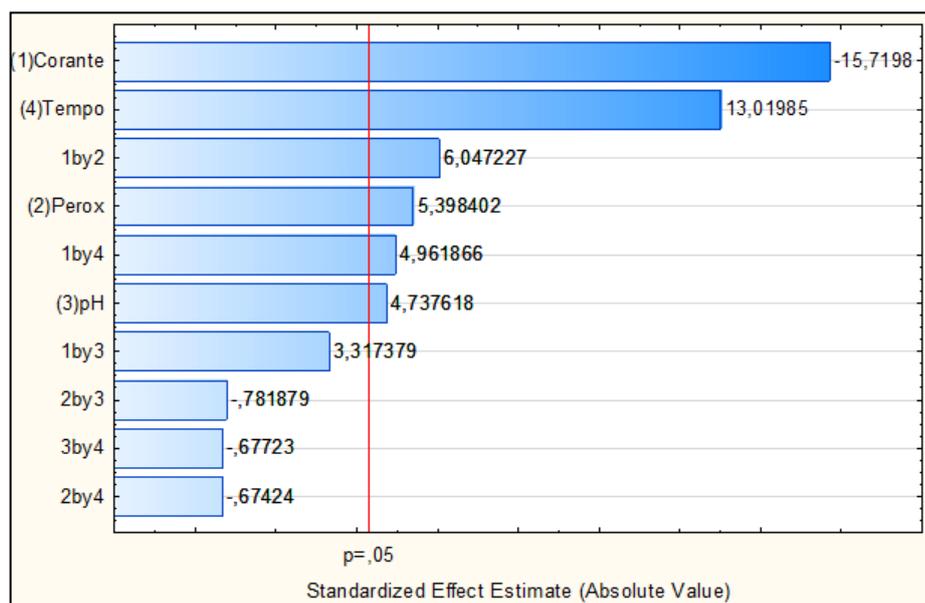
Foram realizados 19 experimentos, sendo avaliados 4 fatores (concentração do corante, concentração do peróxido de hidrogênio, pH da solução e tempo de exposição à radiação UV), obtendo-se os resultados de remoção de cor, como pode ser observado na Tabela 5.

De acordo com o gráfico de Pareto, apresentado pela Figura 30, observa-se quais os fatores (eixo Y) que foram estatisticamente significativos no tratamento, considerando um nível de confiança de 95%. Todos os fatores que se situam à direita do valor $p = 0,05$ (nível de significância) (eixo X) exercem significância estatística. É possível avaliar, portanto, que todos os quatro fatores, isoladamente, foram estatisticamente significativos, assim como a interação corante/H₂O₂ e corante/tempo. As demais interações, por sua vez, não se apresentaram como estatisticamente significativas.

Tabela 5 – Matriz do planejamento experimental para o processo H₂O₂/UV

Experimento/ Fatores	Corante (mg.L ⁻¹)	H ₂ O ₂ (mg.L ⁻¹)	pH	Tempo (min)	Remoção (%)
1	20	200	4	60	91,37
2	60	200	4	60	65,04
3	20	800	4	60	88,87
4	60	800	4	60	76,47
5	20	200	10	60	92,88
6	60	200	10	60	71,36
7	20	800	10	60	92,27
8	60	800	10	60	83,35
9	20	200	4	120	97,82
10	60	200	4	120	80,09
11	20	800	4	120	98,43
12	60	800	4	120	91,22
13	20	200	10	120	97,88
14	60	200	10	120	90,66
15	20	800	10	120	98,21
16	60	800	10	120	94,39
17	40	500	7	90	89,42
18	40	500	7	90	92,74
19	40	500	7	90	91,43

Fonte: Próprio autor (2019)

Figura 30 – Gráfico de Pareto para análise dos fatores estatisticamente significativos no tratamento UV/H₂O₂

Fonte: Próprio autor (2019)

Ainda é possível avaliar, por meio da Figura 30, os efeitos de cada um dos fatores no tratamento, observando o sinal negativo ou positivo de cada efeito. Desta forma, verificou-se que a concentração de corante exerce efeito negativo no tratamento, ou seja, elevadas concentrações do corante reduzem a eficiência de degradação deste. Isso pode ocorrer devido ao fato de que os radicais hidroxila presentes na solução não sejam suficientes para a fotodegradação quando o corante azul de metileno está em altas concentrações (BANAT *et al.*, 2005; MASOUMBEIGI, REZAEI, 2015).

O H_2O_2 também apresentou efeito positivo, visto que o aumento da concentração deste promoveu uma maior remoção do corante. Esse efeito pode ser explicado pela equação 2, a qual demonstra que a formação de radicais $OH\cdot$ é diretamente proporcional à concentração de H_2O_2 (TOOR *et al.*, 2006; SUN *et al.*, 2007; BASTURK, KARATAS, 2015). Sabe-se, no entanto, que o excesso de peróxido pode acarretar em um efeito contrário ao desejado. Jian-Xiao *et al.* (2011) verificaram que concentrações de H_2O_2 acima de $1700\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ provocaram ligeira redução na eficiência de degradação do azul de metileno, no processo UV/ H_2O_2 , provavelmente devido ao fato de este excesso promover uma competição entre as moléculas de H_2O_2 para absorção de luz UV, reduzindo assim essa absorção e conseqüentemente a geração do radical $OH\cdot$. Contudo, esse efeito indesejado não foi verificado no presente trabalho, visto que a concentração máxima de H_2O_2 utilizada foi de $800\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

Outro fato relevante quanto ao excesso de peróxido é que este pode se recombinar com os radicais $OH\cdot$ já formados, gerando um outro radical ($HO_2\cdot$) menos eficiente na mineralização de compostos orgânicos, podendo ocorrer ainda outras reações como apresentado nas equações 20, 21 e 22 (GHODBANE, HAMDAOUI, 2010; BASTURK, KARATAS, 2015):



Quanto ao tempo de incidência de radiação UV, verificou-se que este apresentou efeito positivo no tratamento, no qual as maiores eficiências foram atingidas em tempos mais elevados. Jian-xiao *et al.* (2011) e Masoumbeige e Rezaee (2015) concluíram que existe uma relação diretamente proporcional entre a remoção do azul de metileno com o tempo de exposição à radiação UV, principalmente durante os primeiros 30 minutos. Após isso, a remoção se dá de forma mais lenta, até atingir a constância.

Analisando ainda o gráfico de Pareto da Figura 30, observa-se que o pH também apresentou efeito positivo; portanto, quanto mais alcalina a solução, maior a eficiência de degradação do corante azul de metileno. De acordo com Baffoun, Ghali e Hachani (2016), isso deve-se ao fato de que, em solução de pH ácido, acidificada por solução de HCl, uma reação ocorre entre o ânion Cl^- e o radical OH^\cdot , resultando na formação de um íon inorgânico (equação 23) o qual possui potencial de oxidar compostos orgânicos muito inferior ao radical OH^\cdot . Desta forma, esses íons inorgânicos competem com as moléculas de corante, reduzindo assim a disponibilidade de radicais OH^\cdot no meio.



Com base nos efeitos que apresentaram significância estatística e nos coeficientes de regressão, apresentados pela Tabela 6, foi possível construir um modelo matemático linear (Equação 24), cujo coeficiente de determinação (R^2) foi de 0,9226. A coluna representada por p-valor apresenta os valores reais de p, para cada fator. Os fatores que tiveram o seu valor de p menor que 0,05, foram estatisticamente significativos. A Tabela 7, por sua vez, apresenta a ANOVA para o planejamento experimental, mostrando uma razão F_{cal}/F_{tab} maior que 1, indicando que nosso modelo é estatisticamente significativo (BARROS NETO, SCARMINIO, BRUNS, 2001).

$$y = 88,63 - 6,57X_1 + 2,26X_2 + 1,98X_3 + 5,44X_4 + 2,53X_1X_2 + 2,07X_1X_4 \quad (24)$$

Na qual,

y = Remoção do corante;

X1 = Concentração de corante;

X2 = Concentração de H_2O_2 ;

X3 = pH;

X4 = tempo de incidência de radiação UV.

Tabela 6 – Efeitos estimados e coeficientes de regressão do modelo.

Termos	Coefficiente de Regressão	Desvio do coeficiente	p-valor
Constante	88,6263	0,3836	0,000019
Corante	-6,5719	0,4181	0,004022
H₂O₂	2,2569	0,4181	0,032643
pH	1,9806	0,4181	0,041781
Tempo	5,4431	0,4181	0,005847
Corante*H₂O₂	2,5281	0,4181	0,026273
Corante*Tempo	2,0744	0,4181	0,038299

Fonte: Próprio autor (2020).

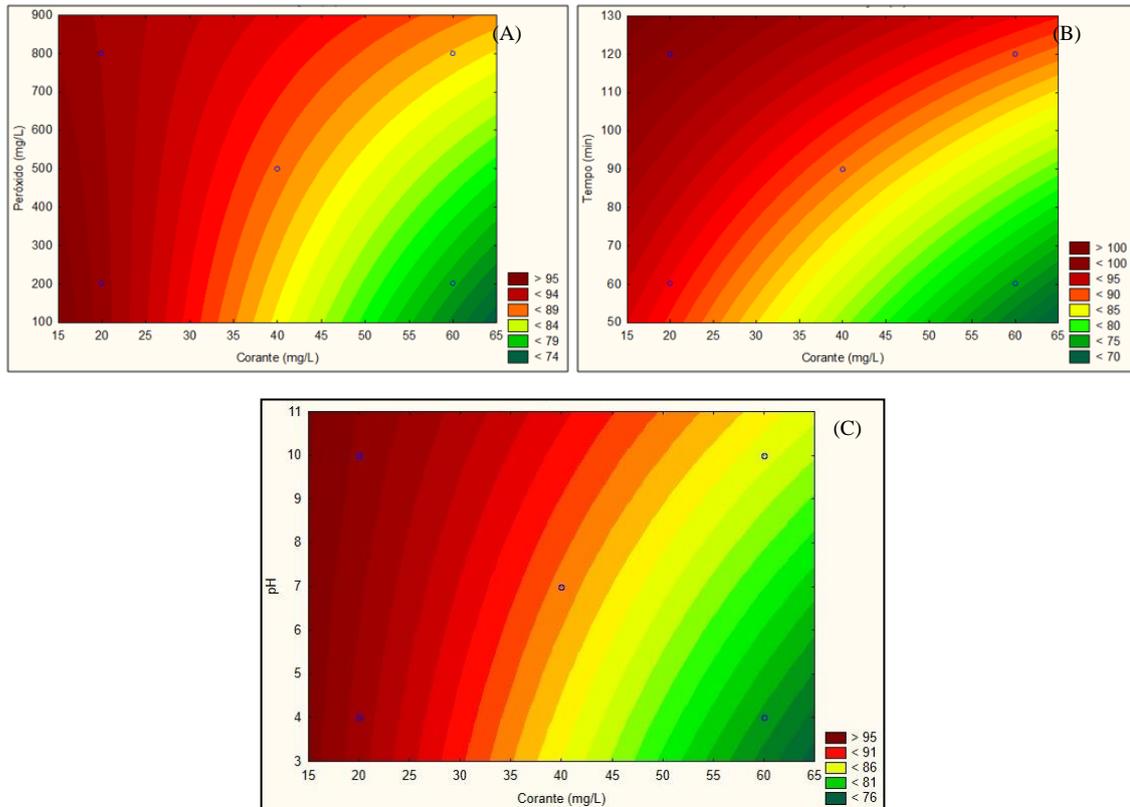
Tabela 7 – Análise de variância (ANOVA) para o planejamento experimental do processo H₂O₂/UV.

Fonte de variação	Soma Quadrática	Graus de liberdade	F- calculado	F- tabelado	Fcal/Ftab	R²
Regressão	1515,49	10	22,45	3,35	6,71	0,9226
Residual	54,01	8				
Total	1569,49	18				

Fonte: Próprio autor (2019)

Os gráficos de contorno indicados nas Figuras 31A e 31B apresentam as interações que foram estatisticamente significativas, corroborando a discussão anterior, indicando que uma maior concentração de H₂O₂, associada a uma menor concentração de corante promovem um tratamento mais eficiente, assim como a associação de um maior tempo de incidência de radiação UV com menores concentrações de corante também resultam em uma melhor eficiência. Ainda observa-se, na Figura 31C, a relação entre o pH do ETS e a concentração de corante deste, indicando que há uma maior remoção quando houver elevação do pH em um meio com menor concentração de corante.

Figura 31 – Superfície de contorno representando a influência de peróxido de hidrogênio (A), o tempo de reação (B) e pH (C) na eficiência de remoção de corante.



Fonte: Próprio autor (2019)

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

Assim como no processo $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, foram realizados 19 ensaios para o processo foto-Fenton, visando avaliar 4 fatores (concentração do corante, concentração do peróxido de hidrogênio e do íon Fe^{2+} , pH da solução e tempo de exposição à radiação UV), obtendo-se os resultados de remoção de cor apresentados na Tabela 8.

Através da Figura 32, é possível verificar que todos os 4 fatores estudados estão posicionados à direita da linha de nível de significância (linha vermelha), indicando que eles foram estatisticamente significativos para o tratamento foto-Fenton, assim como suas interações, com exceção da interação Corante – Tempo.

Ademais, é possível analisar pela Figura 32, os efeitos de cada fator durante a realização dos ensaios. Assim como para o tratamento $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, observa-se que a concentração de corante exerce efeito negativo sobre o tratamento foto-Fenton, indicando que o aumento da concentração do composto colorido afetará negativamente a eficiência do tratamento. Isso se deve ao fato de que haverá muitas moléculas de corante disponíveis para poucas moléculas de

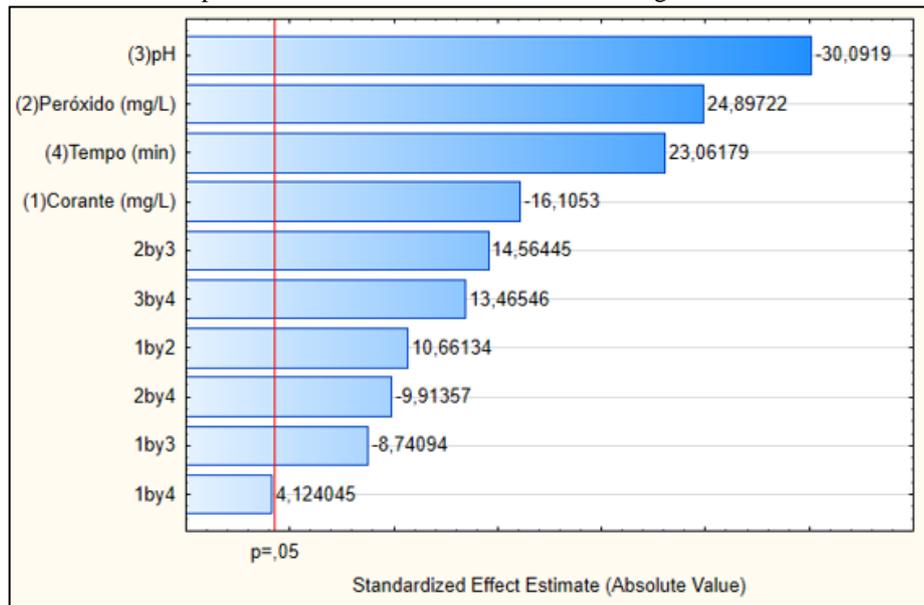
radicais hidroxilas, reduzindo assim a capacidade de degradação destas (ZIMMERMANN *et al.*, 2019).

Tabela 8 – Matriz do planejamento experimental para o processo foto-Fenton.

Experimento/ Fatores	Corante (mg.L ⁻¹)	Relação Molar 100:1		pH	Tempo (min)	Remoção (%)
		H ₂ O ₂ (mg.L ⁻¹)	Fe ²⁺ (mg.L ⁻¹)			
1	20	100	1,64	3	5	94,80
2	60	100	1,64	3	5	86,11
3	20	300	4,94	3	5	97,41
4	60	300	100	3	5	96,89
5	20	100	1,64	5	5	73,24
6	60	100	1,64	5	5	51,89
7	20	300	4,94	5	5	89,17
8	60	300	4,94	5	5	84,02
9	20	100	1,64	3	15	98,55
10	60	100	1,64	3	15	95,10
11	20	300	4,94	3	15	99,42
12	60	300	4,94	3	15	99,08
13	20	100	1,64	5	15	92,18
14	60	100	1,64	5	15	78,42
15	20	300	4,94	5	15	97,90
16	60	300	4,94	5	15	94,30
17	40	200	3,28	4	10	84,58
18	40	200	3,28	4	10	82,92
19	40	200	3,28	4	10	83,23

Fonte: Próprio Autor (2020).

Figura 32 – Gráfico de Pareto para análise dos fatores estatisticamente significativos no tratamento foto-Fenton



Fonte: Próprio Autor (2020).

Ao observar o efeito da variação da concentração da relação $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ (Figura 32), verifica-se que este foi positivo, indicando que quanto maior for a concentração destes dois reagentes, mantendo a mesma relação molar 100:1, maior será a remoção de corante. Isso se deve ao fato de que o peróxido de hidrogênio, combinado a incidência de radiação UV, é um dos principais responsáveis pela formação de radicais $\text{OH}\cdot$, conforme visto no processo H_2O_2 . Além disso, as moléculas de H_2O_2 exercem papel fundamental, oxidando íons Fe^{2+} a íons Fe^{3+} (ou realizando o processo inverso, de redução de Fe^{3+} a Fe^{2+}) e liberando radicais $\text{OH}\cdot$, os quais estarão imediatamente disponíveis para a decomposição das moléculas de corante (ZHANG *et al.*, 2019; ALI *et al.*, 2020). Portanto, é de extrema importância que o H_2O_2 esteja presente em excesso para que haja reagente suficiente para a reação com os íons de ferro.

Paralelamente ao peróxido de hidrogênio, o Fe^{2+} também exerceu papel fundamental, visto que quanto maior for a quantidade de moléculas de ferro presentes, maior será a combinação com moléculas de H_2O_2 e conseqüentemente maior será a formação de radicais hidroxila (SANTANA *et al.*, 2019).

Conforme esperado, verificou-se que o fator pH produziu efeito negativo nos experimentos, ou seja, quanto maior o pH da solução, menor a eficiência do tratamento. Portanto, o pH 3 é considerado ideal para reações de foto-Fenton, visto que em condições ácidas, carbonatos e bicarbonatos são convertidos a ácido carbônico, o qual possui baixa reatividade com radicais hidroxilas, mantendo assim a concentração destes radicais constante (AMETA *et al.*, 2018). Além disso, faixas de pH mais elevadas favorecem a precipitação de

ferro, contribuindo para a formação de hidróxido de ferro, reduzindo assim a formação de radicais $\text{OH}\cdot$ (BRITO, SILVA, 2018; NASCIMENTO *et al.*, 2018).

Assim como realizado para o processo $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, foi construído um modelo matemático linear (Equação 25), com base nos efeitos que apresentaram significância estatística e nos coeficientes de regressão, apresentados pela Tabela 9, cujo coeficiente de determinação (R^2) foi de 0,8849. A Tabela 10 apresenta a ANOVA para do planejamento experimental, indicando que o modelo é estatisticamente significativo, visto que a relação $F_{\text{cal}}/F_{\text{tab}}$ é maior que 1.

$$y = 88,38 - 3,55X_1 + 5,49X_2 - 6,64X_3 + 5,09X_4 + 2,35X_1X_2 - 1,93X_1X_3 + 3,21X_2X_3 - 2,19X_2X_4 + 2,97X_3X_4 \quad (25)$$

Tabela 9 – Efeitos estimados e coeficientes de regressão do modelo.

Termos	Coefficiente de Regressão	Desvio do coeficiente	p-valor
Constante	88,3795	0,2025	0,0000053
Corante	-3,5538	0,2207	0,0038331
$\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$	5,4938	0,2207	0,0016093
pH	-6,64	0,2207	0,0011025
Tempo	5,0888	0,2207	0,0018749
Corante*$\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$	2,3525	0,2207	0,0086834
Corante*pH	-1,9288	0,2207	0,0128368
$\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$*pH	3,2138	0,2207	0,0046811
$\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$*Tempo	-2,1875	0,2207	0,0100224
pH*Tempo	2,9713	0,2207	0,0054699

Fonte: Próprio Autor (2020).

Tabela 10 – Análise de variância (ANOVA) para o planejamento experimental do processo foto-Fenton.

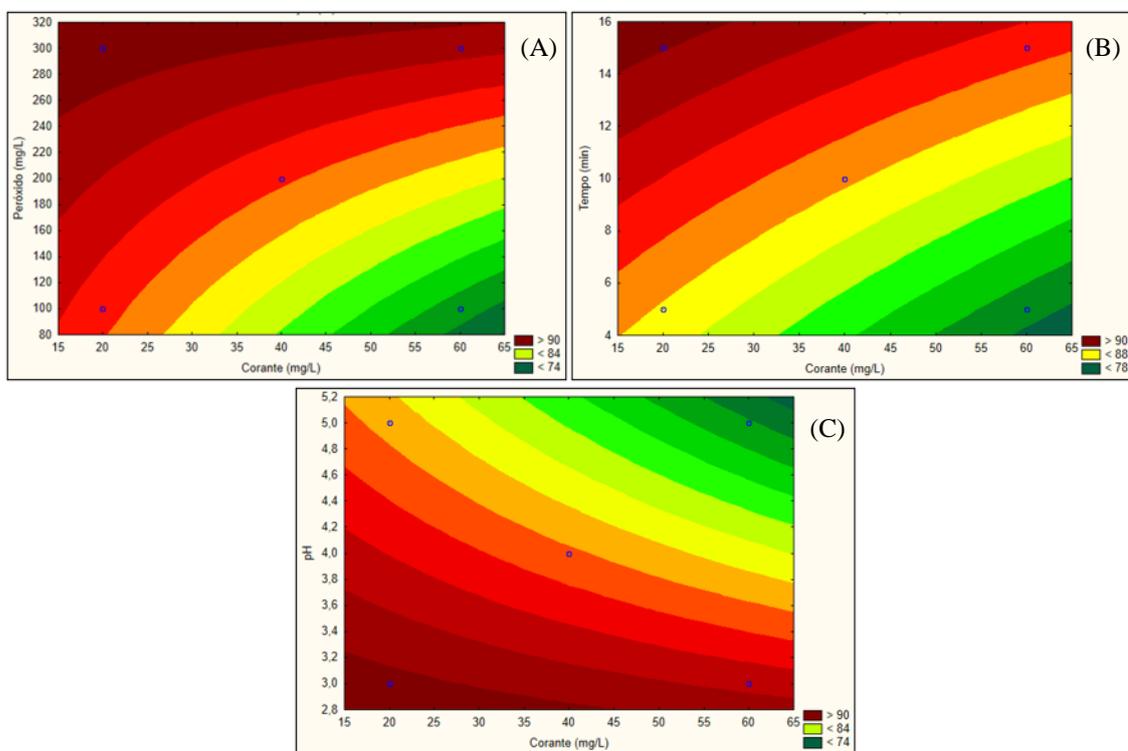
Fonte de variação	Soma Quadrática	Graus de liberdade	F- calculado	F- tabelado	$F_{\text{cal}}/F_{\text{tab}}$	R^2
Regressão	2348,71	10	14,83	3,35	4,43	0,8848
Residual	126,68	8				
Total	2475,39	18				

Fonte: Próprio autor (2019)

Ainda é possível analisar as interações entre os fatores que foram estatisticamente significativos, avaliando os gráficos de contorno da Figura 33. Observando a Figura 33A, conclui-se que as maiores remoções se concentram na faixa onde a concentração de H_2O_2 e Fe^{2+}

são maiores, combinados a menores concentrações de corante, corroborando a discussão anterior. Essa mesma análise é válida para a interação Tempo – Corante, na qual a maior eficiência do tratamento foi observada quanto maior foi o tempo e menor a concentração de corante (Figura 33B). Quanto ao pH, essa relação é inversa, conforme pode ser observado na Figura 33C: quanto menor o pH da solução e a concentração de corante, maior a eficiência do processo foto-Fenton.

Figura 33 – Superfície de contorno representando a influência da razão peróxido de hidrogênio/ Fe^{2+} (A), o tempo de reação (B) e pH (C) na eficiência de remoção de corante.



Fonte: Próprio Autor (2020).

5.4 Cinética de remoção de corante

5.4.1 Processo $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$

A Tabela 11 apresenta os valores da ordem e constante cinética obtidas a partir da Equação 18, apresentada anteriormente, para o experimento 11 (experimento que apresentou maior remoção de corante), enquanto que a Figura 34 ilustra o comportamento cinético do

experimento ao longo do tempo e a comparação entre os resultados experimentais obtidos e os resultados esperados (previstos pelo modelo apresentado pelo perfil de concentração).

Tabela 11 – Ordem (n) e constante cinética (k) do experimento 11.

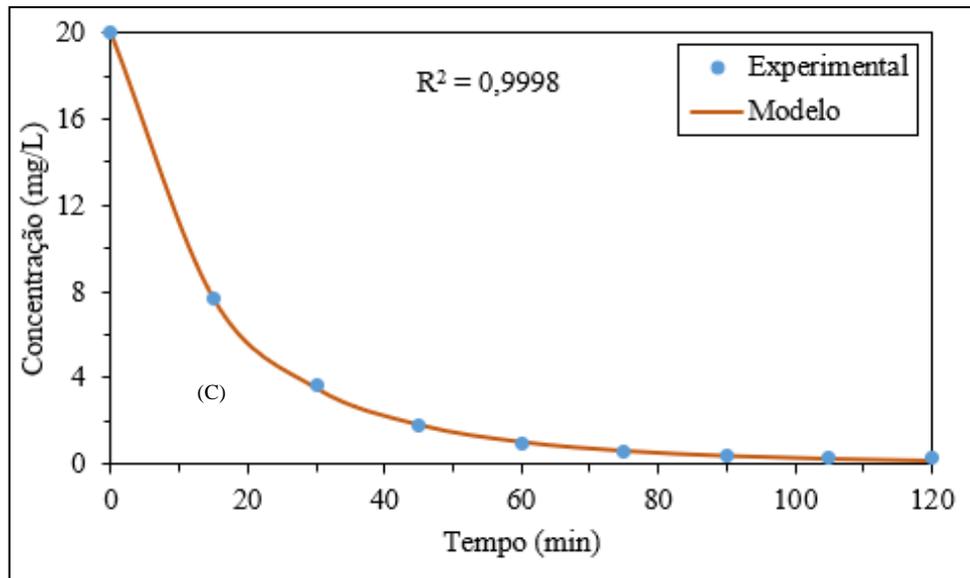
Experimento	11
Ordem (n)	1,25
Constante cinética (k)	0,034
Unidade da constante cinética	$L^{0,25} \cdot mol^{-0,25} \cdot s^{-1}$

Fonte: Próprio autor (2020)

Conforme mencionado por Amorim, Moreira e Leão (2009), geralmente, a descoloração do azul de metileno, via processos oxidativos avançados, segue um modelo de primeira ordem. Jian-xiao *et al.* (2011) comprovaram isso quando avaliaram a descoloração do azul de metileno e obtiveram, utilizando um modelo de primeira ordem, as devidas constantes cinéticas, encontrando assim um modelo que conseguiu explicar 99,5 % dos seus dados ($R^2 = 0,995$). Contudo, a utilização de uma equação linear de primeira ordem para obtenção das constantes cinéticas pode, muitas vezes, gerar um coeficiente de determinação (R^2) baixo, ou seja, um baixa porcentagem dos dados serão explicados por esse modelo. Desta forma, se faz necessário utilizar um modelo não linear (Equação 18) para a obtenção da ordem exata para cada experimento, como foi realizado neste trabalho.

Na Tabela 12 é apresentada a análise de variância, coeficiente de determinação (R^2), valor de F calculado e tabelado, para o experimento 11. Observa-se que o modelo apresentou coeficiente de determinação acima de 0,99, o que significa que esse foi capaz de explicar acima de 99% dos dados obtidos. Ademais, verificou-se que a razão $F_{calculado}/F_{tabelado}$ foi maior que 1, resultando em um modelo estatisticamente significativo, e maior que 10, indicando que o modelo também é preditivo (BARROS NETO, SCARMINIO, BRUNS, 2001).

Figura 34 – Comportamento cinético do experimento 11 para o processo H_2O_2/UV .



Fonte: Próprio autor (2020)

Tabela 12 – Análise de variância (ANOVA) para a cinética de degradação do AM no experimento 11.

Fonte de variação	Soma Quadrática	Graus de liberdade	Média Quadrática	F-calculado	F-tabelado	R^2
Regressão	334,47	1	334,47	50720,31	5,5914	0,9998
Residual	0,04616	7	0,0066			
Total	334,51	8				

Fonte: Próprio autor (2020)

5.4.2 Processo foto-Fenton ($Fe^{2+}/H_2O_2/UV$)

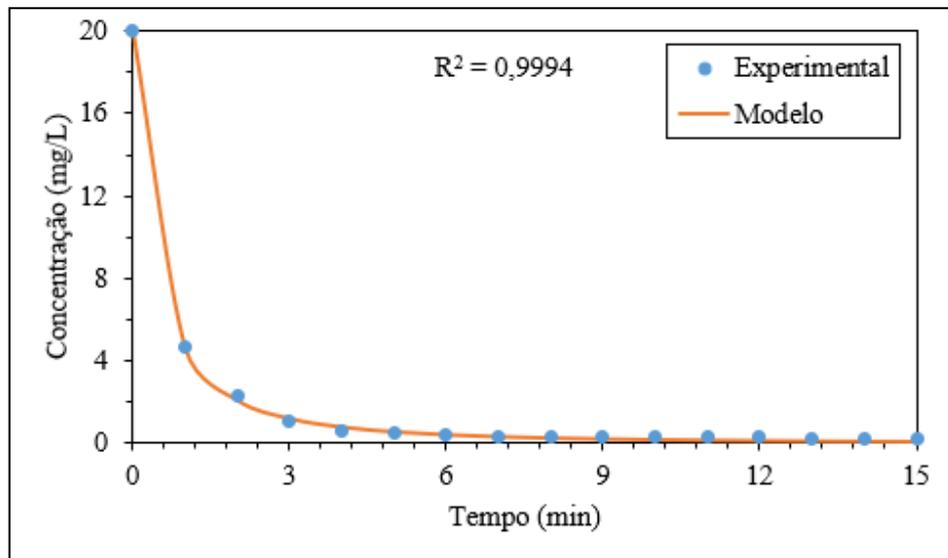
A Tabela 13 apresenta os valores da ordem e constante cinética obtida para o experimento 11 (experimento que obteve melhor remoção de corante) do processo foto-Fenton, enquanto que a Figura 35 demonstra como se comportou a cinética do experimento ao longo do tempo e a comparação entre os resultados experimentais obtidos e os resultados esperados (previstos pelo modelo apresentado pelo perfil de concentração). É válido salientar que tanto a ordem como a constante cinética foram obtidas após a aplicação da equação não linear apresentada anteriormente (Equação 18).

Tabela 13 – Ordem (n) e constante cinética (k) do experimento 11 para o processo foto-Fenton.

Experimento	11
Ordem (n)	1,56
Constante cinética (k)	0,4206
Unidade da constante cinética	$L^{0,56} \cdot mol^{-0,56} \cdot s^{-1}$

Fonte: Próprio autor (2020)

Figura 35 – Comportamento cinético do experimento 11 para o processo foto-Fenton.



Fonte: Próprio Autor (2020).

Conforme já apresentado anteriormente, observa-se que a maioria dos processos oxidativos avançados, utilizados na degradação de corantes têxteis, geralmente apresentam comportamento de cinética de primeira ordem. Esse comportamento foi observado por Santana *et al.* (2019), os quais avaliaram a cinética de degradação do corante Reactive Red 195 e Direct Black 22, obtendo, para ambos os corantes, um modelo não-linear de primeira ordem. Nascimento *et al.* (2018) também observaram esse comportamento na degradação do corante Reactive Grey, utilizando o processo foto-Fenton.

Por fim, a Tabela 14 apresenta a análise de variância, coeficiente de determinação (R^2), valor de F calculado e tabelado, para o experimento 11. Assim como para o processo H_2O_2/UV , observa-se que o modelo apresentou coeficiente de determinação acima de 0,99, indicando que esse foi capaz de explicar mais de 99% dos dados obtidos. Também, observa-se que a razão $F_{calculado}/F_{tabelado}$ foi maior que 10, mostrando que o modelo é tanto estatisticamente significativo como também preditivo.

Tabela 14 – Análise de variância (ANOVA) para a cinética de degradação do AM no experimento 11.

Fonte de variação	Soma Quadrática	Graus de liberdade	Média Quadrática	F- calculado	F- tabelado	R²
Regressão	365,60	1	365,60	25620,84	4,6002	0,9994
Residual	0,1997	14	0,0142			
Total	365,80	15				

Fonte: Próprio autor (2020)

5.5 Modelagem das Redes Neurais Artificiais

5.5.1 Processo H₂O₂/UV

Conforme apresentado anteriormente, para a modelagem da RNA para o processo H₂O₂/UV, foram realizadas as 6 combinações distintas, conforme apresentado na Tabela 4, totalizando 24 casos para 1 camada oculta e 24 casos para 2 camadas ocultas. A Tabela 15 apresenta os resultados do coeficiente de determinação ajustado (R²) e da razão Fcalculado/Ftabelado para as distintas combinações. É válido salientar que, para cada uma dessas combinações, foram realizadas 21 repetições, para melhor representatividade do teste, obtendo-se assim um ponto mediano o qual foi utilizado para comparação de cada combinação.

Observa-se pela Tabela 15 que os valores de R², coeficiente que representa a porcentagem dos dados que foram explicados pelo modelo, são diretamente proporcionais ao valor da razão de Fcal/Ftab e todos maiores que 10, indicando que todas as combinações são estatisticamente significativas e preditivas (BARROS NETO, SCARMINIO, BRUNS, 2001).

Tabela 15 – Resultados das RNA para as 6 distintas combinações para o processo H₂O₂/UV.

Nº de Camadas		1 Camada		2 Camadas	
Combinações	Casos	R ²	Fcal/Ftab	R ²	Fcal/Ftab
1	1	0,9657	171,61	0,9264	250,67
	2	0,9488	261,03	0,9114	95,42
	3	0,9313	125,77	0,8063	38,78
	4	0,9257	115,53	0,7778	32,64
2	5	0,8266	44,36	0,9406	146,69
	6	0,836	47,43	0,9309	124,92
	7	0,8281	44,84	0,8425	49,76
	8	0,8316	45,97	0,9625	238
3	9	0,9672	273,49	0,9544	108,81
	10	0,9534	189,4	0,8092	39,49
	11	0,9385	141,5	0,8565	55,5
	12	0,9558	200,26	0,8491	52,33
4	13	0,8199	42,37	0,9512	180,53
	14	0,8055	38,58	0,9037	87,09
	15	0,8111	39,99	0,9006	84,13
	16	0,8274	44,62	0,9142	98,87
5	17	0,9675	275,99	0,9641	172,28
	18	0,9343	167,03	0,8719	63,27
	19	0,9131	97,46	0,8645	59,31
	20	0,8629	58,49	0,7676	30,81
6	21	0,8302	45,51	0,9591	217,39
	22	0,8241	43,6	0,9264	116,73
	23	0,8338	46,69	0,9414	148,84
	24	0,8166	41,45	0,8972	80,95

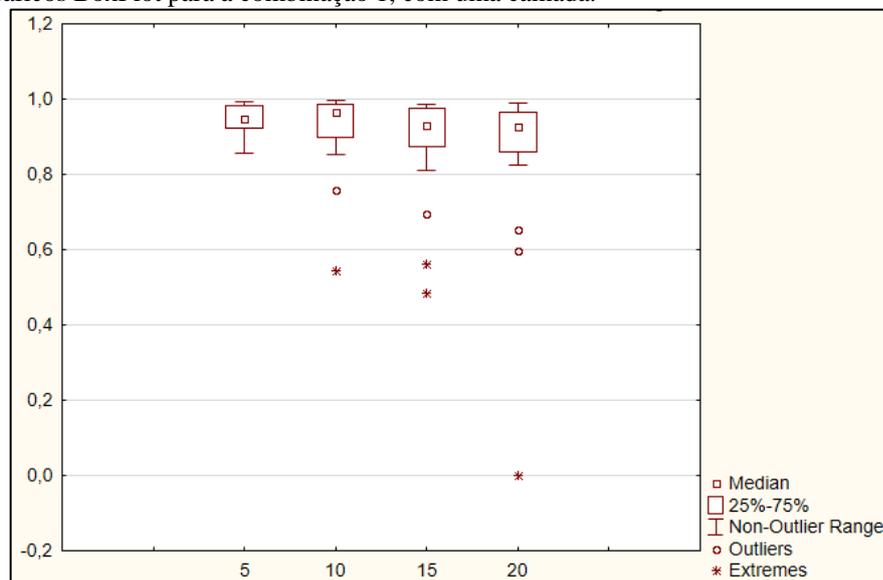
Fonte: Próprio autor (2021)

5.5.1.1 Análise da influência do número de neurônios na camada oculta

Com o intuito de analisar a influência isolada do número de neurônios presentes nas camadas ocultas e considerando que a configuração padrão no desenvolvimento de redes neurais é a adoção da função de ativação do tipo Tansig e a divisão de dados de treinamento, teste e validação como sendo 70, 15 e 15%, respectivamente, utilizou-se os casos 1, 2, 3 e 4 (combinação 1) para essa análise (Tabela 15). Observou-se que o coeficiente de determinação foi maior no caso 1, considerando 5 neurônios na camada oculta (0,9657 e 0,9644, para 1 e 2 camadas, respectivamente), indicando que a quantidade de neurônios exerceu efeito negativo na eficiência da RNA, ou seja, quanto maior a quantidade de neurônios presentes nas camadas ocultas, menor o coeficiente de determinação dessas.

É possível observar esse comportamento por meio das Figuras 36 e 37. Essas ilustrem que, tanto para uma camada quanto para duas, existe uma redução do coeficiente de determinação, quanto maior for a quantidade de neurônios na camada oculta. Além disso, os gráficos Boxplot apresentam os valores medianos do coeficiente de determinação para cada RNA, valores esses que foram utilizados para a comparação das redes e apresentados na Tabela 15. Os “Outliers” e valores extremos, também apresentados nos gráficos, são pontos fora da curva normal, isto é, valores que se diferenciam do conjunto de dados e que podem causar anomalias no modelo (GHOSH, VOGT, 2012).

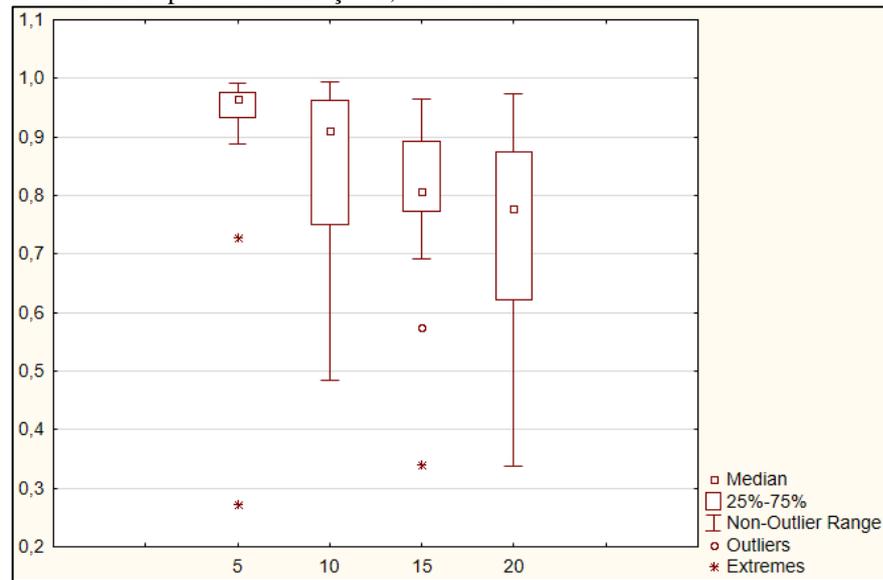
Figura 36 – Gráficos BoxPlot para a combinação 1, com uma camada.



Fonte: Próprio autor (2021).

Comportamento similar foi identificado por Nascimento *et al.* (2018), os quais avaliaram a degradação do corante têxtil Turquesa reativo pelo processo UV/H₂O₂ e realizaram a subsequente modelagem dos dados experimentais por meio de RNA. Os autores testaram a rede com diferentes quantidades de neurônios nas camadas ocultas (7 e 11 neurônios) e obtiveram um ajuste satisfatório em ambas. Contudo, eles verificaram que a RNA que continha apenas 7 neurônios apresentou um ajuste ligeiramente melhor, com um coeficiente de determinação de 0,9791, enquanto que a rede que possuía 11 neurônios mostrou um ajuste inferior, com R² de 0,9710.

Figura 37 – Gráficos BoxPlot para a combinação 1, com duas camadas.



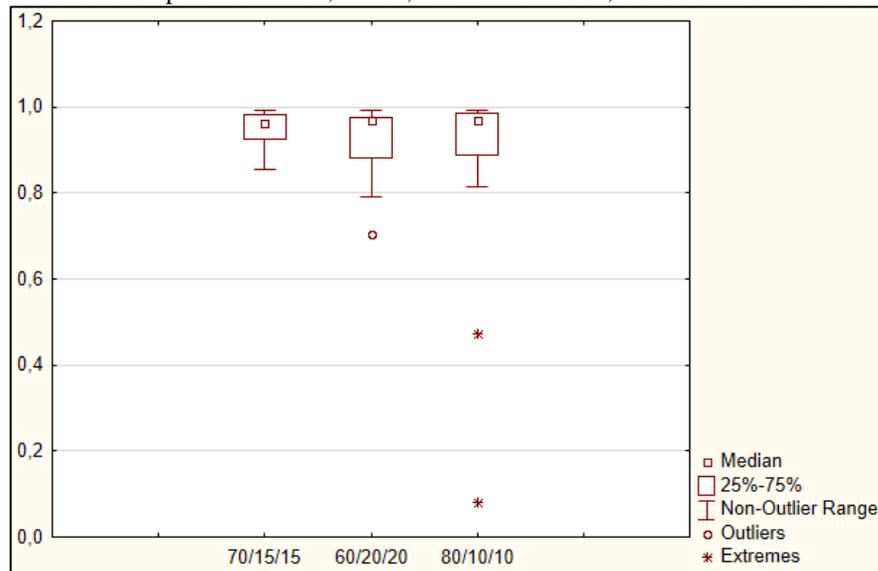
Fonte: Próprio autor (2021).

5.5.1.2 Análise da influência da divisão do percentual de dados de treinamento, teste e validação

Um outro fator utilizado para caracterizar as RNA modeladas foi a divisão do percentual de dados para treinamento, teste e validação. Levando em consideração o estudo anterior, no qual identificou que uma RNA com 5 neurônios na camada oculta obteve melhor ajuste, foi feita, subsequentemente, a comparação de todos os casos com 5 neurônios, função Tansig e diferentes divisão de dados (casos 1, 9 e 17 da Tabela 4), para identificação do percentual de divisão de dados que reproduz o melhor ajuste.

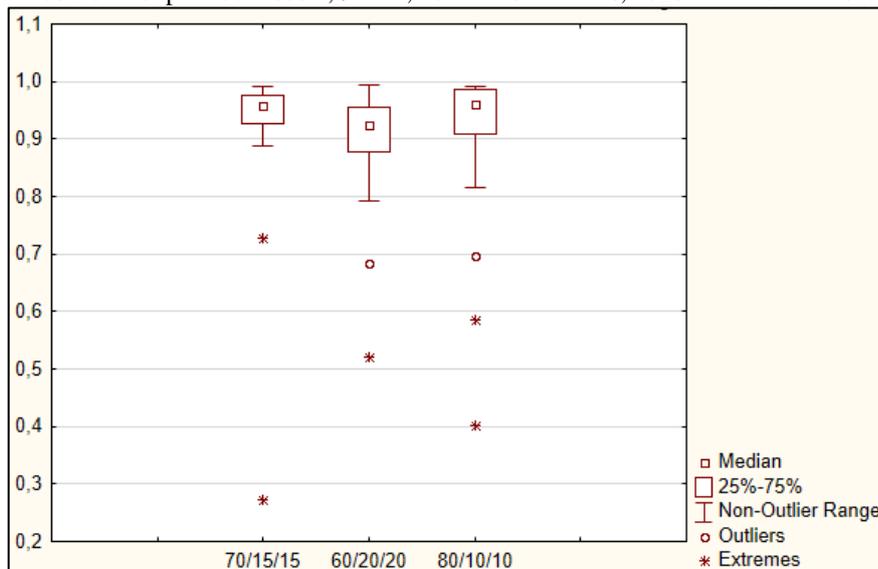
Destarte, observou-se que esse ajuste foi melhor quanto maior foi a quantidade de dados utilizados para treinamento (caso 17), ou seja, 80% para treinamento, 10% para teste e 10% para validação. As Figuras 38 e 39, apresentam o comportamento da modelagem dos dados dos casos 1, 9 e 17, para uma e duas camadas, demonstrando valores de R^2 sutilmente maiores para a divisão do tipo 80/10/10.

Figura 38 – Gráficos BoxPlot para os casos 1, 9 e 17, com uma camada, considerando a divisão de dados.



Fonte: Próprio autor (2021).

Figura 39 – Gráficos BoxPlot para os casos 1, 9 e 17, com duas camadas, considerando a divisão de dados.



Fonte: Próprio autor (2021).

5.5.1.3 Análise da influência da função de ativação

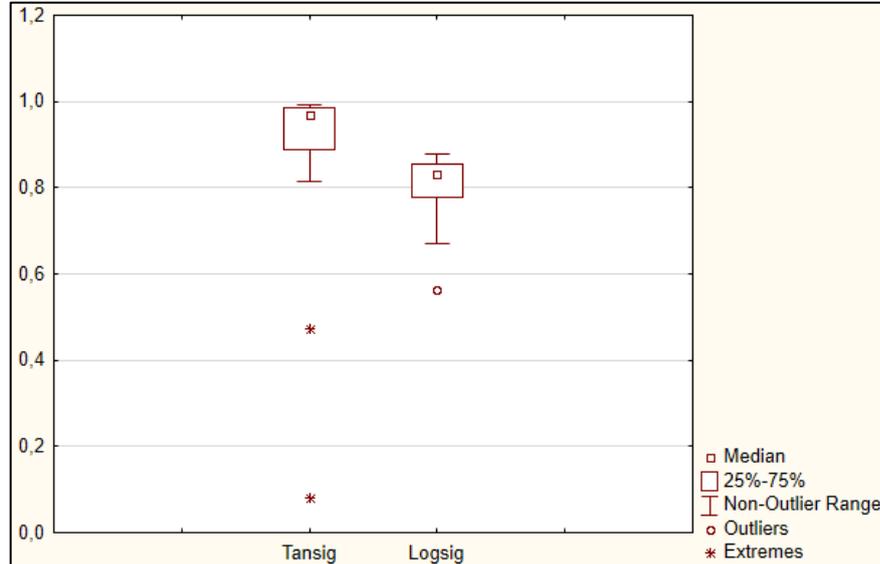
Por fim, foi realizada a análise da influência da função de ativação na eficiência da RNA. Assim como foi feito no tópico anterior, levou-se em consideração que a quantidade ideal de neurônios na camada oculta é 5 e que a divisão de dados que retorna o melhor ajuste é 80/10/10. Portanto, foi feita a comparação entre os casos 17 e 21. Observando a Tabela 15, percebe-se que os melhores ajustes, tanto para uma quanto para duas camadas, ocorreram quando se adotou

a função de ativação do tipo tansigmoide (0,9675 e 0,9641, para uma e duas camadas, respectivamente).

Um comportamento similar foi verificado por Charamba *et al.*, 2018, os quais avaliaram a remoção de corantes provenientes do açaí por meio do processo UV/H₂O₂ e realizaram a posterior modelagem via RNA. Os referidos autores concluíram que a utilização de camadas múltiplas, aplicando-se uma função de ativação do tipo tansigmoidal nas redes neurais, aumenta a performance destas, obtendo um melhor ajuste.

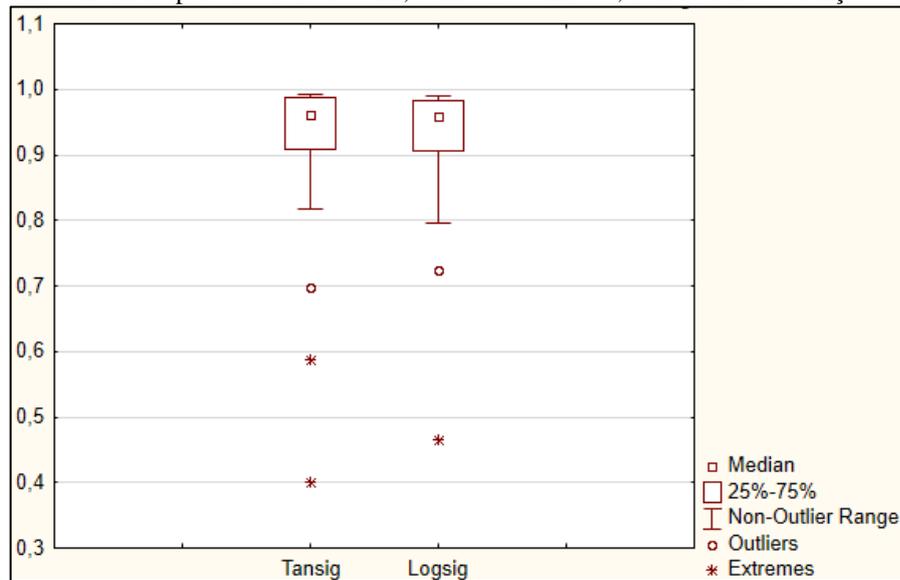
Nascimento *et al.* (2018) também observaram que a função de ativação do tipo tansigmoide exerce uma influência positiva na modelagem das RNA, para o processo de degradação do corante têxtil Turquesa reativo. No entanto, eles também verificaram que a função logsigmoide apresenta maior eficiência quando a RNA possui duas camadas ocultas. As Figuras 40 e 41 apresentam o comportamento das redes, considerando a variação da função de ativação, para uma e duas camadas. É possível observar que as RNA nas quais foram aplicadas a função do tipo Tansig tiveram melhor performance.

Figura 40 – Gráficos BoxPlot para os casos 17 e 21, com uma camada, considerando a função de ativação.



Fonte: Próprio autor (2021).

Figura 41 – Gráficos BoxPlot para os casos 17 e 21, com duas camadas, considerando a função de ativação.



Fonte: Próprio autor (2021).

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

Similarmente ao que foi realizado para o processo $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, procedeu-se que com a modelagem das redes neurais utilizando o MATLAB, para o processo foto-Fenton, fazendo uso da mesma metodologia de estudo.

A Tabela 16 apresenta os valores obtidos para o coeficiente de determinação ajustado e a razão de $F_{\text{cal}}/F_{\text{tab}}$ para os 24 casos. Como previsto, os valores de R^2 são diretamente proporcionais ao valor da razão de $F_{\text{cal}}/F_{\text{tab}}$. Ademais, observa-se que todos os valores da citada razão são maiores que 10, o que implica dizer que todas as combinações de redes neurais estudadas, para uma e duas camadas, são estatisticamente significativas e preditivas, podendo ser reproduzidos em estudos futuros (BARROS NETO, SCARMINIO, BRUNS, 2001). Para determinar, portanto, qual a melhor combinação de RNA, foi utilizado como parâmetro de comparação o coeficiente de determinação.

Tabela 16 – Resultados das RNA para as 6 distintas combinações para o processo foto-Fenton.

Nº de Camadas		1 Camada		2 Camadas	
Combinações	Casos	R ²	Fcal/Ftab	R ²	Fcal/Ftab
1	1	0,9582	177,16	0,9518	311,53
	2	0,9491	294,23	0,9332	220,66
	3	0,959	365,9	0,896	136,4
	4	0,927	200,1	0,935	226
2	5	0,8099	67,44	0,9163	172,96
	6	0,8085	66,8	0,9335	221,49
	7	0,837	81,23	0,915	170,4
	8	0,824	74,01	0,955	332,3
3	9	0,9631	411,75	0,946	276,64
	10	0,9544	330,44	0,9036	148,09
	11	0,961	389	0,915	169,7
	12	0,943	260	0,868	104,2
4	13	0,8338	79,36	0,9429	260,58
	14	0,8333	79,07	0,9547	332,73
	15	0,835	80,22	0,959	369,2
	16	0,82	72,07	0,939	243
5	17	0,9697	505,07	0,9414	253,54
	18	0,9077	155,37	0,8789	114,65
	19	0,953	321,5	0,868	103,6
	20	0,97	508	0,839	82,43
6	21	0,8245	74,32	0,9383	240,05
	22	0,8184	71,29	0,9288	205,84
	23	0,79	59,39	0,913	165,1
	24	0,8	63,46	0,933	219,4

Fonte: Próprio autor (2021)

5.5.2.1 Análise da influência do número de neurônios na camada oculta

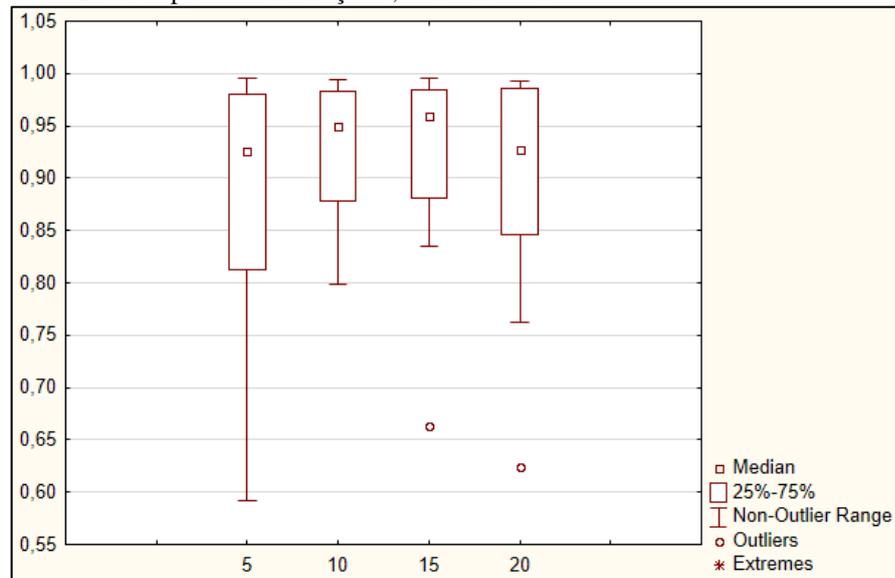
Similarmente ao que foi feito no processo H₂O₂/UV, para analisar a influência do número de neurônios na camada oculta, procedeu-se com a comparação dos casos 1, 2, 3 e 4, por estes possuírem as configurações padrão de RNA (função de ativação do tipo tansigmóide e divisão de dados de treinamento, teste e validação em 70, 15 e 15%, respectivamente).

É possível observar que os casos da combinação 1, nos quais utilizou-se menor quantidade de neurônios na camada oculta, obtiveram performance ligeiramente melhor, apresentando ajustes de R² de 0,9582 e 0,9518, para uma e duas camadas, respectivamente.

Comportamento semelhante foi observado por Talwar, Verma e Sangal (2019), os quais avaliaram a modelagem via RNA do processo de remoção do antibiótico Metronidazol, por

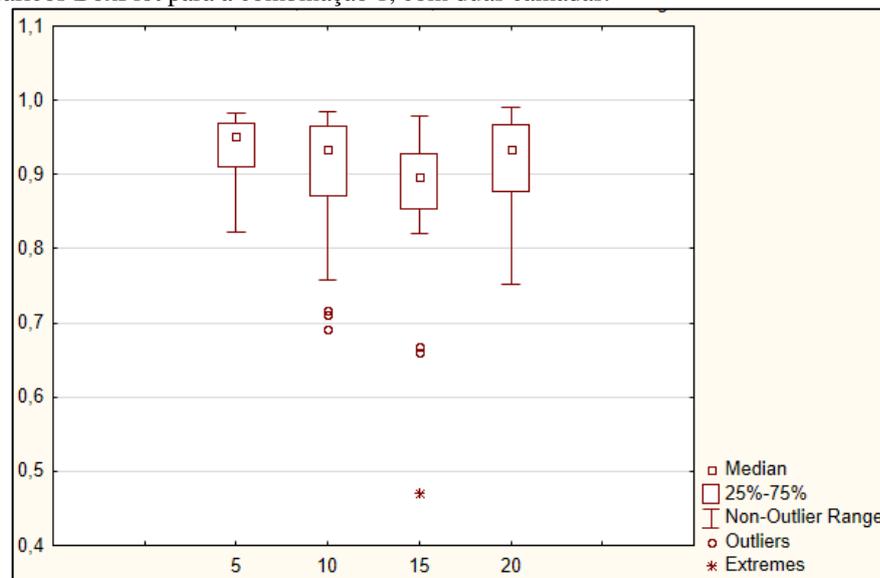
meio do processo foto-Fenton. Eles obtiveram ajustes de R^2 acima de 0,99 utilizando apenas uma cada oculta, contendo 4 neurônios. Amorim *et al.* (2020), por sua vez, realizaram a modelagem via RNA do processo de degradação do corante Direct Red 83, utilizando o processo foto-Fenton, e verificaram melhor ajuste da RNA quando a camada oculta possuía 21 neurônios. As Figuras 42 e 43 a seguir, mostram esse comportamento graficamente, sendo possível observar uma melhor performance da RNA com 5 neurônios na camada oculta.

Figura 42 – Gráficos BoxPlot para a combinação 1, com uma camada.



Fonte: Próprio autor (2021)

Figura 43 – Gráficos BoxPlot para a combinação 1, com duas camadas.



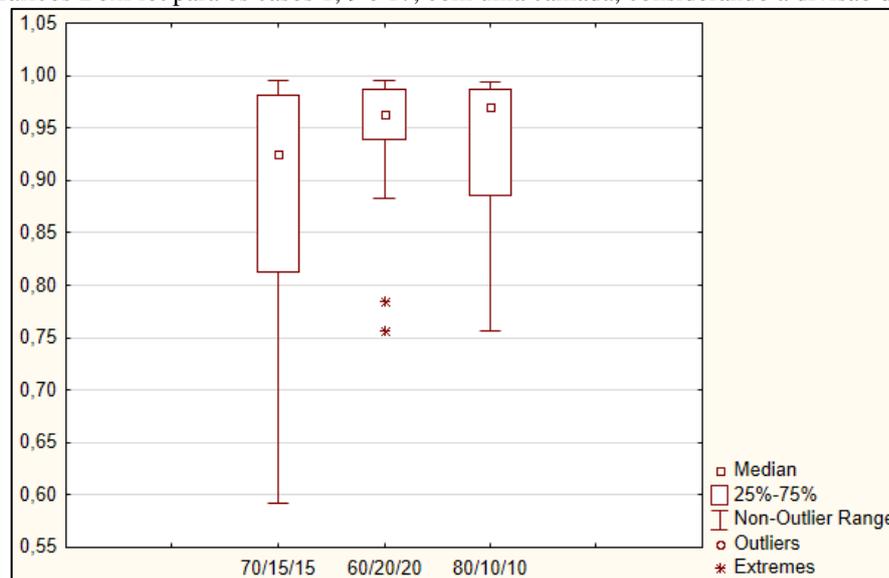
Fonte: Próprio autor (2021)

5.5.2.2 Análise da influência da divisão do percentual de dados de treinamento, teste e validação

Como realizado no processo H_2O_2/UV , fixou-se a quantidade de neurônios ideal (5 neurônios) e a função de ativação padrão (Tansigmoide), variando apenas o percentual de dados de treinamento, teste e validação, para efeito de comparação. Portanto, os casos analisados para verificar a influência da divisão dos dados foram os casos 1, 9 e 17.

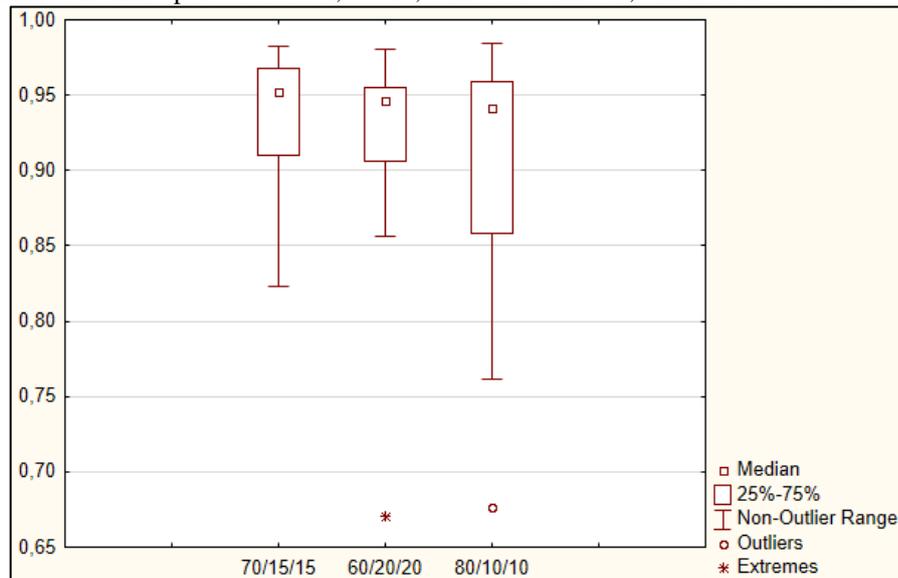
Observou-se, assim como para o outro processo oxidativo, que, em geral, esse ajuste foi maior quanto maior foi a porcentagem de dados de treinamento (80%). Essa observação é mais evidente com as redes que utilizaram apenas uma camada oculta. Para duas camadas ocultas, a variação do coeficiente de determinação foi sutil, sendo este maior com a divisão de dados padrão (70, 15 e 15%), conforme apresentado nos gráficos 44 e 45. Esse comportamento também foi avaliado por Amorim *et al.* (2020), o qual utilizou a divisão de dados padrão (70, 15 e 15) para múltiplas camadas e obteve ajustes satisfatórios.

Figura 44 – Gráficos BoxPlot para os casos 1, 9 e 17, com uma camada, considerando a divisão de dados.



Fonte: Próprio autor (2021)

Figura 45 – Gráficos BoxPlot para os casos 1, 9 e 17, com duas camadas, considerando a divisão de dados.



Fonte: Próprio autor (2021)

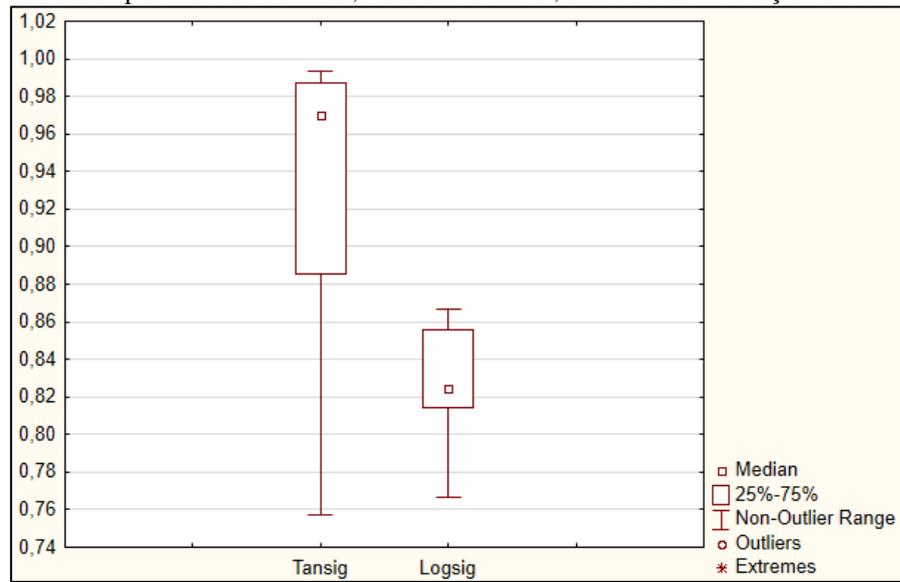
5.5.2.3 Análise da influência da função de ativação

A fim de analisar o quanto a função de ativação influencia na eficácia da RNA, procedeu-se similarmente ao processo H_2O_2/UV : fixou-se a quantidade ideal de neurônios na camada oculta, que é 5, e a divisão de dados que retornou o melhor ajuste, que foi 80/10/10. Portanto, também foi feita a comparação entre os casos 17 e 21.

Analogamente às observações para o processo H_2O_2/UV , observou-se que a função de ativação do tipo Tansig apresenta melhores ajustes para uma RNA com apenas uma camada oculta ($R^2 = 0,9697$), conforme ilustrado nas Figuras 46 e 47. Isso também foi verificado por outros autores, como Nascimento *et al.* (2018), os quais verificaram ajustes de R^2 acima de 0,97 para redes com camada oculta única e utilizando a função de ativação tansigmóide.

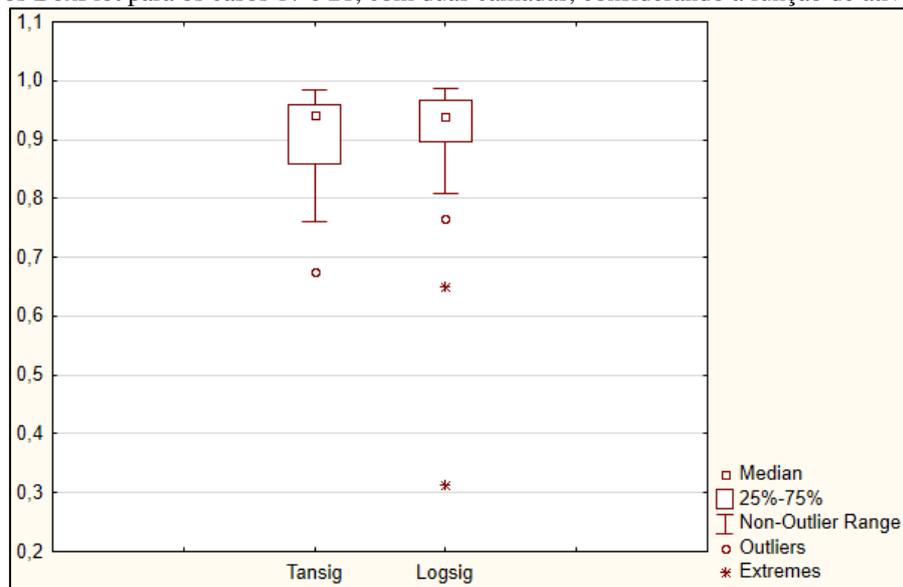
Tawar, Verma e Sangal (2019) também verificaram que a função de ativação padrão Tansigmoidal exerce efeito positivo na modelagem das RNA, na qual eles atingiram ajustes do coeficiente de determinação acima de 0,99 na avaliação da degradação do antibiótico Metronidazol, por meio do processo foto-Fenton.

Figura 46 – Gráficos BoxPlot para os casos 17 e 21, com uma camada, considerando a função de ativação.



Fonte: Próprio autor (2021)

Figura 47 – Gráficos BoxPlot para os casos 17 e 21, com duas camadas, considerando a função de ativação.



Fonte: Próprio autor (2021)

6 CONCLUSÕES

O tratamento de efluentes têxteis sintéticos, com elevadas concentrações de corante, representam um grande desafio, pois diversos testes preliminares foram necessários para encontrar as faixas ideais dos parâmetros do tratamento. Apesar disso, observou-se que os sistemas experimentais, utilizando tanto o processo oxidativo avançado UV/H₂O₂ como foto-Fenton, apresentaram desempenho satisfatório, com elevada remoção de corante na maioria dos experimentos. Para tanto, deve-se considerar que o planejamento experimental utilizado foi fundamental para avaliação dos parâmetros que influenciaram na eficiência de ambos os tratamentos.

O processo H₂O₂/UV se apresentou como um mecanismo eficiente na remoção do corante, quanto maior foi a concentração de H₂O₂ e pH do efluente. Apesar disso, foi observado que essa eficiência só foi atingida com tempos igualmente elevados (de 1 a 2 horas), resultando em um maior consumo energético e podendo onerar o tratamento, no caso de aplicação em tratamento de grandes volumes de efluentes.

Em contrapartida, observou-se que o processo foto-Fenton apresentou uma melhor performance quando comparado ao processo H₂O₂/UV, atingindo elevadas remoções do corante Azul de Metileno, em baixo tempo de exposição à radiação UV, com baixas concentrações de reagentes e baixo pH, viabilizando a aplicação desse processo.

Quanto à modelagem dos resultados experimentais por meio das redes neurais artificiais, verificou-se que esta se apresenta como uma ferramenta viável para prever resultados para o tratamento do ETS, tanto com o processo UV/H₂O₂ como para o foto-Fenton, visto que foi possível realizar um ajuste satisfatório do modelo e com elevados valores de coeficiente de determinação, principalmente para RNA com menor quantidade de neurônios na camada oculta.

REFERÊNCIAS

- ABDELLAH, M. H., NOSIER, S. A., EL-SHAZLY, A. H., MUBARAK, A. A. Photocatalytic decolorization of methylene blue using TiO₂/UV system enhanced by air sparging. **Alexandria engineering journal**, 2018, 57.4: 3727-3735.
- ABDELRAHMAN, E. A., HEGAZEY, R. M., EL-AZABAWY, R. E. Efficient removal of methylene blue dye from aqueous media using Fe/Si, Cr/Si, Ni/Si, and Zn/Si amorphous novel adsorbents. **Journal of Materials Research and Technology**, 2019, 8.6: 5301-5313.
- ABIT – Associação Brasileira da Indústria Têxtil. Disponível em: <<http://www.abit.org.br>>. Acesso em 05 de abril de 2019.
- AKYOL, D., BAYHAN, G. M. A review on evolution of production scheduling with neural networks. **Computers & Industrial Engineering**, 2007, 53.1: 95-122.
- ALY, R. O. Implementation of chitosan inductively modified by γ -rays copolymerization with acrylamide in the decontamination of aqueous basic dye solution. **Arabian Journal of Chemistry**, 2017, 10: S121-S126.
- AMETA, R.; CHOHADIA, A. K.; JAIN, A.; PUNJABI, P. B. Fenton and Photo-Fenton Processes. In: **Advanced oxidation processes for wastewater treatment**, Academic Press, p. 50-87, 2019.
- AMETA, S.; AMETA, R. (Ed.). **Advanced oxidation processes for wastewater treatment: emerging green chemical technology**. Academic Press, 2018.
- AMORIM, C. C. D.; LEÃO, M. M. D., MOREIRA, R. D. F. P. M. Comparação entre diferentes processos oxidativos avançados para degradação de corante azo. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, 2009, 14.4: 543-550.
- AQUINO, R. V.; BARBOSA, A. A.; RIBEIRO, L. B.; OLIVEIRA, A. F.; SILVA, J. P.; AZOUBEL, P. M.; ROCHA, O. R. Degradation of leaf green food dye by heterogeneous photocatalysis with TiO₂ over a polyethylene terephthalate plate. **Chemical Papers**, p. 1-12, 2019.
- BAFFOUN, A., EL GHALI, A., HACHANI, I. Decolorization kinetics of acid azo dye and basic thiazine dye in aqueous solution by UV/H₂O₂ and UV/Fenton: Effects of operational parameters. **Autex Research Journal**, 2017, 17.1: 85-94.

BANAT, F., AL-ASHEH, S., NUSAIR, M. Photodegradation of methylene blue dye by the UV/H₂O₂ and UV/acetone oxidation processes. **Desalination**, 2005, 181.1-3: 225-232.

BASTURK, E., KARATAS, M. Decolorization of anthraquinone dye reactive blue 181 solution by UV/H₂O₂ process. **Journal of photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, 2015, 299: 67-72.

BAUGHMAN, D. R.; LIU, Y. A. **Neural networks in bioprocessing and chemical engineering**. Academic press, 1995.

BISHOP, C. M. **Neural networks for pattern recognition**. Oxford university press, 1995.

BEERS, R. F.; SIZER, I. W. A spectrophotometric method for measuring the breakdown of hydrogen peroxide by catalase. **J Biol chem**, v. 195, n. 1, p. 133-140, 1951.

BERRADI, M., ESSAMRI, A., EL HARFI, A. Discoloration of water loaded with vat dyes by the membrane process of ultrafiltration. **J. Mater. Environ. Sci**, 2016, 7.4: 1098-1106.

BERRADI, M., HSISSOU, R., KHUDHAIR, M., ASSOUAG, M., CHERKAOUI, O., EL BACHIRI, A., EL HARFI, A. Textile finishing dyes and their impact on aquatic environs. **Heliyon**, 2019, 5.11: e02711.

BERTANZA, G.; COLLIVIGNARELLI, M. C.; CROTTI, B. M.; PEDRAZZANI, R. Integration between chemical oxidation and membrane thermophilic biological process. **Water Science and Technology**, v. 61, n. 1, p. 227-234, 2010.

BIGLARIJOO, N., MIRBAGHERI, S. A., BAGHERI, M., EHTESHAMI, M. Assessment of effective parameters in landfill leachate treatment and optimization of the process using neural network, genetic algorithm and response surface methodology. **Process Safety and Environmental Protection**, 2017, 106: 89-103.

BISHOP, C. M. **Neural networks for pattern recognition**. Oxford university press, 1995.

BORGES, R. R., IAROSZ, K. C., BATISTA, A. M., CALDAS, I. L., BORGES, F. S., LAMEU, E. L. Sincronização de disparos em redes neuronais com plasticidade sináptica. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, 2015, 37.2: 2310-1-2310-9.

BRASIL, Resolução CONAMA nº430, de 13 de maio de 2011. Condições e padrões de lançamento de efluentes. Publicado no D.O.U.

CHARAMBA, L. V. C., DA ROCHA SANTANA, R. M., DO NASCIMENTO, G. E., CHARAMBA, B. V. C., DE MOURA, M. C., COELHO, L. C. B. B., NAPOLEÃO, D. C. Application of the advanced oxidative process on the degradation of the green leaf and purple açai food dyes with kinetic monitoring and artificial neural network modelling. **Water Science and Technology**, v. 78, n. 5, p. 1094-1103, 2018.

COLLIVIGNARELLI, M. C.; ABBÀ, A.; MIINO, M. C.; DAMIANI, S. Treatments for color removal from wastewater: State of the art. **Journal of environmental management**, v. 236, p. 727-745, 2019.

CRITTENDEN, J. C.; TRUSSELL, R. R.; HAND, D. W.; HOWE, K. J.; TCHOBANOGLOUS, G. **MWH's water treatment: principles and design**. John Wiley & Sons, 2012.

DING, S.; LI, H.; SU, C.; YU, J.; JIN, F. Evolutionary artificial neural networks: a review. **Artificial Intelligence Review**, v. 39, n. 3, p. 251-260, 2013.

DOBLE, M.; KUMAR, A. Biotreatment of industrial effluents. Elsevier, 2005.

DURÁN, A.; MONTEAGUDO, J. M.; MOHEDANO, M. Neural networks simulation of photo-Fenton degradation of Reactive Blue 4. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 65, n. 1-2, p. 127-134, 2006.

DURIGAN, M. A. B.; VAZ, S. R.; PERALTA-ZAMORA, P. Degradação de poluentes emergentes por processos fenton e foto-fenton. **Química Nova**, v. 35, n. 7, p. 1381-1387, 2012.

EL BOUJAADY, H., EL RHILASSI, A., BENNANI-ZIATNI, M., EL HAMRI, R., TAITAI, A., LACOUT, J. L. Removal of a textile dye by adsorption on synthetic calcium phosphates. **Desalination**, 2011, 275.1-3: 10-16.

EL BOUJAADY, H., MOURABET, M., EL RHILASSI, A., BENNANI-ZIATNI, M., EL HAMRI, R., TAITAI, A.. Adsorption of a textile dye on synthesized calcium deficient hydroxyapatite (CDHAp): kinetic and thermodynamic studies. **J. Mater. Environ. Sci**, 2016, 7.11: 4049-4063.

ELSHEIKH, A. H.; SHARSHIR, S. W.; ELAZIZ, M. A.; KABEEL, A. E.; GUILAN, W.; HAIYOU, Z. Modeling of solar energy systems using artificial neural network: A comprehensive review. **Solar Energy**, v. 180, p. 622-639, 2019.

ERTUGAY, N., ACAR, F. N. Removal of COD and color from Direct Blue 71 azo dye wastewater by Fenton's oxidation: Kinetic study. **Arabian Journal of Chemistry**, 2017, 10: S1158-S1163.

FERNANDES, N. C., BRITO, L. B., COSTA, G. G., TAVEIRA, S. F., CUNHA-FILHO, M. S. S., OLIVEIRA, G. A. R., MARRETO, R. N. Removal of azo dye using Fenton and Fenton-like processes: Evaluation of process factors by Box-Behnken design and ecotoxicity tests. **Chemico-biological interactions**, 2018, 291: 47-54.

FERNEDA, E. Redes neurais e sua aplicação em sistemas de recuperação de informação. **Ciência da Informação**, 2006, 35.1: 25-30.

FREEMAN, J. A.; SKAPURA, D. M. **Neural networks: algorithms, applications and programming techniques (Computation and Neural Systems Series)**, 1991.

FRÖSE, A., SCHMIDTKE, K., SUKMANN, T., JUNGER, I. J., EHRMANN, A. Application of natural dyes on diverse textile materials. **Optik**, 2019, 181: 215-219.

GHAEDI, A. M., VAFAEI, A. Applications of artificial neural networks for adsorption removal of dyes from aqueous solution: a review. **Advances in colloid and interface science**, 2017, 245: 20-39.

GHALEBIZADE, M.; AYATI, B. Solar photoelectrocatalytic degradation of Acid Orange 7 with ZnO/TiO₂ nanocomposite coated on stainless steel electrode. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 103, p. 192-202, 2016.

GHODBANE, H., HAMD AOUI, O. Decolorization of anthraquinonic dye, CI Acid Blue 25, in aqueous solution by direct UV irradiation, UV/H₂O₂ and UV/Fe (II) processes. **Chemical Engineering Journal**, 2010, 160.1: 226-231.

HARDIN, I.R. **Chemical treatment of textile dye effluent**. Environmental aspects of textile dyeing, p. 191-211, 2007.

HAYKIN, S. **Redes neurais: princípios e prática**. Bookman Editora, 2001.

HEERMANN, P.; KHAZENIE, N. Classification of multispectral remote sensing data using a back-propagation neural network. **IEEE Transactions on Geoscience and Remote Sensing**, v. 30, n. 1, p. 81-88, 1992.

HOLKAR, C. R., JADHAV, A. J., PINJARI, D. V., MAHAMUNI, N. M., PANDIT, A. B. A critical review on textile wastewater treatments: possible approaches. **Journal of environmental management**, 2016, 182: 351-366.

ISLAM, S. M. K. N., KURNY, A. S. W.; GULSHAN, F. Degradation of commercial dyes using Mill scale by photo-fenton. **Environmental Processes**, 2015, 2.1: 215-224.

JIAN-XIAO, L. V., YING, C., GUO-HONG, X., LING-YUN, Z., SU-FEN, W. Decoloration of methylene blue simulated wastewater using a UV-H₂O₂ combined system. **Journal of Water Reuse and Desalination**, 2011, 1.1: 45-51.

JO, W. K.; TAYADE, R. J. New generation energy-efficient light source for photocatalysis: LEDs for environmental applications. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 53, n. 6, p. 2073-2084, 2014.

KALTENEGGER, L. **Encyclopedia of astrobiology**. Springer Science & Business Media, 2011.

KHAN, M. I., MIN, T. K., AZIZLI, K., SUFIAN, S., ULLAH, H., MAN, Z. Effective removal of methylene blue from water using phosphoric acid based geopolymers: synthesis, characterizations and adsorption studies. **RSC Advances**, 2015, 5.75: 61410-61420.

KHATAEE, A. R., KASIRI, M. B. Artificial neural networks modeling of contaminated water treatment processes by homogeneous and heterogeneous nanocatalysis. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, 2010, 331.1-2: 86-100.

KUMAR, P. S.; PAVITHRA, K. G. Water and Textiles. In: *Water in Textiles and Fashion: Consumption, Footprint, and Life Cycle Assessment*. Woodhead Publishing, p. 22-40, 2019.

LIM, Sing-Lai, CHU, Wan-Loy, PHANG, Siew-Moi. Use of *Chlorella vulgaris* for bioremediation of textile wastewater. **Bioresource technology**, 2010, 101.19: 7314-7322.

LIMA, L. B. de; PEREIRA, L. O.; MOURA, S. G. de; MAGALHÃES, F. Degradation of organic contaminants in effluents—synthetic and from the textile industry—by Fenton, photocatalysis, and H₂O₂ photolysis. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 24, n. 7, p. 6299-6306, 2016.

LOPEZ, L. C.; MARTIN, P. J.; MARTINEZ, T. M.; MUNIO, M.; HONTORIA, E.; POYATOS, J. Kinetic modelling of toc removal by h₂o₂/uv, photo-fenton and heterogeneous photocatalysis processes to treat dye-containing wastewater. **Journal of Environmental Science and Technology**, 2015.

MARTINS, P. M. Aplicação de Processos Oxidativos Avançados no Tratamento de Lixiviado de Aterro Sanitário. Dissertação (Mestrado em Ciências e Tecnologia Ambiental) – Centro de Ciências e Tecnologia Ambiental, Universidade Estadual da Paraíba. Campina Grande, p. 87. 2014.

MASHKOOR, F.; NASAR, A.; ASIRI, A. M. Exploring the reusability of synthetically contaminated wastewater containing crystal violet dye using tectona grandis sawdust as a very low-cost adsorbent. **Scientific reports**, v. 8, n. 1, p. 8314, 2018.

MASOUMBEIGI, H., REZAEI, A. Removal of Methylene Blue (MB) dye from synthetic wastewater using UV/H₂O₂ advanced oxidation process. **Journal of Health Policy and Sustainable Health**, 2015, 2.1.

MCCULLOCH, W. S.; PITTS, W. H. A logical calculus of the ideas immanent in nervous activity. In: **Bulletin of Mathematical Biophysics**, v. 5, p. 115-133, 1943.

METCALF, L.; EDDY, H. P. **Tratamento de efluentes e recuperação de recursos**. McGraw Hill Brasil, 2016.

MIERZWA, J. C.; RODRIGUES, R.; TEIXEIRA, A. C. S. C. UV-hydrogen peroxide processes. In: **Advanced Oxidation Processes for Waste Water Treatment**. Academic Press, 2018. p. 13-48.

MO, J.; HWANG, J. E.; JEGAL, J.; KIM, J. Pretreatment of a dyeing wastewater using chemical coagulants. **Dyes and Pigments**, v. 72, n. 2, p. 240-245, 2007.

MULLAI, P.; YOGESWARI, M. K.; VISHALI, S.; NAMBOODIRI, M. M. T.; GEBREWOLD, B. D.; RENE, E. R.; PAKSHIRAJAN, K. Aerobic Treatment of Effluents From Textile Industry. In: **Current Developments in Biotechnology and Bioengineering: Biological Treatment of Industrial Effluents**, Elsevier, p. 3-34, 2017.

NASCIMENTO, G. E. do; NAPOLEÃO, D. C.; SILVA, P. K. de; SANTANA, R. M. da R.; BASTOS, A. M. R.; ZAIDAN, L. E. M. C.; MOURA, M. C. de; COELHO, L. C. B. B.; DUARTE, M. M. B. Photo-Assisted Degradation, Toxicological Assessment, and Modeling Using Artificial Neural Networks of Reactive Gray BF-2R Dye. **Water, Air, & Soil Pollution**, v. 229, n. 12, p. 379, 2018.

NASCIMENTO, G. E. do; NAPOLEÃO, D. C.; SANTANA, R. M. da R.; CHARAMBA, L. V. C.; OLIVEIRA, J. G. C. de; MOURA, M. C. de; COELHO, L. C. B. B.; DUARTE, M. M. M. B. Degradation of textile dyes Remazol Yellow Gold and reactive Turquoise: optimization, toxicity and modeling by artificial neural networks. **Water Science and Technology**, v. 2017, n. 3, p. 812-823, 2018.

OLIVEIRA, T. D. D, MARTINI, W. S., SANTOS, M. D., MATOS, M. A. C., ROCHA, L. L. D.. Caffeine oxidation in water by Fenton and Fenton-like processes: effects of inorganic anions and ecotoxicological evaluation on aquatic organisms. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, 2015, 26.1: 178-184.

OLIVEIRA, S. P., SILVA, W. L. L. D., VIANA, R. R. Avaliação da capacidade de adsorção do corante azul de metileno em soluções aquosas em caulinita natural e intercalada com acetato de potássio. **Cerâmica**, 2013, 59.350: 338-344.

OLMEZ-HANCI, T.; ARSLAN-ALATON, I.; GELEGEN, O. Photo-Fenton-like treatment of K-acid: assessment of treatability, toxicity and oxidation products. **Water Science and Technology**, v. 70, n. 6, p. 1056-1064, 2014.

PATEL, H.; VASHI, R. T. **Characterization and treatment of textile wastewater**. Elsevier, 2015.

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

PEREIRA, G. H. de A.; CENTENO, J. A. S. Avaliação do tamanho de amostras de treinamento para redes neurais artificiais na classificação supervisionada de imagens utilizando dados espectrais e laser scanner. **Boletim de Ciências Geodésicas**, v. 23, n. 2, 2017.

PLIEGO, G.; XEKOUKOULOTAKIS, N.; VENIERI, D.; ZAZO, J. A.; CASAS, J. A.; RODRIGUEZ, J. J.; VINOS, D. M. Complete degradation of the persistent anti-depressant sertraline in aqueous solution by solar photo-Fenton oxidation. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, v. 89, n. 6, p. 814-818, 2014.

POULOPOULOS, S. G.; NIKOLAKI, M.; KARAMPETSOS, D.; PHILIPPOPOULOS, C. J. Photochemical treatment of 2-chlorophenol aqueous solutions using ultraviolet radiation, hydrogen peroxide and photo-Fenton reaction. **Journal of Hazardous Materials**, v. 153, n. 1-2, p. 582-587, 2008.

PRASAD, A. A., SATYANARAYANA, V. S. V.; RAO, K. B. Biotransformation of Direct Blue 1 by a moderately halophilic bacterium *Marinobacter* sp. strain HBRA and toxicity assessment of degraded metabolites. **Journal of hazardous materials**, 2013, 262: 674-684.

QUEIROZ, M. T. A., QUEIROZ, C. A., ALVIM, L. B., SABARÁ, M. G., LEÃO, M. M. D., AMORIM, C. C. Reestruturação na forma do tratamento de efluentes têxteis: uma proposta embasada em fundamentos teóricos. **Gestão & Produção**, 2019, 26(1), e1149.

RAJA, A. S. M.; ARPUTHARAJ, A.; SAXENA, S.; PATIL, P. G. Water requirement and sustainability of textile processing industries. In: **Water in Textiles and Fashion: Consumption, Footprint, and Life Cycle Assessment**. Woodhead Publishing, p. 155-173, 2019.

RAJESHWAR, K.; IBANEZ, J. G. **Environmental electrochemistry: Fundamentals and applications in pollution sensors and abatement**. Elsevier, 1997.

REZA, K. M., KURNY, A., GULSHAN, F. Photocatalytic degradation of methylene blue by magnetite+ H₂O₂+ UV Process. **International Journal of Environmental Science and Development**, 2016, 7.5: 325.

RIBEIRO, V., GOLDSCHMIDT, R., CHOREN, R. Métodos para previsão de séries temporais e suas tendências de desenvolvimento. **Monografías en Sistemas e Computação**, 2009, 3: 1-26.

ROSSI, T., SILVA, P. M. D. S., MOURA, L. F. D., ARAÚJO, M. D. C., BRITO, J. O., FREEMAN, H. S. Waste from eucalyptus wood steaming as a natural dye source for textile fibers. **Journal of cleaner production**, 2017, 143: 303-310.

ROVIRA, J., DOMINGO, J. L. Human health risks due to exposure to inorganic and organic chemicals from textiles: A review. **Environmental research**, 2019, 168: 62-69.

SABHI, S.; KIWI, J. Degradation of 2, 4-dichlorophenol by immobilized iron catalysts. **Water Research**, v. 35, n. 8, p. 1994-2002, 2001.

SAINI, R. D. Textile organic dyes: polluting effects and elimination methods from textile waste water. **Int J Chem Eng Res**, 2017, 9: 975-6442.

SALEH, R.; TAUFIK, A. Degradation of methylene blue and congo-red dyes using Fenton, photo-Fenton, sono-Fenton, and sonophoto-Fenton methods in the presence of iron (II, III) oxide/zinc oxide/graphene (Fe₃O₄/ZnO/graphene) composites. **Separation and Purification Technology**, v. 210, p. 563-573, 2018.

SANTOS, E. M. A.; NASCIMENTO, A. T. P. D.; PAULINO, T. R. S.; BARROSO, B. C. S.; AGUIAR, C. R. Reator anaeróbio tipo UASB conjugado com processo Fenton para remoção de cor e demanda química de oxigênio de água residuária sintética de indústria têxtil. **Eng. sanit. ambient**, v. 22, n. 2, p. 285-292, 2017.

SHAHID, M., MOHAMMAD, F. Green Chemistry Approaches to Develop Antimicrobial Textiles Based on Sustainable Biopolymers: A Review. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, 2013, 52.15: 5245-5260.

SILVA, L. G.; MOREIRA, F. C.; SOUZA, A. A.; SOUZA, S. M.; BOAVENTURA, R. A.; VILAR, V. J. Chemical and electrochemical advanced oxidation processes as a polishing step for textile wastewater treatment: A study regarding the discharge into the environment and the reuse in the textile industry. **Journal of cleaner production**, v. 198, p. 430-442, 2018.

SILVA, S. W. da; BORTOLOZZI, J. P.; BANÚS, E. D.; BERNARDES, A. M.; ULLA, M. A. TiO₂ thick films supported on stainless steel foams and their photoactivity in the nonylphenol ethoxylate mineralization. **Chemical Engineering Journal**, v. 283, p. 1264-1272, 2016.

SIMPSON, Patrick K. Artificial neural systems: foundations, paradigms, applications, and implementations. Pergamon, 1990.

SINGARE, P. U. Fluidized aerobic bio-reactor technology in treatment of textile effluent. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 7, n. 1, p. 102899, 2019.

SINHA, S., SINGH, T. N., SINGH, V. K., VERMA, A. K.. Epoch determination for neural network by self-organized map (SOM). **Computational Geosciences**, v. 14, n. 1, p. 199-206, 2010.

SIQUEIRA-BATISTA, R.; VITORINO, R. R.; GOMES, A. P.; OLIVEIRA, A. de P.; FERREIRA, R. D. S., ESPERIDIÃO-ANTONIO, V.; SANTANA, L. A.; CERQUEIRA, F. R. As redes Neurais artificiais e o Ensino da medicina artificial Neural Networks and medical Education. **Revista Brasileira de educação Médica**, v. 38, n. 4, p. 548-556, 2014.

SUN, G. X., HUANG, J. C. An enhanced coagulation þ hypoxic acid hydrolysis þ biofilm-activated sludge symbiosis system treating the dyeing wastewater. **Technol. Water Treatment**, 2009, 35.2: 65-67.

TANAKA, K.; PADERMPOLE, K.; HISANAGA, T. Photocatalytic degradation of commercial azo dyes. **Water research**, v. 34, n. 1, p. 327-333, 2000.

TEODORO, A.; BONCZ, M. Á.; PAULO, P. L.; MACHULEK, A. J. Desinfecção de água cinza por fotocatalise heterogênea. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, n. 0, p. 1017-1026, 2017.

TURAN, N. G., MESCI, B., OZGONENEL, O. Artificial neural network (ANN) approach for modeling Zn (II) adsorption from leachate using a new biosorbent. **Chemical Engineering Journal**, 2011, 173.1: 98-105.

VERMA, M.; HARITASH, A. K. Degradation of amoxicillin by Fenton and Fenton-integrated hybrid oxidation processes. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 7, n. 1, p. 102886, 2019.

WANG, N.; ZHENG, T.; ZHANG, G.; WANG, P. A review on Fenton-like processes for organic wastewater treatment. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 4, n. 1, p. 762-787, 2016.

YASIN, S. A., ABBAS, J. A., ALI, M. M., SAEED, I. A., AHMED, I. H. Methylene blue photocatalytic degradation by TiO₂ nanoparticles supported on PET nanofibres. **Materials Today: Proceedings**, 2020, 20: 482-487.

YONAR, T.; KILIC, M. Yalili. Chemical oxygen demand and color removal from textile wastewater by UV/H₂O₂ using artificial neural networks. *Water Environment Research*, v. 86, n. 11, p. 2159-2165, 2014.

YUAN, S.; GOU, N.; ALSHAWABKEH, A. N.; GU, A. Z. Efficient degradation of contaminants of emerging concerns by a new electro-Fenton process with Ti/MMO cathode. **Chemosphere**, v. 93, n. 11, p. 2796-2804, 2013.

ZAZOU, H.; AFANGA, H.; AKHOUAIRI, S.; OUCHTAK, H.; ADDI, A. A.; AKBOUR, R.; ASSABBANE, A.; DOUCH, J.; ELMCHAOURI, A.; DUPLAY, J.; JADA, A.; HAMDANI, M. Treatment of textile industry wastewater by electrocoagulation coupled with electrochemical advanced oxidation process. **Journal of Water Process Engineering**, v. 28, p. 214-221, 2019.

ZERIN, I., FARZANA, N., MUHAMMAD SAYEM, A., ANANG, D. M., HAIDER, J.. **Potentials of Natural Dyes for Textile applications**. 2019.

ZHANG, M. H.; DONG, H.; ZHAO, L.; WANG, D. X.; MENG, D. A review on Fenton process for organic wastewater treatment based on optimization perspective. **Science of The Total Environment**, 2019.

ZHAO, B., XIAO, W., SHANG, Y., ZHU, H., HAN, R. Adsorption of light green anionic dye using cationic surfactant-modified peanut husk in batch mode. **Arabian Journal of Chemistry**, 2017, 10: S3595-S3602.