

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

VANESSA DA SILVA CARVALHO

**AVALIAÇÃO DA DEGRADAÇÃO DO CORANTE PRETO  
REATIVO 5 POR PROCESSOS FENTON E FOTO-FENTON**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

Curitiba  
2015

VANESSA DA SILVA CARVALHO

## **AVALIAÇÃO DA DEGRADAÇÃO DO CORANTE PRETO REATIVO 5 POR PROCESSOS FENTON E FOTO-FENTON**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à disciplina de Trabalho de Conclusão de Curso 2, 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 para obtenção do grau de tecnólogo.

Orientador: Prof. Dr. Marcus Vinicius de Liz

Coorientadora: Prof<sup>a</sup> Dra. Adriane Martins de Freitas

Curitiba  
2015

**VANESSA DA SILVA CARVALHO**

**AVALIAÇÃO DA DEGRADAÇÃO DO CORANTE PRETO  
REATIVO 5 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 – Profa. Dra. Cláudia Regina Xavier**  
**Departamento Acadêmico de Química e Biologia (UTFPR)**

**Membro 2 – Profa. Dra. Lucia Regina Rocha Martins**  
**Departamento Acadêmico de Química e Biologia (UTFPR)**

**Orientador – Prof. Dr. Marcus Vinícius de Liz**  
**Departamento Acadêmico de Química e Biologia (UTFPR)**

**Co-Orientadora – Profa. Dra. Adriane Martins de Freitas**  
**Departamento Acadêmico de Química e Biologia (UTFPR)**

**Coordenador de Curso – Prof. Ms. Alessandro Feitosa Machado**

Curitiba, 27 de novembro de 2015.

“Tenho a impressão de ter sido uma criança brincando à beira-mar, divertindo-me em descobrir uma pedrinha mais lisa ou uma concha mais bonita que as outras, enquanto o imenso oceano da verdade continua misterioso diante de meus olhos.”

**Isaac Newton**

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço à Deus por ter me guiado até esse momento, proporcionando sabedoria para realizar minhas decisões, paciência e perseverança para não desistir frente aos obstáculos e por ter colocado, durante esse trajeto, pessoas maravilhosas que me fizeram crescer tanto profissionalmente quanto pessoalmente.

À UTFPR, por disponibilizar um ensino de qualidade, enriquecendo minha formação profissional.

Aos meus orientadores, Marcus Vinicius de Liz e Adriane Martins de Freitas, que não apenas compartilharam comigo seus conhecimentos, mas me ensinaram que pesquisa não é apenas a procura da descoberta, mas é também, amar aquilo que se faz.

Às professoras, Claudia Regina Xavier e Lucia Regina Rocha Martins, não apenas por aceitarem a participar da banca avaliadora, mas também por dedicarem um tempo especial para acrescentar na minha formação profissional.

À minha família, em especial meus pais, avós e minha irmã, por todo amor nos momentos difíceis nos quais vocês não me deixaram desistir.

Às meninas do GPTec, Camila, Joicy, Larisa, Mariana, Marília, Rafaela, Renata e Rubia, por todo conhecimento compartilhado, pelas risadas, pelas férias e feriados de trabalho no laboratório. Por terem deixado tudo muito mais leve e divertido.

À Juliana, Michelle e Vinícius, por todo o apoio, dedicação e ajuda com os ensaios de *Daphnia magna* que tanto deram trabalho.

Às minhas amigas, Amanda, Jéssica e Luma, que me acompanharam durante toda a faculdade, compartilhando comigo momentos bons e ruins. Que riram comigo e também dividiram suas agonias. Vocês terão sempre um lugar especial em mim.

Aos meus amigos, que de alguma forma me apoiaram e me ajudaram, seja com palavras ou atitudes, vocês fizeram dessa trajetória algo mais divertido.

E por fim, um agradecimento especial a Joi e a Mari. Posso dizer, com todo orgulho, que eu tive quatro orientadores. Eu admiro muito a dedicação e amor que vocês depositam em tudo que fazem, tenho certeza que vocês serão ótimas profissionais.

Meu muito obrigada a todos. As minhas conquistas não seriam as mesmas sem vocês.

## RESUMO

CARVALHO, Vanessa da Silva. **Avaliação da degradação do corante Preto Reativo 5 por processos Fenton e foto-Fenton.** 2015, 63f. Trabalho de Conclusão de Curso – Tecnologia em Processos Ambientais. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2015.

Nas últimas décadas houve um expressivo crescimento da indústria têxtil e consequentemente o aumento do consumo de água e sua geração de efluente com alta coloração. Os tratamentos convencionais de efluentes contendo corantes têxteis nem sempre são eficientes quando relacionados com a degradação e minimização da toxicidade do composto, tornando necessário o desenvolvimento de novas técnicas capazes de suprir essa carência. Neste sentido, os Processos Avançados de Oxidação (AOPs), tais como Fenton e foto-Fenton, se apresentam como uma eficiente técnica alternativa. Esses processos utilizam a reação de íons ferrosos com peróxido de hidrogênio para a formação do radical hidroxila, que por ser altamente reativo, é capaz de degradar compostos orgânicos persistentes. O processo foto-Fenton ainda recebe a incorporação de radiação ultravioleta, gerando um ciclo fotocatalítico de oxirredução do ferro, levando a um aumento na produção de radicais hidroxila e, consequentemente, a eficácia da velocidade da degradação. O tratamento do corante Preto Reativo 5 por esses dois processos, revelou eficiência de ambos os sistemas, sendo o foto-Fenton o que obteve melhores resultados, com redução da área espectral em 93,53%, concentração de fenólicos totais em 77,85% e também, maior mineralização do composto com um percentual de 96,8%. O maior nível de toxicidade foi observado através do tratamento foto-Fenton após 40 minutos reação, no qual os ensaios com *Daphnia magna* indicaram uma transição da CE<sub>50</sub> de 32,56 mg L<sup>-1</sup> para 19,24 mg L<sup>-1</sup>. Porém, ao final do tratamento (140 min), a ecotoxicidade decaiu. O processo Fenton apresentou redução da ecotoxicidade em todos os tempos de tratamento. Os bioensaios realizados com *Lactuca sativa* foram coerentes com o teste anterior, no qual foi observado maior toxicidade também aos 40 minutos do processo foto-Fenton. Nesse ponto, foi possível observar uma inibição no crescimento da radícula, no qual o ICR (Índice de Crescimento Relativo) passou de 0,9 para 0,4. Após os 140 minutos de tratamento a ICR da *L. sativa* voltou para 0,9, indicando o efeito não significativo da amostra sobre a semente. Os resultados obtidos nesse trabalho ressaltaram a importância de monitoramento ecotoxicológico durante um tratamento, para verificação não apenas da degradação do composto recalcitrante, mas também, a diminuição de sua toxicidade.

**Palavras-chave:** Processos Avançados de Oxidação. Preto Reativo 5. *Daphnia magna*. *Lactuca sativa*.

## ABSTRACT

CARVALHO, Vanessa da Silva. **Evaluation of Textile Dye Degradation by Fenton and Photo-Fenton Processes.** 2015, 63f. Trabalho de Conclusão de Curso – Tecnologia em Processos Ambientais. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2015.

In recent decades there has been a significant growth of the textile industry and consequently the increase in water consumption and effluent generation with highest color. Conventional treatments of wastewater containing textile dyes are not always efficient when related to the degradation and minimizing the toxicity of the compound, requiring the development of new techniques to supply this fault. This way, the Advanced Oxidation Processes (AOP), such as photo-Fenton, present as an efficient alternative technique. These processes use the reaction of ferrous ions with hydrogen peroxide to form the hydroxyl radical, which is highly reactive, it is able to degrade persistent organic compounds. The photo-Fenton process further receives the incorporation of ultraviolet, generating a photocatalytic redox cycle iron, leading to an increase in the production of hydroxyl radicals and, consequently, the efficiency of degradation's speed. Treatment of dye Reactive Black 5 by these two processes, revealed efficiency of both systems, and the photo-Fenton what better results, with a reduction of the spectral area 93.53%, concentration of total phenolics in 77,85% and also higher mineralization compound with a percentage of 96.8%. The highest level of toxicity was observed by treating photo-Fenton after 40 minutes treatment in which the tests on *Daphnia magna* EC50 indicate a transition from 32.56 mg L<sup>-1</sup> to 19.24 mg L<sup>-1</sup>. However, at the end of treatment (140 min), ecotoxicity declined. The Fenton process was reduced ecotoxicity at all times of treatment. Bioassays performed with *Lactuca sativa* were consistent with the previous test, which was also observed higher toxicity after 40 minutes of photo-Fenton process. At this point, it was possible to observe an inhibition in growth of the radicle in which the ICR (Relative Growth Index) went from 0.9 to 0.4. After 140 minutes of treatment the ICRs of *L. sativa* returned to 0.9, indicating no significant effect of the sample on the seed. The results obtained in this work highlighted the importance of ecotoxicological monitoring during treatment, to check not only the degradation of recalcitrant compound, but also the reduction of its toxicity.

**Keywords:** Advanced Oxidative Process. Reactive Black 5. *Daphnia magna*. *Lactuca sativa*.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estrutura do corante Preto Reativo 5. ....	15
Figura 2. Tratamentos para efluentes. ....	17
Figura 3. <i>Daphnia magna</i> .....	24
Figura 4. Representação do reator fotoquímico de bancada.....	27
Figura 5. Variáveis significativas segundo gráfico de Pareto para os processos (a) Fenton e (b) foto-Fenton. ....	34
Figura 6. Representação geométrica do planejamento fatorial do processo e seu efeito na redução da área espectral (a) Fenton e (b) foto-Fenton .....	35
Figura 7. Contorno de resposta para os processos (a) Fenton e (b) foto-Fenton..	36
Figura 8. Monitoramento das concentrações de ferro e peróxido de hidrogênio na degradação do PR5 por processo Fenton.....	38
Figura 9. Concentração de compostos fenólicos totais durante a degradação do corante PR5 por processo Fenton.....	39
Figura 10. Monitoramento da redução da área espectral na degradação do PR5 por processo Fenton. ....	40
Figura 11. Descoloração do corante PR5 por processo Fenton nos tempos 0(a), 10(b) e 140(c) minutos. ....	41
Figura 12. Monitoramento da concentração de carbono orgânico dissolvido da degradação do PR5 por processo Fenton.....	42
Figura 13. Monitoramento dos concentrações de íons ferrosos e peróxido de hidrogênio na degradação do PR5 por processo foto-Fenton .....	43
Figura 14. Concentração de compostos fenólicos totais durante a degradação do corante PR5 por processo foto-Fenton. ....	45
Figura 15. Monitoramento da redução da área espectral na cinética de degradação do PR5 por processo foto-Fenton.....	46
Figura 16. Descoloração do corante do PR5 por processo foto-Fenton nos tempos 0(a), 10(b) e 140(c) minutos. ....	46
Figura 17. Concentração de carbono orgânico dissolvido durante o tratamento do PR5 por processo foto-Fenton. ....	48



## LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Planejamento Fatorial para a avaliação do efeito das variáveis no processo Fenton e foto-Fenton na degradação do corante Preto Reativo 5. ....	27
Tabela 2. Otimização das concentrações de $Fe^{2+}$ e $H_2O_2$ para degradação do corante PR5. (t= 10 min) .....	33
Tabela 3. Cálculos dos efeitos para os processos Fenton e foto-Fenton. ....	35
Tabela 4. Ecotoxicidade do corante PR5 antes e após o tratamento por processos Fenton e foto-Fenton para <i>Daphnia magna</i> . ....	50
Tabela 5. Efeito de diferentes concentrações do corante PR5 em sementes de <i>Lactuca sativa</i> . ....	51
Tabela 6. Fitotoxicidade do corante PR5 por processos Fenton e Foto-Fenton em sementes de <i>Lactuca sativa</i> . ....	52

## LISTA DE SIGLAS E ACRÔNIMOS

AOP	Processos Avançados de Oxidação (do inglês <i>Advanced Oxidation Processes</i> )
CE <sub>50</sub>	Concentração efetiva média
CEMA	Conselho Estadual do Meio Ambiente
COD	Carbono Orgânico Dissolvido
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
ICR	Índice de Crescimento Relativo
IG	Índice de Germinação
PR5	Preto Reativo 5

## LISTA DE SÍMBOLOS E UNIDADES

cm	centrímetros
L	litro
$\mu\text{m}$	micrometros
mg	miligrama
mL	mililitro
min	minuto
nm	nanometros
pH	potencial hidrogeniônico

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	11
<b>2 OBJETIVOS</b> .....	13
3.1 OBJETIVO GERAL .....	13
3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	13
<b>3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA</b> .....	14
3.1 INDÚSTRIA TÊXTIL, SEUS CORANTES E EFLUENTES.....	14
3.2 TRATAMENTO DO EFLUENTE TÊXTIL .....	17
<b>3.2.1 Tratamentos Convencionais</b> .....	18
3.2.1.1 Processos Físicos .....	18
3.2.1.2 Processos Químicos .....	18
3.2.1.3 Processos Biológicos .....	19
3.2.2 Tratamentos por Processos Avançados de Oxidação.....	19
3.2.2.3 Fenton e Foto-Fenton.....	20
3.3 ECOTOXICIDADE.....	22
<b>3.3.1 Avaliação da Ecotoxicidade Aguda com <i>Daphnia magna</i></b> .....	24
<b>3.3.2 Avaliação da Fitotoxicidade com <i>Lactuca sativa</i></b> .....	25
<b>4 METODOLOGIA</b> .....	26
4.1 REAGENTES E INSUMOS .....	26
4.2 PROCESSOS FENTON E FOTO-FENTON.....	26
<b>4.2.1 Otimização das condições experimentais</b> .....	27
<b>4.2.2 Controle Analítico</b> .....	28
4.2.2.1 Equipamentos .....	28
4.2.2.2 Determinação de Íons Ferrosos .....	28
4.2.2.3 Determinação de Peróxido de Hidrogênio.....	29
4.2.2.4 Determinação de Fenóis Totais.....	29
4.2.2.5 Determinação da Área Espectral.....	30
4.2.2.6 Determinação de Carbono Orgânico Dissolvido (COD) .....	30
4.3 TESTES DE ECOTOXICIDADE.....	30
<b>4.3.1 Avaliação da Ecotoxicidade Aguda com <i>Daphnia magna</i></b> .....	30
<b>4.3.2 Teste de Fitotoxicidade com <i>Lactuca sativa</i> (alface)</b> .....	31
<b>5 RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	33
5.1 PLANEJAMENTO FATORIAL DAS CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS .....	33
5.2 ESTUDO DE DEGRADAÇÃO.....	37
<b>5.2.1 Degradação por Processo Fenton</b> .....	37
<b>5.2.2 Degradação por Processo Foto-Fenton</b> .....	43
5.3 TESTES DE ECOTOXICIDADE.....	49
<b>5.3.1 Ecotoxicidade Aguda com <i>Daphnia magna</i></b> .....	49
<b>5.3.2 Fitotoxicidade com <i>Lactuca sativa</i></b> .....	51
<b>6 CONCLUSÕES</b> .....	54
<b>7 ETAPAS FUTURAS</b> .....	55
<b>REFERÊNCIAS</b> .....	56

## 1 INTRODUÇÃO

O acelerado crescimento populacional é acompanhado de inúmeros impactos ambientais, que variam desde a inadequada ocupação e uso do solo até a poluição de corpos hídricos. O setor têxtil é um importante contribuinte para esse problema, uma vez que suas atividades consomem grande quantidade de água e geram uma elevada carga de efluentes que apresentam alta demanda de oxigênio, coloração e concentração de sais (KHATRI *et al.*, 2014).

A indústria têxtil utiliza em sua produção uma variedade de corantes. Esses corantes podem ser classificados devido a sua composição estrutural, cor e métodos de aplicação. Dentre essas categorias, existem os corantes reativos, que apresentam em sua estrutura grupamentos azo que são altamente tóxicos devido à presença de aminas (YAGUB *et al.*, 2014).

Os corantes reativos apresentam eficiência de fixação no tecido que varia de 50-80%, ou seja, de 20-50% do corante adicionado no início do processo é descartado junto ao efluente (KHATRI *et al.*, 2014). Essa classe de corante manifesta alta toxicidade, tanto à biota aquática quanto aos seres humanos, podendo apresentar características mutagênicas e carcinogênicas (YAGUB *et al.*, 2014).

Com isso, faz-se necessário um eficiente sistema de tratamento desses efluentes, entretanto, os tratamentos convencionais estão, em geral, relacionados apenas com a adsorção do poluente, no qual há diminuição da cor, mas com persistência da toxicidade (VAKILI *et al.*, 2014).

Os Processos Avançados de Oxidação (do inglês *Advanced Oxidation Processes* - AOP) são caracterizados pela formação do radical hidroxila ( $\bullet\text{OH}$ ) que é altamente reativo, degradando assim compostos orgânicos que são persistentes no meio reacional. Essa reação têm se mostrado como uma ótima opção para tratamento terciário de efluentes industriais, pois além de eficiente apresenta baixo custo operacional (MURUGANANDHAM; SWAMINATHAN, 2006).

Dentre os AOPs, destacam-se os processos Fenton e foto-Fenton. A reação Fenton ocorre na presença de íons ferrosos ( $\text{Fe}^{2+}$ ) e peróxido de

hidrogênio ( $H_2O_2$ ) em meio ácido, gerando um radical hidroxila ( $\bullet OH$ ). Esse radical reage com o poluente orgânico, ocasionando a degradação (BOKARE; CHOI, 2014). O processo foto-Fenton apresenta um melhor rendimento de degradação, podendo aumentar a velocidade da mesma. Nessa reação há a inserção de radiação ultravioleta, na qual o ferro reacional é regenerado por um ciclo fotocatalítico, ou seja, ocorre a conversão de  $Fe^{3+}$  em  $Fe^{2+}$ , deixando o mesmo disponível para a formação de novos radicais hidroxila e, conseqüentemente, aumentando a eficiência do processo (HERNÁNDEZ-RODRÍGUEZ *et al.*, 2014).

Esses processos visam a mineralização do composto, todavia, a degradação do corante é, por vezes, apenas parcial, ocasionando na formação de subprodutos, fazendo-se necessário análises para averiguar a toxicidade dos novos produtos gerados. Os bioensaios com organismos de água doce são os mais indicados para avaliação da degradação de corantes têxteis, uma vez que os efluentes desse setor têm como disposição final corpos d'água. (LUNA, *et al.* 2014).

Diversas pesquisas estão sendo realizadas para avaliar a degradação de corantes, todavia, deve-se dar uma atenção especial para os subprodutos gerados, verificando se houve a redução de toxicidade do componente. Nesse contexto, o estudo proposto teve como objetivo avaliar a degradação do corante Preto Reativo 5, bem como sua toxicidade antes, durante e após o tratamento.

## 2 OBJETIVOS

### 3.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar a eficiência dos processos Fenton e foto-Fenton na degradação de soluções aquosas contendo corante Preto Reativo 5.

### 3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Otimizar as condições de tratamento, variando a concentração de  $\text{Fe}^{2+}$  e peróxido de hidrogênio, para os processos Fenton e foto-Fenton, em escala de bancada.

Sob condições otimizadas realizar estudos de degradação usando os sistemas Fenton e foto-Fenton, com monitoramento contínuo das concentrações de ferro, peróxido de hidrogênio, fenólicos e área espectral.

Avaliar a ecotoxicidade das amostras antes, durante e após o tratamento, por meio de testes com *Daphnia magna* (toxicidade aguda) e *Lactuca sativa* (fitotoxicidade).

### 3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

#### 3.1 INDÚSTRIA TÊXTIL, SEUS CORANTES E EFLUENTES

A elevada produção norte americana de algodão proporcionou uma estabilidade no setor têxtil, garantindo ao país superioridade na produção e exportação de tecidos. Todavia, em meados dos anos 80, o cenário têxtil mundial começou a mudar de conformação, deixando as grandes potências econômicas e se dirigindo aos países emergentes. Atualmente, o continente asiático representa o maior contribuinte na produção desse ramo, sendo a China responsável por mais da metade da fabricação de têxteis no mundo. O Brasil se encontra em quinto lugar, representando 3% do total, reunindo 32 mil empresas no setor têxtil e de confecção (ABIT, 2013).

Esse ramo industrial se tornou indispensável no quadro de consumo contemporâneo. O público alvo exige cada vez mais qualidade e diversidade dos produtos, e tendo isso em vista, inúmeros corantes foram sintetizados a fim de atender à demanda requerida. No momento atual, cerca de 10.000 produtos diferentes, variando entre corantes e pigmentos, são utilizados pelo setor têxtil para o tingimento das fibras (SALVADOR, 2011).

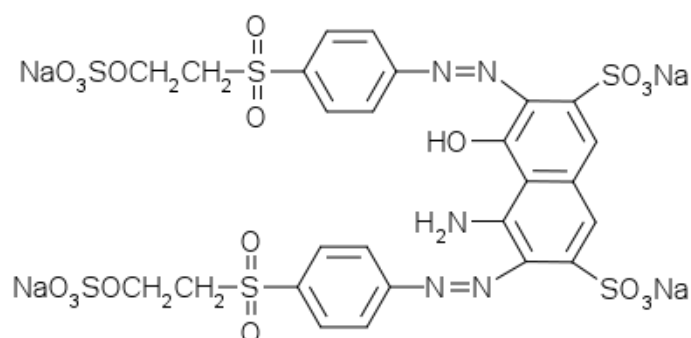
A indústria têxtil é considerada uma das maiores poluidoras de corpos hídricos devido sua grande geração de efluentes. Estima-se que para cada quilo de tecido beneficiado é necessário cerca de 150 litros de água, dos quais 88% são descartados como efluente líquido e os outros 12% são perdidos no processo na forma de vapor (FIEMG, 2014).

A estrutura geral de um corante pode ser classificada em basicamente dois aspectos: o grupo cromóforo, que determina a cor do componente e o grupo funcional, responsável pelo tipo de ligação (BELTRAME, 2000). O modo com o qual o corante se fixa ao tecido ou a mudança na sua composição estrutural, dita a sua classificação (GUARATINI; ZANONI, 2000):

- a) Corantes ácidos: solúveis em água, possuindo grupos aniônicos (sulfônicos) que possibilitam a sua fixação na fibra por troca iônica e são de fácil fixação.



- b) Corantes diretos: solúveis em água, com funções azo ou pré-transformados em complexos metálicos, formando ligações de Van der Waals e de fácil fixação à fibra.
- c) Corantes dispersos: insolúveis em água, sendo então aplicados com agentes dispersantes, utilizados em tinturas de fibras sintéticas.
- d) Corantes de enxofre (sulfurosos): insolúveis em água, sendo necessário sua redução para então ser aplicado à fibra. Podem formar resíduos altamente tóxicos.
- e) Corantes a cuba: insolúveis em água, sendo aplicados após sua redução.
- f) Corantes azóicos: insolúveis em água, de fácil fixação, resistentes a luz e umidade.
- g) Corantes pré-metalizados: permitem a formação de íons metálicos complexados.
- h) Corantes branqueadores: oxida a fibra para diminuição da tonalidade.
- i) Corantes reativos: altamente solúveis em água, predomínio de grupamentos azo e antraquinona, que formam ligações covalentes com os grupos hidroxila das fibras celulósicas. Um exemplo dessa classificação é o corante Preto Reativo 5 (Figura 1), utilizado nesse trabalho.



**Figura 1. Estrutura do corante Preto Reativo 5.**  
**Fonte: ALMEIDA *et al.*, 2004.**

Todavia, apesar das opções de corantes serem abrangentes, não há nenhum produto que seja totalmente eficiente, ou seja, nem todo corante

inserido no processo irá interagir com a fibra. Esse rendimento inferior a 100% faz com que uma parte significativa de corante se transforme em efluente, que refletirá em impactos ambientais, como pode ser observado no Quadro 1.

Classe dos Corantes	Fixação típica (%)	Poluentes associados
Ácidos	80-93	Cor, ácidos orgânicos e corantes não fixados.
Catiônicos ou Básicos	97-98	Sal, ácidos orgânicos, retardantes, dispersantes, etc.
Diretos	70-95	Cor, sal, corante não fixado, fixadores, agentes catiônicos surfactantes, antiespumante, agentes retardantes e igualizantes, etc
Dispersos	80-90	Cor, ácidos orgânicos, agentes de igualização, fosfatos, antiespumantes, lubrificantes, dispersantes, etc.
Reativos	60-90	Cor, sal, álcalis, corantes, hidrolisados, surfactantes, antirreduzores orgânicos, antiespumantes, etc.
Sulfurosos (Enxofre)	60-70	Cor, sal, álcalis, agentes oxidantes, agentes redutores e corantes não fixados, etc.
Cuba ou Tina	80-95	Cor, álcalis, agentes oxidantes, agentes redutores, etc.

**Quadro 1. Rendimentos dos corantes e sua poluição ambiental.**

Fonte: Adaptado de CETESB (2009).

Devido à eficiência parcial da coloração do tecido, diversos problemas ambientais são identificados. O percentual de corante perdido durante o processo é alto. Quando o corante em questão é do tipo reativo ou direto, esse número pode chegar em torno de 30%, fazendo com que essa baixa eficiência de fixação do corante a fibra ocasione em um efluente têxtil com características específicas (LUNA *et al.*, 2014).

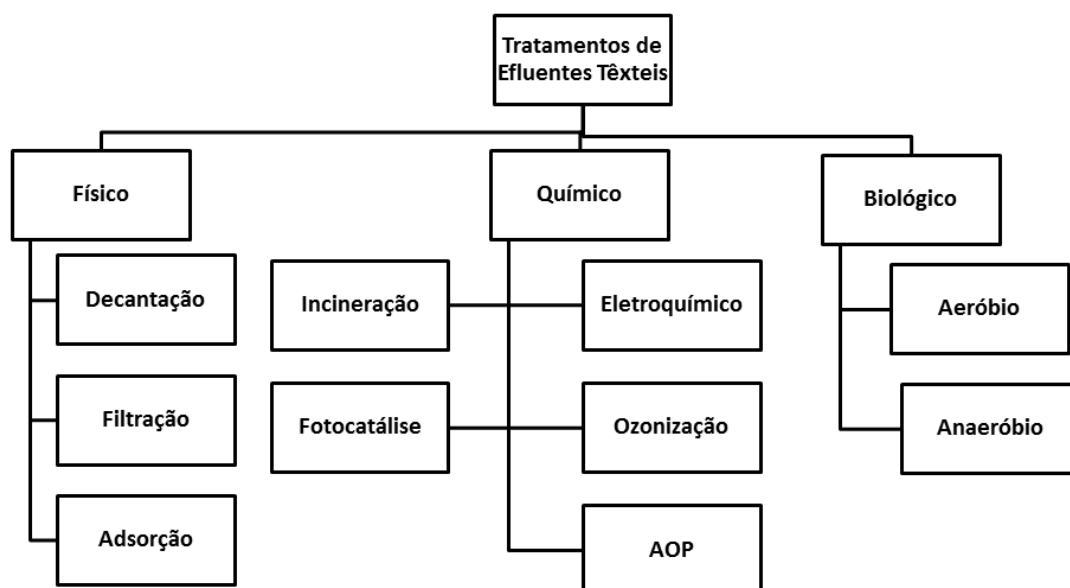
Em seu trabalho com corantes, Alvim *et al.* (2011) observaram que o efluente analisado apresentava característica heterogênea, atribuída aos sólidos em suspensão. Esse efluente também apresentava em sua composição forte coloração, alta demanda química de oxigênio (DQO) (aproximadamente 1200 mgL<sup>-1</sup>), pH elevado com instabilidade e quantidades consideráveis de metais pesados e organoclorados surfactantes

Além disso, a poluição aquática por intermédio de efluentes têxteis causa distúrbios na dinâmica biológica causando danos à biota e a saúde humana, podendo provocar mudanças no processo da fotossíntese, devido à

dificuldade de penetração da radiação solar na coluna d'água (KUNZ *et al.*, 2002). Ainda, corantes que possuem funções azo podem apresentar propriedades cancerígenas (CISNEROS; ESPIZONA; LITTER, 2002).

### 3.2 TRATAMENTO DO EFLUENTE TÊXTIL

Atualmente existem diversos tipos de tratamentos para os efluentes têxteis (Figura 2), podendo ser classificados em biológico, físico e/ou químico.



**Figura 2. Tratamentos para efluentes.**  
Fonte: Adaptado de FREIRE *et al.* (2000).

### 3.2.1 Tratamentos Convencionais

#### 3.2.1.1 Processos Físicos

Os tratamentos que utilizam processos físicos estão relacionados com a transferência de fase do poluente, sendo amplamente utilizados como pré-tratamento, pois retiram a porção mais grosseira do efluente. Os processos mais utilizados são a decantação, flotação, filtração e adsorção (FURLAN, 2008).

Entretanto, o tratamento físico não possibilita a mineralização do composto ou mesmo a perda de suas características tóxicas, fazendo com que o poluente seja apenas transferido para uma nova fase, saindo do efluente e se depositando em algum outro substrato (FREIRE *et al.*, 2000).

#### 3.2.1.2 Processos Químicos

Os processos químicos estão geralmente acoplados a processos físicos ou biológicos. Esses tratamentos não são eficientes quando relacionados à remoção da toxicidade, tornando necessário o trabalho conjunto de outro processo (KAMMRADT, 2004).

Um dos processos utilizados para solucionar esse problema, é a coagulação, caracterizada pelo equilíbrio de cargas, ocasionando na mudança da condutividade elétrica do efluente e facilitando a remoção de sólidos em suspensão. Esse processo é seguido por tratamentos físicos, sedimentação ou flotação, acarretam na formação de lodo ou fase sólida flotada, respectivamente (KUNZ *et al.*, 2002).

Novamente, é um processo de tratamento convencional que, em sua maioria, não possibilita a completa degradação do poluente, promovendo apenas a mudança de fase do composto, fazendo com que o problema ambiental persista no meio (FREIRE *et al.*, 2000).

### 3.2.1.3 Processos Biológicos

Os processos de tratamento de efluentes por rotas biológicas são os mais utilizados devido ao seu baixo custo operacional e sua capacidade de degradar compostos tóxicos em gás carbônico e água. O processo se fundamenta na utilização dos componentes tóxicos como substrato para microrganismos, fazendo desse elemento fonte de carbono. A rota metabólica (aeróbio ou anaeróbio) vai depender dos aceptores finais de elétrons disponíveis no meio, situação que pode ser controlada (FREIRE *et al.*, 2000).

Esse tratamento é utilizado para a remoção ou diminuição de matéria orgânica presente no efluente (DBO, DQO e COT) (FREITE *et al.*, 2000). Todavia, não é um processo eficiente na remoção de cor e toxicidade, uma vez que os corantes não são facilmente biodegradáveis (KAMMRADT, 2004).

### 3.2.2 Tratamentos por Processos Avançados de Oxidação

Como visto, os tratamentos convencionais não são eficientes na completa remoção da coloração do efluente têxtil e por muitas vezes não há degradação do composto, com isso há um cenário favorável para o desenvolvimento de novas tecnologias visando a solução desse problema. Os Processos Avançados de Oxidação (AOP) apresentam-se como uma alternativa para o tratamento de efluentes que contêm substâncias recalcitrantes, sendo o corante um exemplo de composto (ARAUJO; YOKOYAMA, 2006).

Os AOPs são caracterizados pela presença de um composto fortemente oxidante ( $O_3$ ,  $H_2O_2$ ), e/ou catalisadores que possuem a capacidade de gerarem radicais hidroxilas ( $\bullet OH$ ). Esses radicais são altamente reativos e capazes de mineralizar o poluente (ARAUJO; YOKOYAMA, 2006).

Os sistemas de Processos Avançados de Oxidação podem ser classificados em homogêneos, no qual a fase reativa se encontra na mesma

fase que a solução, ou heterogênea, em que a fase reativa apresenta catalisadores sólidos, podendo ou não ser acoplado com radiação, conforme apresentado no Quadro 2 (BABUPONNUSAMI; MUTHUKUMAR 2014).

Homogêneo		Heterogêneo	
Fenton	Foto-Fenton	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + Fe <sup>2+</sup> / Fe <sup>3+</sup> suportado	TiO <sub>2</sub> /UV
<i>Like-Fenton</i>	O <sub>3</sub> + UV	Fe <sup>0</sup>	TiO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV
O <sub>3</sub> + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	O <sub>3</sub> + UV + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Fotoeletrocatalise	Elétrofenton

**Quadro 2. Sistemas de Processos Avançados de Oxidação.**

Fonte: Adaptado de Babuponnusami e Muthukumar (2014).

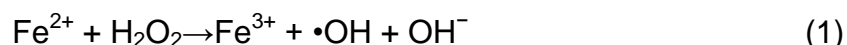
Os AOPs produzem radicais hidroxila que possibilitam a clivagem dos grupos cromóforos que são responsáveis pela tonalidade do efluente textil, fazendo com que a quebra das ligações duplas percam sua característica de absorção de luz na região do espectro visível, podendo levar a mineralização do composto (ALMEIDA *et al.*, 2004).

### 3.2.2.3 Fenton e Foto-Fenton

Dentre os Processos Avançados de Oxidação, destaca-se os processos Fenton e foto-Fenton. A descoberta do processo Fenton para a degradação de compostos orgânicos foi realizada a mais de um século, contudo, só no final da década de 60 é que esse método ganhou aplicabilidade (NEYENS; BAEYENS, 2003).

Atualmente, esses processos são aplicados em escala industrial no tratamento de diversos compostos dentre eles farmacêuticos, agrotóxicos, refinaria de petróleo e lixiviados de aterros. Os processos se apresentam eficazes no tratamento de água residuárias, ocasionando em uma significativa diminuição na porcentagem de carbono orgânico total, indicando a degradação dos compostos tratados por esses processos (POURAN; AZIZ; DAUD, 2014).

O sistema Fenton opera perto da temperatura e pressão ambiente e consiste na combinação de íons ferrosos e peróxido de hidrogênio em condições ácidas, reagindo entre si, formando um radical hidroxila ( $\bullet\text{OH}$ ) que é capaz de reduzir odor, cor e a toxicidade de um poluente e até menos atingindo sua mineralização (BAGAL; GOGATE, 2014 e BOKARE; CHOI, 2014). O mecanismo da reação das espécies radicalares é mostrado na Equação 1 (NEYENS; BAEYENS, 2003).



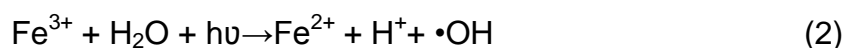
O radical hidroxila possui um forte potencial de oxidação e sua reatividade não é seletiva, fazendo com que a degradação de compostos orgânicos recalcitrantes seja eficiente (BOKARE; CHOI, 2014).

A otimização de um processo é uma das etapas principais para que o mesmo seja executado de maneira eficiente. Um sistema otimizado resulta em uma melhor precisão, sensibilidade, menor número de experimentos e menor custo. As variáveis interferentes em um processo podem ser otimizadas com o intuito de melhorar o desempenho do sistema. Ou seja, através da variação dos fatores de importância averiguar qual condição apresenta melhor sinal de resposta (BEZERRA *et al.*, 2015)

O controle dos parâmetros de operação como pH, concentração de peróxido de hidrogênio, íons ferros e a concentração inicial do contaminante associados com a temperatura, são essenciais para que a reação seja otimizada de modo a ocorrer da forma mais eficiente possível (BAGAL; GOGATE, 2014). O pH apresenta-se como uma das condições de grande relevância, pois em pH alcalino há a precipitação do íon ferroso, impedindo a formação do radical hidroxila. Considera-se o pH de 2,8 como ótimo para a reação (BAGAL; GOGATE, 2014).

Para aumentar a eficácia de degradação incorpora-se no processo Fenton radiação ultravioleta. Esse sistema é conhecido como foto-Fenton (HERNÁNDEZ-RODRÍGUEZ *et al.*, 2014).

No processo foto-Fenton há a regeneração dos íons ferrosos através de um ciclo fotocatalítico, no qual por interferência da radiação o  $\text{Fe}^{3+}$ , gerado na reação anterior, é reduzido novamente a  $\text{Fe}^{2+}$  (Equação 2). Esse sistema aumenta a velocidade da produção de radicais hidroxila, e, conseqüentemente, aumenta o ataque ao composto orgânico, acelerando a degradação do poluente (HERNÁNDEZ-RODRÍGUEZ *et al.*, 2014).



### 3.3 ECOTOXICIDADE

A qualidade da uma água residuária pode ser analisada através de ensaios físico-químicos, no qual a partir da concentração da carga poluidora e suas características (demanda química de oxigênio, demanda bioquímica de oxigênio, sólidos em suspensão, entre outros) é possível averiguar se a mesma encontra-se dentro dos padrões estipulados pela legislação para lançamento em corpos hídricos (COSTA *et al.*, 2008).

Todavia, esses parâmetros são responsáveis apenas pela caracterização e quantificação dos contaminantes presentes na amostra, sem considerar sua toxicidade (COSTA *et al.*, 2008). Estima-se que o despejo de efluentes industriais em corpos hídricos apresentam em média de 30 a 100 mil substâncias distintas (KNIE; LOPES, 2004). Sendo que o efluente final da indústria têxtil contém até 40% de corantes que não interagiram com as fibras (LUNA *et al.*, 2014).

O acúmulo dessas substâncias podem resultar na ecotoxicidade em ambientes aquáticos, fazendo-se necessário o tratamento adequado do mesmo (COSTA *et al.*, 2008). Apesar dos AOPs serem uma opção bastante estudada para solucionar esse problema, esses sistemas nem sempre levam a mineralização do composto, podendo essa, ser apenas parcial, com destaque para a formação de compostos fenólicos. Com isso, faz-se necessário a avaliação da ecotoxicidade (LUNA *et al.*, 2014).



Os testes ecotoxicológicos servem como complemento das análises físico-químicas, preenchendo a lacuna do potencial de risco ambiental que esses contaminantes podem ocasionar em um sistema biológico. Os bioensaios são realizados em condições laboratoriais controladas, no qual é possível investigar o efeito nocivo de substâncias ou compostos sobre a biota (COSTA *et al.*, 2008).

Dentre os diferentes tipos de análises de toxicidade, se encontra a toxicologia ambiental, no qual se tem destaque a ecotoxicologia aquática (COSTA *et al.*, 2008). Além da divisão das análises por compartimento biótico, os ensaios podem ser classificados a partir do tipo de teste em que os organismos serão expostos, como por exemplo, toxicidade aguda ou toxicidade crônica, que se diferenciam pelo tempo de exposição do microrganismo ao composto ou substância (BAE; FREEMAN, 2007).

O ensaio agudo é aquele no qual o contaminante apresenta efeitos danosos ao organismo em um curto prazo de exposição. Em contrapartida, o ensaio crônico expõe os organismos por um período mais significativo, fazendo com que sua ecotoxicidade seja adquirida ao longo do seu ciclo de vida (BAE; FREEMAN, 2007).

A principal forma de expressar os resultados obtidos nos ensaios de toxicidade crônica é a partir da  $CE_{50}$ , que corresponde à concentração de contaminante necessária para imobilizar 50% dos organismos (BAE; FREEMAN, 2007).

A legislação brasileira já apresenta como um dos parâmetros de análise de efluentes para posterior descarte, os ensaios ecotoxicológicos. A Resolução CONAMA 430 dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes industriais, estabelecendo as diretrizes gerais para avaliação do efeito tóxico do efluente sob o ambiente, em escala nacional (CONAMA, 2011). A Resolução CEMA 081/2010, estabelece os padrões de emissão de efluentes no quesito ecotoxicidade, estabelecendo organismos testes e critérios a serem avaliados no estado do Paraná (CEMA, 2010).

### 3.3.1 Avaliação da Ecotoxicidade Aguda com *Daphnia magna*

*Daphnia magna* (Figura 3), popularmente conhecida como pulga d'água, é um microcrustáceo utilizado para avaliar a ecotoxicidade de poluentes (QIN *et al.*, 2014). Estes organismos apresentam fácil cultivo e manuseio, curto ciclo de vida reprodutivo e alta sensibilidade a compostos químicos, favorecendo sua utilização para bioensaios e monitoramentos ambientais. Além disso, esses organismos apresentam alta sensibilidade para diversos contaminantes químicos (TOUMI *et al.*, 2014).



**Figura 3. *Daphnia magna***  
**Fonte: Disponível em Wikipedia.**

O trabalho de Luna e colaboradores (2014) avaliou a degradação de diferentes corantes têxteis por processo foto-Fenton, e também a toxicidade desses compostos antes e após o tratamento. Dentre os corantes analisados encontra-se o Preto reativo 5. *Daphnia similis* foi utilizada como organismo teste e apresentou, para a solução de corante do PR5, uma  $CE_{50}$  de  $36 \text{ mg L}^{-1}$ . Após 30 minutos de tratamento foi possível verificar uma diminuição da toxicidade, obtendo uma  $CE_{50}$  de  $78 \text{ mg L}^{-1}$ . Conclui-se então, que *D. similis* é

um importante bioindicador de toxicidade, devido a sua sensibilidade a contaminantes, como os corantes.

### 3.3.2 Avaliação da Fitotoxicidade com *Lactuca sativa*

Dentre as dez espécies mais indicadas pela *US Environmental Protection Agency* para testes de fitotoxicidade encontra-se a *Lactuca sativa* (semente de alface). A simplicidade dos testes realizados com essa planta, juntamente com seu baixo custo e elevado nível de sensibilidade a variações ambientais, a colocam em uma posição favorável para os bioensaios (CHARLES *et al.*, 2011).

Esse teste realizado em plantas vasculares avalia a interferência do poluente sobre efeitos adversos na germinação da semente e no seu desenvolvimento nos primeiros dias de crescimento. (YOUNG *et al.*, 2012).

No trabalho de Almeida e Corso (2014) foram realizados testes de fitotoxicidade com corantes azo, no qual foi possível observar uma redução na inibição de crescimento da radícula. Na amostra inicial havia uma inibição de 5% comparado com o controle, todavia, no decorrer do tratamento de ozonização, essa inibição chegou a 0%. Esses resultados afirmam a sensibilidade do bioensaio frente a um processo de tratamento por processos avançados de oxidação.

## 4 METODOLOGIA

### 4.1 REAGENTES E INSUMOS

O corante utilizado como substrato padrão foi o Preto Reativo 5 (Sigma-Aldrich), que encontra-se disponível no Laboratório de Química Ambiental (UTFPR).

Para a realização dos experimentos de Fenton e foto-Fenton, utilizou-se sulfato ferroso (ISO FAR) e peróxido de hidrogênio 35% (Peróxidos do Brasil).

Os reagentes utilizados para os ensaios ecotoxicológicos com *Daphnia magna* foram disponibilizados pelo Laboratório de Ecotoxicidade, e estão descritos no Anexo A.

Os demais reagentes de grau analítico encontravam-se disponíveis no Laboratório de Contaminantes Ambientais (UTFPR).

### 4.2 PROCESSOS FENTON E FOTO-FENTON

Os experimentos foram realizados em um reator fotoquímico de bancada, com capacidade de 500 mL, equipado com refrigeração por água e agitação magnética (Figura 4). Para os procedimentos assistidos por radiação artificial foi utilizada uma lâmpada de alta pressão de vapor de mercúrio, com potência de 125 W, sem o bulbo protetor, inserida na solução por meio de um bulbo de vidro borossilicato.

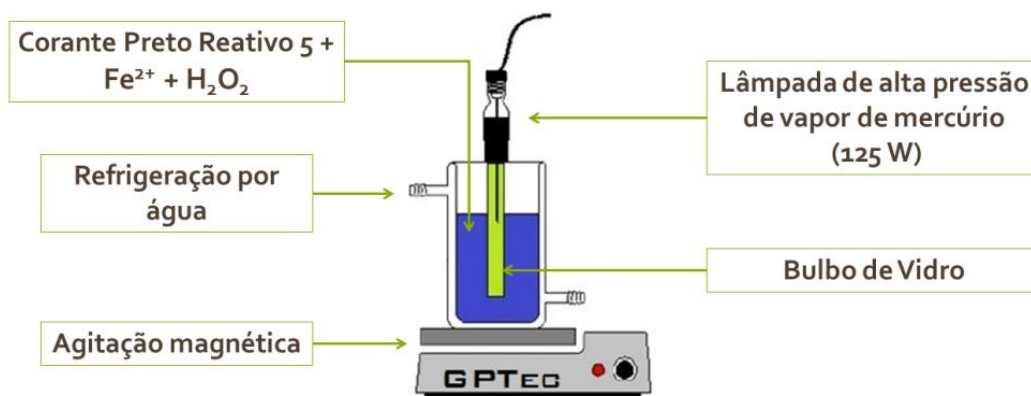


Figura 4. Representação do reator fotoquímico de bancada  
Fonte: A autora

#### 4.2.1 Otimização das condições experimentais

Primeiramente, foi analisado o efeito das variáveis experimentais de relevância (concentração de íons ferrosos e peróxido de hidrogênio) em relação à eficiência de degradação dos sistemas Fenton e foto-Fenton, utilizando um planejamento fatorial  $2^2$  com ponto central em triplicata. As variáveis foram estudadas segundo os níveis apresentados pela Tabela 1.

Tabela 1. Planejamento Fatorial para a avaliação do efeito das variáveis no processo Fenton e foto-Fenton na degradação do corante Preto Reativo 5.

	Variáveis em mg L <sup>-1</sup>	
	Fe <sup>2+</sup>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
Nível (-)	5	50
Nível (0)	10	125
Nível (+)	15	200
Experimento		
1	-	-
2	-	+
3	+	-
4	+	+
5	0	0
6	0	0
7	0	0

A concentração de íons ferrosos determinados para a otimização do processo foram baseados segundo a Resolução CONAMA 430 (2011), no qual estipula como padrão de lançamento de efluentes uma concentração máxima de ferro dissolvido de  $15 \text{ mg L}^{-1}$ . Depois de estabelecido esse parâmetro foi possível determinar as concentrações de oxidante.

Segundo estudos realizados por Neyens e Baeyens (2003), as reações Fenton e foto-Fenton apresentam uma melhor resposta de eficiência do processo quando a concentração de peróxido de hidrogênio encontra-se entre 10 a 15 vezes mais elevada que a concentração de  $\text{Fe}^{2+}$ .

As condições foram otimizadas usando 500 mL de solução de Preto Reativo 5, preparada com água de osmose reversa, com concentração inicial de  $100 \text{ mg L}^{-1}$ , em pH 2,8 e 10 minutos de reação. As soluções do corante PR5 foram preparadas a partir de uma solução estoque de  $10.000 \text{ mg L}^{-1}$ .

Foram retiradas alíquotas de 1,5 mL nos tempos 0, 5 e 10 minutos, para acompanhamento do consumo de íons ferrosos e peróxido de hidrogênio. Também foi analisada a eficiência do processo através da redução da área espectral, integrada entre 180 e 800 nm.

## 4.2.2 Controle Analítico

### 4.2.2.1 Equipamentos

O controle analítico dos parâmetros de interesse foi realizado através de espectrofotometria utilizando o equipamento Varian – Cary 50 Bio, com cubeta de quartzo de 1,0 cm de caminho óptico.

### 4.2.2.2 Determinação de Íons Ferrosos

As determinações de  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}_{\text{total}}$  foram realizadas através de

metodologia baseada na complexação do  $\text{Fe}^{2+}$  com 1,10-ortofenantrolina, e redução de Fe total a  $\text{Fe}^{2+}$  em presença de hidroquinona segundo APHA -3500 – Fe D (APHA, 2012).

As soluções utilizadas nesta análise foram hidroquinona, citrato de sódio, o-fenantrona e solução padrão de ferro. A determinação de  $\text{Fe}^{+n}$  foi realizada através de curva analítica, no qual foram obtidas as concentrações de  $\text{Fe}^{2+}$  e Fe total das alíquotas amostradas em tempos diferenciados ao longo das reações. As leituras da concentração de ferro foram realizadas em espectrofotômetro em 508 nm.

#### 4.2.2.3 Determinação de Peróxido de Hidrogênio

As concentrações de peróxido de hidrogênio residual utilizado nos processos Fenton e foto-Fenton foram avaliados com o reagente Allper® (Peróxidos do Brasil®), através de metodologia espectrofotométrica fundamentada na reação com titânio, adaptada de Schick, Strasser e Hans-Henning (1997). Este método baseia-se na reação entre o titânio e peróxido de hidrogênio, levando à formação de complexo de coloração amarelada. As leituras dessa concentração foram realizadas em espectrofotômetro em 395 nm.

#### 4.2.2.4 Determinação de Fenóis Totais

A determinação de fenóis totais foi baseada na redução de ácidos fosfomolibídico e fosfotungstístico na presença de formas fenólicas, com formação de complexos azuis que absorvem fortemente entre 670 e 700 nm, segundo a descrição do método adaptado de APHA (2012). As leituras das concentrações de compostos fenólicos foram realizadas em espectrofotômetro em 700nm.

No tempo 0 (zero) foi realizado um branco com o corante PR5 com a

finalidade do mesmo não interferir na leitura da concentração de fenólicos totais, uma vez que ambos apresentam absorção de radiação em valores muito próximos.

#### 4.2.2.5 Determinação da Área Espectral

Para obter os espectros de absorção na região do ultravioleta-visível (190-800 nm), as amostras foram submetidas a varredura no espectrofotômetro.

#### 4.2.2.6 Determinação de Carbono Orgânico Dissolvido (COD)

As amostras foram previamente preparadas através de filtração em membrana de acetado de celulose 0,45 µm (Unifil), seguido da redução do pH para igual ou menor que 2.

O carbono orgânico total foi determinado através de um analisador de carbono orgânico dissolvido (HiperTOC), fundamentado na oxidação catalítica a elevadas temperaturas, assim como a determinação de CO<sub>2</sub> por espectroscopia infravermelho, conforme descrito no método 5310C do APHA (2012).

### 4.3 TESTES DE ECOTOXICIDADE

#### 4.3.1 Avaliação da Ecotoxicidade Aguda com *Daphnia magna*

Os testes de ecotoxicidade aguda foram realizados com *Daphnia magna* utilizando a metodologia descrita na norma NBR 12.713/ 2009 (ABNT, 2009).



Para avaliar a sensibilidade dos lotes foram realizadas cartas-controle, utilizando como composto de referência o cloreto de potássio (KCl) (Apêndice A). Foram utilizados para os ensaios somente os organismos que se apresentaram dentro das normas estipuladas pela ABNT NBR 12.713/ 2009 e na faixa de sensibilidade delimitada na carta-controle.

Os ensaios foram realizados com 20 mL de solução teste ou controle (somente meio de cultivo), com 10 filhotes em cada recipiente, sendo cada ensaio realizado em triplicata. Os organismos foram expostos às amostras por um período de 48h em uma temperatura de 20 °C, na ausência de luz e sem alimentação.

Ao final desse período, foram contabilizados os organismos imóveis em cada solução teste e no controle. Os resultados foram expressos em função da  $CE_{50}$ , em função da porcentagem da amostra, que corresponde à concentração capaz de imobilizar metade dos indivíduos testados. A  $CE_{50}$  foi calculada com o auxílio do *software* Biostat 2008 Professional, através do método de Probitos.

#### **4.3.2 Teste de Fitotoxicidade com *Lactuca sativa* (alface)**

Os ensaios de fitotoxicidade realizados com sementes de *Lactuca sativa* (variedade Boston Branca, Isla Pak®) foram realizados segundo metodologia adaptada de Sobrero e Ronco (2004).

Os testes foram realizados em placas de Petri previamente limpas, preenchidas com papel-filtro qualitativo (Unifil, 80g, 90mm), onde 4mL das amostras-teste foram adicionados. Foram utilizadas 15 sementes em cada placa e todas as amostras e controle foram testadas em triplicata. Para avaliar a fitotoxicidade do PR5, foram utilizadas soluções nas concentrações de 50, 100, 200, 400 e 800 mg L<sup>-1</sup>. Também foram realizados controles negativo e positivo, contendo água de osmose e glifosato 6%, respectivamente.

As placas foram incubadas a uma temperatura de 22°C (± 2°C), por 120 horas na ausência de luz. Ao final, foi avaliada a germinação, o alongamento das radículas bem como qualquer anomalia no desenvolvimento das radículas que a planta possa ter apresentado. O número de sementes germinadas em

cada placa foi contabilizado assim como o comprimento (cm) de todas as radículas. Os dados foram submetidos a análise de variância (ANOVA) com um critério ( $p < 0.05$ ) seguido de teste de Dunnet ( $p < 0.05$ ) usando o software BioEstat 5.0.

Com estes valores, foram calculados o Índice de Germinação (IG) (Equação 3) e Índice de Crescimento Relativo (ICR) (Equação 4) para cada amostra conforme descrito por Garcia *et al.* (2009).

$$IG = \frac{\text{Número de sementes germinadas}}{\text{Número total de sementes}} \quad (3)$$

$$ICR = \frac{\text{Média as raízes do controle} - \text{Média das raízes da amostra}}{\text{Média das raízes do controle}} \quad (4)$$

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 PLANEJAMENTO FATORIAL DAS CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS

Com o objetivo de identificar a melhor condição de degradação, foi realizado um planejamento fatorial completo  $2^2$  com ponto central, no qual foram analisadas as variáveis de relevância através de uma concentração fixa de corante PR5. Foram determinados níveis mínimos e máximos das concentrações de íons ferrosos e peróxido de hidrogênio, com o intuito de avaliar o efeito simultâneo das variáveis nos diferentes níveis. O ponto central foi realizado em triplicata com o objetivo de verificar a tendência dos resultados e erros.

O parâmetro principal para a escolha da condição ótima de degradação se baseou na redução da área espectral. Essa variável pode ser observada na Tabela 2.

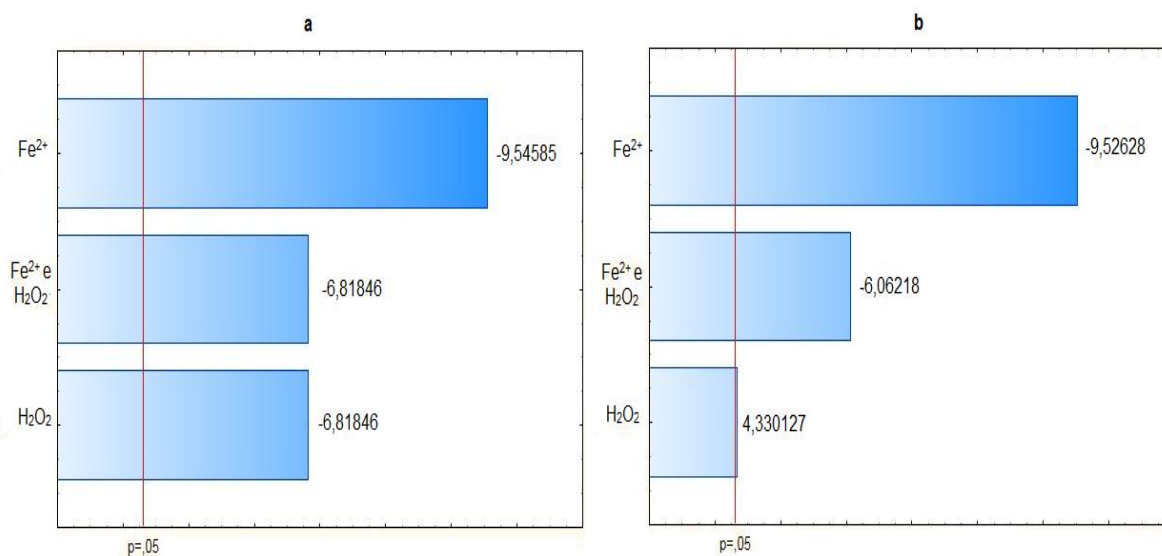
**Tabela 2. Otimização das concentrações de  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{H}_2\text{O}_2$  para degradação do corante PR5. (t= 10 min)**

Experimento	Concentração ( $\text{mg L}^{-1}$ )	Concentração ( $\text{mg L}^{-1}$ )	Redução da área espectral (%)	
	$\text{Fe}^{2+}$	$\text{H}_2\text{O}_2$	Fenton	Foto-Fenton
1	5	50	71	82
2	15	50	70	80
3	5	200	71	88
4	15	200	65	79
5/6/7	10	125	$71 \pm 0,8$	$84 \pm 0,6$

Através da otimização foi possível verificar que no processo Fenton não houve variações significativas de redução da área espectral frente as diferentes concentrações de ferro e peróxido de hidrogênio. Contudo, o processo foto-Fenton, apresentou melhor eficiência de degradação em baixas concentrações de íons ferrosos e altas de oxidante (experimento 3). Os experimentos 5, 6 e 7

apresentaram redução da área espectral de 71% para o processo Fenton e 84% para o processo foto-Fenton, no qual se obteve um desvio padrão de 0,8 e 0,6, respectivamente. Indicando assim, uma repetibilidade dos experimentos.

Todavia, a interpretação dos resultados da redução da área espectral não possibilita averiguar os possíveis erros, fazendo-se necessárias análises estatísticas sobre os dados. O gráfico de Pareto (Figura 5)



**Figura 5. Variáveis significativas segundo gráfico de Pareto para os processos (a) Fenton e (b) foto-Fenton.**

Segundo resultados expressos através do gráfico de Pareto (Figura 5a), foi possível observar que no processo Fenton as variáveis apresentaram efeito significativo na degradação do corante Preto Reativo 5, com tendência negativa para o aumento de todos os parâmetros, especialmente em altas concentrações de ferro (experimento 2 e 4). Em relação ao processo foto-Fenton, o gráfico de Pareto (Figura 5b) também apontou efeito significativo para todos os parâmetros analisados, apresentando tendência negativa em concentrações elevadas de ferro. Todavia, o aumento da dosagem de oxidante aumentou a eficiência do processo de degradação (experimento 3).

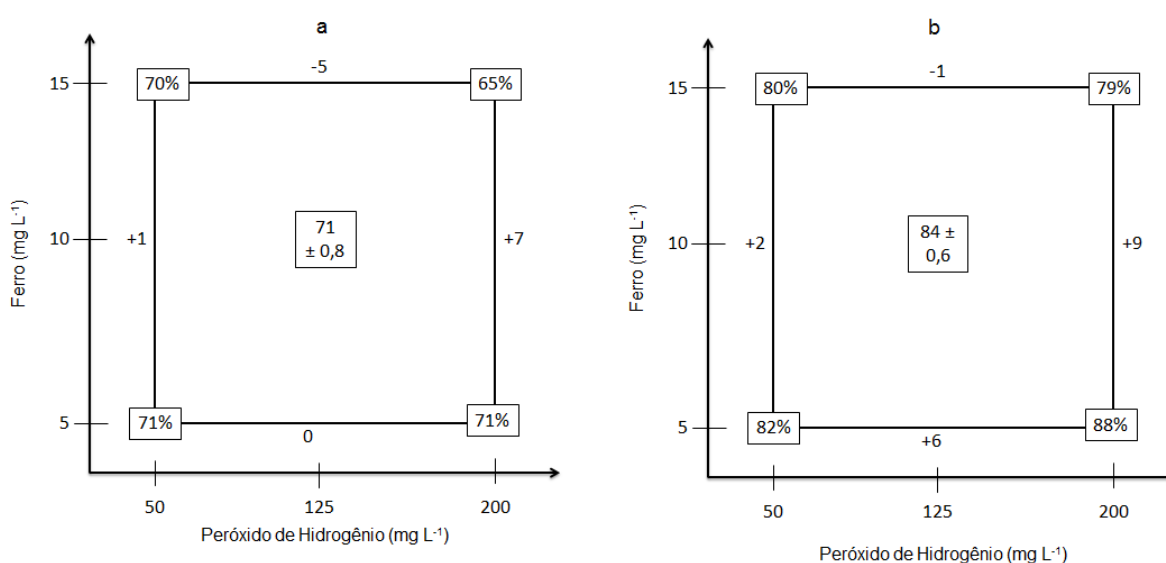
Para avaliar os efeitos que o ferro e o peróxido exercem sobre a degradação, foram realizados cálculos de efeitos segundo descrito por Neto, Scarminio e Bruns (2010). Os resultados estão expressos na Tabela 3.

**Tabela 3. Cálculos dos efeitos para os processos Fenton e foto-Fenton.**

	Fenton	Foto-Fenton
$\text{Fe}^{2+}$	- 3,5%	- 5,5%
$\text{H}_2\text{O}_2$	- 2,5%	+ 2,0%
$\text{Fe}^{2+}$ e $\text{H}_2\text{O}_2$	- 2,5%	- 3,5%

Através dessa análise foi possível averiguar que no processo Fenton o aumento da concentração de ferro e peróxido, tanto separadamente quanto em conjunto, resultaram em um efeito negativo sobre a degradação. O mesmo foi possível analisar para o processo foto-Fenton, com exceção do peróxido, que mostrou que quanto maior a concentração melhor seu efeito sobre a degradação do corante PR5.

Através da interpretação geométrica dos efeitos, foi possível observar a significância de cada parâmetro (Figura 6).



**Figura 6. Representação geométrica do planejamento fatorial do processo e seu efeito na redução da área espectral (a) Fenton e (b) foto-Fenton**

No processo Fenton os resultados obtidos não se mostraram muito diferentes frente às variações das condições experimentais, uma vez que o percentual de degradação manteve-se semelhante para todas as condições. Todavia, o processo foto-Fenton apresentou uma tendência positiva para a maior concentração de peróxido combinada com menor teor de ferro, apresentando maior grau de degradação do corante sobre essas circunstâncias.

A partir dos dados gerados na otimização da degradação do PR5 pelos dois diferentes processos, foi possível obter o contorno de resposta, e assim, determinar as melhores condições de trabalho (Figura 7).

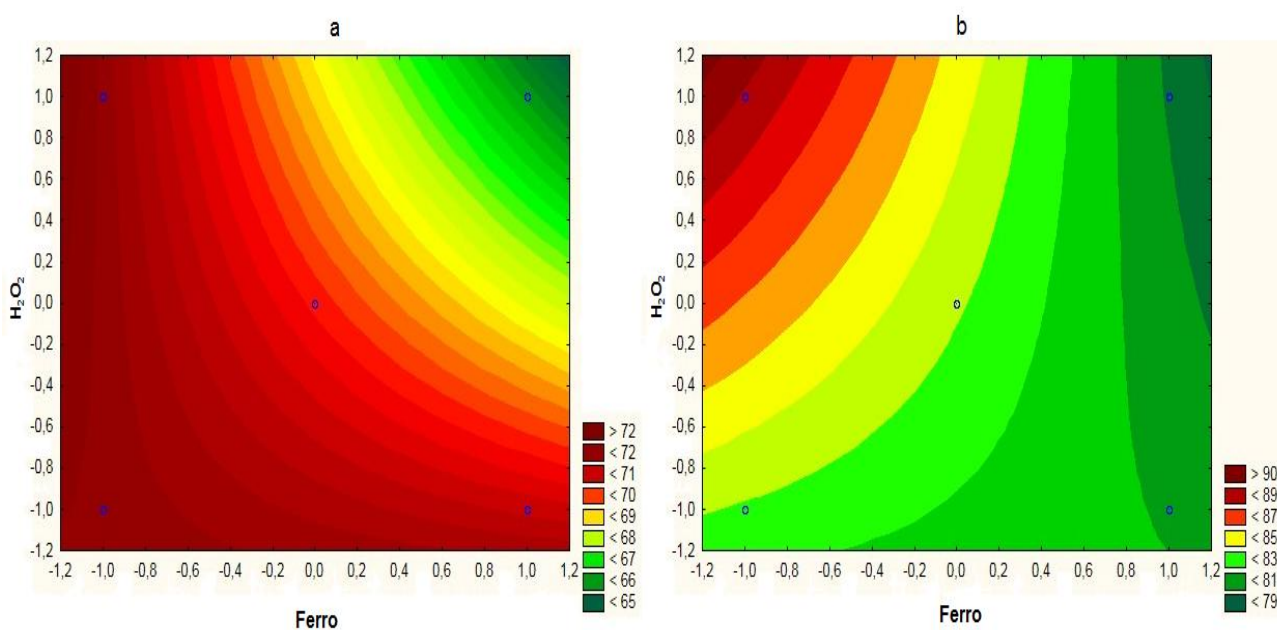


Figura 7. Contorno de resposta para os processos (a) Fenton e (b) foto-Fenton.

No processo Fenton a combinação de altas concentrações de ferro e peróxido apresentou pior rendimento de degradação (experimento 4), em contra partida, nos níveis mínimos desses reagentes, foi observado melhor eficiência na degradação (experimento 1). Também foi detectado um bom rendimento para a concentração mínima de ferro e máxima de peróxido

(experimento 3), indicando que a variação da dosagem de oxidante pouco interferiu na eficiência de degradação. Para o processo foto-Fenton, o melhor rendimento foi observado em baixa concentração ferro e alto teor de peróxido de hidrogênio (experimento 3). As demais interrelações dessas variáveis não apresentaram bom rendimento.

Após análise dos resultados obtidos através do planejamento fatorial, foi possível concluir que a condição ótima de degradação é representada pelo experimento 3, no qual trabalhou-se com concentrações de  $5 \text{ mg L}^{-1}$  de íons ferros e  $200 \text{ mg L}^{-1}$  de peróxido de hidrogênio. Além disso, trabalhando-se com as mesmas condições em ambos os processos é possível realizar uma comparação entre as eficiências apresentados pelos dois diferentes tratamentos.

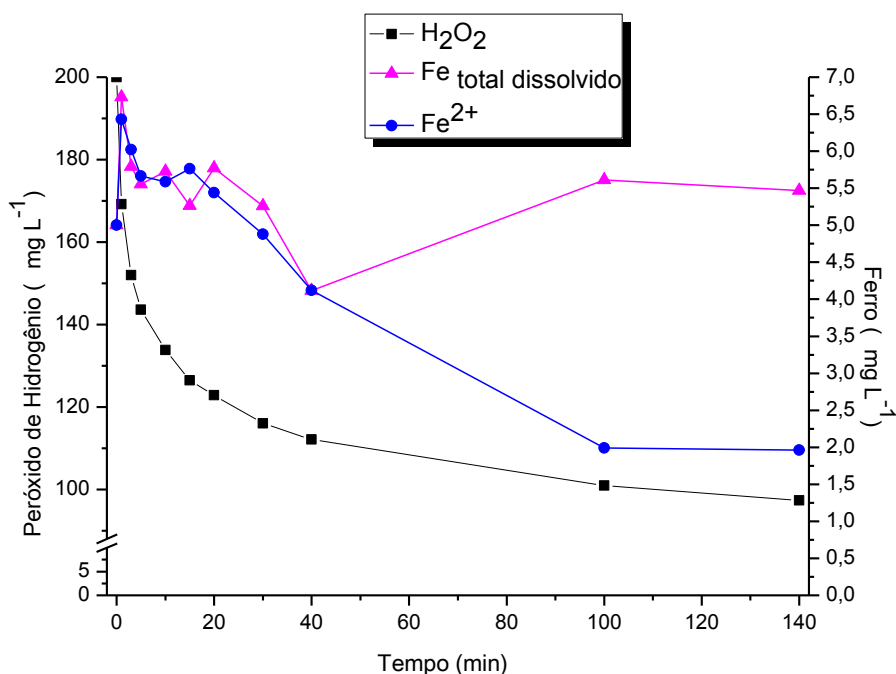
Cavalin e Bayer (2014), realizaram estudos de otimização para a degradação do corante Preto Reativo 5 por processo Fenton, sobre as mesmas condições de concentrações de PR5, íons ferrosos e peróxido de hidrogênio. Os resultados obtidos indicaram que as concentrações mínimas de  $\text{Fe}^{2+}$  apresentam melhor redução da área espectral, sendo independente da concentração de oxidante.

## 5.2 ESTUDO DE DEGRADAÇÃO

### 5.2.1 Degradação por Processo Fenton

Após realizado os estudos de otimização e determinada a melhor condição de trabalho, foram executadas cinéticas de degradação. Os tratamentos do processo Fenton tiveram duração de 140 minutos, no qual foram retiradas alíquotas de 1,5 mL nos tempos 0, 1, 3, 5, 10, 15, 20, 30, 40, 100 e 140 minutos e monitoradas as concentrações de peróxido de hidrogênio, ferro total dissolvido, ferro (II), fenólicos totais e área espectral. Com a análise dos resultados obtidos foi possível observar o comportamento de cada

parâmetro. O comportamento das concentrações de ferro e peróxido de hidrogênio estão representados na Figura 8.



**Figura 8. Monitoramento das concentrações de ferro e peróxido de hidrogênio na degradação do PR5 por processo Fenton.**

Após 140 minutos de tratamento foi possível observar um decaimento na concentração de Fe<sup>2+</sup> e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, indicando o consumo de ambos devido à reação. Entretanto, o consumo significativo de peróxido ocorre apenas nos primeiros 40 minutos de tratamento. Após esse período foi possível observar uma estabilização no consumo de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, provavelmente devido à queda do Fe<sup>2+</sup> dissolvido no meio, o que dificulta a formação de radicais hidroxila, catalisadas pelo ferro (HERNÁNDEZ-RODRÍGUEZ *et al.*, 2014).

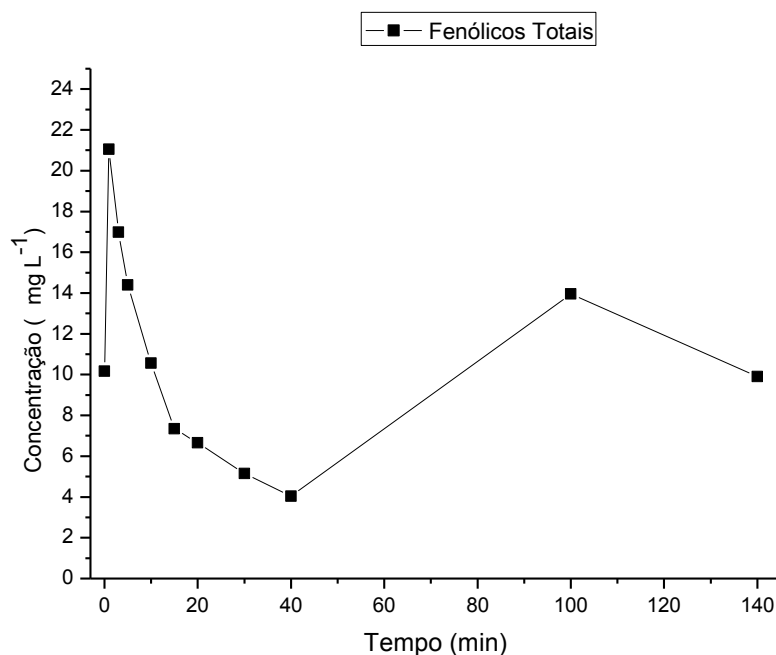
Durante todo o período de tratamento, pelo processo Fenton, a concentração de peróxido caiu de 200 ppm para 97,36 ppm, representando uma diminuição na ordem de aproximadamente 50%. Já o decaimento da concentração de ferro ocorreu de forma mais significativa, passando de 5 mg L<sup>-1</sup> para 1,96 mg L<sup>-1</sup>. Nota-se um aumento da concentração das formas ferrosas



nos primeiros minutos de tratamento, esse fato pode estar relacionado com a baixa taxa de homogeneização no início da reação.

O consumo mais lento da concentração de peróxido é característico do processo Fenton devido a limitação de íons ferrosos, uma vez que há a complexação do ferro por cadeias de ácidos carboxílicos, subprodutos da degradação do corante. A medida que essas cadeias menores são degradadas o ferro volta a ficar livre no meio reacional, porém, como íons férricos (HERNÁNDEZ-RODRÍGUEZ *et al.*, 2014).

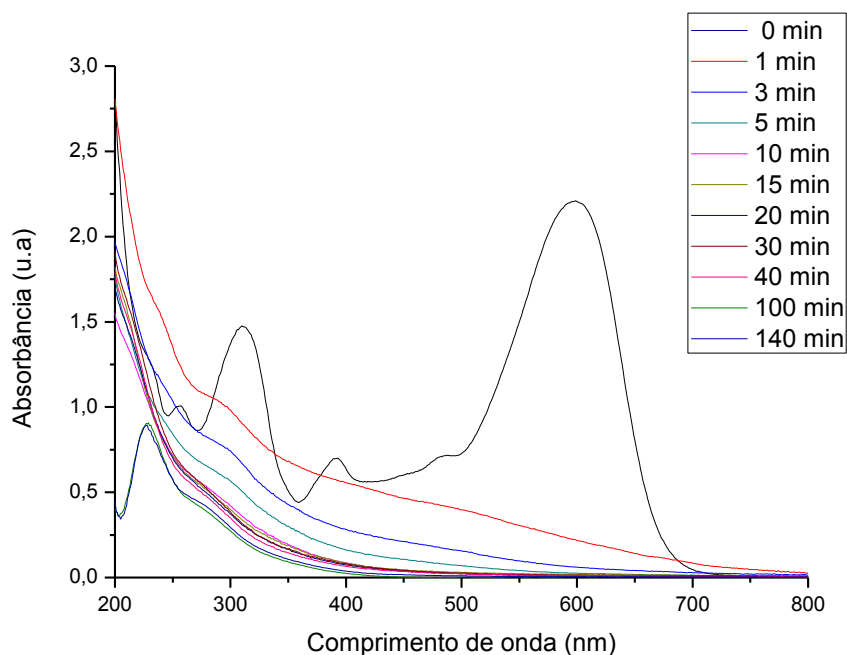
A solução de  $100 \text{ mg L}^{-1}$  do PR5 apresentou concentrações  $10,16 \text{ mg L}^{-1}$  de fenóis totais no tempo zero. No primeiro minuto de tratamento, foi possível observar o aumento desse número, em aproximadamente o dobro da concentração inicial ( $21,04 \text{ mg L}^{-1}$ ). A partir do primeiro minuto a presença de fenólicos totais sofreu decaimento nos primeiros 40 minutos de tratamento, chegando a uma concentração de  $4,04 \text{ mg L}^{-1}$ . Todavia, após esse período foi possível observar um aumento nessa concentração, terminando o tratamento com  $9,91 \text{ mg L}^{-1}$  de fenólicos, valor semelhante ao início do tratamento (Figura 9).



**Figura 9. Concentração de compostos fenólicos totais durante a degradação do corante PR5 por processo Fenton.**

O aumento inicial da concentração de fenólicos é normal em compostos que apresentam anéis aromáticos em sua estrutura. Estes tendem a sofrer adições eletrofílicas dos radicais hidroxilas presentes no meio, promovendo a formação de compostos fenólicos, e conseqüentemente o aumento da sua concentração. A formação de formas fenólicas por processos Fenton ocorre mais lentamente ao decorrer do tratamento e tendem a ser persistentes no meio por um período de tempo maior (TIBURTIBUS, PERALTA-ZAMORA e EMMEL, 2009).

Durante todo o tratamento houve o monitoramento da área espectral, para que assim, fosse possível acompanhar a redução da mesma, indicando a degradação do PR5 e de possíveis subprodutos que absorvam na região do UV-Vis (Figura 10).

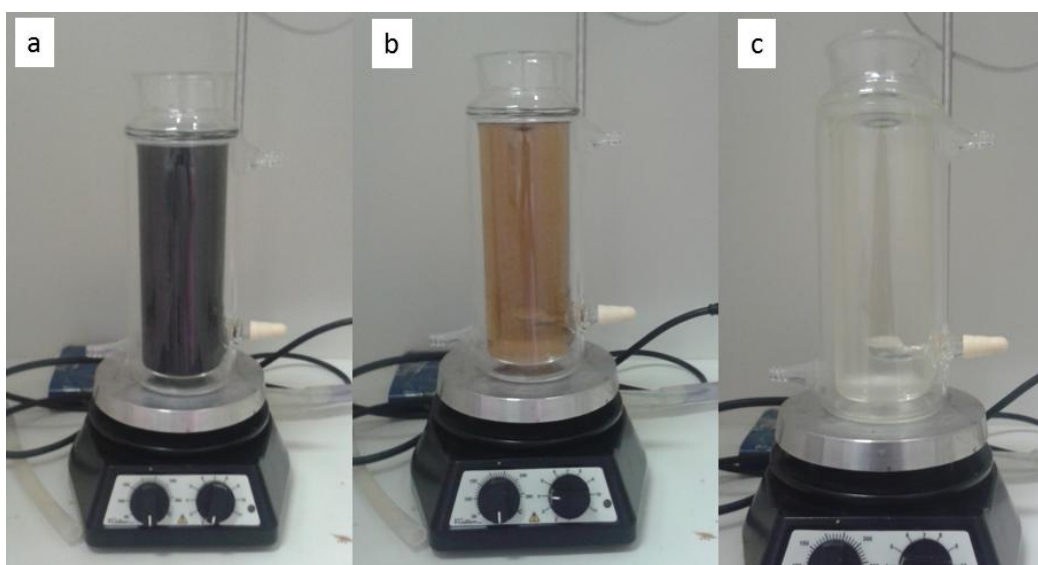


**Figura 10. Monitoramento da redução da área espectral na degradação do PR5 por processo Fenton.**

O primeiro minuto de tratamento apresentou uma redução de 43,96% da área espectral, com decaimento durante o transcorrer da cinética. Ao final da

reação foi observada a redução de 87,71% da área espectral. Essa diminuição na área espectral pode ser observada através da descoloração da solução inicial logo no tempo 1 min de reação. Depois do primeiro minuto de tratamento não há mais absorção na faixa de 600 nm, região em que o grupo cromóforo absorve, indicando assim, a degradação do Preto Reativo 5.

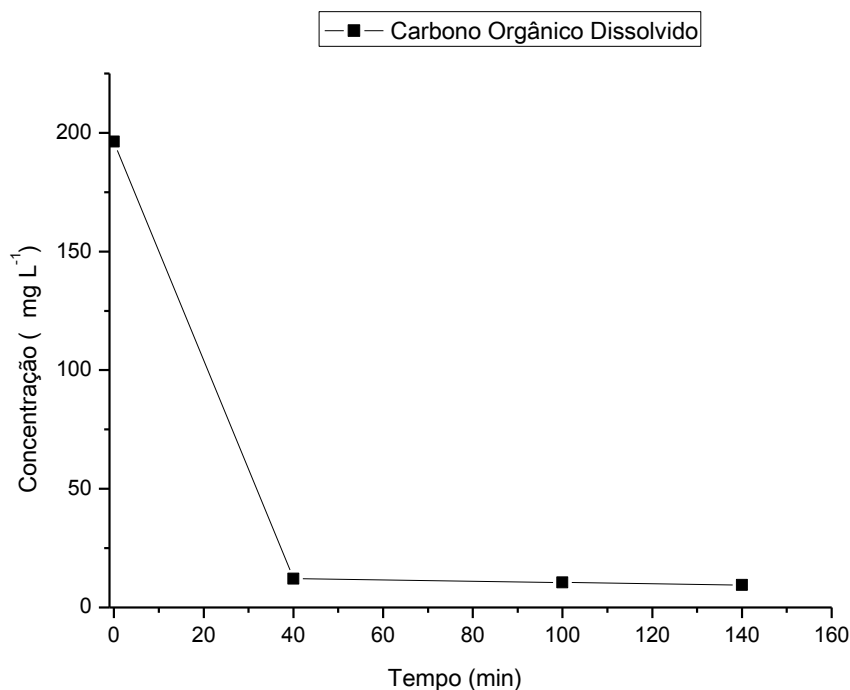
A degradação do grupo cromóforo está relacionado com a perda de coloração do corante Preto Reativo 5. Essa descoloração ao longo do tratamento pode ser observada na Figura 11.



**Figura 11. Descoloração do corante PR5 por processo Fenton nos tempos 0(a), 10(b) e 140(c) minutos.**

No decorrer do tratamento há a formação de novos picos na faixa entre 200 e 300 nm indicando a geração de subprodutos. Segundo Durigan, Vaz e Peralta-Zamora (2012), a formação desses picos pode estar relacionada com a geração de subprodutos aromáticos. Os autores realizaram estudos de degradação com corante Azul QR-19 por processo Fenton e obtiveram resultados semelhantes ao presente estudo, no qual a descoloração da solução se deu em cinco minutos de tratamento, alcançando uma redução de 95,7% da área espectral.

Para avaliar a degradação efetiva do corante Preto Reativo 5, ou seja, sua mineralização, foi analisado a concentração de carbono orgânico dissolvido (COD) presente na amostra (Figura 12).



**Figura 12. Monitoramento da concentração de carbono orgânico dissolvido da degradação do PR5 por processo Fenton.**

O decaimento de COD foi mais significativo nos primeiros 40 minutos de tratamento, no qual a concentração passou de 196,30 mg L<sup>-1</sup>, para 12,06 mg L<sup>-1</sup>. Ao final do tratamento a concentração de carbono orgânico dissolvido foi de 9,42 mg L<sup>-1</sup>, representando uma mineralização de 95,20%.

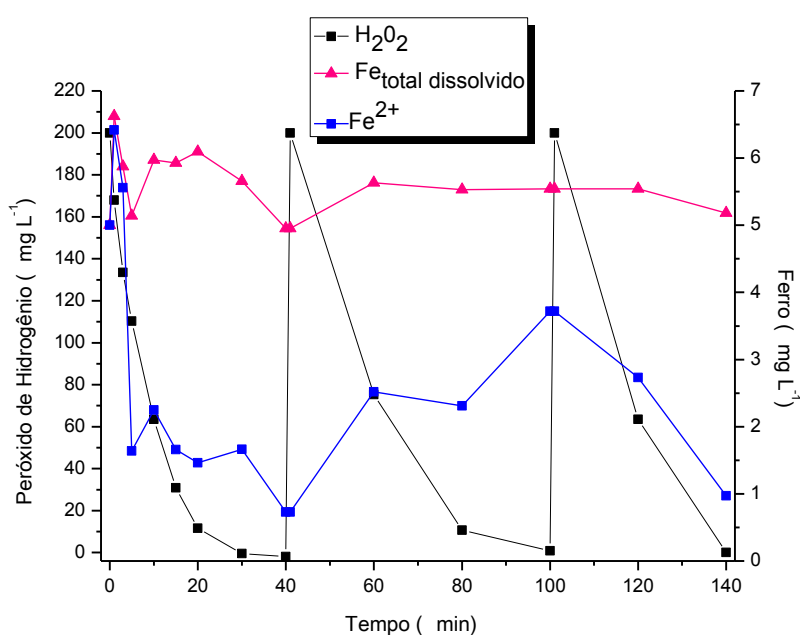
Durante o estudo realizado por Durigan, Vaz e Peralta-Zamora (2012), foi possível observar um decaimento da concentração de COT mais lenta do que a área espectral, sendo necessário, 60 minutos de reação para mineralização de aproximadamente 80% do composto.

A reação mais lenta para o processo Fenton e sua não mineralização, pode ser explicada em estudo realizado por Klammerth *et al.* (2009). A formação de ácido carboxílicos, provenientes da degradação do composto, inibi a

interação entre  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{H}_2\text{O}_2$ , e devido ao fato de não haver a regeneração dos íons ferrosos, a reação passe a acontecer de maneira mais lenta, dificultando a mineralização completa.

### 5.2.2 Degradação por Processo Foto-Fenton

Para fins de comparação de eficiência, o processo foto-Fenton seguiu as mesmas condições que o tratamento anterior, com retirada de alíquotas de 1,5 mL nos tempos 0, 1, 3, 5, 10, 15, 20, 30, 40, 100 e 140 minutos, sendo realizado monitoramento das concentrações de peróxido de hidrogênio, ferro total dissolvido, ferro (II), fenóis totais e área espectral. Todavia, devido o processo foto-Fenton apresentar um ciclo fotocatalítico, no qual o  $\text{Fe}^{3+}$  é regenerado a  $\text{Fe}^{2+}$ , o consumo de peróxido ocorre com maior velocidade. Tendo isso em vista, fez-se necessário a readição de  $\text{H}_2\text{O}_2$  nos tempos 40 e 100 min. O comportamento das concentrações de ferro e peróxido de hidrogênio podem estão representados na Figura 13.



**Figura 13. Monitoramento das concentrações de íons ferrosos e peróxido de hidrogênio na degradação do PR5 por processo foto-Fenton**

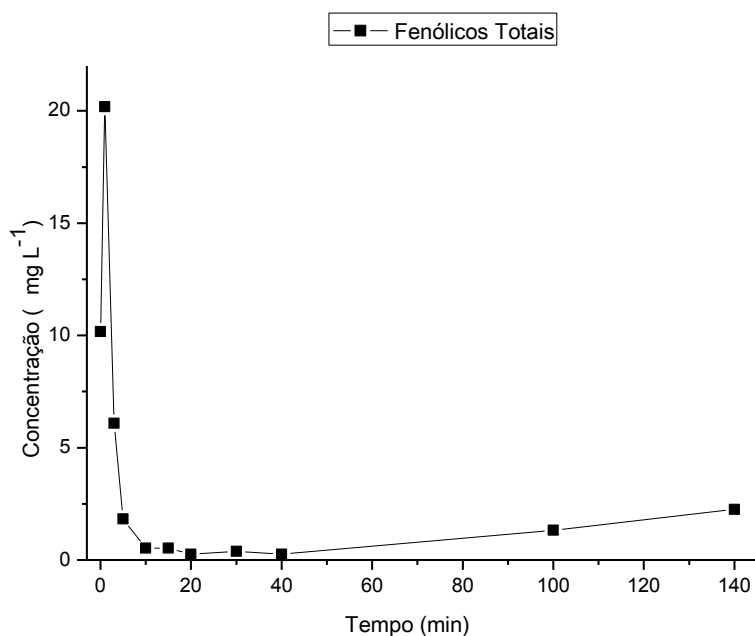
Os primeiros 40 minutos de reação foram suficientes para o consumo dos 200 mg L<sup>-1</sup> de peróxido de hidrogênio adicionado ao meio reacional, fazendo-se necessário a primeira readição do composto a solução em tratamento, realizada novamente com 200 mg L<sup>-1</sup> e restabelecendo a concentração inicial. A segunda parte da cinética apresentou-se mais lenta, no qual aos 100 minutos de reação a concentração de peróxido era de 0,91 mg L<sup>-1</sup>, representando um consumo de 99,56%, fazendo-se necessário uma segunda readição, também na ordem de 200 mg L<sup>-1</sup>. Ao fim do tratamento, 140 min, o peróxido residual era de 0,06 mg L<sup>-1</sup>, houve um maior consumo de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, que pode ser relacionado a uma maior geração de radicais hidroxilas disponíveis para interagir com o corante PR5, ocasionando em sua degradação.

Em contra partida, durante os 140 minutos de tratamento, foi possível observar oscilações na concentração de íons ferrosos, indicando a regeneração do Fe<sup>2+</sup> devido ao ciclo fotocatalítico.

No estudo realizado por Muruganandham e Swaminathan (2006), o corante Amarelo Reativo 14 foi submetido a diferentes tipos de tratamentos oxidativos, com a finalidade de observar qual o melhor meio de degradação. Foi realizada a comparação da eficiência de degradação do corante pelos processos Fenton e foto-Fenton. Os autores concluíram que, no início do tratamento de ambas as circunstâncias, as reações apresentaram comportamentos semelhantes, devido a igual presença de íons ferrosos.

No primeiro minuto de tratamento, a concentração de fenólicos totais apresentou comportamento semelhante ao processo Fenton, no qual houve o aumento da sua concentração numa ordem de aproximadamente 100%. Todavia, a variação da concentração desses durante o processo foto-Fenton apresentou comportamento diferenciado. Aos 40 minutos de reação a degradação dos compostos fenólicos presentes no meio apresentou-se mais eficiente, chegando a uma concentração de 0,26 mg L<sup>-1</sup>. Todavia, assim como observado no tratamento por Fenton, o processo foto-Fenton também apresentou aumento na concentração de fenóis totais após esse tempo. A presença de compostos fenólicos ao final do tratamento foi 2,25 mg L<sup>-1</sup>,

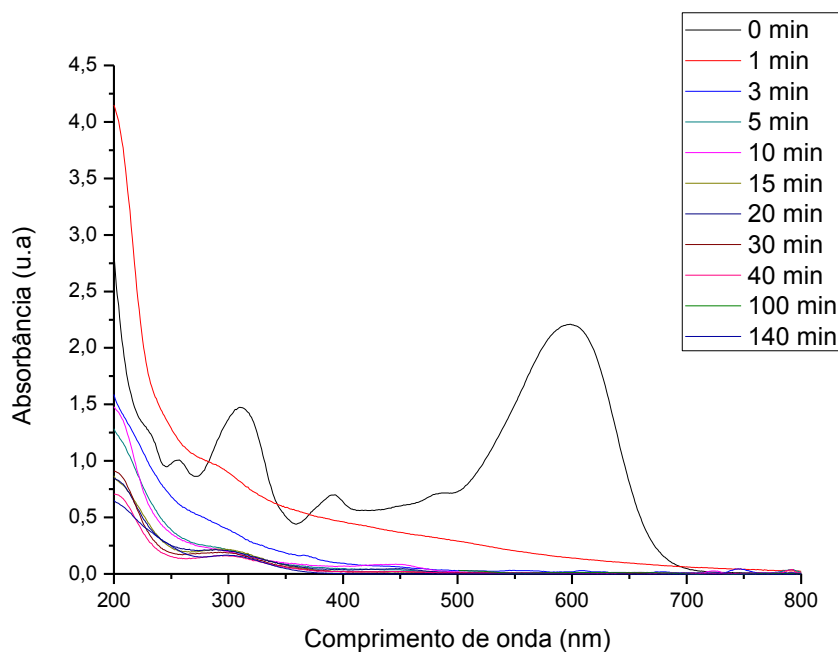
apresentando uma decaimento na ordem de 78% ao longo de todo o processo de tratamento. Esses dados podem ser observados na Figura 14.



**Figura 14. Concentração de compostos fenólicos totais durante a degradação do corante PR5 por processo foto-Fenton.**

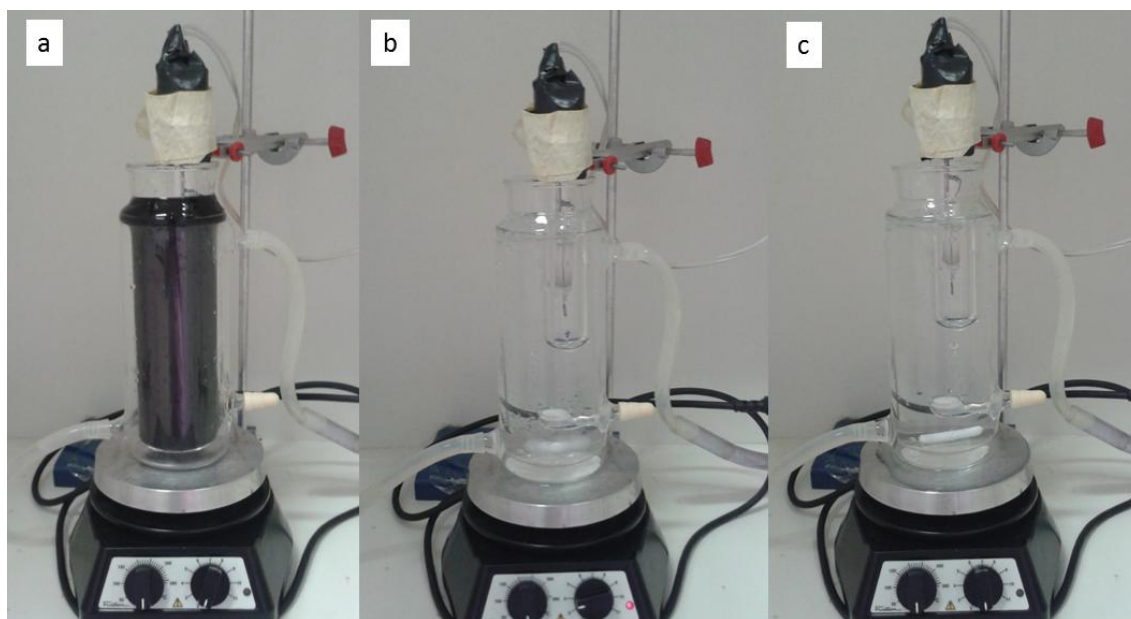
Assim como no processo anterior, a degradação do PR5, por foto-Fenton, também favorece a formação de compostos fenólicos por meio de adições eletrofílicas dos radicais hidroxilas nos compostos aromáticos. Contudo, a presença da radiação UVA faz que as ligações do grupo fenol se quebre, originando ácidos carboxílicos de cadeia curta, como por exemplo ácido oxálico, ácido acético e ácido maleico (TIBURTIBIUS, PERALTA-ZAMORA e EMMEL, 2009).

A área espectral também foi monitorada com o intuito de verificar a degradação do corante PR5. O primeiro minuto de tratamento obteve redução de 45,9% de sua área espectral, e ao final de 140 minutos essa porcentagem foi de 93,53%, conforme ilustrado na Figura 15.



**Figura 15. Monitoramento da redução da área espectral na cinética de degradação do PR5 por processo foto-Fenton.**

A descoloração ao longo do tratamento foto-Fenton, indicando a degradação do grupo cromóforo, pode ser observada na Figura 16.



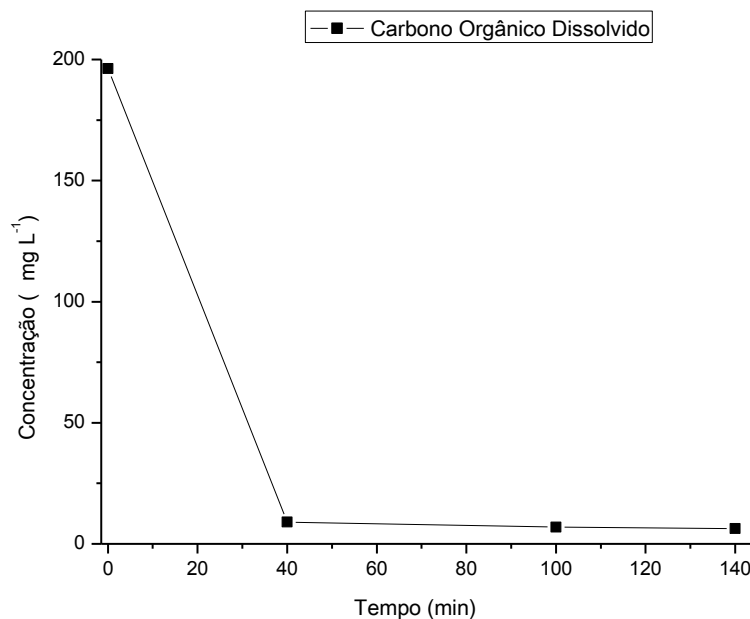
**Figura 16. Descoloração do corante do PR5 por processo foto-Fenton nos tempos 0(a), 10(b) e 140(c) minutos.**



Em estudos realizados por Durigan, Vaz e Peralta-Zamora (2012), a degradação, por processo foto-Fenton, do corante Azul QR-19 apresentou, novamente, resultados semelhantes. A quebra do grupo cromóforo, e conseqüentemente, a perda da coloração, ocorreu antes dos primeiros cinco minutos de reação. Através do monitoramento de carbono orgânico total, foi possível verificar uma mineralização superior a 95% do composto, em período de 30 minutos. A concentração de ferro total permaneceu constante durante toda a reação, com a regeneração do  $\text{Fe}^{2+}$ . Contudo, em tempos mais estendidos do tratamento, a regeneração do  $\text{Fe(II)}$ , acontece de forma mais lenta, isso se deve a possível formação de núcleos de óxido de ferro, impossibilitando que o mesmo reaja. Esse mesmo comportamento pode ser observado durante o tratamento do Preto Reativo 5.

Zanella *et al.* (2010), realizaram estudos de degradação, por processo foto-Fenton, com o corante Preto Reativo 5 e, constatou remoção de 100% de coloração aos 60 minutos de tratamento. Segundo o autor, os subprodutos mais comuns formados ao final desse processo são ácidos orgânicos, principalmente o ácido oxálico, que absorvem na faixa próxima de 200 nm. Essa pesquisa justifica a formação de picos entre 200 e 300 nm, entretando, devido a maior eficiência do processo foto-Fenon os picos observados foram mais discretos quando comparados com o processo Fenton, ou seja, houve uma menor formação de subprodutos que absorvem na região do ultravioleta.

Com a finalidade de avaliar a degradação efetiva do corante Preto Reativo 5, ou seja, sua mineralização, foi analisado a concentração de carbono orgânico dissolvido (COD) presente na amostra (Figura 17).



**Figura 17. Concentração de carbono orgânico dissolvido durante o tratamento do PR5 por processo foto-Fenton.**

O COD inicial da solução de 100 mg L<sup>-1</sup> do PR5 é de 196 mg L<sup>-1</sup>, e após 40 minutos de tratamento foi possível verificar uma redução de 95,43% de sua concentração (8,98 mg L<sup>-1</sup>), indicando uma alta taxa de mineralização durante esse período. Todavia, no restante do tratamento a redução de COD foi pouco significativa, apresentando concentração final de 6,27 mg L<sup>-1</sup>, totalizando uma redução de 96,8% de carbono orgânico dissolvido durante o tratamento por foto-Fenton.

A degradação do corante reativo Azil QR-19 por processo foto-Fenton, realizada por Durigan, Vaz e Peralta-Zamora (2012), apresentou um decaimento de 95% da concentração de carbono orgânico total, após 30 minutos de tratamento.

### 5.3 TESTES DE ECOTOXICIDADE

Os resultados obtidos através das cinéticas de degradação foram avaliados para que fossem determinados os melhores pontos amostrais para submissão aos testes ecotoxicológicos. Esses pontos foram escolhidos com base nas concentrações dos compostos fenólicos no decorrer da cinética, ou seja, os tempos nos quais foram observadas variações significativas nas concentrações de fenóis totais.

Os pontos definidos para a realização dos testes foram 0, 1, 10, 40 e 140 minutos. Todas as amostras tiveram seu pH previamente ajustado para 7 e o peróxido de hidrogênio residual abatido com solução de catalase 4%. Para fins de comparação, os cálculos da  $CE_{50}$  foram realizados para os pontos 0, 40 e 140 minutos.

#### 5.3.1 Ecotoxicidade Aguda com *Daphnia magna*

Após determinados os pontos para os testes de ecotoxicidade, os ensaios foram realizados conforme descrito no item 5.3. Após 48h de exposição, verificou-se o número de indivíduos imóveis e foi calculada a concentração efetiva média ( $CE_{50}$ ), em função da porcentagem de amostra (%), tanto para a solução do corante, quanto para as amostras tratadas. Vale ressaltar que a  $CE_{50}$  calculada para as amostras referentes ao processo durante o tratamento não corresponde à concentração de corante PR5 responsável pela imobilização de 50% dos indivíduos. Isso se deve ao fato que apenas no tempo zero se sabe a concentração real do corante, sendo a  $CE_{50}$  das amostras tratadas referentes aos subprodutos tóxicos gerados durante o tratamento.

A  $CE_{50}$  calculada para o PR5 foi de 32,56 mg L<sup>-1</sup>. Em estudos realizados por Luna colaboradores (2014), a  $CE_{50}$  encontrada para do PR5 para *D. similis* foi de 36 mg L<sup>-1</sup>.

Após 48 horas de exposição dos organismos com a amostra foram obtidos os resultados expressos na Tabela 4.

**Tabela 4. Ecotoxicidade do corante PR5 antes e após o tratamento por processos Fenton e foto-Fenton para *Daphnia magna*.**

	FENTON			FOTO-FENTON		
	(CE <sub>50</sub> )	UT	% de Efeito Observado	(CE <sub>50</sub> )	UT	% de Efeito Observado
0 min	32,56%	3.2	100	32,56%	3.1	100%
40 min	> 100%	< 1	100	19,24%	5.2	100
140 min	70,72%	1.4	100	> 100%	< 1	46,7

**Legenda:** (UT = 100/CE<sub>50</sub>):Unidades tóxicas.

Após 40 minutos de tratamento a amostra proveniente do processo Fenton não apresentou ecotoxicidade. Todavia, no final do tratamento (140min) a CE<sub>50</sub> da amostra foi de 70,72%, voltando a expressar toxicidade aos organismos, porém, em um percentual menor que a do composto inicial. Em relação ao processo foto-Fenton a amostra obtida após 40 min de tratamento apresentou seu maior percentual de ecotoxicidade, com CE<sub>50</sub> de 19,24%. Ao final do tratamento, 140 minutos, há a diminuição da toxicidade, com uma CE<sub>50</sub> >100%. Em relação a porcentagem de efeito significativo, foram analisadas os organismos imóveis das amostras sem diluição, e foi constatado que apenas no tempo de 140 min do processo foto-Fenton houve uma diminuição desse resultado, sendo observada 46,7% de organismos imóveis.

Nas amostras coletadas nos tempos 1 e 10 minutos foram realizados apenas testes com a amostra sem diluição (100%), para verificar a existência de ecotoxicidade naquele ponto. O processo Fenton gerou imobilidade em 75% dos organismos após 1 min e 81,7% após 10 min. Já o processo foto-Fenton apresentou para os tempos 1 e 10 minutos imobilidade de 81,7% e 7,5% dos organismos, respectivamente.

Apesar da eficiente redução da área espectral e da concentração de fenóis totais e carbono orgânico dissolvido, foi possível observar em alguns pontos aumento de toxicidade, mostrando assim, a necessidade de avaliação conjunta dos parâmetros físico-químicos com os ecotoxicológicos.

Os resultados das análises de COD apontaram que não houve a mineralização completa do corante, indicando uma possível formação de subprodutos. Segundo Wang *et al.* (2003), a degradação do corante Remazol Black 5 por processos avançados de oxidação podem acarretar na geração de ácidos carboxílicos de cadeia curta como, por exemplo, ácidos acéticos, aldeídos e cetonas, ocasionando em uma toxicidade maior do que a do próprio corante.

Segundo a literatura, é comum observar o aumento da ecotoxicidade na oxidação de corantes, principalmente por processo foto-Fenton, nos tempos intermediários. Esse aumento se deve principalmente pela degradação parcial do composto, levando a formação de moléculas com degradação mais lenta, acarretando em uma residência maior no meio. Todavia, ao prolongar a cinética de degradação pode-se atingir a diminuição da toxicidade (LUNA *et al.*, 2014).

### 5.3.2 Fitotoxicidade com *Lactuca sativa*

Para fins de comparação de bioensaios, os tempos escolhidos para os testes de fitotoxicidade foram os mesmos dos ensaios com *Daphnia magna*.

Primeiramente, foi avaliada a fitotoxicidade do PR5 às sementes. Soluções de diferentes concentrações (50, 100, 200, 400 e 800 ppm) foram testadas. Todos os ensaios foram realizados em triplicata.

**Tabela 5. Efeito de diferentes concentrações do corante PR5 em sementes de *Lactuca sativa*.**

Concentração (mg L <sup>-1</sup> )	Crescimento Médio da Radícula (cm)	ICR	IG (%)	Efeito
Controle	3,8 ± 1,7	-	-	-
50	4,0 ± 1,7	1,0	100,0	SE
100	4,4 ± 1,4	1,1	100,0	SE
200	3,7 ± 1,5	1,0	87,7	SE
400	4,1 ± 1,5	1,1	90,2	SE
800	3,5 ± 1,4	0,9	100,0	SE

**Legenda:** (-): Não se aplica; (ICR): Índice de Crescimento Relativo; (IG): Índice de Germinação (SE): Sem efeito.

Os resultados obtidos não indicaram efeito significativo do corante PR5 sobre as sementes, uma vez que em todas as concentrações testadas o desenvolvimento das radículas e o ICR não foram estatisticamente diferentes do controle. A Tabela 5 apresenta os valores médios do crescimento da radícula (cm), os índices de crescimento relativo, o índice de germinação e o efeito do corante sobre as sementes.

Em seguida, foram realizados testes com as amostras do corante PR5 antes e após o tratamento (Tabela 6).

**Tabela 6. Fitotoxicidade do corante PR5 por processos Fenton e Foto-Fenton em sementes de *Lactuca sativa*.**

	FENTON			FOTO-FENTON		
	CMR	ICR	Efeito	CMR	ICR	Efeito
0 min	3,9 ± 1,6	1,0	SE	3,9 ± 1,6	1,0	SE
1 min	3,8 ± 1,5	0,8	SE	4,1 ± 1,5	0,9	SE
10 min	3,8 ± 1,6	0,9	SE	3,5 ± 1,3	0,8	SE
40 min	3,6 ± 1,6	0,8	SE	1,6 ± 0,9	0,4	I
140 min	3,0 ± 0,7	0,9	SE	3,4 ± 0,7	1,0	SE

**Legenda:** (-): Não aplicável; (CMR): Crescimento médio da radícula; (ICR): Índice de crescimento da radícula; (I): Inibição do crescimento da radícula.

Os resultados obtidos do crescimento médio da radícula foram analisados através de métodos estatísticos, através de análise de variância (ANOVA) e em seguida, utilizado o software BioEstat. No geral, as amostras não apresentaram efeito significativo sobre a semente, com ICR variando entre 0,9 e 1,1. Todavia, após 40 minutos do tratamento foto-Fenton, observou-se a inibição do crescimento médio das radículas, com ICR de 0,4. Dentre os testes realizados com *Daphnia magna*, esse ponto foi o que apresentou maior toxicidade, demonstrando assim a compatibilidade entre os testes.

Silva *et al.* (2011), realizaram estudos de degradação com o corante Azul Reativo 21. Sementes de *Lactuca sativa* foram expostas a amostras antes e após o tratamento, sendo assim possível constatar o aumento de toxicidade ao final do processo. A porcentagem observada da inibição inicial sobre as sementes era de 7,42%, todavia, após a amostra ser submetida a oxidação química foi constatado um aumento na inibição para 61,5%. Esse aumento de

toxicidade pode estar relacionado com a geração de subprodutos mais agressivos do que o corante Azul Reativo 21.

Torres e Cheminko (2013), realizaram estudos de degradação do corante Preto Reativo 5 por processos avançados de oxidação e, observaram uma redução no crescimento da radícula exposta a amostra tratada durante 60 minutos por processo foto-Fenton, indicando um aumento de fitotoxicidade.

Tendo isso em vista, é possível averiguar que o bioensaio com *Lactuca sativa* é sensível tanto para a redução da ecotoxicidade, quanto para o aumento da mesma.

## 6 CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos nesse trabalho, foi possível observar como o planejamento pode contribuir para a realização de experimentos, pois a otimização do processo indicou as condições ótimas de trabalho.

Após estipuladas os melhores parâmetros para o desenvolvimento desse trabalho, foi possível observar uma melhor eficiência cinética no tratamento do corante Preto Reativo 5 por processo foto-Fenton. No qual se obteve uma redução de área espectral de 93,53%, diminuição de fenólicos totais de 10,16 mg L<sup>-1</sup> para 2,25 mg L<sup>-1</sup> e mineralização do corante em uma ordem de 96,8%.

Todavia, a redução desses parâmetros não foi suficiente para a diminuição da toxicidade da amostra frente aos bioensaios com *Daphnia magna* e *Lactuca sativa*. No qual em alguns pontos, a toxicidade dos subprodutos gerados se apresentaram maiores que a do próprio corante, podendo indicar a formação de ácidos carboxílicos de cadeias curtas ou aminas.

Os estudos realizados através do processo Fenton, também apresentaram bons resultados com uma redução da área espectral de 87,71% e mineralização de 95,20%. Entretanto, a remoção de compostos fenólicos do meio não apresentou resultados satisfatórios.

Com isso, faz-se necessário uma análise mais aprofundada sobre o tempo de cinética e os subprodutos gerados dentro do período de degradação, para estudar a viabilidade da implantação desse sistema em uma larga escala.



## 7 ETAPAS FUTURAS

- Confirmação da formação de aminas;
- Análise da absorção do corante pelo papel filtro e sua possível interferência na fitotoxicidade da solução;
- Uso de mais organismos para avaliar a ecotoxicidade em pelo menos três níveis tróficos;
- Avaliação da genotoxicidade;
- Uso de técnicas que possam detectar os subprodutos formados, como por cromatografia.

## REFERÊNCIAS

ABIT, Associação Brasileira da Indústria Têxtil e de Confecção. **Indústria Têxtil e de Confecção Brasileira**. Brasília, 2013. Disponível em: [http://www.abit.org.br/conteudo/links/publicacoes/cartilha\\_rtcc.pdf](http://www.abit.org.br/conteudo/links/publicacoes/cartilha_rtcc.pdf). Acesso em 30 de nov. 2014.

ALMEIDA, E.; ASSALIN M. R.; ROSA. M. A, DURÁN, N. Tratamento de efluentes industriais por processos oxidativos na presença de ozônio. **Química Nova**. V. 27, p. 818-824, 2004.

ALMEIDA, E. J. R.; CORSO, C. R. Comparative study of toxicity of azo dye Procion Red MX-5B following biosorption and biodegradation treatments with the fungi *Aspergillus niger* and *Aspergillus terreus*. **Chemosphere**. V. 112, p. 317-322, 2014.

ALVIM, L.B.; KUMMUROW, F.; BEIJO, L. A.; LIMA, C. A. A.; BARBOSA, S. Avaliação da citogenotoxicidade de efluentes têxteis utilizando *Alliumcepa L*. **Ambiente & Água**. V. 6, p.255-265, 2011.

APHA-AWWA-WEF. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. 22th ed., American Public Health Association: Washington DC, 2012.

ARAÚJO, F. V. F.; YOKOYAMA, L. Remoção de cor em soluções de corantes reativos por oxidação com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV. **Química Nova**. V.29, p. 11-14, 2006.

ABNT, ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 12.713**: Ecotoxicologia Aquática – Toxicidade Aguda – Método de Ensaio com *Daphnia sp* (Crustacea, Cladocera). Rio de Janeiro, 2009.

BABUPONNUSAMI, A.; MUTHUKUMAR, K. A review of Fenton and improvents to the Fenton processes for wastewater treatment. **Journal of Environmental Chemical Engineering**. V. 2, p. 86-94, 2014.

BAE, J.; FREEMAN, H. S. Aquatic toxicity evaluation of copper-complexed direct dyes to the *Daphnia magna*. **Dyes and Pigments**. V 73, p. 126-132, 2007.

BAGAL, M. V.; GOGATE, P. R. Wastewater treatment using hybrid treatment schemes based on cavitation and Fenton chemistry: A review. **Ultrasonics Sonochemistry**. V. 21, p. 1-14, 2014.

BELTRAME, L. T. C. **Caracterização de efluente têxtil e proposta de tratamento**. 2000. 179f. Dissertação (Mestre em Engenharia Química) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal, 2000.

BEZERRA, M. A.; SANTOS, Q. O.; SANTOS, A. G.; NOVAES, C. G.; FERREIRA, S. L. C.; SOUZA, V. S. Simplex optimization: A tutorial approach and recent applications in analytical chemistry. **Microchemical Journal**. V. 124, p. 45-54, 2015.

BOKARE, A. D.; CHOI W. Review of iron-free Fenton-like systems for activating H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in advanced oxidation processes. **Journal of Hazardous Materials**. V. 275, p. 121-135, 2014.

CAVALIN, E.; BAYER, F. **Avaliação do potencial de processos fenton na degradação de diferentes compostos modelo empregando reator de bancada e reator solar tipo CPC**. 2014. 83 f. Trabalho de Conclusão de Curso – Curso Superior de Tecnologia em Processos Ambientais, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2014.

CEMA – Conselho Estadual do Meio Ambiente – Resolução 081/2010. Diário Oficial nº 8326 do dia 19 de outubro de 2010.

CETESB, Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. **Guia técnico ambiental da indústria têxtil – série P + L**. 2009.

CISNEROS, R. L.; ESPIZONA, A. G.; LITTER, M. I. Photodegradation of an azo dye of the textile industry. **Chemosphere**. V. 48, p. 393-399, 2002.

CHARLES, J.; SANCEY, B.; MORIN-CRINI, N.; BADOT, P.; DEGIORGI, F.; TRUNFIO, G.; CRINI, G. Evaluation of the phytotoxicity of polycontaminated industrial effluents using the lettuce plant (*Lactuca sativa*) as a bioindicator. **Ecotoxicology and Environmental Safety**. V. 74, p. 2057- 2064, 2011.

CONAMA – Conselho Ambiental do Meio Ambiente – **Resolução nº 430**, de 31 de maio de 2011.

COSTA, C. R.; OLIVI, P.; BOTTA, C. M. R.; ESPINDOLA, E. L. G. A toxicidade em ambientes aquáticos: discussão e métodos de avaliação. **Química Nova**. V. 31, p. 1820-1830, 2008.

DURIGAN, M. A. B.; VAZ, S. R.; PERALTA-ZAMORA, P. Degradação de poluentes emergentes por processo Fenton e foto-Fenton. **Química Nova**. V. 35, p. 1381-1387, 2012.

FIEMG, Federação das Indústrias do Estado de Minas Gerais. **Guia técnico ambiental da indústria têxtil**. 2014. Disponível em: [http://www.feam.br/images/stories/producao\\_sustentavel/GUIAS\\_TECNICOS\\_AMBIENTAIS/guia\\_textil.pdf](http://www.feam.br/images/stories/producao_sustentavel/GUIAS_TECNICOS_AMBIENTAIS/guia_textil.pdf). Acesso em 02 de fev. de 2015.

FREIRE, R. S.; PELEGRINI, R.; KUBOTA, L. T.; DURÁN N. Novas tendências para o tratamento de resíduos industriais contendo espécies organocloradas. **Química Nova**. V. 23, p. 504-511, 2000.

FURLAN, F. R. **Avaliação da eficiência do processo de coagulação e adsorção no tratamento de efluentes têxteis**. 2008. 151 f. Dissertação (Mestre) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2008.

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 TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Systems and their Toxic Effects on *Lactuca sativa* Seedlings. **Journal of the Brazilian Chemical Society**. V. 20, p. 1589-1597. 2009.

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

HERNÁNDEZ-RODRÍGUEZ, M. J.; FERNÁNDEZ-RODRÍGUEZ, C.; DOÑA-RODRÍGUEZ, J.M.; GONZÁLEZ-DIAZ, O. M.; ZERBANI, D.; PEÑA, J. P. Treatment of effluents from wool dyeing process by photo-Fenton at solar pilot plant. **Journal of Environmental Chemical Engineering**. V. 2, p. 163-171, 2014.

KAMMRADT, P. B. **Remoção de cor de efluentes de tinturarias industriais através de processo de oxidação avançada**. 2004. 107 f. Dissertação (Mestre) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Hídricos, Universidade Federal do Paraná. Curitiba, 2004.

KHATRI, A.; PEERZADA, M. H.; MOHSIN, M.; WHITE, M.A review on developments in dyeing cotton fabrics with reactive dyes for reducing effluent pollution. **Journal of Cleaner Production**. V. 87, p. 50-57, 2014.

KLAMERTH, N.; RIZZO, L.; MALATO, S.; MALDONADO, M. I.; AGUERA, A.; FERNÁNDEZ-ALBA, A. R. Degradation of fifteen emerging contaminants at  $\mu\text{g L}^{-1}$  initial concentrations by mild solar photo-Fenton in MWTP effluents. **Water Research**. V. 44, p. 545-554, 2009.

KNIE, J. L. W.; LOPES, E. W. B. **Testes ecotoxicológicos: métodos, técnicas e aplicações**. Florianópolis: FATMA / GTZ, 2004.

KUNZ, A.; PERALTA-ZAMORA, P; MORAES, S. G.; DURÁN, N. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. **Química Nova**. V. 25, p. 78-82, 2002.

LUNA, L. A. V.; SILVA, T. H. G.; NOGUEIRA, R. F. P.; KUMMOROW, F.; UMBUZEIRO, G. A. Aquatic toxicity of dyes before and after photo-Fenton treatment. **Journal of Hazardous Materials**. V. 276, p. 332-338, 2014.

MURUGANANDHAM, M.; SWAMINATHAN, M. Advanced oxidative decolourisation of Reactive Yellow 14 azo dye by UV/TiO<sub>2</sub>, UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>2+</sup> processes - a comparative study. **Separation and Purification Technology**. V. 48, p. 297-303, 2006.

NETO, B. B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Como fazer experimentos**. Porto Alegre: Bookman, 2010.

NEYENS, E.; BAEYENS, J. A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique. **Journal of Hazardous Materials**. V. B98, p. 33-50, 2003.

PELLEGGRI, V.; GORBI, G.; BUSCHINI. Comet Assay on *Daphnia magna* in eco-genotoxicity testing. **Aquatic Toxicology**. V. 155, p. 261-268, 2014.

POURAN, S. R.; AZIZ, A. R. A.; DAUD, W. M. A. W. Review on the main advances in photo-Fenton oxidation system for recalcitrant wastewaters. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**. V.21, p. 53-69, 2014.

QIN, L.; HUANG, Q.; WEI, Z.; WANG, L.; WANG, Z. The influence of hydroxyl-functionalized multi-walled carbon nanotubes and pH levels on the toxicity of lead to *Daphnia magna*. **Environmental Toxicology and Pharmacology**. V. 39, p. 199-204, 2014.

SALVADOR, T. **Degradação de corantes têxteis por processos oxidativos avançados do tipo Fenton**. 2011. 77 f. Dissertação (Mestre em Química) – Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Paraná. Curitiba, 2011.

SILVA, M. C.; CORRÊA, A. D.; AMORIM, M. T. S. P.; PARPOT, P.; TORRES, J. A.; CHAGAS, P. M. B. Decolorization of the phthalocyanine dye reactive blue 21 by turnip peroxidase and assessment of its oxidation products. **Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic**. V. 77, p. 9-14, 2011.

SCHICK, R.; STRASSER, I.; HANS-HENNING, S. Fluorometric determination of low concentrations of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in water: comparison with two other methods and application to environmental samples and drinking-water treatment. **Water Research**. V. 31, p. 1371-1378, 1997.

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

TIBURTIUS, E. R. L.; PERALTA-ZAMORA, P.; EMMEL, A. Degradação de benzeno, tolueno e xilenos em águas contaminadas por gasolina, utilizando processos Fenton e foto-Fenton. **Química Nova**. V. 32, p. 2058-2063, 2009.

TORRES, M.; CHEMINSKI, T. Avaliação da degradação de corante têxtil por processos Fenton e foto-Fenton. 62 f. Trabalho de Conclusão de Curso – Curso Superior de Tecnologia em Processos Ambientais, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2013.

TOUMI, H.; BOUMAIZA M.; MILLET, M.; RADETSKI, C. M.; FELTEN, V.; FÉRARD, J. F. Is acetylcholinesterase a biomarker of susceptibility in *Daphnia magna* (Crustacea, Cladocera) after deltamethrin exposure? **Chemosphere**. V. 120, p. 351-356, 2014.

VAKILI, M.; RAFATULLAH, M.; SALAMATINIA, B.; ABDULLAH, A. Z.; IBRAHIM, M. H.; TAN, K. B.; GHOLAMI, Z.; AMOUZGAR, P. Application of chitosan and its derivatives as adsorbents for dye removal from water and wastewater: A review. **Carbohydrate Polymers**. V. 113, p. 115-130, 2014.

WANG, C.; YEDILER, A.; LIENERT, D.; WANG, Z.; KETTRUP, A. Ozonation of an azo dye C.I. Remazol Black 5 and toxicological assessment of its oxidation products. **Chemosphere**. V. 52, p. 1225-1232, 2003.

YAGUB, M. T.; SEN, T.K.; AFROZE, S.; ANG, H. M. Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review. **Advances in Colloid and Interface Science**. V. 209, p. 171-184, 2014.

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

ZANELLA, G.; SCHARF, M.; VIEIRA, G. A.; PERALTA-ZAMORA. Tratamento de banhos de tingimento têxtil por processo Fenton e foto-Fenton e a avaliação da potencialidade de reuso. **Química Nova**. V. 33, p. 1039-1043, 2010.

**APÊNDICE A - Carta-controle da sensibilidade para KCl dos lotes de  
*Daphnia magna*.**

Lote	Média da CE <sub>50</sub>	Desvio Padrão
11	668,21	14,92
12	676,89	-
13	648,99	-

**Legenda:** (-): Sensibilidade testada uma única vez.



**ANEXO A - Reagentes utilizados para os testes de ecotoxicidade com  
*Daphnia magna*.**

Soluções do Meio Básico		
Solução	Reagente	Quantidade (g L <sup>-1</sup> )
1	Cloreto de cálcio di-hidratato	73,5
2	Sulfato de Magnésio hepta-hidratato	123,3
3	Cloreto de potássio	5,8
4	Bicarbonato de sódio	64,8
Soluções do Meio M4		
Solução	Reagente	Quantidade (g L <sup>-1</sup> )
5	Cloreto de manganês tetra- hidratato	7,21
	Cloreto de lítio	6 120
	Cloreto de rubídio	1,42
	Cloreto de estrôncio hexa- hidratato	3,04
	Cloreto de cobre di- hidratato	0,335
	Cloreto de zinco	0,26
	Cloreto de cobalto hexa- hidratato	0,2
6	Nitrato de sódio	0,548
	Ácido bórico	5,719
	Brometo de sódio	0,032
	Molibdato de sódio di- hidratato	0,126
	Matavanadato de amônio	0,00115
	Iodeto de Potássio	0,0065
	Selenito de sódio	0,00438
7	Silicato de sódio	0,021475
8	Triples III	0,5
	Sulfato ferroso hepta- hidratato	0,199
9	Ortofosfato di-hidrogenado de potássio	0,286
	Ortofosfato hidrogenado de dipotássio	0,368
10	Hidrocloreto de tiamina	0,75
	Cianocobalamina (Vitamina B12)	0,01
	D (+) Biotina	0,0075

Fonte: Adaptado de KNIE e LOPES, 2004.