

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
DEPARTAMENTO ACADÊMICO DE QUÍMICA E BIOLOGIA
CURSO SUPERIOR DE TECNOLOGIA EM PROCESSOS AMBIENTAIS

MARIANA DE ALMEIDA TORRES
THAIS CHEMINSKI

**AVALIAÇÃO DA DEGRADAÇÃO DE CORANTE TÊXTIL POR
PROCESSOS FENTON E FOTO-FENTON**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

CURITIBA
2013

MARIANA DE ALMEIDA TORRES

THAIS CHEMINSKI

**AVALIAÇÃO DA DEGRADAÇÃO DE CORANTE TÊXTIL POR
PROCESSOS FENTON E FOTO-FENTON**

Trabalho de Conclusão de Curso de graduação, apresentado à Disciplina de Trabalho de Conclusão de Curso do Curso Superior de Tecnologia em Processos Ambientais do Departamento Acadêmico de Química e Biologia – DAQBI – da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR, como requisito parcial para obtenção do título de Tecnólogo.

Orientadora: Prof^a Dra. Adriane Martins de Freitas

Co-orientador: Prof. Dr. Marcus Vinicius de Liz

CURITIBA

2013

**MARIANA DE ALMEIDA TORRES
THAIS CHEMINSKI**

**AVALIAÇÃO DA DEGRADAÇÃO DE CORANTE TÊXTIL POR
PROCESSOS FENTON E FOTO-FENTON**

Trabalho de Conclusão de Curso aprovado como requisito parcial à obtenção do grau de TECNÓLOGO EM PROCESSOS AMBIENTAIS pelo Departamento Acadêmico de Química e Biologia (DAQBI) do Câmpus Curitiba da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR, pela seguinte banca examinadora:

Membro 1 – PROF^a.DR^a.WANESSA ALGARTE RAMSDORF

Departamento Acadêmico de Química e Biologia, UTFPR

Membro 2 –Ms. TEREZINHA SALVADOR

ENSITEC

Orientadora– PROF^a. DR^a. ADRIANE MARTINS DE FREITAS

Departamento Acadêmico de Química e Biologia, UTFPR

Coordenadora de Curso– PROF^a. DR^a. VALMA MARTINS BARBOSA

Curitiba, 25 de setembro de 2013.

*Dedicamos este trabalho a Deus,
nossas famílias, aos nossos
queridos professores orientadores e
a todos que, de alguma forma,
tornaram possível a conclusão
deste projeto.*

AGRADECIMENTOS

Agradecemos a Deus, por ter nos proporcionado esta experiência, nos dando força e saúde para concluir mais esta etapa de nossas vidas.

Agradecemos aos nossos queridos orientadores Adriane Freitas e Marcus Liz, por todos os ensinamentos, dedicação, carinho e por acreditarem em nosso trabalho.

À nossas famílias e amores, pelo apoio incondicional nas horas difíceis.

Aos amigos que fizemos neste período e que nos ajudaram tanto: Henrique, Giovanna, Naiara, Joicy, e a todos que, de alguma maneira, contribuíram com nosso trabalho, obrigada!

A professora Lucia Martins, pelos ensinamentos e apoio nas análises de toxicidade.

Ao professor Patrício Zamora, da UFPR, pela disponibilização do corante.

As professoras Terezinha Salvador e Wanessa Ramsdorf, por terem aceitado participar da avaliação, contribuindo, assim, com nosso trabalho.

Agradecemos as empresas Renner e Geoambiente, pela compreensão, apoio e flexibilização de nossos horários para realização deste projeto.

Agradecemos também a Universidade Tecnológica Federal do Paraná, que nos proporcionou ensino público e de qualidade, além da oportunidade de utilizar suas dependências e recursos, possibilitando a concretização deste trabalho.

A todos, o nosso MUITO OBRIGADA!

Era um mundo tão bonito, caprichado de milagres, Deus gostava de florir...

Paulo Leminski

RESUMO

TORRES, Mariana de Almeida; CHEMINSKI, Thais. Avaliação da Degradação de Corante Têxtil por Processos Fenton e Foto-Fenton. 2013. 64 f. Trabalho de Conclusão de Curso, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2013.

O presente estudo teve como objetivo avaliar a degradação do corante têxtil Preto Reativo 5 através dos processos Fenton e foto-Fenton, assim como a toxicidade aguda do corante, antes e após o tratamento, realizando-se testes com sementes *Lactuca sativa* (alface) e com o microcrustáceo *Daphnia magna*. Os estudos de degradação foram dirigidos em reator fotoquímico convencional de bancada, com condições de ferro e peróxido de hidrogênio previamente otimizadas. Os testes de toxicidade foram realizados conforme metodologia descrita na literatura. Os resultados obtidos indicaram maior redução na área espectral no sistema foto-Fenton (83%), após 60 minutos de reação. Também foi constatada maior redução na concentração de Carbono Orgânico Total nas amostras tratadas pelo sistema foto-Fenton, se comparado com o processo sem radiação. Em relação aos testes com *Daphnia magna* foi verificada imobilização de 98,75% dos organismos nos testes com corante sem tratamento em concentrações acima de 800 mg/L, assim como em amostras contendo corante tratado a pH~3 por ambos os processos. Foi constatado leve aumento da toxicidade após o tratamento pelos processos Fenton e foto-Fenton nas amostras de pH~7 tanto para *D. magna*, como para *L. sativa*.

Palavras-chave: Processos Oxidativos Avançados. Fenton. Foto-Fenton. Toxicidade Aguda. *Daphnia magna*. *Lactuca sativa*.

ABSTRACT

TORRES, Mariana de Almeida; CHEMINSKI, Thais. Evaluation of Textile Dye Degradation by Fenton and Photo-Fenton Processes. 2013. 64 f. Trabalho de Conclusão de Curso, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2013.

The present study aimed to evaluate the degradation of textile dye Reactive Black 5 by Fenton and photo-Fenton processes, and evaluate the acute toxicity of the dye before and after treatment, performing tests with *Lactuca sativa* (lettuce seeds) and *Daphnia magna*. The degradation studies were performed in conventional photochemical reactor with conditions of iron and hydrogen peroxide previously optimized. Toxicity tests were performed according to the methodology described in the literature. The greatest reduction in the spectral area was observed in the photo-Fenton system (83%), after 60 minutes of reaction. There was also a greater reduction in the concentration of Total Organic Carbon in the samples treated by the photo-Fenton system as compared with the Fenton process. Toxicity tests with *Daphnia magna* indicated 98,75% immobilization of the organisms in the tests with untreated dye concentrations above 800 mg/L, as well as in samples containing treated dye with pH level around 3 for both processes. It was found a slightly increase in the toxicity after treatment by both Fenton processes in the samples with pH level around 7 for *D. magna* and *L. sativa*.

Keywords: Advanced Oxidative Process. Fenton. Photo-Fenton. Acute Toxicity. *Daphnia magna*. *Lactuca sativa*.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1. Fluxograma de beneficiamento de tecidos (Indústria Têxtil).	15
Figura 2. Estruturas moleculares de quatro corantes têxteis.....	18
Figura 3. <i>Daphnia magna</i>	25
Figura 4. Representação do reator fotoquímico de bancada.....	29
Figura 5. Teste de Toxicidade Aguda com Sementes de Alface	33
Figura 6. Representação geométrica da otimização do processo Fenton para solução de Preto Reativo 5 a 50 mg/L	35
Figura 7. Espectros de Absorção Obtidos na Degradação do Corante Preto Reativo 5 por Processo Fenton. Nota:.....	36
Figura 8. Redução de Área Espectral no Sistema Fenton e Comparação com Reações Contendo Apenas Ferro e Peróxido de Hidrogênio.....	37
Figura 9. Evolução das concentrações de peróxido de hidrogênio (Figura 9A) e formas de ferro (Figura 9B) na degradação do corante Preto Reativo 5 por processo Fenton.	37
Figura 10. Espectros de absorção obtidos na degradação do corante Preto Reativo 5 por processo foto-Fenton.	39
Figura 11. Redução de Área Espectral no Sistema Foto-Fenton e Comparação com Reações Contendo Radiação UV e Ferro; Radiação UV e Peróxido de Hidrogênio; e apenas Radiação UV.	40
Figura 12. Evolução das concentrações de peróxido de hidrogênio (Figura 12A) e formas de ferro (Figura 12B) na degradação do corante Preto Reativo 5 por processo foto-Fenton.	41
Figura 13. Espectros de absorção na reação contendo peróxido de hidrogênio, corante Preto Reativo 5 e radiação UV.	42
Figura 14. Espectros de absorção na reação contendo ferro, corante Preto Reativo 5 e radiação UV.....	42
Figura 15. Comportamento das concentrações de ferro na reação contendo Fe II, corante Preto Reativo 5 e radiação UV.	43
Figura 16. Teste de toxicidade com o microcrustáceo <i>Daphnia magna</i> em amostras de corante Preto Reativo 5.....	46
Figura 17. Teste de fitotoxicidade realizado com <i>Lactuca sativa</i> em diferentes concentrações do corante Preto Reativo 5.	49

Figura 20. Representação gráfica dos resultados obtidos nos testes de fitotoxicidade com sementes de alface, em diferentes condições de pH.54

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Condições Experimentais Utilizadas no Planejamento Fatorial de Experimentos na Otimização dos Processos Fenton	30
Tabela 2 – Planejamento Fatorial para Degradação do Corante Preto Reativo 5 por Processo Fenton e Percentual de Degradação.....	34
Tabela 3 – Resultados Obtidos nos Testes de Toxicidade Aguda de <i>D. magna</i> com Diferentes Concentrações do Corante Bruto.....	44
Tabela 3 - Média de Crescimento das Radículas, Índice de Crescimento Relativo e Índice de Germinação Obtidos nos Testes com Corante Preto Reativo 5 Sem Tratamento.....	49
Tabela 4 – Resultados de Crescimento e Germinação das Radículas de <i>Lactuca sativa</i> no Teste de Toxicidade Realizado Após o Tratamento por Processo Fenton	52
Tabela 5 – Resultados de Crescimento e Germinação das Radículas de <i>Lactuca sativa</i> Realizados Após Tratamento por Processo Foto-Fenton	53
Tabela 6 – Resumo dos Resultados Obtidos na Degradação por Processo Fenton, Foto-Fenton e Testes de Toxicidade com <i>D. magna</i> e <i>L. sativa</i>	55

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E ACRÔNIMOS

ABNT Associação Brasileira de Normas Técnicas
AOP Advanced Oxidative Process
°C Graus Celsius
CL Concentração Letal
cm Centímetro
COT Carbono Orgânico Total
CE₅₀ Concentração Efetiva Mediana
CENO: Concentração de efeito não observado
CEO: Concentração de efeito observado
DBO Demanda Bioquímica de Oxigênio
DQO Demanda Química de Oxigênio
ETE Estação de Tratamento de Efluente
Fatma Fundação de Amparo à Tecnologia e Meio Ambiente
FT Fator de Toxicidade
FT_D Fator de Toxicidade para *Daphnia*
L Litro
mg Miligrama
min Minuto
mL Mililitro
N° Número
NBR Norma Brasileira
nm Nanômetro
pH Potencial hidrogeniônico
TCC Trabalho de Conclusão de Curso
UV Ultravioleta
Vis Visível
W Wats

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	12
2. OBJETIVO GERAL	14
2.1. Objetivos Específicos	14
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	15
3.1 A Indústria, os Corantes e os Efluentes Têxteis	15
3.2 Tratamento de Efluentes Têxteis	19
3.2.1 Tratamentos Convencionais	19
3.2.1.1 Processos Físico-químicos	19
3.2.1.2 Processos Biológicos	20
3.2.2 Processos Avançados de Tratamento	20
3.2.2.1 Ozonização	20
3.2.2.2 Filtração por Membrana	21
3.2.2.3 Biodegradação Avançada	21
3.2.2.4 Processos Avançados de Oxidação	22
3.2.2.4.1 Processos Fenton	23
3.3 Toxicidade de Corantes Têxteis	24
3.3.1 Teste de Toxicidade com <i>Daphnia magna</i>	25
3.3.2 Teste de Toxicidade com <i>Lactuca sativa</i>	26
4 METODOLOGIA	28
4.1 Reagentes e Insumos	28
4.2 Processos Fenton	28
4.2.1 Controle Analítico	30
4.2.1.1 Determinação de Cor	30
4.2.1.2 Carbono Orgânico Total (COT)	30
4.2.1.3 Determinação do Peróxido de Hidrogênio	31
4.2.1.4 Determinação de Fe ⁺ⁿ	31
4.3 Testes de Toxicidade	31
4.3.1 Teste de Toxicidade Aguda com <i>Daphnia magna</i>	31
4.3.2 Teste de Toxicidade Aguda com <i>Lactuca sativa</i>	32
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	34
5.1 Planejamento Fatorial para Degradação do Corante Preto Reativo 5	34
5.2 Degradação por Processo Fenton	36
5.3 Degradação por Processo Foto-Fenton	39
5.4 Testes de Toxicidade Aguda com <i>Daphnia magna</i>	44
5.4.1 Corante Sem Tratamento	44
5.4.2 Toxicidade da Solução Contendo os Reagentes Utilizados no Tratamento do Corante	45
5.4.3 Corante Tratado por Sistema Fenton	46
5.4.4 Corante Tratado por Sistema Foto-Fenton	47
5.5 Testes de Toxicidade Aguda com <i>Lactuca sativa</i>	48
5.5.1 Corante Sem Tratamento	48
5.5.2 Corante Após Tratamento	50
5.5.2.1 Corante Após o Tratamento por Sistema Fenton	50
5.5.2.2 Corante Após o Tratamento por Sistema Foto-Fenton	53
6. CONCLUSÃO	56
7. ETAPAS FUTURAS	58
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	59

1. INTRODUÇÃO

A indústria têxtil é responsável por grande parte do consumo de água no setor, além de gerar grande volume de efluente. A principal característica dos efluentes têxteis é a coloração, devido à adição de corantes no processo de fabricação. Os corantes são moléculas orgânicas complexas, utilizadas no tingimento de fibras de tecidos. Entretanto, esta fixação não é completa, o que resulta em grandes concentrações destas moléculas no efluente. Outro inconveniente dos corantes é a sua difícil degradação (KUNZ *et al.*, 2002).

Os corantes são classificados de acordo com sua fixação, sendo os mais utilizados os azocorantes. Esta classe é conhecida pela sua eficiência na fixação, porém podem apresentar potencial carcinogênico e mutagênico para os seres humanos e para organismos aquáticos existentes nos ambientes onde são descartados (SHYH *et al.*, 2010).

Devido a estas questões, deve-se recorrer a formas de tratamentos eficientes para os efluentes resultantes desta atividade. Os processos mais utilizados no tratamento de efluentes têxteis são os biológicos (lodo ativado) e físico-químicos (sedimentação e floculação), entretanto, estes possuem a desvantagem do volume de resíduo gerado e das grandes áreas a serem utilizadas. Além disto, os processos de tratamento destes efluentes não são eficientes na quebra de cadeias carbônicas dos corantes, resultando em baixa eficiência na remoção da cor (HASSEMER *et al.*, 2002).

Neste contexto, os Processos Avançados de Oxidação (AOPs) têm se mostrado promissores no tratamento destes efluentes, visto que são muito eficientes na degradação de contaminantes orgânicos, e possuem baixo custo se comparados com outras técnicas avançadas. AOPs são processos oxidativos que geram radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$), os quais são altamente oxidantes (TIBURTIUS *et al.*, 2004).

Dentre os AOPs, os processos Fenton estão em destaque, em virtude da baixa toxicidade dos reagentes, do baixo custo e fácil aplicação (SOUZA *et al.*, 2008). A reação de Fenton é caracterizada pela produção de radicais hidroxila, oriundos de decomposição de H_2O_2 catalisada por Fe^{2+} em meio ácido. Na reação de

foto-Fenton, os íons férricos formados são fotoassistidos por radiação ultravioleta, ocorrendo redução dos íons férricos e regeneração dos íons ferrosos. Esta reação possibilita a formação de um ciclo catalítico, aumentando a produção de radicais hidroxila por mol de peróxido de hidrogênio decomposto (SOUZA *et al.*, 2008).

Diversos trabalhos têm apresentado estudos de degradação de corantes, porém poucos têm apresentado resultados referentes à toxicidade de subprodutos gerados. Neste contexto, o presente trabalho teve como objetivo avaliar o potencial dos processos Fenton e foto-Fenton na degradação de corante têxtil usando como modelo o corante Preto Reativo 5, assim como avaliar a sua toxicidade aguda antes e após o tratamento.

2. OBJETIVO GERAL

Avaliar a degradação e a toxicidade aguda do corante têxtil através das reações de Fenton e Foto-fenton, utilizando como modelo o corante Preto Reativo 5.

2.1. Objetivos Específicos

- Otimização das condições de tratamento através de planejamento fatorial, relacionando concentrações de peróxido de hidrogênio e ferro;
- Realização de cinéticas de degradação utilizando sistema Fenton;
- Realização de cinéticas de degradação utilizando sistema foto-Fenton;
- Avaliação da toxicidade aguda utilizando solução de corante antes e após o tratamento, com o microcrustáceo *Daphia magna*;
- Realização de testes de toxicidade aguda utilizando solução de corante antes e após o tratamento, com sementes de alface *Lactuca sativa*.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 A Indústria, os Corantes e os Efluentes Têxteis

A indústria têxtil possui grande importância socioeconômica, estando entre os maiores setores industriais do mundo no que diz respeito à produção e empregabilidade (SOTTORIVA, 2006).

No *ranking* mundial de produção têxtil, o Brasil ocupa a sexta posição. Este ramo da indústria é um grande consumidor de água, utilizando aproximadamente 50,0 L a cada quilo de tecido beneficiado. Este fato, associado a outros itens como o uso de insumos, torna a indústria têxtil como responsável pela geração de grandes quantidades de resíduos, com alta carga orgânica e forte coloração (SALVADOR, 2011).

A Figura 1, abaixo, mostra o fluxograma do processamento de tecidos e os pontos em que são gerados efluentes.

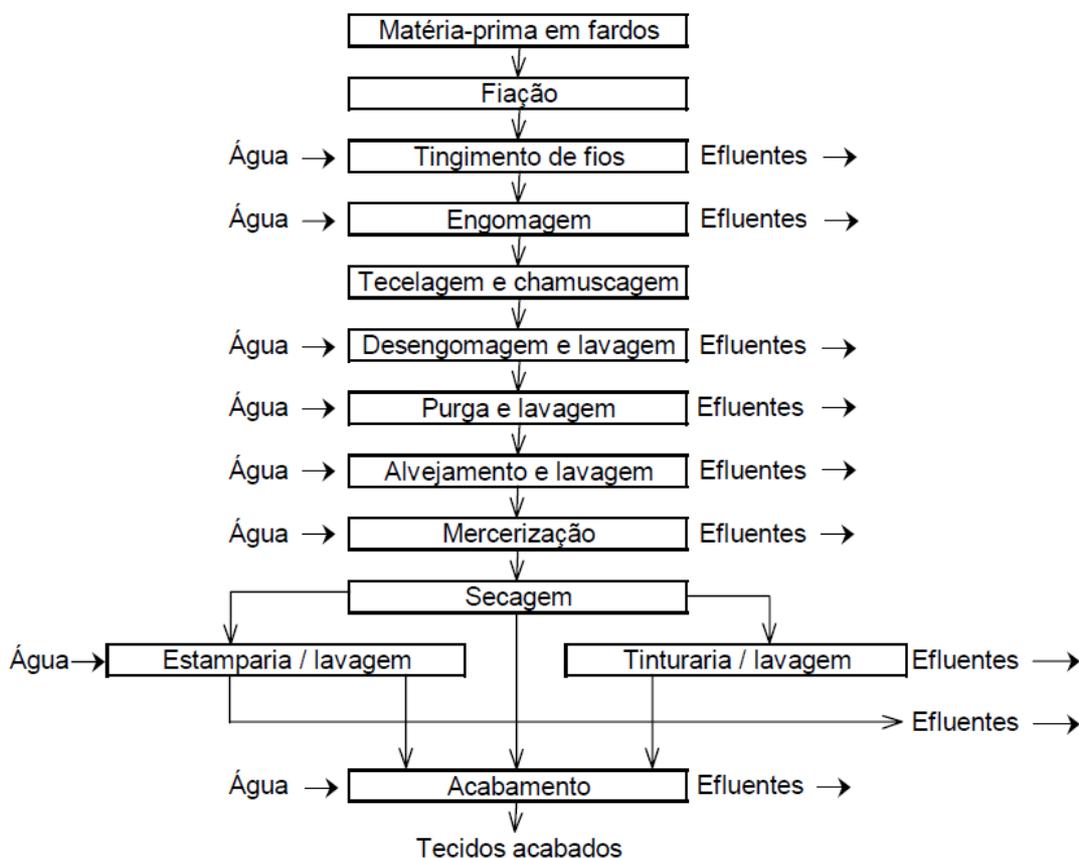


Figura 1. Fluxograma de beneficiamento de tecidos (Indústria Têxtil).

Fonte: modificado de Beltrame (2000).

Os efluentes têxteis possuem pH variando entre 8 a 11; teor de sólidos totais entre 1000 a 1600 mg.L⁻¹; DBO com valores entre 200 a 600 mg.L⁻¹ e alcalinidade total de 300 a 900 mg.L⁻¹ (SOTTORIVA, 2006). Segundo estudos realizados entre indústrias na Alemanha foi constatada DQO média de 1700 mg.L⁻¹, sendo o principal aporte de contaminantes proveniente das operações de desengomagem e purga (BELTRAME, 2000).

Outro parâmetro relevante que deve ser considerado no efluente têxtil é a coloração, que varia de acordo com o corante utilizado com predominância. Quando do lançamento do efluente têxtil em corpos hídricos, as principais preocupações em relação à cor estão na inibição da penetração da luz (interferindo nos processos de fotossíntese), poluição estética visual, e grandes concentrações de corantes, em especial os azocorantes, de caráter mutagênico e carcinogênico (GONÇALVES, 2007; KAMMRADT, 2004).

Os corantes são moléculas que possuem, em geral, dois componentes principais: o cromóforo, que é o grupo funcional que promove a cor, e o grupo que proporciona a ligação do corante à fibra do tecido (BELTRAME, 2000).

Os corantes têxteis podem ser classificados de acordo com sua estrutura molecular ou de acordo com a maneira com a qual se fixa no tecido. O Quadro 1 ilustra as classes de acordo com as características:

Tipos de Corantes	Características
Reativos	Altamente solúveis em água; Ligação covalente formada entre o corante e a fibra de tecido bastante estável.
Diretos	Solúveis em água; Grande afinidade com fibras celulósicas; Concentrações residuais de corante em efluentes podem ser menores.
Azoicos	Insolúveis em água; Método de tingimento celulósico com alta resistência contra a luz e umidade; Alto padrão de fixação.
Ácidos	Solúveis em água; Ampla faixa de coloração e grau de fixação.
Corantes à Cuba	Insolúveis em água. Aplicados na forma reduzida (solúvel)

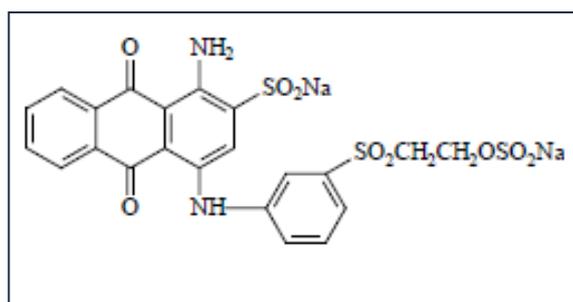
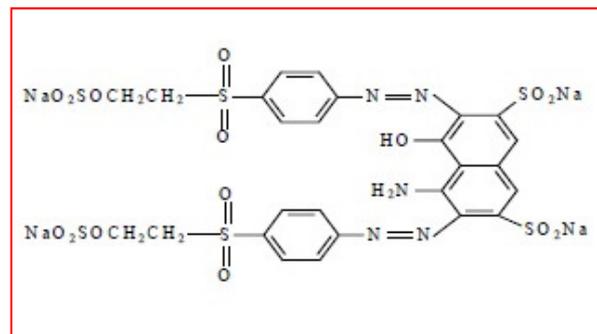
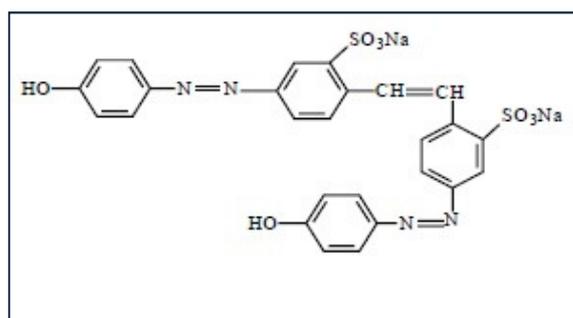
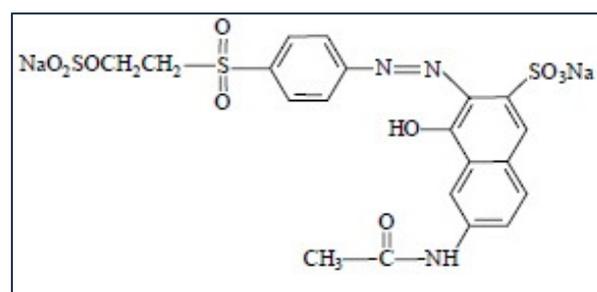
Corantes de Enxofre	Insolúveis em água, aplicados na forma reduzida. Capazes de gerar resíduos tóxicos contendo enxofre, devido a isso o seu uso têm sido reduzido mundialmente.
Corantes Dispersos	Insolúveis em água e aplicados com agentes dispersantes. Utilizados amplamente no tingimento de poliéster.
Corantes pré-metalizados	Possibilitam formação íons complexos.

Quadro 1 - Classificação de Corantes Utilizados na Indústria Têxtil e Suas Características

Fonte: Guaratini e Zanoni (1999)

Os corantes azoicos são utilizados nas fibras do tecido no momento do tingimento. Primeiramente o tecido é banhado com Naftol, substância aromática insolúvel em água, porém solúvel em hidróxido de sódio, formando como produto Naftaleno de Sódio, o qual reage com a celulose. Após retirar-se o excesso da umidade, é adicionada ao processo uma base diazotada estabilizada. Esta ligação da base com o Naftol é denominada “copulação”, ocorre a frio, com pH variando de 4 a 8. É necessário retirar todo o corante azoico formado em meio às fibras do tecido. Para isto, é realizado o tratamento com Bissulfito de Sódio em meio ácido, seguido de ensaboamento inicialmente na temperatura de 60°C e depois à ebulição, em meio básico (BELTRAME, 2000).

A Figura 02, apresenta 4 exemplos de corantes utilizados na indústria têxtil, destacando-se o corante Preto Reativo 5, utilizado como modelo no presente estudo.

**Azul QR 19****Preto Reativo 5****Amarelo Direto 4****Laranja Reativo 16****Figura 2.** Estruturas moleculares de quatro corantes têxteis.

Fonte: Modificado de Sottoriva (2002).

O setor têxtil consome aproximadamente 10.000 tipos de pigmentos diferentes, sendo que os corantes que possuem o grupo azo-aromático representam dois terços do total (SALVADOR, 2011). Esse elevado consumo dos azocorantes é atribuído à sua melhor fixação nos tecidos, porém, em sua degradação pode ocorrer a geração de aminas, benzidinas e outros compostos caracterizados pelo seu potencial carcinogênico (PARANHOS, 2011).

Com base nestas informações, fica evidente a necessidade de tratamento das águas residuárias geradas por este ramo, devido ao seu potencial tóxico, acarretando em riscos à saúde humana e aos seres vivos. A poluição de corpos d'água a partir de corantes pode proporcionar mutações em ciclos biológicos, como a fotossíntese, alterando a dissolução de gases no meio e poluição visual (KUNZ *et al.*, 2001).

3.2 Tratamento de Efluentes Têxteis

3.2.1 Tratamentos Convencionais

3.2.1.1 Processos Físico-químicos

Os métodos físicos são aplicados em sua maioria para o tratamento primário do efluente, ou seja, remoção de sólidos grosseiros, materiais graxos e outros materiais que possam interferir no tratamento secundário. Os sistemas mais comumente utilizados pelas indústrias são o gradeamento, peneiramento, filtração e decantação (QUADROS, 2005).

Os métodos físico-químicos, de forma geral, podem ser usados na extração de coloides, matéria orgânica, cor, turbidez, álcalis, etc. Nestes processos ocorre a neutralização do pH, decantação de partículas suspensas com a adição de polímeros coadjuvantes ou outro componente. O objetivo deste tratamento é reduzir a DBO, regular a temperatura e, em alguns casos, reduzir a cor do efluente até que seja alcançado o padrão ambiental de referência para o despejo. A coagulação ou a floculação seguidos de precipitação, e a oxidação são os processos físico-químicos mais utilizados, e a eficiência no tratamento dependerá da aplicação e dimensionamento corretos do sistema, levando em consideração as características de tratabilidade do efluente (FRANCO, 2009).

Os tratamentos químicos de coagulação, decantação e floculação são eficientes na remoção de sólidos suspensos, porém a remoção da cor não atinge níveis satisfatórios. O processo de adsorção por carvão ativado é utilizado, neste caso, para o polimento final do efluente, pois possui eficiência na remoção de uma variedade de classes de corantes (KAMMRADT, 2004).

Entretanto, estes processos são não-destrutivos, ou seja, os contaminantes não são degradados ou mineralizados, ocorrendo apenas a transferência das fases e gerando fontes de contaminação secundárias (SOTTORIVA, 2006).

3.2.1.2 Processos Biológicos

Uma alternativa tem sido o uso de processos de degradação biológica, realizados através de microrganismos. Estes processos são eficientes no tratamento de efluentes, principalmente na remoção da matéria orgânica, Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO), Demanda Química de Oxigênio (DQO) e Carbono Orgânico Total (COT). Esta degradação pode ser aeróbica, onde o oxigênio é o acceptor final de elétrons, ou anaeróbica, onde os aceptores finais de elétrons são íons inorgânicos (SOTTORIVA, 2006).

Dentre os processos biológicos destrutivos, encontram-se os lodos ativados, em que o efluente é colocado em contato com massa ativa de microrganismos em um tanque, onde é feita a aeração. Em seguida, há decantadores e floculadores para a separação das fases sólida e líquida. Os filtros biológicos utilizam o mesmo princípio dos lodos, porém a massa microbiana encontra-se fixada, e não suspensa (BELTRAME, 2000).

Contudo, a grande desvantagem dos sistemas biológicos são as grandes áreas necessárias, ineficiência na remoção da cor e a geração significativa de resíduos de lodo ativado, com concentrações de corantes e metais nos flocos biológicos (KAMMRADT, 2004).

3.2.2 Processos Avançados de Tratamento

3.2.2.1 Ozonização

O ozônio é um poderoso agente oxidante e também é capaz de reagir com uma grande diversidade de compostos. A oxidação de efluentes através da ozonização pode ocorrer de maneira direta ou indireta, sendo que a forma direta acontece com o ozônio reagindo diretamente com outras moléculas por adição eletrofílica. O modo indireto ocorre quando o ozônio reage através da forma radicalar formando moléculas menores após a decomposição do corante. O radical formado na ozonização indireta é oxidante e não seletivo, o que torna o processo atrativo, pois há rápida descoloração das amostras. O processo de ozonização é promissor, no entanto, é de custo relativamente elevado e pode ocorrer aumento da toxicidade

de alguns intermediários de reação, o que torna necessário o acompanhamento da toxicidade por meio de testes (KUNZ *et al.*, 2001).

3.2.2.2 Filtração por Membrana

Os processos de filtração são bastante utilizados em indústrias, com a finalidade de concentrar e purificar os produtos finais. As membranas são formadas por polímeros ou materiais com poros de tamanhos consideravelmente pequenos. Nos tratamentos através de membranas, cita-se a osmose reversa, nanofiltração, ultrafiltração e microfiltração (BELTRAME, 2000). Vale ressaltar que estes processos apresentam um alto custo, além de se basearem em processos de transferência de matriz, com o contaminante mais concentrado que anteriormente e sem necessariamente tratar os resíduos gerados (KAMMRADT, 2004).

3.2.2.3 Biodegradação Avançada

Atualmente, busca-se, através de métodos de biodegradação avançada, a seleção de microrganismos versáteis, capazes de degradar com baixo custo operacional, e de maneira eficiente uma grande quantidade de poluentes tóxicos. Em relação a corantes têxteis, alguns microrganismos vêm sendo testados, explorando sua capacidade de degradação e mineralização, como por exemplo, o *Phanerochaete chrysosporium*, que foi capaz de mineralizar azocorantes e também tornou o efluente incolor, após 7 dias de tratamento (KUNZ *et al.*, 2001).

O uso de outros fungos, como *Pleurotus ostreatus* e *Trametes versicolor* também vêm sendo estudados para avaliar como estes organismos reagem frente a corantes têxteis. Bactérias como *Pseudomonas sp* e *Sphingomonas sp* também vêm sendo utilizadas na degradação de corantes (KUNZ *et al.*, 2001).

O inconveniente desses processos está associado ao longo período de residências dos efluentes nas estações de tratamento, exigindo grandes áreas para sua implantação (SOUZA, 2006).

3.2.2.4 Processos Avançados de Oxidação

Processos Avançados de Oxidação (AOPs) têm se mostrado, através de estudos em escala laboratorial, uma ótima ferramenta ambiental na degradação de contaminantes tóxicos e recalcitrantes. Os processos avançados de oxidação têm em comum a formação de radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$) altamente oxidantes, capazes de reagir com uma classe ampla de compostos orgânicos e inorgânicos. Os AOPs não são processos seletivos, e podem degradar diversos compostos na presença de outros sem que haja interferência (URZEDO, 2008).

Esses radicais podem ser gerados por oxidantes fortes, como o peróxido de hidrogênio e o ozônio, compostos semicondutores (óxido de titânio ou óxido de zinco) e reações fotoassistidas por radiação ultravioleta (TEIXEIRA, 2002). Estes sistemas de reações são divididos em homogêneos e heterogêneos, como demonstra o quadro abaixo:

Sistemas Homogêneos		Sistemas Heterogênicos	
Com Irradiação	Sem Irradiação	Com Irradiação	Sem Irradiação
UV/H ₂ O ₂	H ₂ O ₂ /O ₃	TiO ₂ /UV	Eletrofenton
UV/O ₃	O ₃ /OH ⁻	TiO ₂ /H ₂ O ₂ /UV	Fe ⁰
UV/H ₂ O ₂ /O ₃	Fenton (H ₂ O ₂ /Fe ²⁺)	Fotoeletrocatalise	Processos eletroquímicos
Feixe de Elétrons		<i>Like Fenton</i> com Fe imobilizado	<i>Like Fenton</i> com Fe imobilizado
Foto-Fenton (H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ /UV)			

Quadro 2 – Sistemas de Tratamentos por Processos Avançados de Oxidação

Fonte: Modificado de Sottoriva (2006)

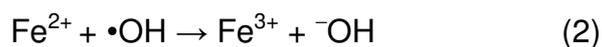
A aplicação de AOPs na degradação de contaminantes é bastante estudada devido às suas vantagens, como a degradação do analito de interesse, a mineralização do contaminante, desde que exposto por tempo suficiente de tratamento; a degradação de componentes em nível traço; a velocidades de reação altas, geralmente minutos; e a melhoria das qualidades organolépticas da água (SOTTORIVA, 2006).

3.2.2.4.1 Processos Fenton

Os estudos de degradação de poluentes através de processos Fenton vêm se tornando cada vez mais difundidos na área de tratamento avançado de efluentes. Dentre os motivos estão a baixa toxicidade dos reagentes, baixo custo operacional e fácil aplicação (SOUZA, 2008). A reação de Fenton é caracterizada pela geração de radicais hidroxila, originados da decomposição de H_2O_2 , catalisada por Fe^{2+} em meio ácido, como mostra a equação 1:



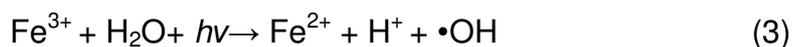
Uma segunda molécula de íon ferroso será oxidada caso não haja H_2O_2 , como na equação 2 (TEIXEIRA *et al.*, 2004):



Os íons férricos estão presentes como complexos em solução aquosa, em condições de baixo pH, na ausência de ligantes. Conforme o decorrer da reação, há a formação de radicais hidroxila. Estes radicais são os principais agentes reativos no processo de degradação de poluentes orgânicos por oxidação. A posição na série de potencial de oxidação do radical hidroxila é inferior apenas ao flúor (TEIXEIRA *et al.*, 2004).

Apesar do reagente de Fenton ser muito visado para o uso da degradação de contaminantes, deve-se ressaltar que após seu uso, os sais de ferro formados devem ser retirados, visto que a legislação permite que haja até 15 mg/L de ferro no efluente (SOUZA, 2008).

Quando o peróxido de hidrogênio sofre fotólise, ocorre uma aceleração na produção de $\bullet\text{OH}$ (Equação 3). Este processo, quando agregado à reação Fenton, é chamado de foto-Fenton e proporciona uma maior eficiência na degradação de contaminantes. Desta forma, a eficiência do processo Fenton pode ser melhorada com a adição de fonte de luz (Equação 3).



Na reação descrita acima, percebe-se que a fotorradiação dos íons Fe^{3+} acarreta na regeneração dos íons Fe^{2+} , fechando então um ciclo com o produto constituído de dois radicais hidroxila por mol de peróxido decomposto nos reagentes (TEIXEIRA *et al.*, 2004).

Uma das principais vantagens do processo em questão é a possibilidade de fontes de radiação menos energéticas sem que haja perda de eficiência. Dentre as desvantagens, há a necessidade de condições ácidas ($\text{pH} < 3$), pois assim evita-se a precipitação do ferro na forma de óxido férrico hidratado (TIBURTIUS *et al.*, 2004). Este inconveniente implica na remoção de lodos após o término do tratamento e posterior neutralização (TEIXEIRA *et al.*, 2004).

3.3 Toxicidade de Corantes Têxteis

Como citado anteriormente, os corantes utilizados nas indústrias têxteis não se fixam completamente nos tecidos, deixando o efluente desta indústria com concentrações elevadas destes compostos (Kunz *et al.*, 2002). Desta forma, o estudo da toxicidade de corantes é relevante, uma vez que há preocupação com exposições agudas e crônicas. A exposição crônica a azocorantes já foi relacionada a câncer de bexiga em humanos, alterações nos ambientes aquáticos devido à dificuldade da penetração da luz, acarretando problemas para microrganismos fotossintéticos, além de alterações cromossômicas nas células de mamíferos (CHEQUER, 2008).

Os testes de toxicidade são realizados através da exposição de um organismo representativo a determinadas concentrações do composto a ser estudado durante um período de tempo. A resposta a estas exposições podem ser desde letais, até mudanças no comportamento ou crescimento destes organismos, além de outros (PINHEIRO, 2011).

O efeito deletério pode ser classificado em dois tipos: crônico ou agudo. O efeito agudo consiste em deixar o organismo em contato com o contaminante durante um curto período de tempo, variando de 0h a 96h. Após este período, é realizado o cálculo da CE_{50} , ou seja, a concentração do agente tóxico que causa a imobilização de 50% dos organismos em teste.

Já o efeito crônico é realizado por tempo prolongado de teste ou exposições repetidas, geralmente a baixas concentrações. Então se determina o CEO, que consiste na concentração mais baixa com efeitos adversos sobre os organismos, além do cálculo da CENO, a maior concentração sem efeito tóxico sobre o organismo (DELLAMATRICE, 2005).

No presente trabalho serão utilizados dois organismos (dois níveis tróficos) para detectar a toxicidade do corante antes e após tratamento. Os organismos-teste escolhidos foram o microcrustáceo *Daphnia magna* e *Lactuca sativa* (alface).

3.3.1 Teste de Toxicidade com *Daphnia magna*

O microcrustáceo *Daphnia magna* (Figura 3) é encontrado geralmente em rios de água doce, popularmente conhecido como pulga d'água e mede em torno de 0,2 a 3 mm (MONTEIRO, 2009). Há várias vantagens na realização de ensaios de toxicidade com o microcrustáceo do gênero *Daphnia*, dentre elas identifica-se o baixo custo operacional, simplicidade e facilidade na interpretação dos resultados; descendentes idênticos, o que assegura uma resposta mais precisa; o cultivo destes animais em laboratório sob condições controladas é fácil e de baixo custo; e o ciclo de vida e de reprodução é relativamente curto, possibilitando análises de testes crônicos e agudos (MAGDALENA, 2010).



Figura 3. *Daphnia magna*.

Fonte: Disponível em http://en.wikipedia.org/wiki/Daphnia_magna

Como exemplo pode-se citar o trabalho de Gonçalves (2007), que foi motivado pela possibilidade de determinar biologicamente a toxicidade de efluentes têxteis, utilizando como organismo *Daphnia magna*. De acordo com a Portaria nº017/02 da Fundação de Amparo à Tecnologia e Meio Ambiente (Fatma), utilizada como padrão ambiental de referência no trabalho em questão, o Fator de Toxicidade para a *Daphnia* (FT_D) deveria ser 2, para que os efluentes pudessem ser descartados sem tratamentos, pois nesta concentração não deve ser observado efeito tóxico nos organismos. O bioensaio realizado no efluente de entrada com o microcrustáceo obteve $FT_D=16$, o que mostrou o nível tóxico do efluente onde foi coletada a amostra. Nos bioensaios realizados no efluente de saída do sistema piloto, mostraram $FT_D = 2$, percebendo assim que o nível de toxicidade alcançado era permitido pela legislação estadual de Santa Catarina.

No trabalho de Meireles e colaboradores (2012) foram realizados testes de toxicidade aguda com corantes reativos, nos quais foram obtidas as CE_{50} (concentração necessária para imobilizar 50% dos organismos), utilizando-se *Daphnia similis* como organismo-teste. Os corantes têxteis testados neste trabalho foram o *Reactive Blue 4* e *Reactive Blue 15*. Nos resultados, verificou-se que o teste com o corante *Reactive Blue 4* provocou a imobilização efetiva de 50% dos organismos na concentração de 10,91 mg/L, sendo classificado como moderadamente tóxico para *D. similis*. Já o corante *Reactive Blue 15*, obteve 50% de seus organismos imobilizados com a concentração 223,93 mg/L, onde foi considerado não tóxico para o organismo-teste. Concluiu-se então que a *Daphnia similis* foi considerada um bioindicador representativo para os corantes testados, devido à elevada sensibilidade destes microcrustáceos a compostos nitrogenados, como os corantes.

3.3.2 Teste de Toxicidade com *Lactuca sativa*

Sementes vegetais tem se mostrado promissoras em testes de toxicidade. Se mantidas em baixa umidade, podem ser armazenadas por longo período de tempo sem perder suas funções. No entanto, ao serem hidratadas, inicia-se a fase de germinação, onde a semente muda fisiologicamente e torna-se muito sensível a

qualquer perturbação ambiental. Qualquer efeito tóxico em plantas pode afetar diretamente em seu crescimento, estrutura e funcionamento (FREITAS, 2008).

Os ensaios utilizando vegetais são denominados testes de fitotoxicidade, onde o organismo-teste mais comumente utilizado é a *Lactuca sativa* (semente de alface). A espécie possui sensibilidade a baixas concentrações aplicadas em testes com efluentes industriais, além de possuir germinação rápida e uniforme e crescimento linear (BALIEIRO, 2008).

Os ensaios de fitotoxicidade realizados no presente trabalho tiveram como objetivo avaliar a germinação e o alongamento das radículas, a fim de verificar a presença de alterações devido a efeitos tóxicos causados pelo substrato testado.

Pode-se observar o uso da avaliação da toxicidade de efluentes têxteis com sementes de alface no trabalho de Garcia *et al.*, (2009). Neste projeto foi realizada a degradação de efluentes têxteis através de Processos Avançados de Oxidação utilizando TiO_2 e a avaliação da toxicidade dos produtos finais formados através de testes com *Lactuca sativa*. Em relação aos resultados envolvendo toxicidade, o efluente bruto apresentou toxicidade significativa, enquanto que foi relatada redução da toxicidade ao realizar o teste com o efluente tratado.

4 METODOLOGIA

4.1 Reagentes e Insumos

O substrato padrão, Preto Reativo 5 foi gentilmente cedido pelo prof. Dr. Patrício Peralta-Zamora, do Departamento de Química da UFPR.

Na realização dos experimentos das reações de Fenton e foto-Fenton foi utilizado Sulfato Ferroso (ISOFAR) e Peróxido de Hidrogênio (Peróxidos do Brasil).

Os demais reagentes de grau analítico (ácidos, bases e sais) foram cedidos pelo Departamento de Química e Biologia da UTFPR.

4.2 Processos Fenton

Os estudos foram conduzidos em um reator fotoquímico convencional de bancada (200 mL de capacidade), equipado com refrigeração por água e agitação magnética (Figura 4). Neste reator, foram adicionadas Fe^{2+} e H_2O_2 a amostras da solução de corante (50 mg/L), com valores otimizados de pH, e submetidas a degradação.

Para sistemas assistidos por radiação artificial (processo foto-Fenton) foi utilizada uma lâmpada de alta pressão de vapor de mercúrio de 125 W (sem o bulbo protetor), inserida na solução por meio de um bulbo de vidro Pyrex (UVA).

Em todos os casos, foram tomadas alíquotas em intervalos de tempo pré-estabelecidos, sendo posteriormente submetidas a controle analítico.

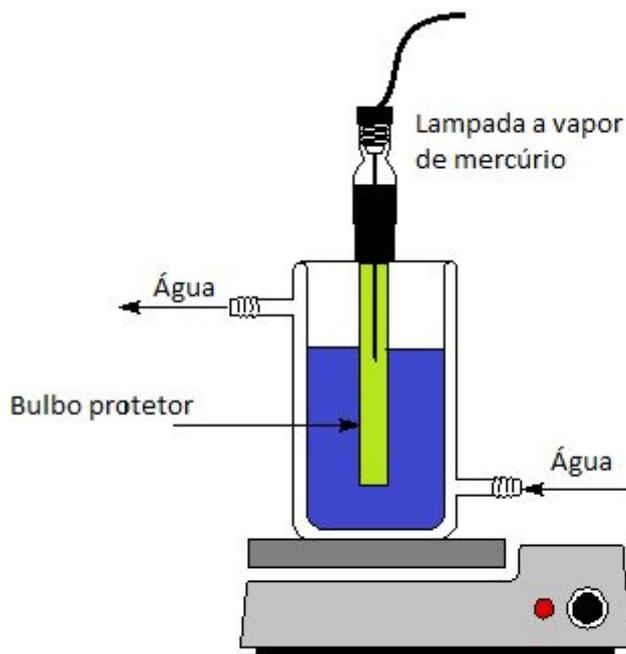


Figura 4. Representação do reator fotoquímico de bancada.

Fonte: www.quimica.ufpr.br/tecnotrater/

Inicialmente, o efeito de variáveis experimentais de relevância (concentração de peróxido de hidrogênio e de íons ferrosos) na eficiência de degradação do sistema Fenton foi avaliado utilizando-se um sistema de planejamento fatorial de experimentos. Cada variável foi estudada em dois níveis, acrescidos de um ponto central ensaiado em triplicata, conforme apresentado na Tabela 1.

As reações foram realizadas em sistema de batelada com agitação, no escuro, utilizando-se solução aquosa de Preto Reativo 5 em concentração de 50 mg/L. A eficiência do processo foi avaliada preliminarmente pela redução da área espectral integrada entre 190 e 800 nm.

Tabela 1 – Condições Experimentais Utilizadas no Planejamento Fatorial de Experimentos na Otimização dos Processos Fenton

VARIÁVEL	Nível (-)	Nível (0)	Nível (+)
H ₂ O ₂ (mg L ⁻¹)	25	50	75
Fe ²⁺ (mg L ⁻¹)	5	10	15
Experimentos	Fe²⁺		H₂O₂
1	+		+
2	-		-
3	+		-
4	-		+
5/6/7	0		0

Autoria própria (2013)

4.2.1 Controle Analítico

4.2.1.1 Determinação de Cor

Os espectros de absorção na região do ultravioleta-visível (190-800 nm) foram obtidos em espectrofotômetro (Varian – Cary 50 Bio), utilizando cubetas de quartzo de 1,0 cm de caminho ótico.

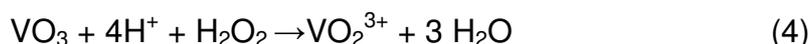
4.2.1.2 Carbono Orgânico Total (COT)

As determinações de Carbono Orgânico Total foram realizadas em um analisador de Carbono Orgânico Total (HiperTOC), fundamentado na oxidação catalítica a elevadas temperaturas, assim como na determinação de CO₂ por espectroscopia no infravermelho.

4.2.1.3 Determinação do Peróxido de Hidrogênio

Os níveis de peróxido de hidrogênio residual foram avaliados através de metodologia espectrofotométrica fundamentada na reação com metavanadato de amônio, adaptada de OLIVEIRA *et al.* (2001).

Este método baseia-se na reação entre o íon vanadato e peróxido de hidrogênio em meio ácido, como mostra a equação 4.



O cátion peroxovanadato formado leva a uma coloração vermelha, confirmando a presença de peróxido de hidrogênio. As leituras das concentrações de peróxido de hidrogênio foram realizadas em espectrofotômetro (Varian – Cary 50 Bio) na faixa de absorção de 446 nm.

4.2.1.4 Determinação de Fe⁺ⁿ

As determinações de Fe²⁺/Fe_{total} foram realizadas através de metodologia baseada na complexação do Fe²⁺ com 1,10-fenantrolina, e redução de Fe_{total} a Fe²⁺ em presença de hidroquinona, segundo APHA -3500 – Fe D (APHA, 1995).

Para esta análise, foram utilizadas soluções de hidroquinona, citrato de sódio, o-fenantrolina e solução padrão de ferro. A determinação de Fe⁺ⁿ foi realizada através de curva de calibração, onde foram obtidas as concentrações de Fe⁺² e Fe total das alíquotas amostradas em tempos diferenciados ao longo das cinéticas.

4.3 Testes de Toxicidade

4.3.1 Teste de Toxicidade Aguda com *Daphnia magna*

O teste de toxicidade aguda com *Daphnia magna* foi realizado conforme a norma ABNT NBR 12713: 2009 (ABNT, 2009). Foram utilizados organismos com 2 a 26 horas de vida nascidos a partir de dáfnias adultas com mais de 10 dias de vida,

cultivadas em laboratório. Os organismos-teste foram expostos ao corante por 48h a temperatura de 20°C, em ausência de luz, sem renovação da solução e sem alimentação.

Os resultados dos testes realizados com o corante bruto foram expressos por meio do valor de CE_{50} , concentração efetiva capaz de imobilizar 50% dos indivíduos testados, obtido com o auxílio do software *Biostat 2008 Professional*. Já os resultados realizados após o tratamento do corante através dos sistemas Fenton e foto-Fenton foram descritos em números de organismos imobilizados.

4.3.2 Teste de Toxicidade Aguda com *Lactuca sativa*

Os ensaios de toxicidade aguda com *Lactuca sativa* (sementes de alface) foram realizados conforme metodologia descrita por Sobrero e Ronco (2004).

O procedimento foi realizado em placas de Petri, com filtros de papel 7,5 cm de diâmetro, solução de Glifosato 2% (v/v) e solução de corante Preto Reativo 5 em diferentes concentrações. Foram testadas as soluções de corante antes e após o tratamento, com uso de controles positivo (solução de glifosato) e negativo (água deionizada), todos em duplicata.

Os filtros de papel foram posicionados nas placas de Petri com 9,0 cm de diâmetro, onde foram adicionadas 15 sementes de alface, 4,0 mL das soluções de corante, de controle positivo e de controle negativo. As amostras foram armazenadas em incubadora a $22^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$, por cinco dias na ausência de luz. Na Figura 5, abaixo, é possível observar de forma resumida a metodologia utilizada no teste.

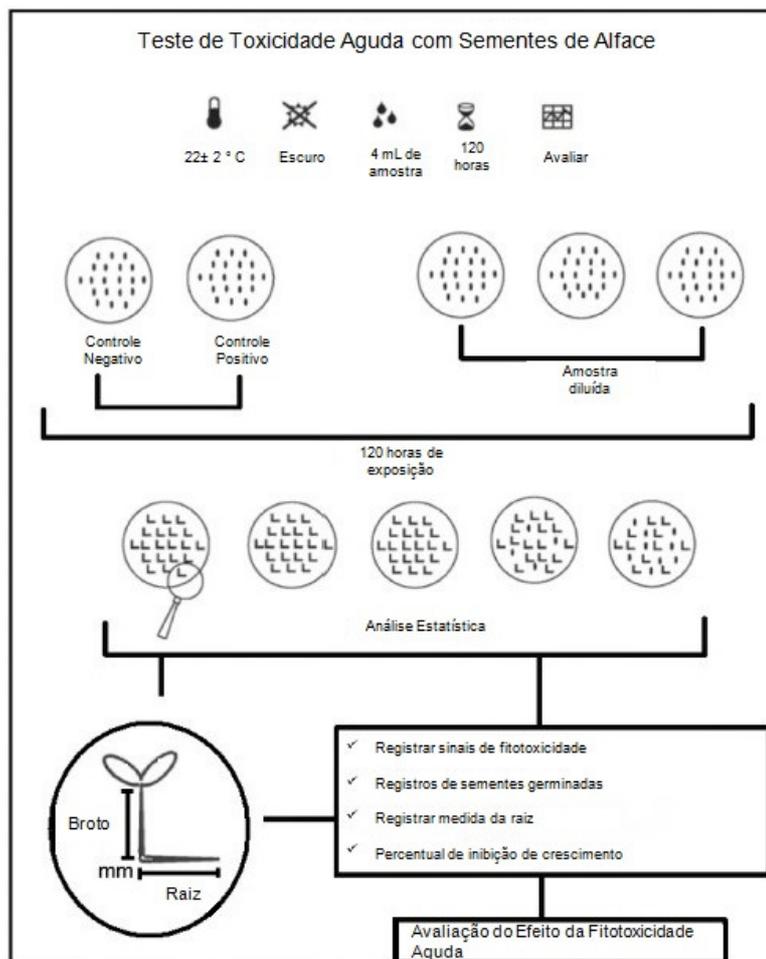


Figura 5. Teste de Toxicidade Aguda com Sementes de Alface

Fonte: Adaptado de Garcia (2009)

Foram analisados crescimento, germinação e quaisquer anomalias no desenvolvimento das radículas. A interpretação dos resultados obtidos foi descrita através dos cálculos de Índice de Germinação (IG) e Índice de Crescimento Relativo (ICR). O IG foi calculado conforme a quantidade de sementes germinadas, de acordo com a equação 5 (GARCIA, 2009):

$$IG = \frac{\text{Número de sementes germinadas}}{\text{Número total de sementes}} \quad (5)$$

O ICR foi determinado de acordo com a equação (6):

$$ICR = \frac{\text{Média das raízes do controle} - \text{Média das raízes da amostra}}{\text{Média das raízes do controle}} \quad (6)$$

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Planejamento Fatorial para Degradação do Corante Preto Reativo 5

Com o objetivo de investigar os efeitos das variáveis de relevância, foi realizado o estudo de otimização da degradação do corante Preto Reativo 5, através de um sistema de planejamento fatorial de experimentos. Esta ferramenta permite avaliar o efeito simultâneo das variáveis de relevância em diferentes níveis, indicando a melhor condição disponível para degradação do substrato em estudo. No presente trabalho, foram avaliadas as concentrações de ferro II e peróxido de hidrogênio em níveis máximos (+) e mínimos (-). O ponto central (nível 0) foi realizado em triplicata com o intuito de visualizar a tendência dos resultados e estimar erros.

Os níveis utilizados no planejamento fatorial 2^2 (duas variáveis em dois níveis), assim como as porcentagens de degradação obtidas são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 – Planejamento Fatorial para Degradação do Corante Preto Reativo 5 por Processo Fenton e Percentual de Degradação

Variável	Nível (-)	Nível (0)	Nível (+)
H_2O_2 (mg L ⁻¹)	25	50	75
Fe^{2+} (mg L ⁻¹)	5	10	15
Experimento	Fe^{2+}	H_2O_2	Degradação
1	+	+	42%
2	-	-	62%
3	+	-	35%
4	-	+	60%
5/6/7	0	0	45% ± 2

Nota: Concentração do Corante: 50 mg/L; pH ~ 3; Volume: 200 mL; Tempo = 40 minutos; Cálculo dos efeitos: $\text{Fe}^{2+} = -22,13$; $\text{H}_2\text{O}_2 = 2,14$; $\text{Fe}^{2+} \times \text{H}_2\text{O}_2 = 4,68$

Em relação ao ferro, o cálculo dos efeitos demonstra um forte efeito negativo para o aumento da concentração de Fe^{2+} , sendo favorecidas as condições com menores concentrações iniciais do íon ferroso (experimentos 2 e 4).

Em relação ao peróxido de hidrogênio, foi observada uma influência da mesma ordem de grandeza do desvio experimental, de onde se pode concluir que a concentração de peróxido de hidrogênio quando analisada isoladamente não influi diretamente no processo de degradação, porém, um pequeno efeito de segunda ordem indica que há uma interação entre as variáveis testadas e a contribuição do H_2O_2 não pode ser desprezada.

Analisando-se os resultados obtidos no planejamento fatorial, é possível observar que a melhor condição ocorre no Experimento 2 (níveis mínimos de Fe^{2+} e H_2O_2). Embora o desvio padrão calculado para o ponto central não indique uma diferença significativa entre as condições dos Experimentos 2 e 4, foi escolhida a condição do Experimento 2 para realizar as cinéticas de degradação por processos Fenton, uma vez que se trata das concentrações mínimas de Fe^{2+} e H_2O_2 , acarretamento em menor consumo dos reagentes, fator importante para implementação de projetos de maior escala.

A Figura 6 apresenta uma representação geométrica dos resultados obtidos no planejamento fatorial de experimentos.

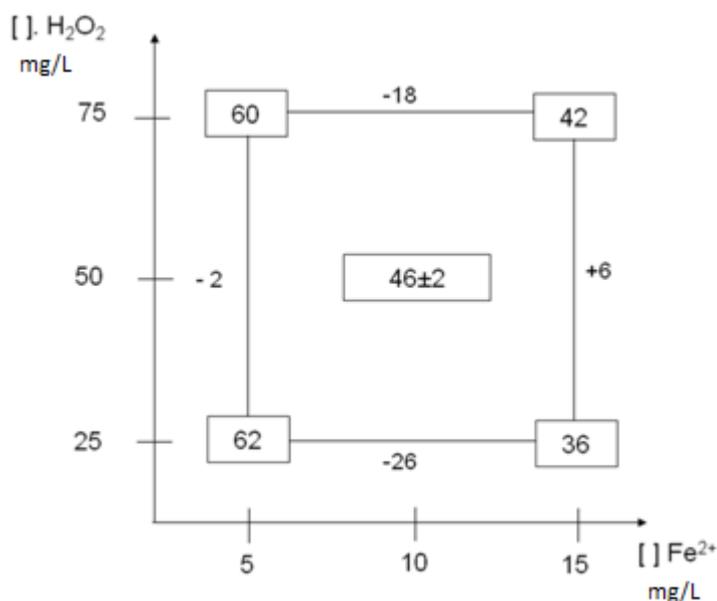


Figura 6. Representação geométrica da otimização do processo Fenton para solução de Preto Reativo 5 a 50 mg/L

5.2 Degradação por Processo Fenton

Primeiramente, foram realizados estudos de degradação do corante por processo Fenton, utilizando-se as condições previamente otimizadas. O monitoramento espectrofotométrico (Figura 7) indicou redução de área para o corante na ordem de 66%, em 120 minutos de reação. Através da figura é possível constatar uma redução significativa na faixa de absorção entre 500 nm a 700 nm, correspondente ao grupo cromóforo, porém, ainda é possível observar sinais de absorbância na faixa próxima a 300 nm, atribuída à presença de compostos aromáticos. Na região próxima a 200 nm observa-se ainda um sinal com absorbância acima de 1,0 que pode ser atribuída a presença de peróxido de hidrogênio, bem como ácidos carboxílicos de cadeias pequenas, que também apresenta absorção nesta região, e representam um bom indicativo de alto grau de degradação do substrato de interesse.

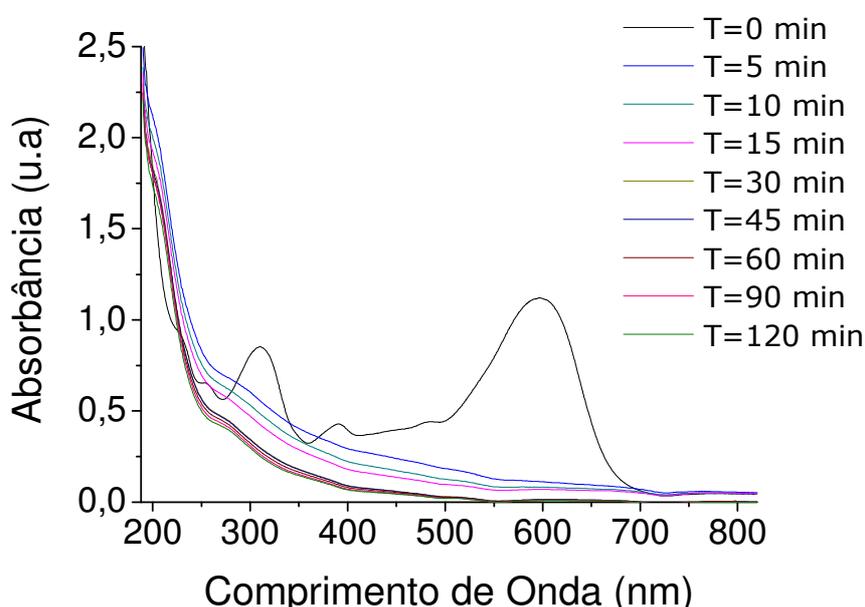


Figura 7. Espectros de Absorção Obtidos na Degradação do Corante Preto Reativo 5 por Processo Fenton. Nota: Tempo = 120 min; Volume: 200 mL; Concentração do Corante = 50 mg/L.

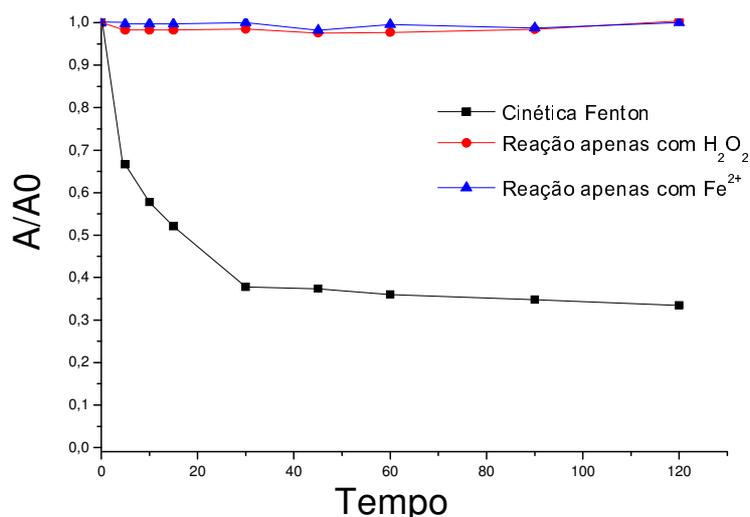


Figura 8. Redução de Área Espectral no Sistema Fenton e Comparação com Reações Contendo Apenas Ferro e Peróxido de Hidrogênio. Nota: Tempo = 120 min; Volume: 200 mL; Concentração do Corante = 50 mg/L.

Na Figura 8 é possível observar que a degradação ocorreu até aproximadamente 30 minutos. Os demais estudos cinéticos apresentados nesta figura demonstram que não há degradação provocada isoladamente por ferro ou peróxido de hidrogênio.

A Figura 9A a seguir mostra o consumo de H₂O₂ ao longo da reação, enquanto a Figura 9B mostra a evolução das concentrações de Fe²⁺, Fe³⁺, Fe_{Total} durante a degradação por processo Fenton.

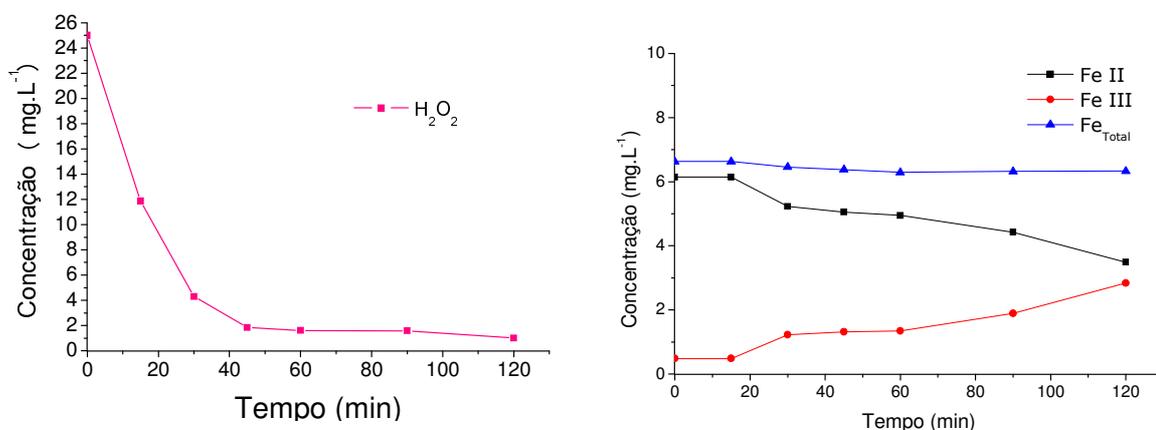


Figura 9. Evolução das concentrações de peróxido de hidrogênio (**Figura 9A**) e formas de ferro (**Figura 9B**) na degradação do corante Preto Reativo 5 por processo Fenton. Nota: Tempo = 120 min; Volume: 200 mL; Concentração do Corante = 50 mg/L.

O consumo de peróxido de hidrogênio ao longo da cinética foi da ordem de 96% nos primeiros 45 minutos de reação, justificando a baixa velocidade da reação observada deste tempo em diante devido à diminuição significativa da concentração de peróxido de hidrogênio. Já as concentrações de Fe^{2+} foram reduzidas em 54%, mantendo-se relativamente estáveis a partir de 90 minutos de reação.

A análise de Carbono Orgânico Total (COT) inicial do corante sem tratamento indicou concentração de 28,247 mg/L. Ao final da cinética, foi constatada concentração de COT de aproximadamente 11,08 mg/L, indicando redução em 61% para o processo Fenton, muito próximo ao valor encontrado para redução da área espectral.

Segundo Malato *et al.* (2009) a reação de Fenton não alcança a completa mineralização devido a formação de complexos entre ácidos mono e dicarboxílicos, oriundos do próprio processo de degradação, e íons férricos presentes no meio, inibindo a reação com o peróxido de hidrogênio e fazendo com que a reação pare antes de chegar ao final, explicando a perda de velocidade da reação após 30 minutos, bem como a baixa taxa de mineralização obtida.

No trabalho de Salvador (2012) a degradação do corante Azul QR 19 por processo Fenton também se mostrou efetiva na redução de área espectral até 30 minutos de reação. Após este período, a cinética da reação se mostrou desfavorável devido à baixa concentração de Fe^{2+} e aumento dos íons férricos. A concentração inicial de H_2O_2 utilizada foi de 150 mg/L, sendo reduzida a 30 mg/L em 120 minutos de reação. Comparando-se este comportamento do peróxido de hidrogênio com os resultados obtidos no presente trabalho, é possível concluir que a redução significativa (próxima de zero) está relacionada com a concentração inicial utilizada (25 mg/L), muito inferior à concentração utilizada no trabalho supracitado.

Os estudos de degradação do mesmo corante Azul QR 19 realizados por Sottoriva (2002) através do sistema Fenton em condições de $\text{pH} = 2$, $\text{Fe}^{2+} = 22 \text{ mg/L}$ e $\text{H}_2\text{O}_2 = 100 \text{ mg/L}$, indicou completa descoloração do corante e redução de COT em 60% em 210 minutos de reação, valor próximo do obtido neste trabalho com o corante Preto Reativo 5.

5.3 Degradação por Processo Foto-Fenton

Os estudos de degradação utilizando-se o processo foto-Fenton foram realizados nas mesmas condições do sistema Fenton (200 mL de corante Preto Reativo 5 a 50 mg/L; pH ~ 3; 25 mg/L de H₂O₂; 5 mg/L de Fe II), 60 minutos de reação, com adição de radiação UV, através de uma lâmpada de alta pressão de vapor de mercúrio protegida com bulbo de vidro Pyrex.

A sequência de espectros de absorção obtidos (Figura 10) indicou que a perda de coloração do corante se dá de forma mais rápida em relação ao sistema sem radiação, deixando a solução com coloração amarelada nos primeiros 3 minutos de reação (faixa de 500 a 700 nm, correspondente ao corante), e perda total da coloração na ordem de 20 minutos de reação.

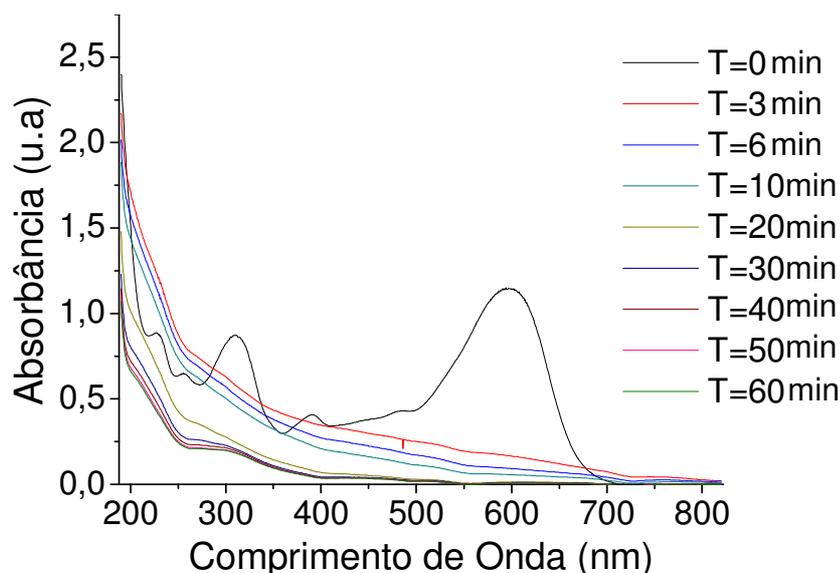


Figura 10. Espectros de absorção obtidos na degradação do corante Preto Reativo 5 por processo foto-Fenton. Nota: Tempo = 60 min; Volume: 200 mL; Concentração do Corante = 50 mg/L.

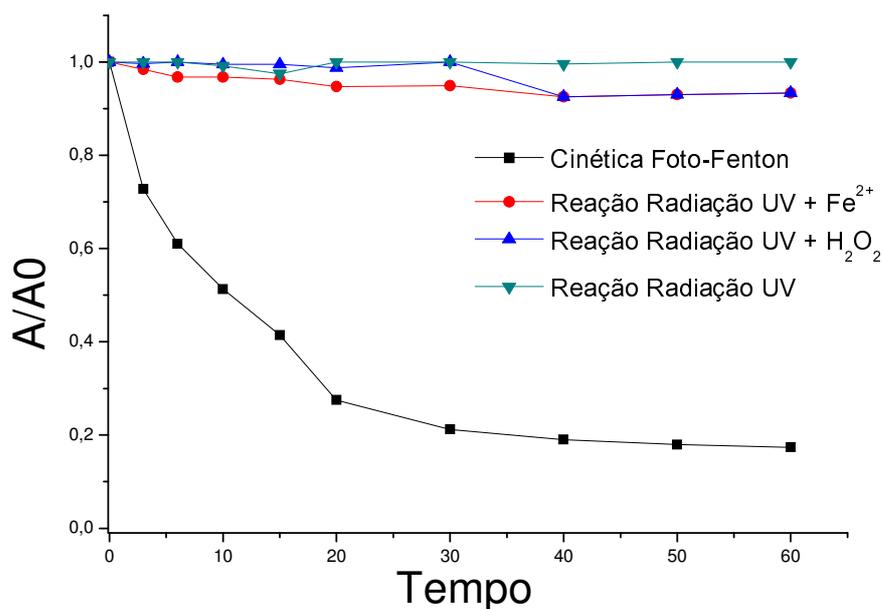


Figura 11. Redução de Área Espectral no Sistema Foto-Fenton e Comparação com Reações Contendo Radiação UV e Ferro; Radiação UV e Peróxido de Hidrogênio; e apenas Radiação UV.

Nota: Tempo = 60 min; Volume: 200 mL; Concentração do Corante = 50 mg/L.

A redução da área espectral integrada (Figura 11), após 30 minutos de reação, foi da ordem de 83%. A atenuação no sinal espectral na faixa de 200 a 300 nm indicou uma maior redução das espécies contendo anéis aromáticos e ácidos carboxílicos de cadeias menores, quando comparados os processos Fenton e foto-Fenton.

O comportamento das concentrações de H₂O₂ e diferentes formas do ferro em solução na degradação do corante Preto Reativo 5 por sistema foto-Fenton é mostrado nas Figuras 12A e 12B.

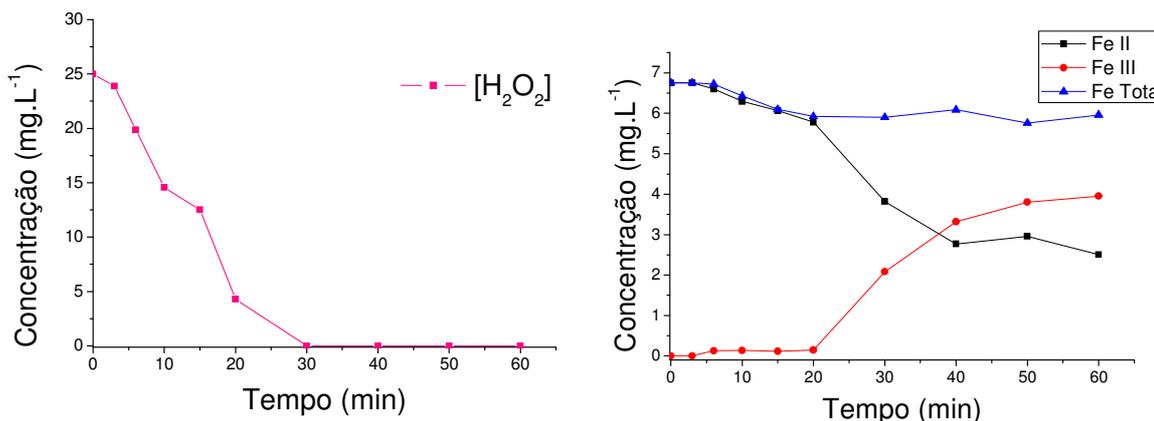


Figura 12. Evolução das concentrações de peróxido de hidrogênio (**Figura 12A**) e formas de ferro (**Figura 12B**) na degradação do corante Preto Reativo 5 por processo foto-Fenton.

Nota: Tempo = 60 min; Volume: 200 mL; Concentração do Corante = 50 mg/L.

As concentrações de Fe^{2+} se mantiveram até as concentrações de H_2O_2 acabarem, havendo aumento das concentrações de Fe^{3+} com aproximadamente 30 minutos de reação.

Através da Figura 12A percebe-se que a concentração de peróxido se aproxima de zero em 30 minutos de reação, coincidindo com a baixa velocidade de reação observada na Figura 11. Melhores resultados de degradação poderiam ter sido alcançados com a injeção de uma nova dose de peróxido.

Outro fato importante a ser discutido em relação à Figura 12 diz respeito à ocorrência de processos simultâneos de degradação. Diferentemente do observado nos processos Fenton, onde não houve degradação do corante provocada por outros processos, a cinética contendo apenas peróxido de hidrogênio, corante e radiação, indicou redução na área espectral em 23% em 60 minutos. Apesar da menor intensidade a diminuição de área indica degradação devido ao processo avançado de UV/ H_2O_2 , o qual também é caracterizado pela formação de radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$) através da decomposição do peróxido de hidrogênio na presença de radiação (ZANELLA, 2010). A Figura 13 apresenta os espectros de absorção obtidos na reação contendo corante, peróxido de hidrogênio e radiação UV.

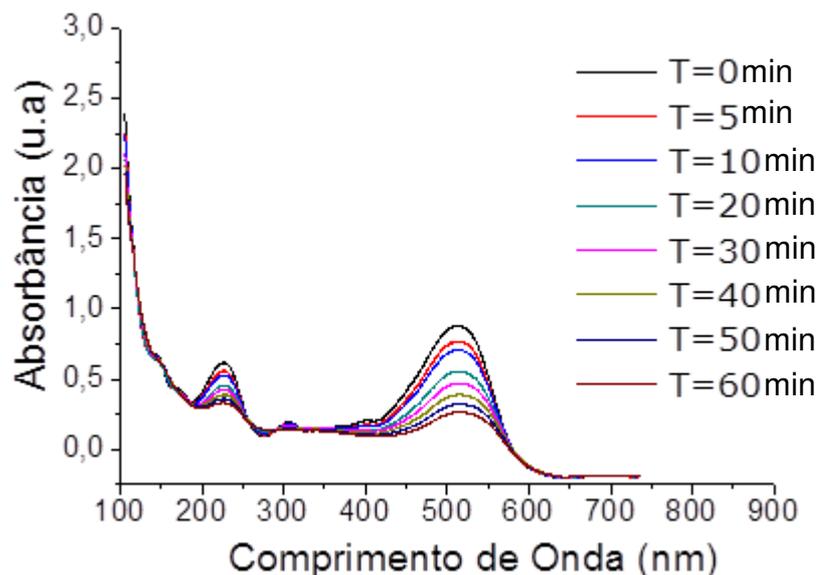


Figura 13. Espectros de absorção na reação contendo peróxido de hidrogênio, corante Preto Reativo 5 e radiação UV. Nota: Tempo = 60 min; Volume: 200 mL; Concentração do Corante = 50 mg/L.

A cinética contendo apenas corante, ferro e radiação indicou leve diminuição na área espectral, na ordem de 7%, ao longo de 60 minutos de radiação. Neste caso observou-se uma leve oxidação do Fe^{2+} levando a uma pequena formação de Fe^{3+} . A Figura 14 abaixo mostra os espectros de absorção obtidos e o comportamento das concentrações de ferro podem ser observados na Figura 15.

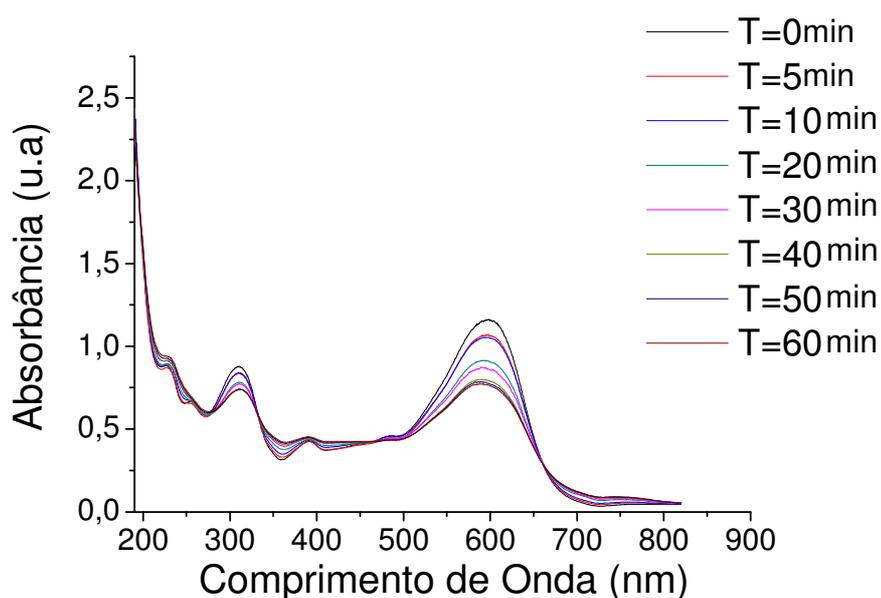


Figura 14. Espectros de absorção na reação contendo ferro, corante Preto Reativo 5 e radiação UV. Nota: Tempo = 60 min; Volume: 200 mL; Concentração do Corante = 50 mg/L.

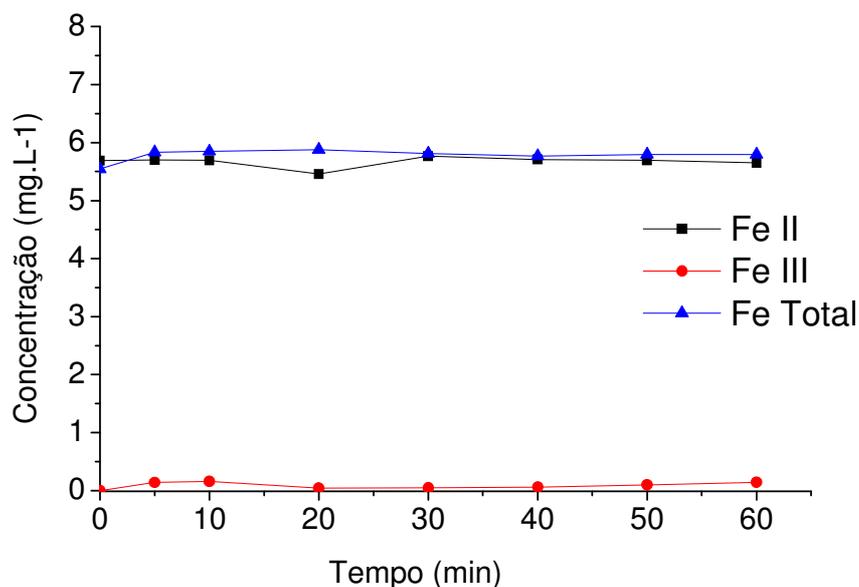


Figura 15. Comportamento das concentrações de ferro na reação contendo Fe II, corante Preto Reativo 5 e radiação UV. Nota: Tempo = 60 min; Volume: 200 mL; Concentração do corante = 50 mg/L.

O experimento realizado apenas com solução de corante a 50 mg/L e radiação UV (bulbo de vidro) não indicou redução na área espectral ao longo de 60 minutos de reação

Em relação à concentração do COT após 60 minutos verificou-se a presença de 5,29 mg/L, o que revela redução em 81% em relação ao corante não tratado. Novamente o teor de mineralização foi próximo ao obtido para a degradação do composto e superior ao observado para o processo Fenton.

Os estudos de degradação por processo foto-Fenton do corante Azul QR 19 realizados por Salvador (2012), no qual foram utilizados 150 mg/L de H_2O_2 e 15 mg/L de Fe^{2+} , também apontaram elevada velocidade de reação, com descoloração completa em aproximadamente 1 minuto de reação. As concentrações de peróxido de hidrogênio foram reduzidas significativamente, estando próximas de zero, nos primeiros 15 minutos. Através destas informações, e comparando-as com o presente estudo, comprova-se que o processo pode ser favorecido por maiores concentrações e/ou reinjeções de peróxido de hidrogênio.

No estudo de degradação por foto-Fenton realizado por Sottoriva (2002) foi adotado como substrato uma mistura de corantes utilizados pela indústria têxtil,

dentre eles o Preto Reativo 5. O controle analítico indicou consumo de todo H_2O_2 presente no meio (concentração inicial de 100 mg/L) e reduções de COT superior a 90%, em 60 minutos de reação. Estes resultados se mostram similares ao obtido no presente estudo.

5.4 Testes de Toxicidade Aguda com *Daphnia magna*

5.4.1 Corante Sem Tratamento

Os testes iniciais de sensibilidade com *D. magna* foram realizados com o corante Preto Reativo 5 bruto em pH~7, no qual foram testadas as concentrações de 125 mg/L, 250 mg/L, 500 mg/L, 750 mg/L e 800 mg/L. Em todos os testes foram realizadas cartas controle com solução de cloreto de potássio, ao passo que todos os organismos utilizados apresentaram sensibilidade dentro do recomendado pela norma ABNT NBR 12713: 2009.

Os ensaios foram realizados em quadruplicatas de 20 organismos para cada amostra e em cada teste, a fim de assegurar resultados representativos (Tabela 3).

Tabela 3 – Resultados Obtidos nos Testes de Toxicidade Aguda de *D. magna* com Diferentes Concentrações do Corante Bruto

Percentual de Organismos Imobilizados					
Controle	125 mg/L	250 mg/L	500 mg/L	750 mg/L	800 mg/L
0%	1,67%	47,92%	64,17%	76,25%	98,75%

Os resultados em números absolutos verificados em todos os testes indicaram que na concentração de 125 mg/L foi possível constatar imobilidade de 1 organismo. Na concentração de 250 mg/L foram verificados até 13 organismos imobilizados; em 500 mg/L até 15 organismos imobilizados; em 750 mg/L até 18 organismos; e na concentração de 800 mg/L constatou-se a imobilidade de todos os

organismos testados em algumas amostras. A concentração do corante capaz de imobilizar 50% dos organismos (CE_{50}) média foi de 361,65 mg/L.

Estes resultados indicam que o microcrustáceo apresentou toxicidade para o corante Preto Reativo 5, todavia para concentrações muito elevadas.

Cabe salientar que na concentração de 50 mg/L, utilizada para realização dos testes de degradação por processos Fenton, não foi constada imobilização de organismos, nos testes preliminares realizados.

5.4.2 Toxicidade da Solução Contendo os Reagentes Utilizados no Tratamento do Corante

Com o objetivo de verificar a toxicidade dos reagentes utilizados para o tratamento do corante Preto Reativo 5 em ambos os processos, foram realizadas cinéticas com água de diluição própria para os testes com *D. magna*, contendo peróxido de hidrogênio e ferro nas condições previamente otimizadas, em pH~3 e pH~7, submetidas as cinéticas de degradação sem a presença do corante. No caso do sistema Fenton a cinética foi de 120 minutos, enquanto que a cinética do processo foto-Fenton foi de 60 minutos.

As análises de toxicidade dos reagentes para ambos os processos em pH~3 foi de 100% de organismos imóveis, comprovando a influência negativa do pH no desenvolvimento destes organismos.

Já os resultados das amostras ajustadas para pH~7 do sistema Fenton indicaram imobilização média de 62% dos organismos testados. Todavia as amostras tratadas por foto-Fenton sem a presença do corante (pH~7) não indicou imobilização de organismos.

Este resultado obtido pelo sistema Fenton pode estar relacionado com a interação dos reagentes utilizados (ferro e peróxido de hidrogênio) com os compostos presentes na água de diluição, todavia isto só poderia ser comprovado através da caracterização dos compostos formados através de ferramentas analíticas.

Cabe salientar que as cinéticas apenas com água de diluição e os reagentes para ambos os processos foram realizadas com o objetivo de se aproximar da condição do tratamento.

No trabalho de Luna (2012) foi testada a toxicidade de amostras contendo apenas os reagentes (ferro e peróxido de hidrogênio), sem a realização de cinéticas de degradação, para *D. similis*. Neste estudo os resultados obtidos não apontaram toxicidade do ferro e do peróxido para o microcrustáceo.

5.4.3 Corante Tratado por Sistema Fenton

Os ensaios que tiveram como objetivo verificar a toxicidade do corante após tratamento por sistema Fenton também foram realizados em duas datas, sendo efetuadas, para cada teste, cinéticas de tratamento com período de 2 horas, solução de corante a 50 mg/L feita com água de diluição adequada para o meio de cultivo dos organismos (NBR 12713: 2009), e condições de ferro e peróxido de hidrogênio previamente otimizadas (vide tópico 5.1). Neste caso também foi testado o pH ideal para realização do processo (pH~3), assim como pH neutro (pH~7). As cinéticas foram todas realizadas em pH 3, e nas amostras em que seria avaliada a toxicidade em pH neutro procedeu-se com o ajuste de pH utilizando solução de hidróxido de sódio 0,1 mol/L. Na Figura 16 é possível visualizar a realização de teste de toxicidade com *D. magna*.



Figura 16. Teste de toxicidade com o microcrustáceo *Daphnia magna* em amostras de corante Preto Reativo 5.

Uma vez que não houve meio de analisar a concentração real do corante e seus subprodutos após o tratamento, não foi possível efetuar diluições do substrato, a fim de obter a CE_{50} para todos os testes pós-tratamento.

Os resultados dos testes com *D. magna* em $pH \sim 3$ indicaram imobilização de todos os organismos testados. A imobilização de 100% dos organismos está relacionada com a acidez, muito acima daquela descrita pela norma ABNT NBR 12713: 2009 como necessária para manter boas condições de sobrevivência das *Daphnias* ($7,8 \pm 0,2$).

Já os resultados dos ensaios das amostras com pH ajustado para 7 tratadas por sistema Fenton, foi constatada imobilização média de 5% dos organismos testados (total de 20 organismos em quadruplicata). Este fato indica leve aumento da toxicidade após o tratamento, uma vez que o corante não tratado na concentração utilizada no tratamento não causou imobilização de nenhum organismo.

Pode-se relacionar este resultado com a redução de COT no processo Fenton, da ordem de 61%. A concentração de carbono orgânico que não foi mineralizada possivelmente restou na forma de compostos de cadeias carbônicas menores e radicais, proveniente da molécula de corante. Estes subprodutos também podem apresentar potencial tóxico, confirmado pelos testes de toxicidade com *Daphnia magna*.

5.4.4 Corante Tratado por Sistema Foto-Fenton

Os ensaios de toxicidade com amostra do corante tratado pelo processo foto-Fenton foram realizados de forma similar aos testes com as amostras tratadas por Fenton (concentração dos reagentes e pH), todavia, uma vez que o processo foto-Fenton é mais eficaz, as cinéticas de tratamento foram de 60 minutos. A solução do corante a ser tratado também foi preparada com água de diluição específica para *Daphnias*, como também foram testados ambos os pHs (~ 3 e ~ 7).

Os resultados dos testes em $pH \sim 3$ foram similares aos do processo sem radiação, em que houve imobilização de 100% dos organismos testados.

As respostas dos experimentos com amostras em $pH \sim 7$ indicaram imobilização média de 9% dos organismos testados. Uma vez que a concentração

inicial do corante não tratado (50%) não indicou toxicidade para o microcrustáceo, conclui-se que após o tratamento por foto-Fenton houve uma pequena elevação na toxicidade para *D. magna*.

Cabe ressaltar que o monitoramento de COT e área espectral integrada apontaram redução de 81% e 83%, respectivamente, indicando mineralização parcial do corante testado, sendo verificados subprodutos de degradação. A toxicidade pós-tratamento pode ser atribuída a estes subprodutos, uma vez que os reagentes não apresentaram toxicidade quando testados separadamente no processo foto-Fenton.

Nos estudos realizados por Luna (2012) foi avaliada a toxicidade do corante Preto Reativo 5, para *Daphnia similis*, após o tratamento por processo foto-Fenton. Os resultados apontaram que após 30 minutos de tratamento verificou-se imobilização de até 30% dos organismos, em uma solução contendo concentração inicial de corante de 50% (v/v). Esta toxicidade também foi atribuída aos subprodutos de degradação do corante que não foram completamente degradados, ao passo que a redução de COT neste estudo foi próxima de 100%. A toxicidade não foi atribuída aos reagentes utilizados uma vez que foram realizados testes apenas com Fe^{2+} e H_2O_2 , não indicando toxicidade dos mesmos para *D. similis*.

5.5 Testes de Toxicidade Aguda com *Lactuca sativa*

As sementes escolhidas para realizar o trabalho foram da espécie *Lactuca sativa*, da marca ISLA PAK, lote 30199-S2, com 97% de germinação, válido até outubro de 2014. As sementes foram mantidas em ambiente seco a aproximadamente 4 °C.

5.5.1 Corante Sem Tratamento

Primeiramente, foram realizados testes de sensibilidade com diferentes concentrações do corante Preto Reativo 5 sem tratamento (25, 50, 100, 250, 500 e 750 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$), conforme mostrado na Figura 17. Foram utilizadas 15 sementes em cada placa, sendo cada concentração realizada em duplicata.

Ao observar os resultados, foi possível avaliar que as sementes de alface são capazes de se desenvolver na presença do corante, uma vez que todas as amostras apresentaram crescimento e desenvolvimento radicular. A média de crescimento das radículas, índice de germinação e o índice de crescimento relativo obtidos nos testes com o corante bruto em diferentes concentrações pode ser visualizado na Tabela 3.

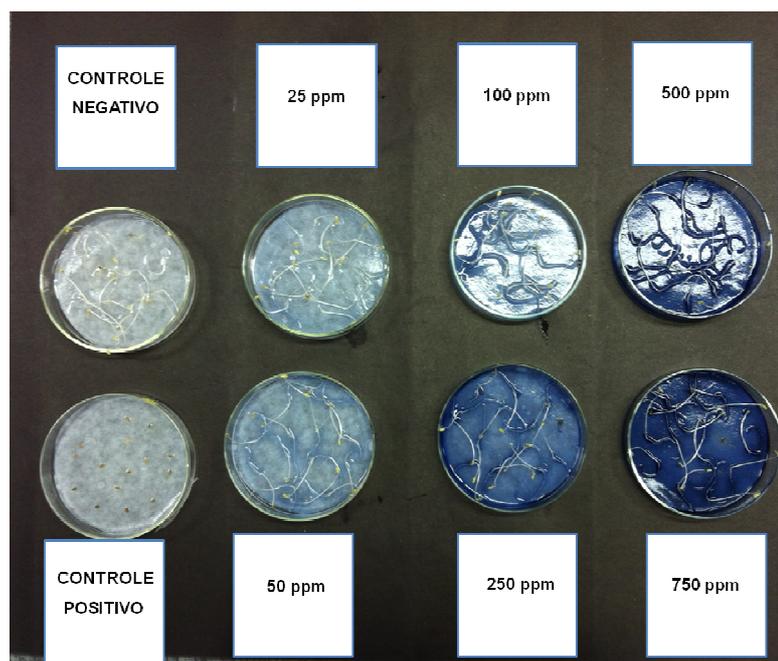


Figura 17. Teste de fitotoxicidade realizado com *Lactuca sativa* em diferentes concentrações do corante Preto Reativo 5.

Tabela 3 - Média de Crescimento das Radículas, Índice de Crescimento Relativo e Índice de Germinação Obtidos nos Testes com Corante Preto Reativo 5 Sem Tratamento

Amostra	Controle Negativo	25 mg/L	50 mg/L	100 mg/L	250 mg/L	500 mg/L	750 mg/L
Média de Crescimento das Radículas (cm)	2,88±0,22	3,48±0,05	3,08±0,57	3,13±0,22	3,23±0,69	3,37±0,15	2,91±0,14
Índice de Crescimento Relativo (Adimensional)	-	1,15±0,06	1,01±0,11	1,03±0,03	1,06±0,14	1,11±0,03	0,96±0,07
Índice de Germinação (%)	-	37,97±5,00	31,99±2,88	35,17±3,13	34,73±2,33	38,05±5,74	29,60±4,28

(-): Não aplicável

De acordo com os resultados obtidos nas diferentes concentrações do corante, verificou-se que as sementes não sofreram inibição significativa no crescimento das radículas, na medida em que se elevaram as concentrações do corante.

Outro ponto importante a ser observado é que o Índice de Crescimento Relativo (ICR) foi maior que 1 em algumas amostras, significando crescimento mais efetivo em relação ao controle negativo de poluentes, composto apenas de água deionizada. Conforme descrito por Gomes, (2009) este fato pode indicar que, na realidade, o corante influenciou positivamente no crescimento das radículas, havendo crescimento maior que 100% em relação ao controle. Entretanto, isto não indica que o corante não é tóxico, apenas não se mostrou tóxico para as sementes de alface.

5.5.2 Corante Após Tratamento

5.5.2.1 Corante Após o Tratamento por Sistema Fenton

Os testes de fitotoxicidade após o tratamento do corante através do sistema Fenton foram realizados em pH~3 e pH~7, pois o pH~3 é ideal para a realização do tratamento. Cabe esclarecer que as cinéticas de tratamento ocorreram em pH~3, e o pH foi ajustado posteriormente com a ajuda de solução de NaOH 0,1 mol/L.

Na Figura 18 podem ser observadas imagens dos testes realizados com o corante degradado utilizando o processo Fenton, em pH~3 e pH~7.

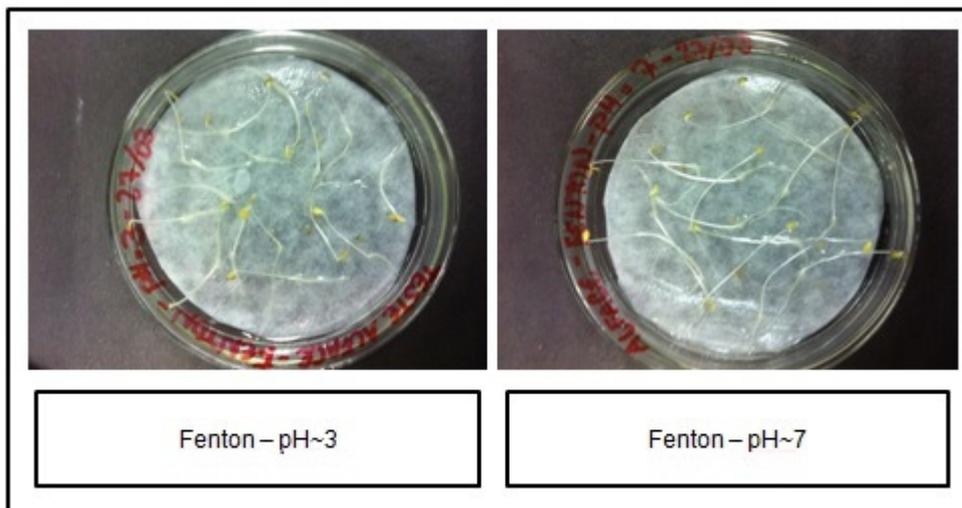


Figura 18. Teste de alfaca realizado em corante tratado por sistema Fenton.

Nota: Volume: 200 mL; Concentração do Corante = 50 mg/L; H_2O_2 : 25 mg/L; Fe^{2+} : 5 mg/L.

Os resultados indicaram crescimento de todas as sementes, tanto em pH~3 quanto em pH~7, todavia as radículas que cresceram na amostra de pH~3 apresentaram um comprimento relativamente menor, enquanto que algumas radículas apresentaram cor escura, tamanho inferior e aspecto enfraquecido, indicando possível necrose, conforme Figura 19 abaixo. No entanto, este fato pode ser atribuído ao baixo pH, não possuindo relação com a degradação do corante e formação de subprodutos, uma vez que não foi constatado este comportamento em pH~7.

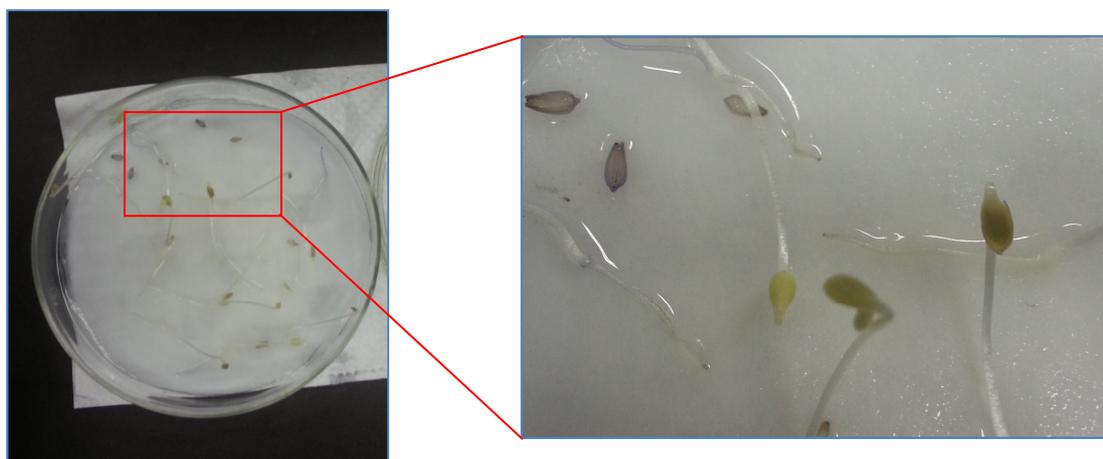


Figura 19. Aspecto das sementes no teste realizado com amostra de corante tratada por sistema Fenton (pH ~3).

Nota: Volume: 200 mL; Concentração do Corante = 50 mg/L; H_2O_2 : 25 mg/L; Fe^{2+} : 5 mg/L.

Foram realizados também testes de toxicidade com amostras tratadas pelo sistema Fenton, todavia utilizando-se apenas água deionizada, Fe^{2+} a 5 mg/L e H_2O_2 a 25 mg/L (valores de acordo com a condição ótima encontrada no planejamento fatorial de experimentos) a pH~3 e pH corrigido para aproximadamente 7 após a cinética, a fim de comprovar a toxicidade do meio em que ocorrem reações.

As amostras tratadas por Fenton sem a presença do corante a pH~3 indicaram mais uma vez crescimento inferior às amostras de pH~7, afirmando a influência negativa do pH ácido no desenvolvimento das radículas. Já as amostras tratadas por Fenton (sem a presença do corante) com pH ajustado para aproximadamente 7 apontaram média de crescimento, IG e ICR levemente inferiores à amostra de corante tratado por Fenton, indicando influência isolada do H_2O_2 e Fe^{2+} na fitotoxicidade, uma vez que as amostras contendo corante apresentaram crescimento e índices próximos ao corante bruto.

Todos os resultados de média de crescimento, índice de germinação e índice de crescimento relativo, obtido nos testes das amostras tratadas por Fenton, com e sem corante, são apresentados na Tabela 4.

Tabela 4 – Resultados de Crescimento e Germinação das Radículas de *Lactuca sativa* no Teste de Toxicidade Realizado Após o Tratamento por Processo Fenton

Amostra	Corante Bruto (50 mg/L)	Controle Negativo	Fenton (pH~3)	Fenton (pH~7)	Fenton (Sem corante) pH~3	Fenton (Sem corante) pH~7
Média de Crescimento das Radículas (cm)	3,08±0,57	2,45±0,07	1,93±0,21	3,11±0,32	1,27±0,18	2,48±0,31
Índice de Crescimento Relativo (Adimensional)	1,01±0,11	-	0,79±0,11	1,27±0,09	0,42±0,07	0,82±0,12
Índice de Germinação (%)	31,99±2,88	-	32,27±5,44	51,81±2,26	12,96±2,34	27,09±4,41

(-): Não aplicável

5.5.2.2 Corante Após o Tratamento por Sistema Foto-Fenton

As análises de fitotoxicidade realizadas com o corante tratado por sistema foto-Fenton, de maneira geral, indicaram desenvolvimento, índices de germinação e crescimento inferiores ao corante bruto a 50 mg/L e tratado pelo sistema Fenton, apontando fitotoxicidade do corante após o tratamento pelo processo foto assistido. Este fato pode estar relacionado com a formação de subprodutos de degradação, uma vez que a mineralização do corante foi de 81% (segundo o monitoramento de COT).

Como pode ser observado na Tabela 5 abaixo, mais uma vez as amostras de pH~3 apontaram crescimento inferior em relação às amostras de pH~7. Neste caso, o Índice de Crescimento Relativo foi menor que 1, indicando crescimento inferior em relação ao controle negativo de poluentes (água deionizada).

Também foram realizados testes de foto-Fenton utilizando apenas água deionizada, contendo Fe^{2+} a 5 mg/L e H_2O_2 a 25 mg/L (valores de acordo com a condição ótima encontrada no planejamento fatorial de experimentos), a fim de comprovar a toxicidade do meio em que ocorrem reações.

As amostras contendo apenas Fe^{2+} a 5 mg/L e H_2O_2 a 25 mg/L indicaram resultados de crescimento médio ligeiramente inferior às amostras contendo corante bruto, o que aponta leve fitotoxicidade dos reagentes, como também pôde ser observado nas amostras tratadas por Fenton.

Tabela 5 – Resultados de Crescimento e Germinação das Radículas de *Lactuca sativa* Realizados Após Tratamento por Processo Foto-Fenton

Amostra	Corante Bruto (50 mg/L)	Controle Negativo	Foto-Fenton pH~3	Foto-Fenton pH~7	Foto-Fenton (Sem Corante) pH~3	Foto-Fenton (Sem Corante) pH~7
Média de Crescimento das Radículas (cm)	3,08±0,57	2,45±0,07	1,34±0,15	1,66±0,38	1,23±0,05	2,17±0,04
Índice de Crescimento Relativo (Adimensional)	1,01±0,11	-	0,5±0,03	0,69±0,14	0,47±0,03	0,92±0,01
Índice de Germinação (%)	31,99±2,88	-	18,76±0,38	23,74±6,85	18,04±1,69	38,84±1,48

A Figura 20 apresenta os diferentes resultados obtidos de IG, ICR e média de crescimento em todos os ensaios realizados com a semente de alface.

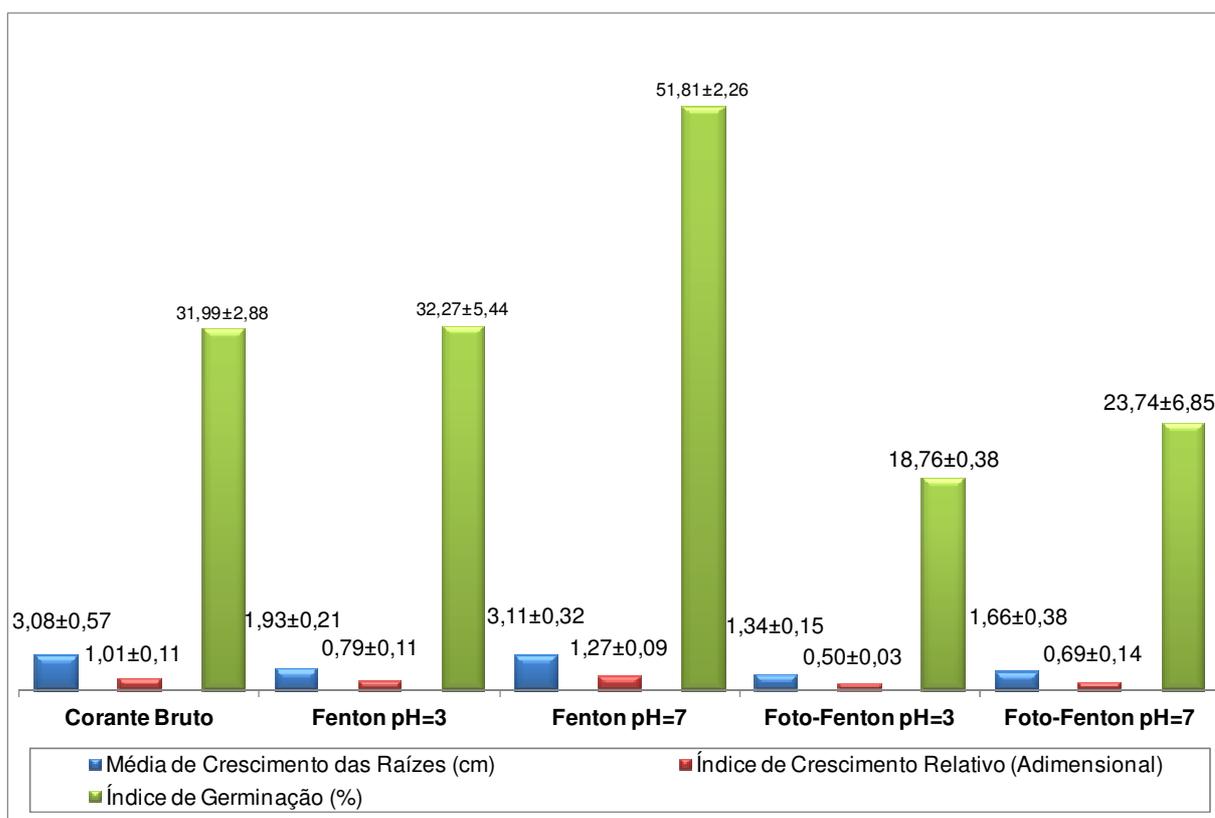


Figura 20. Representação gráfica dos resultados obtidos nos testes de fitotoxicidade com sementes de alface, em diferentes condições de pH.

Nos estudos realizados por Gomes (2009) foram otimizadas as condições de tratamento dos corantes azoicos Azorubina e Tartrazina por processos Fenton, assim como foi realizada a avaliação da fitotoxicidade através de testes com semente de alface. Os resultados obtidos para ambos os corantes também apontaram maior crescimento relativo das amostras de corante não tratado em relação ao controle negativo de poluentes, como também foi constatado leve aumento na fitotoxicidade após os tratamentos, a qual foi atribuída à formação de subprodutos de degradação tóxicos monitorados através de análises de COT e Cromatografia Líquida de Alta Eficiência.

A Tabela 6, abaixo, apresenta um resumo de todos os resultados obtidos no presente estudo.

Tabela 6 – Resumo dos Resultados Obtidos na Degradação por Processo Fenton, Foto-Fenton e Testes de Toxicidade com *D. magna* e *L. sativa*

	Parâmetros	Corante Bruto (50 mg/L)	Fenton	Foto-Fenton
Toxicidade <i>L. sativa</i>	Redução de Área (%)	-	66	83
	COT (mg/L)	28,247	11,08*	5,29**
Toxicidade <i>D. magna</i>	Média de Crescimento das Radículas (cm)	3,08±0,57	3,11±0,32***	1,66±0,38***
	Índice de Crescimento Relativo	1,01±0,11	1,27±0,09***	0,69±0,14***
	Índice de Germinação (%)	31,99±2,88	51,81±2,26***	23,74±6,85***
Toxicidade <i>L. sativa</i> o Analítico	Imobilização de Organismos (%)	0	5	9
	CE ₅₀ (mg/L)	361,65****	-	-

(-) Não aplicável

(*) Concentração após 120 minutos de reação

(**) Concentração após 60 minutos de reação

(***) Resultados obtidos nas amostras com pH ajustado para 7

(****) Concentração de 50 mg/L não aplicável neste item

6. CONCLUSÃO

Nos estudos de tratamento do corante têxtil Preto Reativo 5 ficou evidenciada a elevada capacidade de degradação pelos processos Fenton e Foto-Fenton em condições previamente otimizadas (Fe^{2+} a 5 mg/L e H_2O_2 a 25 mg/L). Através do monitoramento espectrofotométrico foi possível constatar degradação do grupo cromóforo do corante nos primeiros minutos de reação em ambos os processos, ao passo que foi verificada redução de área espectral em 66% no processo Fenton e 83% no processo foto-Fenton. Foi constatada redução do sinal na faixa de absorção entre 500 nm a 700 nm, correspondente ao grupo cromóforo, e na faixa entre 200 a 300 nm correspondente a espécies aromáticas e ácidos carboxílicos de cadeias menores, sendo que estas reduções foram maiores no foto-Fenton. A mineralização, monitorada através de redução do Carbono Orgânico Total, apontou valores bem próximos à redução de área espectral integrada, sendo 61% para o processo Fenton e 81% para foto-Fenton.

A concentração de H_2O_2 permitiu degradação por processo Fenton de até 45 minutos. Deste tempo em diante verificou-se baixa velocidade de reação e aumento das concentrações dos íons férricos. Para o processo foto-Fenton o consumo de peróxido de hidrogênio foi ainda mais rápido, chegando próximo de zero em 30 minutos de reação. Este fato apresenta-se como uma limitação da técnica, fazendo-se necessárias novas reinjeções de H_2O_2 , principalmente no sistema foto assistido, que permite a regeneração dos íons ferrosos.

No que diz respeito aos processos de degradação, ficou clara a maior eficiência do processo foto-Fenton na degradação do corante, sendo constatadas maiores reduções nos sinais espectrais do grupo cromóforo, espécies aromáticas, ácidos de cadeias menores e COT. Todavia este fato não significa redução da toxicidade, justificando os testes realizados com *D. magna* e *L. sativa*.

Os testes de fitotoxicidade realizados com sementes de alface para avaliação do corante sem tratamento revelaram, através de média de crescimento, Índice de Germinação e Crescimento Relativo, que as sementes são capazes de se desenvolver na presença do corante, sendo o crescimento ainda mais efetivo do que na presença apenas de água deionizada. Conclui-se então que o Preto Reativo 5 não indicou toxicidade antes do tratamento para as sementes.

Os testes de fitotoxicidade após o tratamento pelos sistemas Fenton e foto-Fenton, por sua vez, demonstraram que o pH~3 (ideal para realização das cinéticas de tratamento) indicou interferência na germinação e crescimento das radículas em ambos os processos. Os testes feitos com as amostras tratadas por Fenton e ajustadas a pH~7 indicaram resultados de crescimento muito próximos ao do corante não tratado, não apresentando fitotoxicidade. Já o sistema foto-Fenton apontou índices e média de crescimento inferiores ao corante bruto, indicando toxicidade para *L. sativa*.

Os resultados dos testes realizados com o corante não tratado para *D. magna* indicou toxicidade significativa em altas concentrações de corante (acima de 800 mg/L). Na concentração do corante utilizada no tratamento (50 mg/L) não foi observada imobilização dos organismos. Todavia, após o processo Fenton e foto-Fenton houve imobilidade de 5% e 9% dos organismos, elevando respectivamente, a toxicidade após o tratamento para os microcrustáceos.

A elevação da toxicidade de modo geral foi atribuída à formação de subprodutos provenientes da degradação parcial do corante, demonstrando que os testes de toxicidade representam uma ferramenta importante acoplada a estudos de tratamento de efluentes.

7. ETAPAS FUTURAS

- Realização de cinéticas de degradação com reinjeção de peróxido de hidrogênio no sistema foto-Fenton, a fim de avaliar degradação mais efetiva do corante;
- Analisar produtos da reação de Fenton contendo apenas água, a fim de investigar qual fator elevou significativamente a toxicidade para *D. magna*;
- Uma vez que a concentração de corante efetiva capaz de imobilizar 50% dos organismos foi de 361,63 mg/L sugere-se a realização de testes de toxicidade com o corante tratado tomando esta como concentração inicial no sistema, para avaliação de toxicidade aguda com *D. magna*;
- Avaliação da toxicidade crônica do corante utilizando-se *Daphnia magna*, outro biomarcadores ou organismos de outros níveis tróficos;
- Realizar análise da toxicidade dos subprodutos de degradação isoladamente, através da separação com uso de cromatografia.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 12713: Ecotoxicologia Aquática – Toxicidade Aguda – Método de Ensaio com *Daphnia spp* (Crustacea, Cladocera).** Rio de Janeiro, 2006.

BALIEIRO, F. P. B. **Análise da Eficiência do Tratamento Aeróbico e Anaeróbico de Resíduos de Indústria Têxtil por Meio de Testes de Fitotoxicidade.** Universidade Federal de Alfenas. Alfenas - MG, 2008.

BELTRAME, L. T. C. **Caracterização de Efluente Têxtil e Proposta de Tratamento.** Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, UFRN, Rio Grande do Norte, 2000.

CHEQUER, M. D. **Utilização do Teste de Micronúcleo na Avaliação da Toxicidade dos Azocorantes Disperse Red 1, Disperse Orange 1 e Disperse Red 13.** Faculdade de Ciências Farmacêuticas de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto - São Paulo, 2008.

DELLAMATRICE, P. M. **Biodegradação e Toxicidade de Corantes Têxteis e Efluentes da Estação de Tratamento de Águas Residuárias de Americana, SP.** Escola Superior de Agricultura "Luiz Queiroz", Universidade de São Paulo, Piracicaba - SP, 2005.

FRANCO, L. C. A. C. **A Gestão dos Efluentes das Indústrias Têxteis e os Princípios da Responsabilidade Social em Sergipe.** Universidade Tiradentes, Aracaju - SE, 2009.

FREITAS, A. M. D. **Utilização de Processos Oxidativos Avançados para Remediação de Águas Contaminadas por Toxinas Produzidas por Cianobactérias.** Programa de Pós-graduação em Química, Universidade Federal do Paraná. Curitiba - PR, 2008.

GOMES, L. M. **Estudo da Otimização do Processo Fenton para o Descoramento de Corante Azo.** Instituto de Química, Universidade de São Paulo. São Carlos - SP, 2009.

GONÇALVES, M. J. **Biodescoloração de Efluentes Têxteis.** Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina. Santa Catarina, 2007.

GUARATINI, C. C. I.; ZANONI, M. V. **Corantes Têxteis.** Araraquara, SP: Química Nova: 71-78 p. 1999.

HASSEMER, M. E. N.; SENS, M. L. **Tratamento do Efluente de uma Indústria Têxtil - Processo Físico-Químico com Ozônio e Coagulação/Floculação.** Engenharia Sanitária e Ambiental. Santa Catarina, 2002.

GARCIA, J., ALMEIDA, V.C; PALÁCIO, S. M.; ROSSI, F. L.; SCHNEIDER, M. V.; SOUZA; N. **Evolutive Follow-up of the Photocatalytic Degradation of Real**

Textile Effluents in TiO₂/H₂O₂ Systems and their Toxic Effects on *Lactuca sativa* Seedlings Journal of the Brazilian Chemical Society. Brasil: Sociedade Brasileira de Química. 20: 1589-1597 p. 2009.

KAMMRADT, P. B. **Remoção de Cor de Efluentes de Tinturarias Industriais Através de Processo de Oxidação Avançada**. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental, Universidade Federal do Paraná. Curitiba -PR, 2004.

LUNA, L. A. V. **Ecotoxicidade de Corantes e de Produtos de Tratamento Oxidativo Avançado**. Faculdade de Tecnologia, Universidade Estadual de Campinas. Limeira - SP, 2012.

MALATO, S.; KLAMERTH, N.; RIZZO, L.; MALDONADO, M. I.; AGUERA, A.; ALBA-FERNÁNDEZ, A.R. **Degradation of fifteen emerging contaminants at initial concentrations by mild solar photo-Fenton in MWTP effluents**. Water Research, v. 44, n. 2, p. 545-554, 1// 2010. ISSN 0043-1354. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043135409006435> >.

KUNZ, Z.; ZAMORA, P. P. **Novas Tendências no Tratamento de Efluentes Têxteis**. Química Nova. Paraná: 1. 25: 5 p. 2002.

MAGDALENA, C. P. **Adsorção de Corante Reativo Remazol Vermelho RB de Solução Aquosa Usando Zeólita de Cinzas de Carvão e Avaliação da Toxicidade Aguda com *Daphnia Similis***. 2010. Autarquia Associada à Universidade de São Paulo, São Paulo - SP, 2010.

MEIRELES, G.; OLIVEIRA, D. P. **Avaliação Ecotoxicológica dos Corantes Têxteis Reactive Blue 4 e Reactive Blue 15**. XII Congresso Brasileiro de Ecotoxicologia. Sociedade Brasileira de Ecotoxicologia (SBE). Recife - Pernambuco - 2012.

MONTEIRO, S. P. P. B. **Desenvolvimento e Aplicação de Teste de Toxicidade Aguda utilizando como organismo-teste *Daphnia magna***. Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza - CE, 2009.

OLIVEIRA, M. C.; NOGUEIRA, R. F. P.; NETO, J. A. **Sistema de Injeção em Fluxo Espectrofotométrico para Monitorar Peróxido de Hidrogênio em Processo de Fotodegradação por Reação Foto-Fenton**. Química Nova. São Paulo - SP, 2001.

PARANHOS, A. P. S. **Estudo dos compostos de baixa massa molar, redutores de ferro, produzidos por basidiomicetos com potencialidade em descolorir corantes da indústria têxtil**. Instituto de Botânica da Secretaria do Meio Ambiente. São Paulo - SP, 2011.

PINHEIRO, A. D. S. **Avaliação da Toxicidade e Genotoxicidade dos Corantes Azo Reativos Remazol Preto B e Remazol Alaranjado 3R e da Eficácia da Radiação com Feixe de Elétrons na Redução da Cor e Efeitos Tóxicos**.

Autarquia Associada à Universidade de São Paulo, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo - SP, 2011.

SALVADOR, T. **Degradação de Corantes Têxteis por Processos Oxidativos Avançados do Tipo Fenton**. Universidade Federal do Paraná. Curitiba - PR, 2011.

_____; MARCOLINO, L. H. JR.; PERALTA-ZAMORA, P. **Degradação de Corantes Têxteis e Remediação de Resíduos de Tingimento por Processos Fenton, Foto-Fenton e Eletro-Fenton**. Química Nova. Curitiba - PR. 31: 1145-1149 p. 2008

SHYH, F. K. **Decolorization and Mineralization of Textile Effluent by H₂O₂/Ultraviolet Processes**. Environmental Engineering Science. China. 27: 9 p. 2010.

SOTTORIVA, P. R. D. S.. **Remediação de efluentes têxteis por processos oxidativos avançados integrados a lodos ativados**. Química Nova. Curitiba - PR. Vol. 35, No. 5, 932-938, 2012.

_____; TAUCHERT, E; PERALTA-ZAMORA, P. **Estudo Comparativo de Processos Fenton e Foto-Fenton Utilizando Luz Visível e Ultravioleta Próxima na Degradação de Corantes Reativos**. Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena - SP, 2006.

SOBRERO, M. S.; RONCO, A. **Ensayo de Toxicidad aguda com semillas de lechuga**. Ensayos Toxicológicos y Métodos de Evaluacion de Calidad de Águas: Estandarización, intercalibración, resultados y aplicaciones. Ottawa, IDRC, p. 71-79. 2004.

SOUZA, C. R. L. D. **Degradação de Corantes Reativos e Remediação de Efluentes Têxteis por Processos Avançados Envolvendo Ferro Metálico**. Departamento de Química, Universidade Federal do Paraná, Curitiba - PR, 2006.

SOUZA, K. V. D.; PERALTA-ZAMORA, P.; FARIA ZAWADZKI, S. **Imobilização de Ferro (II) em matriz de alginato e sua utilização na degradação de corantes têxteis por processo Fenton**. Química Nova. Curitiba - PR. 31: 1145-1149 p. 2008.

TEIXEIRA, C. P. D. A. B. **Estudo Comparativo de Tipos Diferentes de Processos Oxidativos Avançados**. Programa de Pós-graduação da Faculdade de Engenharia Civil, Universidade Estadual de Campinas, Campinas - SP, 2002.

TEIXEIRA, C. P. D. A. B.; JARDIM, W. F. **Processos Oxidativos Avançados. Conceitos Teóricos**. CAMPINAS, U. E. D. Campinas, São Paulo: 83 p. 2004.

TIBURTIUS, E. R. L.; PERALTA-ZAMORA, P. **Contaminação de águas por BTXs e processos utilizados na remediação de sítios contaminados**. Química Nova. Curitiba - PR. 27: 441-446 p. 2004.

URZEDO, A. P. F. **Degradação de Substâncias de Relevância Ambiental por Processos Oxidativos e Redutivos com Monitoramento por Espectrometria de**

Massas com Ionização Electrospray. Departamento de Química, Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte - MG, 2008.

ZANELLA, G. **Estudo de Soluções para Problemas de Poluição na Indústria Têxtil Utilizando-se Processos Oxidativos Avançados.** Setor de Ciências Exatas, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba - PR, 2010.