

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO  
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

JOANNA CYSNEIROS SILVA

DEGRADAÇÃO DE MISTURA DE CORANTES TÊXTEIS EMPREGANDO  
PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS

Recife

2018

**JOANNA CYSNEIROS SILVA**

**DEGRADAÇÃO DE MISTURA DE CORANTES TÊXTEIS EMPREGANDO  
PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Área de concentração: Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos.  
Linha de pesquisa: Engenharia Ambiental.

Orientadora: Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Marta Maria Menezes Bezerra Duarte.  
Coorientadora: Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Daniella Carla Napoleão.

Recife  
2018

Catalogação na fonte  
Bibliotecária Margareth Malta, CRB-4 / 1198

S586d Silva, Joanna Cysneiros.

Degradação de mistura de corantes têxteis empregando processos oxidativos avançados / Joanna Cysneiros Silva. – 2018.  
79 folhas, il., gráfs., tabs.

Orientadora: Profa. Dra. Marta Maria Menezes Bezerra Duarte.  
Coorientadora: Profa. Dra. Daniella Carla Napoleão.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG.  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2018.  
Inclui Referências.

1. Engenharia Química. 2. Estudo cinético. 3. Corantes texteis. 4. POA. 5. Toxicidade. I. Duarte, Marta Maria Menezes Bezerra. (Orientadora). II. Napoleão, Daniella Carla. (Coorientadora). III. Título.

UFPE

660.2 CDD (22. ed.)

BCTG/2018-333

**JOANNA CYSNEIROS SILVA**

**DEGRADAÇÃO DE MISTURA DE CORANTES TÊXTEIS EMPREGANDO  
PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS**

**Linha de Pesquisa:** Engenharia Ambiental

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, defendida e aprovada em 09 de Julho de 2018 pela banca examinadora constituída pelos seguintes membros:

---

**Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Marta Maria Menezes Bezerra Duarte/DEQ-UFPE**  
(Orientadora)

---

**Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Daniella Carla Napoleão/DEQ-UFPE**  
(Coorientadora)

---

**Prof. Dr. Gilson Lima da Silva/DEP-UFPE**  
(Examinador Externo)

---

**Prof. Dr. Maurício Alves da Motta Sobrinho/DEQ-UFPE**  
(Examinador Interno)

---

**Prof. Dr. Mohand Benachour/DEQ-UFPE**  
(Examinador Interno)

## AGRADECIMENTOS

A Deus por toda luz e sabedoria que sempre me proporcionou para enfrentar todas as dificuldades já vividas.

Aos meus pais, José Eraldo e Kathia Cristina, por todo o amor, esforços na minha criação e ensinamentos, responsáveis pela formação da pessoa que sou hoje.

À minha segunda mãe, Adelia Francisca, por toda sua dedicação em cada momento de minha vida e pelos cuidados desde criança.

À minha irmã, Mariana Cysneiros, por todo apoio psicológico, e por me fazer sentir mais leve a cada frase dita. Mesmo estando longe, ela se fez presente nos momentos tristes e felizes.

À professora e orientadora, Dr<sup>a</sup> Marta Duarte, pelo grande apoio, conselhos e orientação no desenvolvimento desse trabalho.

Um agradecimento especial à minha co-orientadora Prof.<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Daniella Carla Napoleão, por toda sua paciência e ensinamentos que contribuíram grandemente para a realização deste trabalho.

À Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Ana Maria e a José Luís do Departamento de Biofísica e Radiobiologia, e à Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Luana Coelho e a Maiara Moura do Departamento de Bioquímica e Fisiologia pela disponibilidade na realização dos testes de toxicidade com microcrustáceo e bactérias, respectivamente.

Às companheiras do Laboratório de Engenharia Ambiental e da Qualidade (LEAQ), Brígida Villar, Letícia de Paula, Graziele Nascimento, Rayany Rocha e Renata Sales, por terem auxiliado direta e indiretamente na realização deste trabalho.

Às amigas do LEAQ, Beatriz Ribeiro e Júlia Barbosa, por todo apoio desde o início dessa jornada, pela amizade sincera e pelas palavras de conforto que sempre me ofereceram.

Aos amigos que ganhei no mestrado, Alisson Nascimento, Naiana Neves e Pamela Barcelar, que sempre torceram por mim e estiveram juntos comigo nessa longa caminhada.

Aos amigos de muitos anos, Mariana Helena, Italy Barros e Pérsio Alexandre por todo amor e pela preocupação em me ver feliz. Sem vocês eu não saberia explicar o que é amizade verdadeira.

Ao meu supervisor de turno na refinaria Abreu e Lima, Ronaldo Campelo, por toda ajuda oferecida desde o início do mestrado, pelos conselhos e preocupação com meu bem-estar. Seu apoio foi primordial em muitas fases críticas que passei nesses dois anos.

Aos meus amigos da refinaria, Beilton Júnior, Fabiana Assunção e Carlos Alberto, pelo carinho e amizade verdadeira, pela ajuda e conselhos de trabalho e da vida, pela força que sempre me deram e me impulsionaram a seguir em frente.

Aos amigos em geral da refinaria que fizeram as milhares de trocas de turno necessárias para que eu chegassem ao fim dessa jornada.

Ao programa de pós-graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco pela oportunidade na realização de mais uma etapa da minha formação profissional.

Enfim, a todos que estiveram envolvidos e colaboraram para a realização de mais essa etapa.

## RESUMO

Os corantes têxteis são compostos com estrutura complexa e de difícil degradação. Quando não tratados adequadamente pelos métodos convencionais e lançados em corpos hídricos, podem modificar o ecossistema, diminuindo a penetração da radiação solar e consequentemente a fotossíntese, além de causarem toxicidade aos seres vivos. No tratamento destes compostos, os processos oxidativos avançados (POA) se destacam devido a sua capacidade de degradar compostos recalcitrantes com eficiência quando comparados aos processos biológicos e físico-químicos. Diante do exposto, o objetivo deste trabalho foi avaliar a degradação da mistura de corantes têxteis vermelho direto 23, vermelho direto 227 e laranja direto 26 utilizando diferentes POA e a fotólise direta. A mistura foi analisada por espectrofotometria de ultravioleta/visível onde curvas analíticas foram construídas com boa linearidade e precisão. No estudo preliminar, foram aplicados os processos de fotólise, UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Fenton e foto-Fenton, utilizando reatores com radiação *sunlight* e UV-C. Assim, o POA foto-Fenton com radiação *sunlight* apresentou melhores percentuais de degradação (% de degradação), tanto para os grupos cromóforos (>29%) quanto para os grupos aromáticos (≈66%). Para identificação da melhor condição de trabalho, foram avaliadas a concentração de peróxido ([H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]), concentração de ferro ([Fe]) e pH<sub>inicial</sub> (pH<sub>i</sub>) por meio de planejamento factorial 2<sup>3</sup> com ponto central em triplicata, além de estudo univariado da [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]. Foi verificada uma maior degradação ao empregar [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 40 mg·L<sup>-1</sup>, [Fe] = 1 mg·L<sup>-1</sup>, pH entre 3 e 4, por um período de 180 min. Procedeu-se com o estudo da influência da superfície por unidade de volume da solução nos % de degradação e o acompanhamento cinético. Para tal, ensaios foram realizados utilizando volume de 1 L obtendo-se maiores % de degradação para os  $\lambda$  de 240 e 306 nm (82,53 a 91,47%) quando comparados aos ensaios utilizando 50 mL da solução de corantes (76,98 a 89,98%). O estudo cinético mostrou que o processo foto-Fenton adequou-se bem ao modelo não-linear de pseudo-primeira ordem proposto por Chan e Chu (2003) com coeficientes de regressão linear acima de 0,936. Avaliou-se também a [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] residual, constatando-se a presença desse reagente em uma faixa de concentração de 0 a 0,5 mg·L<sup>-1</sup>. Acompanhamento espectral em faixa de  $\lambda$  de 200 a 600 nm foi realizado, sendo observada a formação de compostos intermediários em 200 nm. Portanto, avaliou-se a toxicidade da solução antes e após submissão ao POA frente a espécies de sementes, bactérias e microcrustáceos. Verificou-se que a solução após tratamento e sem diluição exibiu toxicidade apenas para a bactéria *Proteus mirabilis* e ao microcrustáceo *Artemia salina*.

Palavras-chave: Estudo cinético. Corantes têxteis. POA. Toxicidade.

## ABSTRACT

Textile dyes are compounds with complex structure and difficult to break down. When not properly treated by conventional methods and dumped in water bodies, they can modify the ecosystem, reducing the solar radiation penetration and consequently the photosynthesis, besides causing toxicity to living beings. In the treatment of these compounds, the advanced oxidative processes (AOP) highlighted due to its ability to degrade recalcitrant compounds with high efficiency when compared to biological and physical chemical processes. In view of the above, this work had as objective to evaluate the degradation of the textile dye mixture direct red 23, direct red 227 and direct orange 26 using different AOP and direct photolysis. The mixture was analyzed by ultraviolet/visible spectrophotometry where analytical curves were constructed with good linearity and precision. In the preliminary study, were applied the processes photolysis, UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Fenton and photo-Fenton, using reactors with sunlight and UV-C radiation. Therefore, the AOP photo-Fenton with sunlight radiation presented better percentages of degradation (% of degradation), both for the chromophoric groups (> 29%) and for the aromatic groups (≈66%). In order to identify the best working condition, the peroxide concentration ([H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]), iron concentration ([Fe]) and pH<sub>inicial</sub> (pH<sub>i</sub>) were evaluated through factorial design 2<sup>3</sup> with triplicate center point, as well as a univariate study of [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]. A higher degradation was observed by employing [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 40 mg·L<sup>-1</sup>, [Fe] = 1 mg·L<sup>-1</sup>, pH between 3 and 4, for a period of 180 min. Proceeded then to study the influence of the surface per unit volume of the solution in % of degradation and kinetic monitoring. For this, tests were performed using a volume of 1 L obtaining a higher % of degradation for  $\lambda$  of 240 and 306 nm (82.53 to 91.47%) when compared to the tests using 50 mL of the dye solution (76.98 to 89.98%). The kinetic study showed that the photo-Fenton process was well suited to the nonlinear pseudo-first order model proposed by Chan and Chu (2003) with linear regression coefficients above 0.936. The residual [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] was also evaluated, and the presence of this reagent was verified in a concentration range of 0 to 0.5 mg·L<sup>-1</sup>. Spectral monitoring in the  $\lambda$  range of 200 to 600 nm was carried out and the formation of intermediates at 200 nm was observed. Therefore, the toxicity of the solution was evaluated before and after submission to AOP against species of seed, bacteria and microcrustaceans. It was observed that the solution after treatment and without dilution exhibited toxicity only to the bacterium *Proteus mirabilis* and to the microcrustacean *Artemia salina*.

Keywords: Kinetic study. Textile dyes. POA. Toxicity.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1 -</b>	Estruturas químicas de corantes diretos, sendo (A) – Vermelho direto 227, (B) – Vermelho direto 23 e (C) – Laranja direto 26.....	34
<b>Figura 2 -</b>	Esquema do reator de bancada com radiação <i>sunlight</i> com medidas em centímetros (cm).....	36
<b>Figura 3 -</b>	Esquema do reator de bancada com radiação UV-C com medidas em centímetro (cm).....	36
<b>Figura 4 -</b>	Espectro UV/Vis para a mistura de corantes em estudo na faixa de varredura de 190 a 700 nm.....	43
<b>Figura 5 -</b>	Carta de Pareto referente à degradação dos corantes a 240 nm.....	46
<b>Figura 6 -</b>	Carta de Pareto referente à degradação dos corantes a 306 nm.....	47
<b>Figura 7 -</b>	Carta de Pareto referente à degradação dos corantes a 511 nm.....	47
<b>Figura 8 -</b>	Superfície de resposta da interação [Fe]-[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] referente à degradação da mistura dos corantes no $\lambda = 240\text{nm}$ .....	48
<b>Figura 9 -</b>	Superfície de resposta da interação pH-[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] referente à degradação da mistura dos corantes no $\lambda = 240\text{nm}$ .....	48
<b>Figura 10 -</b>	Superfície de resposta da interação pH-[Fe] referente à degradação da mistura dos corantes no $\lambda = 240\text{nm}$ .....	49
<b>Figura 11 -</b>	Superfície de resposta da interação [Fe]-[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] referente à degradação da mistura dos corantes no $\lambda = 306\text{nm}$ .....	49
<b>Figura 12 -</b>	Superfície de resposta da interação pH-[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] referente à degradação da mistura dos corantes no $\lambda = 306\text{nm}$ .....	50
<b>Figura 13 -</b>	Superfície de resposta da interação pH-[Fe] referente à degradação da mistura dos corantes no $\lambda = 306\text{nm}$ .....	50
<b>Figura 14 -</b>	Superfície de resposta da interação [Fe]-[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] referente à degradação da mistura dos corantes no $\lambda = 511\text{nm}$ .....	51
<b>Figura 15 -</b>	Superfície de resposta da interação pH-[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] referente à degradação da mistura dos corantes no $\lambda = 511\text{nm}$ .....	51
<b>Figura 16 -</b>	Superfície de resposta da interação pH-[Fe] referente à degradação da mistura dos corantes no $\lambda = 511\text{nm}$ .....	52
<b>Figura 17 -</b>	Evolução cinética da degradação da mistura dos corantes com ajuste ao modelo de Chan e Chu (2003).....	56
<b>Figura 18 -</b>	Valores residuais da comparação entre o modelo de Chan e Chu (2003) e os dados experimentais obtidos no estudo cinético.....	58
<b>Figura 19 -</b>	Acompanhamento cinético da degradação da mistura dos corantes através de análise espectral.....	59

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1 -</b>	Classificação dos corantes têxteis de acordo com o método de aplicação na fibra.....	17
<b>Tabela 2 -</b>	Principais características dos corantes classificados de acordo com a estrutura do grupo cromóforo.....	18
<b>Tabela 3 -</b>	Aplicação de processos oxidativos avançados na degradação de corantes..	27
<b>Tabela 4 -</b>	Descrição dos níveis dos fatores empregados no planejamento $2^3$ com ponto central em triplicata.....	37
<b>Tabela 5 -</b>	Matriz de planejamento para o fatorial $2^3$ com ponto central em triplicata para estudo do processo de degradação da mistura dos corantes vermelho direto 227, vermelho direto 23 e laranja direto 26.....	38
<b>Tabela 6 -</b>	Equações das curvas analíticas referentes à quantificação dos corantes e seus coeficientes de correlação para cada comprimento de onda selecionado.....	44
<b>Tabela 7 -</b>	Valores dos principais parâmetros das curvas analíticas referentes à quantificação dos corantes.....	44
<b>Tabela 8 -</b>	Percentuais de degradação obtidos no estudo preliminar da degradação da mistura dos corantes.....	45
<b>Tabela 9 -</b>	Avaliação da influência da concentração do peróxido de hidrogênio $[H_2O_2]$ no percentual de degradação da mistura de corantes, após 60 minutos.....	53
<b>Tabela 10 -</b>	Estudo da influência do volume da solução na degradação da mistura dos corantes.....	54
<b>Tabela 11 -</b>	Evolução da concentração dos corantes em função do tempo quando submetidos ao processo foto-Fenton <i>sunlight</i> .....	55
<b>Tabela 12 -</b>	Dados de conversão e parâmetros cinéticos para a modelagem dos corantes. ....	57
<b>Tabela 13 -</b>	Número de sementes germinadas nos ensaios de toxicidade com a solução de corantes.....	60
<b>Tabela 14 -</b>	Crescimento radicular das sementes resultante dos ensaios de toxicidade com a solução de corantes.....	61
<b>Tabela 15 -</b>	Valores do ICR e do IG (%) para as sementes testadas nos ensaios de toxicidade.....	61
<b>Tabela 16 -</b>	Percentual de crescimento e viabilidade celular de <i>Escherichia coli</i> após exposição à solução de corantes antes e pós-tratamento.....	62
<b>Tabela 17 -</b>	Percentual de crescimento e viabilidade celular de <i>Proteus mirabilis</i> após exposição à solução de corantes antes e pós-tratamento.....	63
<b>Tabela 18 -</b>	Analise da viabilidade das espécies <i>Artemia salina</i> em testes de toxicidade.....	64

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
BHI	Ágar <i>Brain Heart Infusion</i>
CONAMA	Conselho Nacional de Meio Ambiente
COT	Carbono Orgânico Total
CRA	Comprimento da Raiz Total na Amostra
CRC	Comprimento da Raiz Total no Controle Negativo
CV	Coeficiente de Variância
DO <sub>600</sub>	Densidade óptica ou absorbância a um comprimento de onda de 600 nm
DP	Desvio Padrão
HPA	Hidrocarboneto policíclico aromático
ICR	Índice de Crescimento Relativo
IG	Índice de Germinação
INMETRO	Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia
LD	Limite de Detecção
LQ	Limite de Quantificação
ND	Não Houve Degradação
pH	Potencial Hidrogeniônico
POA	Processos Oxidativos Avançados
PVDF	Difluoreto de Polivinilideno
R <sup>2</sup>	Coeficiente de regressão linear
r	Coeficiente de correlação
SAT	Solução Antes do Tratamento
SPT	Solução Após o Tratamento
SGA	Número de Sementes Germinadas na Amostra
SGC	Número de Sementes Germinadas no Controle Negativo
UFC	Unidades Formadoras de Colônia
UFPE/DA	Universidade Federal de Pernambuco/Departamento de Antibióticos
UV	Radiação Ultravioleta

## LISTA DE SÍMBOLOS

$\rho$	Constante cinética reacional do sistema	min
$\sigma$	Capacidade oxidativa do sistema	adimensional
$\lambda$	Comprimento de onda	nm
$\lambda_{max}$	Comprimento de onda de máxima absorbância	nm
$\beta, \gamma, \chi$	Coeficientes da equação da taxa de descoloração	
$r_0$	Taxa de oxidação do contaminante inicial	$mg \cdot L^{-1} \cdot min^{-1}$
$k$	Constante da taxa de reação	$min^{-1}$
$t$	tempo	min
$I$	Intensidade luminosa	$W \cdot cm^{-2}$

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO .....</b>	13
<b>2</b>	<b>REVISÃO DA LITERATURA.....</b>	15
2.1	CORANTES.....	16
2.2	TRATAMENTO DE EFLUENTES TÊXTEIS.....	21
<b>2.2.1</b>	<b>Processos oxidativos avançados.....</b>	22
2.2.1.1	<i>Fotólise direta.....</i>	23
2.2.1.2	<i>Processo UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.....</i>	23
2.2.1.3	<i>Fenton.....</i>	24
2.2.1.4	<i>Foto-Fenton.....</i>	25
2.3	AVALIAÇÃO CINÉTICA.....	29
2.4	TOXICIDADE.....	31
<b>3</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	34
3.1	QUANTIFICAÇÃO DOS CORANTES POR ANÁLISE NO ESPECTROFOTÔMETRO ULTRAVIOLETA/VISÍVEL.....	34
3.2	ESTUDO PRELIMINAR: TRATAMENTO DOS CORANTES EMPREGANDO PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS.....	35
3.3	PLANEJAMENTO FATORIAL: DEFINIÇÃO DAS CONDIÇÕES DE TRABALHO.....	37
3.4	ESTUDO DO EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DO PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO.....	38
3.5	ESTUDO CINÉTICO E MODELAGEM.....	39
<b>3.5.1</b>	<b>Influência da relação superfície-volume da solução de corantes na eficiência de degradação.....</b>	39
<b>3.5.2</b>	<b>Modelagem cinética.....</b>	39
<b>3.5.3</b>	<b>Varredura espectral durante degradação dos corantes e determinação de peróxido de hidrogênio residual.....</b>	39
3.6	AVALIAÇÃO DA TOXICIDADE.....	40
<b>3.6.1</b>	<b>Toxicidade crônica frente a sementes.....</b>	40
<b>3.6.2</b>	<b>Toxicidade aguda frente a bactérias.....</b>	41
<b>3.6.3</b>	<b>Toxicidade aguda frente a microcrustáceos.....</b>	42
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	43
4.1	QUANTIFICAÇÃO DA MISTURA DOS TRÊS CORANTES POR ANÁLISE NO ESPECTROFOTÔMETRO ULTRAVIOLETA/VISÍVEL.....	43
4.2	ESTUDO PRELIMINAR: TRATAMENTO DOS CORANTES EMPREGANDO PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS.....	45

4.3	PLANEJAMENTO FATORIAL: DEFINIÇÃO DAS CONDIÇÕES DE TRABALHO.....	46
4.4	ESTUDO DO EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DO PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO.....	52
4.5	ESTUDO CINÉTICO E MODELAGEM.....	54
4.5.1	Influência da relação superfície-volume da solução de corantes na eficiência de degradação.....	54
4.5.2	Modelagem cinética.....	55
4.5.3	Varredura espectral durante degradação dos corantes e determinação de peróxido de hidrogênio residual.....	59
4.6	AVALIAÇÃO DA TOXICIDADE.....	60
4.6.1	Toxicidade crônica frente a sementes.....	60
4.6.2	Toxicidade aguda frente a bactérias.....	62
4.6.3	Toxicidade aguda frente a microcrustáceos.....	63
5	CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	65
	REFERÊNCIAS.....	67

## 1 INTRODUÇÃO

O rápido desenvolvimento industrial tem gerado cada vez mais novas categorias de poluentes orgânicos, tais como, pesticidas, hormônios esteroides, produtos de higiene pessoal, surfactantes, produtos farmacêuticos, corantes, os quais estão sendo frequentemente encontrados nos ambientes aquáticos (ARAÚJO *et al.*, 2016; DENG *et al.*, 2013; FERNANDÉZ *et al.*, 2014; GILPAVAS *et al.*, 2017; LUO *et al.*, 2014; MOREIRA *et al.*, 2016; SHU *et al.*, 2016). Esses compostos, provenientes do descarte inapropriado de efluentes domésticos e industriais, caracterizam-se por serem tóxicos e resistentes aos sistemas convencionais de tratamento de efluentes e, por isso, têm sido alvos de pesquisas pela comunidade científica envolvida na minimização de problemas ambientais (ARAÚJO *et al.*, 2016; BOCZKAJ, FERNANDES, 2017; FERNANDÉZ *et al.*, 2014).

Dentre os diversos poluentes, merecem destaque os corantes, os quais podem ser de origem natural, usados pelo homem desde os primórdios das civilizações, ou de origem sintética, sendo produzidos em escala industrial para atender a demanda dos setores alimentícios, têxteis, de couro, papel, plástico, madeiras e tintas. Nesse contexto, a indústria têxtil vem se desenvolvendo desde a Revolução Industrial e sua alta produção, associada a não fixação completa dos corantes às fibras durante o processo de tingimento, tem gerado efluentes líquidos com altas concentrações desses compostos (DALLAGO; SMANIOTTO; OLIVEIRA, 2005; JAAFARZADEH *et al.*, 2018; PAZ *et al.*, 2017).

A presença da cor nos efluentes gera efeitos negativos sobre o ambiente e na saúde humana. Mesmo quando em baixas concentrações, os corantes são indesejáveis nos efluentes, pois podem ser observados causando poluição visual. Além disso, efluentes coloridos quando descartados em corpos hídricos reduzem a penetração da luz solar causando efeito inibitório sobre a fotossíntese e alterações na biota aquática. Por fim, as funções orgânicas presentes em suas moléculas, tais como as aminas e os anéis aromáticos, são tóxicas, carcinogênicas e mutagênicas, podendo ser liberadas quando a quebra na estrutura molecular dos corantes não é completa, causando toxicidade aguda e crônica aos ecossistemas (DALLAGO; SMANIOTTO; OLIVEIRA, 2005; JAAFARZADEH *et al.*, 2018; PAZ *et al.*, 2017; SILVA *et al.*, 2017).

Dallago, Smaniotto e Oliveira (2005) e Santana *et al.* (2017) afirmam que devido à estrutura química dos corantes utilizados na indústria, os mesmos apresentam elevada estabilidade biológica à degradação dificultando a aplicação dos sistemas de tratamentos convencionais (físico-químicos e biológicos) empregados pelas indústrias têxteis. Neste

contexto, em termos da gestão limitada de recursos hídricos e da necessidade de preservação da natureza, torna-se imprescindível a melhoria das tecnologias existentes para o tratamento de efluentes, visando assegurar um descarte isento de corantes nos corpos de água receptores, e/ou a possível reutilização das águas tratadas (GRCIC *et al.*, 2014; FERNANDÉZ *et al.*, 2014 MAHMOUD; KUMMERER, 2012). Shu *et al.* (2016) citam alguns processos de tratamento alternativos mais eficientes na remoção de micropoluentes orgânicos e na redução da toxicidade de efluentes, destacando-se a adsorção e os processos oxidativos avançados (POA).

Diversos tipos de POA vêm sendo aplicados visando o tratamento de efluentes contendo compostos orgânicos (ARAÚJO *et al.*, 2016; BETHI *et al.*, 2016; GILPAVAS *et al.*, 2017; MARMITT, PIROTTA e STÜLP, 2010; SAFA; BHATTI, 2011; SALGADO *et al.*, 2009; SILVA *et al.*, 2017; SOHRABI e GHAVAMI, 2008). Esta técnica de oxidação é caracterizada principalmente pela formação de radicais hidroxilas que são agentes oxidantes capazes de reagirem com muitos contaminantes orgânicos (YU *et al.*, 2013; DENG *et al.*, 2013). Hisaindee, Meetani e Rauf (2013) relatam que tais espécies agem através de diferentes reações para degradar moléculas de corantes formando compostos de baixa massa molar (aldeídos, ácidos carboxílicos ou compostos inorgânicos pequenos), CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O. Algumas das técnicas mais empregadas nos POA são o processo Fenton, foto-Fenton, ozonização, sonólise, fotocatálise e degradação induzida por radiação.

Diante do exposto, o objetivo geral deste trabalho consistiu em estudar a degradação dos corantes têxteis vermelho direto 23, vermelho direto 227 e laranja direto 26 utilizando processos oxidativos avançados. Tendo como objetivos específicos:

- Realizar a degradação da mistura de corantes em reatores de bancada utilizando fotólise direta, UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Fenton e foto-Fenton, empregando radiação UV-C e *sunlight*;
- Determinar a condição experimental para obtenção de maior percentual de degradação através de planejamento fatorial, avaliando as variáveis concentração de peróxido de hidrogênio [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>], concentração de ferro [Fe] e pH<sub>initial</sub> (pH<sub>i</sub>);
- Realizar estudo cinético para o tratamento que apresentar maior percentual de degradação, monitorando os valores de concentração dos corantes via UV/Vis, e avaliar adequação dos dados a modelos cinéticos já existentes;
- Avaliar a toxicidade da solução de corantes antes e após submissão ao melhor tratamento, frente a sementes, bactérias e microcrustáceo.

## 2 REVISÃO DA LITERATURA

A partir do século XXI, o desenvolvimento das atividades industriais tornou-se mais evidente, destacando-se o ramo têxtil como setor responsável por parte deste crescimento (BAÊTA *et al.*, 2013). De acordo com Silva (2012), as primeiras indústrias têxteis foram implantadas na Inglaterra no ano de 1850, chegando ao Brasil em 1930. A partir de então esse ramo industrial passou a apresentar um contínuo processo de evolução tecnológica devido à incorporação e inovação em sua matéria-prima, processo produtivo e desenvolvimento de novos produtos.

Em virtude da necessidade humana por vestuários e utilitários variados, a indústria têxtil é um dos segmentos industriais de grande importância na maioria dos países. Buscando atender as demandas de mercado, foram desenvolvidos parques industriais têxteis, constituindo-se de uma rede de segmentos produtivos correlacionados, tais como, obtenção das fibras, fiação, tecelagem, beneficiamento/acabamento e confecção/lavanderia (FUJITA; JORENTE, 2015). Segundo Bastian e Rocco (2009), o beneficiamento e lavagem dos tecidos crus envolvem etapas como: desengomagem, tingimento, amaciamento, alvejamento, envelhecimento.

Embora as indústrias têxteis possuam um considerável potencial econômico, tal ramo leva à geração de problemas ambientais. Alguns motivos pelo qual este setor seja assim destacado são o elevado consumo de energia e o fato de necessitarem de alto consumo de água no processo de lavagem, levando a geração de efluentes com considerável carga poluidora (HASANBEIGI; HASANABADI; ABDORRAZAGHI, 2012; SANTANA *et al.*, 2017; SILVA *et al.*, 2012). Bastian e Rocco (2009) destacam a alta demanda de água empregada, em que 150 litros são consumidos para produzir um quilograma de tecido. Desse volume, 88% são descartados como efluente e o restante sofre evaporação.

Sendo assim, o grande consumo de água na indústria têxtil é um fator importante, pois a abundante quantidade de efluentes gerados com alta carga orgânica pode levar à contaminação das águas naturais (MENDES; DILARRI; PELEGRINI, 2015). Dentre os poluentes presentes nos efluentes têxteis, destacam-se os corantes. Compostos utilizados no processo de tingimento dos produtos cujas significativas perdas levam a efeitos adversos no ambiente se não tratados adequadamente (GRCIC *et al.*, 2014; GABALDÓN; GÓMEZ-LOPEZ, 2017; SANTANA *et al.*, 2017).

## 2.1 CORANTES

Os corantes são compostos químicos intensamente coloridos ou fluorescentes que conferem cor por absorção seletiva de luz. Eles se solubilizam no meio ou têm sua estrutura química alterada, sendo mantido no substrato por adsorção, solvatação, retenção mecânica e ligações químicas covalentes ou iônicas (COLOUR INDEX, 2015).

A formação da cor proporcionada pelos corantes deriva da deslocalização de elétrons através de sistemas conjugados de ligações duplas e simples de suas moléculas insaturadas, sendo, na sua maioria, conjuntos de anéis aromáticos ligados entre si por grupos cromóforos (nitro, nitroso, azo, arilmetano e carbonila). Um cromóforo é a principal estrutura responsável pela coloração nos corantes, possuindo absorção na região ultravioleta e visível do espectro (SILVA *et al.*, 2017; ZANONI; YAMANAKA, 2016).

Os corantes também agregam em suas estruturas grupos auxocromos e anti-auxocromos, os quais contribuem à sua fixação, bem como na intensificação e diversificação das cores. Os auxocromos ou doadores de elétrons, tais como, carboxila, amina, alquilamina, dialquilamina, metoxila, sulfônico, hidroxila, geralmente estão dispostos no extremo oposto da molécula causando deslocamento das bandas de absorção do corante. Os anti-auxocromos são os receptores de elétrons e também contribuem no deslocamento da absorção do espectro visível do corante (KIMURA *et al.*, 1999; MENDES; DILARRI; PELEGRINI, 2015).

As moléculas dos corantes possuem alta estabilidade, devido à força de ligação química existente entre os átomos dos grupos cromóforos e auxocromos, boa durabilidade ou propriedade de permanência sem alteração de sua cor. Trata-se ainda de compostos que apresentam uma alta versatilidade, o que se deve ao fato de serem, em sua maioria, solúveis em água. Na indústria têxtil, tal solubilidade facilita a difusão dos corantes no meio e melhora sua interação físico-química entre as fibras dos tecidos (ZANONI; YAMANAKA, 2016).

Existem muitos corantes disponíveis comercialmente, dentre os quais, a maioria são sintéticos produzidos em escala industrial. Destes, cerca de 8 mil estão associados à indústria têxtil e registrados no *Colour Index*, catálogo da *Society of Dyers and Colourists*. Essa diversidade é justificada, uma vez que cada tipo de fibra a ser colorida requer corantes com características próprias e bem definidas (GRCIC *et al.*, 2014; ZANONI; CARNEIRO, 2001 *apud* CALVETE, 2011).

Os corantes podem ser classificados a partir do uso ou método de aplicação às fibras têxteis ou de acordo com sua estrutura química. A classificação quanto a fixação à fibra está diretamente relacionada ao tipo de fibra têxtil e ao modo de aplicação. Uma abordagem sobre

os principais aspectos destas classes de corante está presente na Tabela 1, na qual tem-se a relação entre o substrato e o modo de aplicação (GRCIC *et al.*, 2014; GUARATINI; ZANONI, 2000; ZANONI; YAMANAKA, 2016).

**Tabela 1** - Classificação dos corantes têxteis de acordo com o método de aplicação na fibra.

Classe	Principais substratos	Método de aplicação
Reativos	Algodão, lã, seda e poliamida	Sítios reativos do corante reagem com os grupos funcionais da fibra através de ligações covalentes sob influência do calor e pH.
Diretos	Algodão, viscose, seda e poliamida	Tingimento por adsorção via interações de van der Waals em banhos neutros ou ligeiramente alcalinos contendo eletrólitos adicionais ou mordentes.
Azoicos	Algodão, viscose, acetato de celulose e poliéster	Corantes insolúveis em água formados sobre os poros da fibra entre um agente de acoplamento solúvel com afinidade pela fibra e um sal de diazônio também solúvel.
À tina	Algodão, viscose e lã	Insolúveis em água são reduzidos à forma leuco solúvel com ditionito de sódio em meio alcalino. Após interação com fibra são oxidados a forma insolúvel quando em contato com ar fixando-se à fibra.
Catiônicos	Lã, seda, algodão, couro e fibras acrílicas. Pouca afinidade com fibras celulósicas	A fixação do corante à fibra acontece através dos sítios catiônicos (positivos) do corante com os sítios aniónicos (negativos) da fibra via interação iônica, interação de van der Waals ou pontes de hidrogênio. O tingimento ocorre empregando usualmente ácido acético que colabora para fixação do corante à fibra e solubilidade em água.
Ácidos ou aniónicos	Poliamida, lã, seda, couro e acrílico modificado	A fixação do corante à fibra acontece em meio neutro ou ácido através dos sítios aniónicos do corante com os sítios catiônicos da fibra via interação iônica, interação de van der Waals ou pontes de hidrogênio.
Pré-metilizados	Lã e couro	Possui pouca ou nenhuma afinidade com fibra, porém se fixa a ela com adição de um mordente, produto químico que se combina com o corante e a fibra. Os principais mordentes são derivados de cromo, como o dicromato.
Dispersos	Poliéster, acetato de celulose, acrílico e poliamida	Tingimento sob a forma de fina dispersão aquosa, muitas vezes aplicadas com alta temperatura/pressão usualmente com auxílio de agentes dispersantes ou por processo de termofixação.
À cuba	Algodão e viscose	Devido à falta de solubilidade são reduzidos a forma leuco (solúvel) com ditionito de sódio em banho alcalino com outros agentes (eletrólitos e sulfato de hidrogênio ou de sódio). Após interação com fibra são oxidados a forma insolúvel quando em contato com ar fixando-se à mesma.

Fonte: Adaptado de Zanoni; Yamanaka (2016).

Já a classificação quanto à estrutura química baseia-se, por sua vez, na presença de um grupo cromóforo sendo, dessa forma, facilmente reconhecidos no setor têxtil por

apresentarem características semelhantes. Nesse contexto, são encontradas diversas classes (Tabela 2), sendo mais relevantes os grupamentos azo, antraquinona, metalizado, indigoide, ftalocianinas, metina e polimetinas, nitro e nitrosos, di e triarilmethanos e sulfurosos (GRCIC *et al.*, 2014).

**Tabela 2** - Principais características dos corantes classificados de acordo com a estrutura do grupo cromóforo (continua).

Cromóforo	Estrutura química / exemplos de corantes	Principais classes
Azo	<p>Vermelho disperso 13</p>	Reativos, ácidos, dispersos, diretos, básicos, catiônicos, pré-metalizados e azoicos
Antraquinona	<p>Azul reativo 4</p>	Reativos, dispersos, ácidos, básicos, pré-metalizados e à Tina
Metalizados	<p>Preto ácido 180</p>	Ácidos, diretos e reativos
Indigoide	<p>Índigo na forma Vat</p>	Ácidos e à Tina

Fonte: Adaptado de Zanoni; Yamanaka (2016).

**Tabela 2.** Continuação

Cromóforo	Estrutura química / exemplos de corantes	Principais classes
Ftalocianina		Reativos, diretos, ácidos e básicos
	Azul direto 86	
Di e triarilmetina e oxazina		Ácidos, básicos, diretos e dispersos
	Verde naftaleno V	
Nitro e nitrosos		Ácidos, básicos e dispersos
	Laranja ácido 3	
Sulfurosos		
	Preto sulfúrico 1	

Fonte: Adaptado de Zanoni; Yamanaka (2016).

Dentre os tipos classificados a partir da estrutura química, o grupo azo está presente em cerca de 70% dos corantes sintéticos utilizados (FERREIRA *et al.*, 2013; JAAFARZADEH *et al.*, 2018; RAWAT *et al.*, 2018; SHAH, 2014), podendo ainda ser classificado de acordo com a carga elétrica ou faixa de pH em: ácidos, com características aniónicas, e básicos, com características catiônicas (BURKINSHAW, 2014). Os aniónicos são

portadores de um a três grupos sulfônicos, os quais promovem a solubilidade do corante em água (IARC, 2010).

Os corantes diretos são constituídos principalmente por mais de um grupo azo ou moléculas pré-transformadas em complexos metálicos. Caracterizam-se como compostos solúveis em água, capazes de tingir fibras de celulose cuja afinidade é aumentada pelo uso de eletrólitos e pela dupla-ligação conjugada (GUARATINI; ZANONI, 2000).

Guaratini e Zanoni (2000) afirmam que a classe de corantes diretos tem a vantagem de ser manipulada com um alto grau de fixação, no que diz respeito à forma de aplicação, diminuindo sua presença nos efluentes. Porém, segundo Holanda *et al.* (2015) e Safa e Bhatti, (2011), a elevada produção, comercialização e consumo têm levado ao aumento desses corantes no meio ambiente, sendo prejudicial, uma vez que diminui a transparência da água e a penetração da radiação solar, modificando a atividade fotossintética e o regime de solubilidade dos gases em ambientes aquáticos, principalmente o oxigênio dissolvido.

Outra classe de corante que afeta a fotossíntese é a dos corantes azo que são encontrados no meio ambiente por serem os mais utilizados. Esses compostos apresentam grupamentos aromáticos complexos com significativa diversidade estrutural sendo capazes de esgotar o oxigênio dissolvido, alterar a demanda bioquímica de oxigênio e causar toxicidade para a flora, a fauna e para os seres humanos. Isso ocorre devido à quebra anaeróbica das ligações azo de suas moléculas, gerando aminas aromáticas, que são muito tóxicas, cancerígenas e mutagênicas (FERREIRA *et al.*, 2013; HOLANDA *et al.*, 2015; JAAFARZADEH *et al.*, 2018; SAFA; BHATTI, 2011; SHAH, 2014; SILVA *et al.*, 2017).

De acordo com Grcic *et al.* (2014), os corantes podem ter efeitos tóxicos (agudos e ou crônicos) nos organismos expostos dependendo do tempo de exposição e das suas concentrações no ambiente. Os mesmos autores afirmam ainda que os corantes sintéticos são difíceis de degradar devido à sua complexa estrutura molecular aromática e propriedades xenobióticas. Shah (2014) ressalta que os azo corantes apresentam significativa diversidade estrutural cujas propriedades são aprimoradas para fornecer um alto grau de estabilidade química, biológica e photocatalítica, sendo, portanto, resistentes à degradação com o tempo, com a exposição à luz solar, microrganismos, água e sabão.

Diante disso, existe uma preocupação sobre o tratamento dos efluentes contendo corantes. Várias pesquisas têm sido realizadas buscando encontrar metodologias eficientes na remoção desses compostos (GRCIC *et al.*, 2014; SHAH, 2014; BABUPONNUSAMI; MUTHUKUMAR, 2014; BETHI *et al.*, 2016; BOCZKAJ; FERNANDES, 2017; JAAFARZADEH *et al.*, 2018; SANTANA *et al.*, 2017).

## 2.2 TRATAMENTO DE EFLUENTES TÊXTEIS

Dias *et al.* (2013) afirmam que o processo de beneficiamento têxtil (branqueamento, Mercerização, tingimento e lavagem) requer a utilização de cerca de 160.000 litros de água por tonelada de fibra. Silva, Corrêa e Torres (2012) ressaltam ainda que durante o processo de tingimento, três etapas são consideradas importantes: a montagem, a fixação e o tratamento final, porém todo processo de tintura envolve como operação final uma etapa de lavagem em banhos correntes para a retirada do excesso de corante original ou daqueles não fixados às fibras nas etapas precedentes.

Dessa forma, os efluentes têxteis geralmente apresentam elevados níveis de coloração e, assim, além do efeito estético negativo sobre os corpos de água, os corantes sem o tratamento adequado podem persistir no ambiente por longos períodos. Sendo assim, são gerados efeitos deletérios não apenas para os processos fotossintéticos de plantas aquáticas, mas também para os organismos vivos, desde que a degradação destes pode levar a formação de substâncias carcinogênicas, tais como aminas aromáticas (SANTANA *et al.*, 2017).

No Brasil, a Resolução N° 430 de 13 de maio de 2011 do Conselho Regional do Meio Ambiente (CONAMA) dispõe sobre as condições, padrões e diretrizes para gestão de lançamento de efluentes. Tal resolução estabelece que os efluentes de qualquer fonte poluidora somente poderão ser lançados diretamente nos corpos receptores após o devido tratamento e desde que obedeçam às condições, padrões e exigências dispostos na mesma e em outras normas aplicáveis (BRASIL, 2011).

Dessa forma, torna-se importante o tratamento dos efluentes têxteis gerados, não apenas para atender a legislação e garantir a qualidade do meio ambiente, mas também para possibilitar a reutilização da água com a consequente diminuição de seu consumo. Apesar de tal necessidade, o tratamento convencional de efluentes oriundos da indústria têxtil é comprometido pela presença de corantes resistentes aos processos biológicos, como os corantes do tipo azo (DIAS *et al.*, 2013; GRCIC *et al.*, 2014).

Dias *et al.* (2013) e Jaafarzadeh *et al.* (2018) afirmam que a diversidade estrutural dos corantes, a variedade de suas cores, a alta solubilidade em meio aquoso, a elevada complexidade e baixa degradabilidade, dificultam a utilização de um único método no tratamento de efluentes têxteis. Isso leva à necessidade da combinação de tecnologias para promoção do tratamento e descoloração, tais como, métodos físicos (adsorção, filtração e sedimentação), químicos (precipitação, oxidação e redução químicas e destruição eletroquímica) e biológicos (anaeróbio e/ou aeróbio). Conforme Holanda *et al.* (2015),

Pimentel *et al.* (2015) e Safa e Bhatti (2011), alguns métodos físico-químicos também têm sido utilizados para tentar resolver ou minimizar a poluição de corantes de água com corantes, tais como: eletrocoagulação, eletroflocação, degradação fotoelétrica, eletroquímica, permuta iônica, irradiação e processos oxidativos avançados (POA).

Os processos oxidativos avançados são técnicas consolidadas e utilizadas como opção para o tratamento de efluentes industriais, por se tratarem de tecnologia limpa que tem se mostrado eficiente para promover uma degradação não seletiva de compostos considerados persistentes (DIAS *et al.*, 2013; NAVARRO; GABALDÓN e GÓMEZ-LÓPEZ, 2017). Grcic *et al.* (2014) afirmam que os POA possuem a capacidade de descolorir completamente e mineralizar parcialmente os corantes da indústria têxtil em curto tempo de reação e com baixo custo de tratamento.

### **2.2.1 Processos oxidativos avançados**

Embora os POA usem diferentes sistemas de reação, os processos envolvem a geração de radicais hidroperoxil ( $\text{HO}_2\bullet$ ), radicais superóxido ( $\bullet\text{O}_2^-$ ) e radicais hidroxílicos ( $\bullet\text{OH}$ ), sendo este último bastante reativo produzido por reações químicas em soluções aquosas. Devido à sua atividade não seletiva e alta capacidade de oxidação (2,80 V), os radicais  $\bullet\text{OH}$  são capazes de oxidar quase todos os tipos de poluentes recalcitrantes (JAAFARZADEH *et al.*, 2018; SANTANA *et al.*, 2017). Estes radicais, portanto, degradam moléculas orgânicas convertendo-as em outros compostos menos tóxicos como dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ), água ( $\text{H}_2\text{O}$ ) e íons inorgânicos (ALALM; TAWFIK; OOKAWARA, 2015; BETHI *et al.*, 2016).

Os POA podem ser descritos como técnicas versáteis devido à produção dos radicais  $\bullet\text{OH}$  através de vários caminhos alternativos, sendo, geralmente, formados pela presença de agentes oxidantes como o peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) e o ozônio ( $\text{O}_3$ ) (BETHI *et al.*, 2016; SANTANA *et al.*, 2017). Os principais tipos de POA são aqueles que envolvem apenas reações químicas como no processo Fenton, e os que envolvem reações fotoquímicas que incluem o uso de radiação, como a ultravioleta (UV). Dentre os processos fotoquímicos estão:  $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{O}_3/\text{UV}$ ,  $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ , processo foto-Fenton e a fotocatálise heterogênea (ARAÚJO *et al.*, 2016).

### 2.2.1.1 Fotólise direta

O processo de fotólise direta, embora não classificado como um tipo de processo oxidativo avançado, é muito estudado uma vez que podem promover a degradação de poluentes por ação da luz em comprimentos de onda específicos, sendo a radiação o único meio de destruição do poluente (SECCO, 2015; XING; ZHENG; WEN, 2015; WANG; RODDICK; FAN, 2017). Nesse processo, os fótons são absorvidos pelos elétrons dos compostos formando um produto instável cuja energia liberada é utilizada para impulsionar as reações de oxidação ou redução induzidas pela luz (CRITTENDEN *et al.*, 2012).

Quando comparados com os POA que apresentem altos índices de remoção, os processos de fotólise são menos eficientes. Por esta razão, a radiação é geralmente utilizada em combinação com outros reagentes como ocorre com a técnica UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (BABUPONNUSAMI; MUTHUKUMAR, 2014).

### 2.2.1.2 Processo UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

O processo UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> consiste na combinação da radiação UV ou visível com o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> para produção de radicais •OH (Equação 1) (YASSUMOTO; MONEZI; TAKASHIMA, 2009).



Ainda segundo os mesmos autores, a vantagem desta técnica é a geração de dois radicais hidroxila, além da solubilidade do peróxido de hidrogênio em água e sua disponibilidade comercial. Santana *et al.* (2017) ressaltam a importância do mecanismo de Haber-Weiss (Equações de 2 a 7) na melhor compreensão do efeito da radiação UV na decomposição do peróxido de hidrogênio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>).





O  $\text{H}_2\text{O}_2$  é foto-reativo no intervalo de comprimento de onda entre 185 e 400 nm, estando os maiores rendimentos na produção do radical hidroxila na faixa entre 200 e 280 nm. Uma vez gerado o radical hidroxila, seja por adição eletrofílica ou por reação de transferência de elétrons, há início a degradação do corante. A representação esquemática encontra-se na Equação 8 (YASSUMOTO; MONEZI; TAKASHIMA, 2009).



Os produtos oxidados são radicais orgânicos ( $\text{R}\cdot$ ), os quais se unem ao oxigênio molecular. Desse modo, ocorre a geração do radical peróxido conforme exposto na Equação 9.



Assim, tem-se início as reações em cadeia, fazendo com que o substrato orgânico seja mineralizado a dióxido de carbono, água e sais inorgânicos (BRITO; SILVA, 2012).

#### 2.2.1.3 Fenton

O processo de Fenton tem sido considerado como um tipo de POA viável para o tratamento de efluentes à temperatura ambiente e pressão atmosférica. Este processo pode produzir diferentes espécies reativas de oxigênio, particularmente radicais  $\cdot\text{OH}$  sob condição ácida (JAAFARZADEH *et al.*, 2018).

Nesse processo, o radical  $\cdot\text{OH}$  e as espécies oxidantes reativas são produzidas pela decomposição catalítica de  $\text{H}_2\text{O}_2$  na presença de íons ferro (GILPAVAS; DOBROSZ GÓMEZ; GÓMEZ-GARCÍA, 2017). Na reação de Fenton (Equação 10), o íon ferroso sofre oxidação pelo peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), quebrando a ligação O–O do  $\text{H}_2\text{O}_2$  por fissão homolítica, e produzindo a liberação de ânions hidroxilas ( $\text{OH}^-$ ) e radicais hidroxilas ( $\cdot\text{OH}$ ) (BLANCO *et al.*, 2012; GRCIC *et al.*, 2014).



Neste processo, os radicais livres ( $\cdot\text{OH}$ ) formados atacam o composto orgânico levando a sua oxidação parcial ou completa, produzindo  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  e sais inorgânicos (MORAVIA *et al.*, 2013).

Dias *et al.* (2013) explicam que embora o processo Fenton seja simples e eficiente na descoloração de corantes reativos, sua capacidade de degradação não é tão alta quando comparada com o uso de radiação UV-Visível. Dessa forma, faz-se uso do processo foto-Fenton.

#### 2.2.1.4 Foto-Fenton

Segundo Nogueira *et al.* (2007) e Grcic *et al.* (2014), o processo foto-Fenton consiste na geração adicional e catalisada de radicais hidroxila pela ação da radiação na faixa do UV ou luz visível. O efeito positivo da irradiação na taxa de degradação é devido à fotorredução dos íons  $\text{Fe}^{+3}$  a  $\text{Fe}^{+2}$  com produção de novos radicais  $\cdot\text{OH}$  e regeneração dos íons  $\text{Fe}^{2+}$ , podendo reagir com moléculas de  $\text{H}_2\text{O}_2$  presentes no sistema. Dessa forma, a concentração de  $\text{Fe}^{+2}$  é aumentada e a reação é acelerada (GRCIC *et al.*, 2014). Este processo está representado na Equação 11 (NOGUEIRA *et al.*, 2007; GRCIC *et al.*, 2014; SANTANA *et al.*, 2017).



A geração de  $\cdot\text{OH}$  a partir da fotólise de espécies de  $\text{Fe}^{+3}$  pode ser observada em processos de oxidação em meio aquoso, como na oxidação de hidrocarbonetos presentes em águas superficiais de ambientes aquáticos. Em solução aquosa, os íons férricos existem como aquo-complexos, como por exemplo  $(\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6)^{+3}$ . Com o aumento do pH do meio, ocorre o processo de hidrólise formando espécies hidroxiladas, cuja proporção dependerá do valor de pH (Equação 12).



Em continuidade, quando complexos de  $\text{Fe}^{+3}$  são irradiados, ocorre a redução do  $\text{Fe}^{+3}$  a  $\text{Fe}^{+2}$ . Desse modo, tem-se a liberação do radical hidroxila (Equação 13).



O  $\text{Fe}^{+2}$  gerado durante o processo de radiação, em presença de peróxido de hidrogênio, reage com este dando sequência à reação descrita na Equação 10. Neste contexto, a reação é catalisada pela presença de íons de ferro, passando a ser estabelecido um ciclo em que  $\text{Fe}^{+2}$  é regenerado, promovendo uma contínua fonte de radicais hidroxilas (NOGUEIRA *et al.*, 2007).

Adicionalmente, segundo Safarzadeth-Amiri; Bolton e Cater (1996), as reações de foto-Fenton podem ter sua velocidade aumentada devido ao processo de foto-descarboxilação de complexos de carboxilato férrico em que os íons  $\text{Fe}^{3+}$  formam complexos estáveis com carboxilatos e policarboxilatos durante a oxidação photocatalítica de poluentes orgânicos. Estes complexos são fotoquímicaamente ativos e geram íons  $\text{Fe}^{+2}$  quando irradiados, conforme Equação 14.



O radical  $\text{R}\cdot$  pode sofrer degradação ao reagir com oxigênio ( $\text{O}_2$ ) dissolvido. Os íons  $\text{Fe}^{2+}$  podem, por sua vez, participar da reação de Fenton, gerando radicais  $\cdot\text{OH}$  adicionais. Dessa forma, a foto-descarboxilação desenvolve um papel importante no tratamento e mineralização de contaminantes orgânicos.

É importante ressaltar que em todas as técnicas que envolvem a utilização de  $\text{H}_2\text{O}_2$  na degradação de compostos orgânicos, a concentração residual deste oxidante deverá ser estudada durante e após a aplicação do POA (FRANCO, 2010; LEITE *et al.*, 2016; NOGUEIRA; OLIVEIRA; PARTELINI, 2005; SANTANA *et al.*, 2017). Nos processos Fenton e foto-Fenton, quando o  $\text{H}_2\text{O}_2$  é completamente consumido, o que pode acontecer de uma forma rápida dependendo da concentração de matéria orgânica, a reação de degradação praticamente se extingue, sendo necessárias novas adições do oxidante. Por outro lado, o  $\text{H}_2\text{O}_2$  também pode agir como sequestrador do radical  $\cdot\text{OH}$  quando se encontra presente em altas concentrações, dificultando a reação de fotodegradação devido a um menor poder de oxidação do radical  $\cdot\text{HO}_2$  formado. Vale ressaltar ainda que o  $\text{H}_2\text{O}_2$  residual presente no efluente após tratamento interfere em análises de demanda química de oxigênio e é considerado tóxico para alguns seres vivos mesmo em baixas concentrações, como por exemplo, microrganismos a concentrações acimas de  $10 \text{ mg.L}^{-1}$ . Além disso, o emprego de tal reagente em excesso aumenta o custo do processo (FRANCO, 2010; PAZ *et al.*, 2017).

Estudos têm sido realizados com aplicação dos processos oxidativos avançados para tratamento de corantes orgânicos sintéticos não biodegradáveis em soluções aquosas

(JAAFARZADEH *et al.*, 2018). Algumas aplicações de processo oxidativos avançados para degradação de corantes estão apresentadas na Tabela 3.

**Tabela 3** – Aplicação de processos oxidativos avançados na degradação de corantes (continua).

Corante	Método	Concentração inicial do corante	Tempo de exposição	Remoção da cor	Referências
Azo vermelho reativo	UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , foto-Fenton e Fenton	100 mg.L <sup>-1</sup>	120 min	100% para os três POA	AMORIM; LEÃO; MOREIRA (2009)
Vermelho congo	UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> e Fenton	20 mg.L <sup>-1</sup>	30 min	96,7% para UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> e 100% para Fenton	SALGADO <i>et al.</i> (2009)
Mistura com 6 corantes: azul FGLE, marinho BLE, escarlate BNLE, preto FR, laranja TGL e amarelo ARLE	foto-Fenton	50 mg.L <sup>-1</sup>	90 min	99,5%	MANENTI <i>et al</i> (2010)
Remazol preto-B	foto-Fenton	15 a 99 mg.L <sup>-1</sup>	120 min	90%	DIAS <i>et al.</i> (2013)
Preto reativo 1, vermelho direto 23, azul ácido 25, preto básico 1 e laranja mordente 1	UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , foto-Fenton e Fenton	100 mg.L <sup>-1</sup>	60 min	90% para UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , 50% para Fenton e 100% para foto-Fenton	GRCIC <i>et al.</i> (2014)
Azul de metileno e rodamina B	Fenton	10 mg.L <sup>-1</sup>	60 min	80 a 90%	PAULINO; ARAÚJO; SALGADO (2015)
Amarelo reativo 145, vermelho reativo 195, azul reativo 221, preto reativo 5	UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	50 a 2000 mg.L <sup>-1</sup>	60 min	100%	BILINSKA; GMUREK; LEDAKOWICZ (2015)
Vermelho disperso 1	foto-Fenton	20 mg.L <sup>-1</sup>	90 min	98%	LEITE <i>et al.</i> (2016)
Laranja de metila	Fenton	7,85 a 35,3 mg.L <sup>-1</sup>	15 min	97,8%	YOUSSEF <i>et al.</i> (2016)
Azul direto 71	Fenton	100 mg.L <sup>-1</sup>	20 min	94 %	ERTUGAY; ACAR (2017)

**Tabela 3.** Continuação

Corante	Método	Concentração inicial do corante	Tempo de exposição	Remoção máxima da cor	Referências
Azul reativo BF-5G e vermelho remazol RB	UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , foto-Fenton e Fenton	50 mg.L <sup>-1</sup>	20 min	6,1% para UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , >98% para os outros POA	SANTANA <i>et al.</i> (2017)
Violeta cristal	UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	2 a 4 mg.L <sup>-1</sup>	120 min	100%	SILVA <i>et al.</i> (2017)
Amarelo ácido 36	Fenton	10 a 40 mg.L <sup>-1</sup>	60 min	90 a 98%	FARSHCHI; AGHDASINIA; KHATAEE (2018)
Amarelo ouro RNL-150% e reativo turquesa Q-G125	UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , foto-Fenton e Fenton	50 mg.L <sup>-1</sup>	60 min	<5% para UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , >87% para os outros POA	NASCIMENTO <i>et al.</i> (2017)

A partir da Tabela 3, percebe-se a eficiência dos POA UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Fenton e foto-Fenton na degradação de variados tipos de corantes em diferentes concentrações iniciais no meio estudado. Leite *et al.* (2016) ressaltaram que o processo foto-Fenton apresenta vantagens como o baixo custo, simplicidade e alta eficiência sendo a mesma demonstrada neste trabalho quando estudou-se a remoção do corante vermelho disperso 1 em solução aquosa utilizando luz negra obtendo percentual de degradação de 98%.

Santana *et al.* (2017) mostraram que os melhores resultados na remoção dos corantes azul reativo BF-5G e vermelho remazol RB foram obtidos para os processos empregando ferro como catalisador (Fenton e foto-Fenton) com radiação solar e *sunlight*, apresentando valores similares de degradação. Para o processo Fenton obtiveram percentuais de remoção acima de 99% para os dois corantes, enquanto que para o foto-Fenton, os percentuais ficaram acima de 99 e 98% quando se utilizou radiação solar e *sunlight*, respectivamente.

Nascimento *et al.* (2017) estudaram a degradação dos corantes remazol amarelo ouro RNL-150% e reativo turquesa Q-G125 utilizando a fotólise, UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Fenton e foto-Fenton com radiação UV-C, solar e *sunlight*. Os autores verificaram que os processos de fotólise e UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> não promoveram a degradação (menos de 5%). Além do mais, os processos Fenton e foto-Fenton usando radiação UV-C levaram a percentuais de degradação entre 3,54 e 70,52% e 68,13 e 93,57%, respectivamente. Comparando o processo foto-Fenton usando radiação solar e *sunlight*, como as diferenças entre os percentuais foram baixas (entre 1,3 e

5,32%), optou-se pela seleção do processo foto-Fenton/*sunlight*, uma vez que não há dependência deste com as condições climáticas.

Portanto, o uso dos processos oxidativos avançados têm se mostrado eficientes na degradação de corantes possibilitando o uso dos mesmos em amostras de efluentes têxteis.

### 2.3 AVALIAÇÃO CINÉTICA

Sarkar, Bhattacharjee e Curcio (2015) afirmam que, como qualquer outra técnica que envolve reações químicas, os processos oxidativos avançados apresentam algum tipo de cinética reacional, podendo esta ser modelada. Segundo Amorim; Leão; Moreira, (2009), o estudo cinético das reações de oxidação é normalmente feito em função da concentração dos poluentes a serem degradados mantendo as outras variáveis constantes, como dosagem de catalisador, concentração de ferro total solúvel, temperatura, pH e intensidade da radiação ultravioleta. Os autores afirmam ainda que a taxa das reações de oxidação pode ser representada pela Equação 15, sendo descrita por um modelo que segue uma cinética de pseudo-primeira ordem.

$$-r_0 = kC_0 \quad (15)$$

Sendo,  $r_0$  a taxa de oxidação do contaminante inicial ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ ),  $k$  a constante da taxa de reação ( $\text{min}^{-1}$ ) e  $C_0$  a concentração inicial do contaminante ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ).

Segundo Souza *et al.* (2008) e Khuzwayo e Chirwa (2017), de um modo geral, os processos de degradação photocatalíticos são expressos pela cinética de Langmuir-Hinshelwood, obedecendo a uma cinética de pseudo-primeira ordem, na qual a relação  $\ln(C/C_0)$  em função do tempo apresenta um comportamento aproximadamente linear. Este modelo é representado pela Equação 16.

$$-\ln \frac{C}{C_0} = kt \quad (16)$$

Sendo,  $C$  é a concentração ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ) em um dado tempo ( $t$ );  $C_0$  é a concentração inicial ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ );  $k$  é a constante da taxa de reação ( $\text{min}^{-1}$ ) e  $t$  é o tempo (min).

Rasoulifard, Fazli, Eskandarian (2014) afirmam que existe uma interdependência da taxa de descoloração tanto com a concentração inicial do corante quanto com a intensidade da

luz sobre a fase líquida. Neste trabalho foram sugeridos modelos de cinética usando a concentração e também a força de irradiação de acordo com a Equação 17.

$$r(C_R, I) = \frac{\beta I C_R}{\gamma I + \chi C_R} \quad (17)$$

Sendo,  $r$  a taxa de descoloração fotocatalítica,  $I$  a intensidade luminosa,  $C_R$  a concentração do contaminante,  $\beta$ ,  $\gamma$  e  $\chi$  os coeficientes da equação independentes da concentração inicial e da intensidade da luz.

Outro modelo aplicado para ajustar os dados resultantes da degradação de corantes foi proposto por Chan e Chu (2003), o qual leva em consideração a concentração dos grupos cromóforos e auxocromos, conforme as Equações 18 e 19.

$$\frac{C_1}{C_0} = 1 - \frac{t}{(\rho + \sigma t)} \quad (18)$$

$$\frac{1}{C_0} \frac{dC_1}{dt} = - \frac{\rho}{(\rho + \sigma t)^2} \quad (19)$$

Sendo,  $C_1$  a concentração remanescente do produto após o tempo de reação  $t$  ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ),  $C_0$  a concentração inicial do contaminante,  $t$  o tempo de reação (min),  $\rho$  a constante da cinética reacional do sistema (min), e  $\sigma$  a capacidade oxidativa do sistema (adimensional).

A Equação 18 pode ser linearizada como mostrado na Equação 20, o que permite obter os valores de  $\rho$  e  $\sigma$  a partir da construção de gráfico.

$$\frac{t}{(1 - \frac{C_1}{C_0})} = \rho + \sigma t \quad (20)$$

Aplicando-se regressão linear, obtêm-se os valores de  $\rho$  e  $\sigma$  correspondentes aos coeficientes linear e angular da reta, respectivamente. Paulino, Araújo e Salgado, (2015) afirmam que quanto maior for a razão  $I/\rho$  (na condição de  $t = 0$ ), mais rápida será a razão de decréscimo do composto estudado. Quando  $t$  é longo e tende ao infinito o valor da constante  $I/\sigma$  indica a fração máxima teórica de remoção, a qual é equivalente à capacidade máxima de oxidação do processo ao final da reação.

Sendo assim, segundo os mesmos autores, a realização do estudo cinético é importante para determinar o intervalo de tempo em que ocorrem os melhores percentuais da degradação

de corantes, bem como determinar os parâmetros relacionados com a velocidade de remoção desses compostos químicos. Porém, segundo Leite *et al.* (2016), a cinética das reações de oxidação de corantes deve ser feita em conjunto com o monitoramento dos produtos formados buscando avaliar os intervalos de tempo em que possam ou não ocorrer a liberação de intermediários de maior toxicidade do que o corante original. Dessa forma, torna-se necessária a realização de ensaios de toxicidade desses compostos químicos frente a seres vivos diversos.

## 2.4 TOXICIDADE

Rizzo (2011) e Huang *et al.* (2017) afirmam em seus trabalhos que a aplicação de técnicas de oxidação em contaminantes orgânicos como os processos oxidativos avançados pode originar compostos químicos intermediários e produtos finais mais tóxicos do que os compostos iniciais. Por esta razão, Napoleão *et al.* (2018) ressaltam a necessidade de que, após a aplicação dos POA, seja feita a avaliação do potencial tóxico dos mesmos.

Costa *et al.* (2008) definem os testes de toxicidade como “*ensaios laboratoriais realizados sob condições experimentais específicas e controladas, utilizados para estimar a toxicidade de substâncias, efluentes industriais e amostras ambientais*”. Esses ensaios consistem na exposição de seres vivos representativos do ambiente a condições diversas por um período determinado, tendo o objetivo de simular os efeitos de substâncias contaminantes sobre esses organismos, tais como, morte, alteração na reprodução ou no crescimento e germinação (ESCHER *et al.*, 2011; FERRAZ *et al.*, 2011).

Os ensaios de toxicidade podem ser classificados segundo os efeitos que os organismos venham apresentar durante o tempo de exposição avaliado. Sendo assim, pode ser do tipo aguda consistindo em uma resposta (mortalidade ou imobilidade) severa e rápida dos organismos-teste a um estímulo que se manifesta, em geral, num intervalo de 0 a 96 horas abrangendo parte do ciclo de vida dos seres vivos; ou do tipo crônica que se manifesta pela resposta a um estímulo que continua por longo tempo, geralmente por períodos que podem abranger parte ou todo o ciclo de vida dos organismos. Os efeitos são subletais e permitem a sobrevida dos organismos, afetando suas funções biológicas como a reprodução e crescimento (CAVALCANTI, 2012; GUPTA, P. K., 2016; MIRALLES-CUEVAS *et al.*, 2017; NETO, 2009).

Testes de toxicidade têm sido realizados utilizando variados tipos de seres vivos, tais como, sementes (NAPOLEÃO *et al.*, 2018), algas e plantas (SPARLING, 2016),

microrganismos (FERRAZ *et al.*, 2011; ZAIDAN *et al.*, 2017a), protozoários, invertebrados e peixes (SPARLING, 2016), moluscos e crustáceos (FERRAZ *et al.*, 2011; SÁ *et al.*, 2016). Segundo Cavalcanti (2012), os organismos-teste mais utilizados são os microcrustáceos *Artemia salina*, *Daphnia magna* ou *Daphnia similis*, o peixe *Brachydanio rerio* e as bactérias *Photobacterium phosphoreum* ou *Vibrio fisheri*.

Amaral (2012) recomenda a simulação dos efeitos tóxicos frente a mais de uma espécie representativa da fauna e flora, em decorrência das distintas manifestações que os organismos de diferentes espécies possam vir a apresentar frente aos contaminantes. O método mais comumente aplicado envolve a avaliação do crescimento e germinação de sementes sob contato com diferentes concentrações dos efluentes tratados, sendo uma análise rápida, simples, prática, de sensibilidade significativa e não dispendiosa, já que utiliza uma quantidade relativamente pequena de amostra (PALÁCIO *et al.*, 2012; PRIAC; BADOT; CRINI, 2017). Alguns ensaios, citados na literatura (GUILHERME; OLIVEIRA; SILVA, 2015; ZORTÉA *et al.*, 2016; SILVA; FRANCO; JORDÃO, 2016), mostram a importância da espécie *Lactuca sativa* (alface) por ser uma das mais utilizadas, já que apresentam características favoráveis para germinação e crescimento, além da alta disponibilidade.

Outras espécies de sementes como *Vigna mungo* e *Allium cepa* têm sido utilizadas como mostrado no trabalho realizado por Rawat *et al.* (2018). Esses autores avaliaram a fitotoxicidade, citotoxicidade e toxicidade molecular do corante laranja ácido 7 e seus produtos de degradação utilizando ensaios com essas espécies. Para tal, verificaram o crescimento da parte aérea da planta e de suas raízes, a proporção de células submetidas à mitose em relação às células que não sofreram esse processo e as anormalidades citogenéticas em diferentes estágios de divisão celular. Os resultados confirmaram efeitos tóxicos ambientais do corante bem como dos seus subprodutos tóxicos, pois causaram toxicidade a todos os três níveis de organizações biológicas estudadas.

Os testes de toxicidade utilizando microrganismos também são comumente empregados por apresentarem facilidade e rapidez na execução, alta sensibilidade, reproduzibilidade e baixo custo (ZAIDAN *et al.*, 2017a). Veloutsou; Bizani e Fytianos (2014) analisaram a toxicidade do metoprolol após tratamento por foto-Fenton frente ao crescimento da bactéria marinha *Vibrio fischeri*, verificando que parte dos intermediários formados são mais tóxicos que o composto original. No trabalho realizado por Zaidan *et al.*, (2017a), os autores estudaram o efeito de toxicidade dos produtos resultantes da degradação de compostos fenólicos via POA sobre bactérias da espécie *Bacillus polymyxa*. O teste de toxicidade microbiológica demonstrou que o tratamento reduziu a toxicidade do fenol e seus

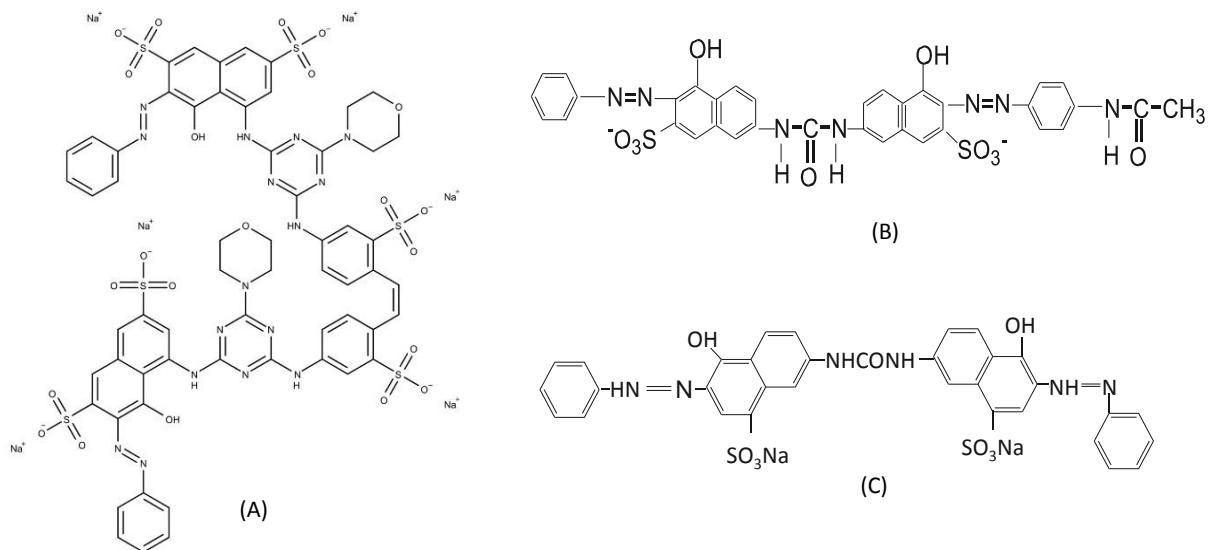
intermediários. Wu *et al* (2018) ressaltaram a utilização da espécie *Escherichia coli* (*E. coli*) como um importante modelo de microrganismo para avaliação da toxicidade de compostos orgânicos. Em seus estudos avaliaram a toxicidade sobre o metabolismo da *E. coli* dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA), considerados poluentes ambientais por serem tóxicos, carcinogênicos, mutagênicos e teratogênicos. Os resultados mostraram mudanças metabólicas significativas na *E. coli*, além da diminuição do seu crescimento com o aumento na concentração dos HPA.

Ma *et al.* (2018) utilizaram o protozoário unicelular ciliado *Tetrahymena thermophila*, extensivamente adotado na avaliação da biotoxicidade de vários tipos de efluentes, tais como, os municipais, de indústrias têxtil, de couro e cosméticos. Os autores citam esse organismo com boa relação custo-benefício para a avaliação da biotoxicidade, pois são amplamente difundidos, disponíveis, além de apresentarem boa sensibilidade e curto ciclo reprodutivo.

Estudos também têm sido realizados utilizando crustáceos, como aquele relatado por Sá *et al.* (2016), o qual verificou a toxicidade de extratos da casca de *Anadenanthera colubrina* frente ao crustáceo *Artemia salina*, sendo este considerado como modelo biológico em testes de ecotoxicidade. Observou-se que o extrato na concentração mais baixa de 0,125 mg.mL<sup>-1</sup> apresentou toxicidade para *A. salina*, mostrando a sensibilidade dessa espécie aos compostos estudados mesmo em baixas concentrações. Leite *et al.* (2016) monitoraram a toxicidade do corante vermelho disperso 1 após degradação pelo processo foto-Fenton utilizando o microcrustáceo *Daphnia similis*, concluindo que o corante têxtil pode ser degradado por esse tipo de POA, já que não apresentou toxicidade ativa ao crustáceo.

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste item estão contidos os materiais e métodos utilizados para o desenvolvimento desse trabalho. A matriz empregada neste estudo consistiu em uma solução aquosa contendo uma mistura dos corantes têxteis do tipo direto com grupos diazos sendo os mais utilizados no tingimento de roupas infantis na lavanderia Nossa Senhora do Carmo, Caruaru-PE. Foram eles: vermelho direto 227 ( $C_{60}H_{46}N_{16}Na_6O_{22}S_6$ ) (Figura 1 (A)), vermelho direto 23 (Figura 1 (B)), ( $C_{35}H_{25}N_7Na_2O_{10}S_2$ ) e laranja direto 26 ( $C_{37}H_{22}N_6Na_2O_9S_2$ ) (Figura 1 (C)), da marca Exatacor.



**Figura 1** – Estruturas químicas de corantes diretos, sendo (A) – Vermelho direto 227, (B) – Vermelho direto 23 e (C) – Laranja direto 26.

Fonte: Clausen; Takashima (2007); Safa; Bhatti (2011), Croce *et al.* (2017).

### 3.1 QUANTIFICAÇÃO DOS CORANTES POR ANÁLISE NO ESPECTROFOTÔMETRO ULTRAVIOLETA/VISÍVEL

Inicialmente, foi preparada uma solução com a mistura dos 3 corantes (pH natural de 5 a 6), contendo  $10 \text{ mg.L}^{-1}$  de cada. Em seguida, foram determinados os comprimentos de onda de máxima absorbância ( $\lambda_{\text{máx}}$ ) utilizando um equipamento de espectrofotometria de ultravioleta-visível (UV/Vis) (marca Thermoscientific, modelo Genesys 10S). Para tal foi realizada uma varredura na faixa de comprimento de onda de 190 a 700 nm.

Determinados os  $\lambda_{\text{máx}}$ , foi realizado um teste inicial para verificar a influência do pH na determinação dos comprimentos de onda característicos, uma vez que a diversidade de

cores nos corantes se deve não só à presença de grupos auxocromos, mas também, devido a variação de sistemas conjugados com a alteração da faixa de pH conforme Martins, Sucupira e Suarez (2015). A solução contendo a mistura dos corantes foi acidificada com ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) 0,1 mol. $\text{L}^{-1}$  até obtenção de duas faixas de pH: entre 3-4 e entre 4-5.

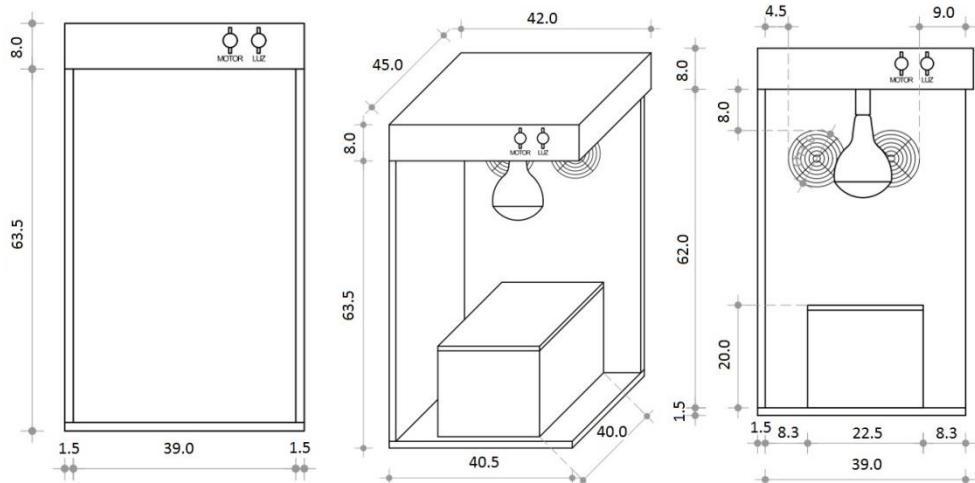
Concluída esta etapa, preparou-se uma solução estoque de 100 mg. $\text{L}^{-1}$ , a partir da qual foram realizadas diluições para construção de curvas analíticas para cada um dos  $\lambda$  selecionados. As curvas analíticas foram construídas utilizando duas faixas de concentração: de 0,1 a 2,0 mg. $\text{L}^{-1}$  (0,1; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0; 1,2; 1,4; 1,6 e 2,0 mg. $\text{L}^{-1}$ ) e de 2,0 a 100,0 mg. $\text{L}^{-1}$  (2,0; 4,0; 6,0; 8,0; 10,0; 12,0; 14,0; 16,0 e 20,0 mg. $\text{L}^{-1}$ ). De modo a garantir a confiabilidade da metodologia empregada foram ainda determinados o coeficiente de variância (CV), os limites de detecção (LD) e de quantificação (LQ), conforme Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia (INMETRO) (INMETRO, 2010).

### 3.2 ESTUDO PRELIMINAR: TRATAMENTO DOS CORANTES EMPREGANDO PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS

Inicialmente foi preparada uma solução de trabalho aquosa contendo a mistura dos corantes a uma concentração de 10 mg. $\text{L}^{-1}$  de cada corante, no pH 5-6. Essa solução foi submetida a ensaios de degradação por um período de 60 minutos, utilizando diferentes processos como fotólise direta e os processos oxidativos avançados (POA): UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$ , Fenton e foto-Fenton.

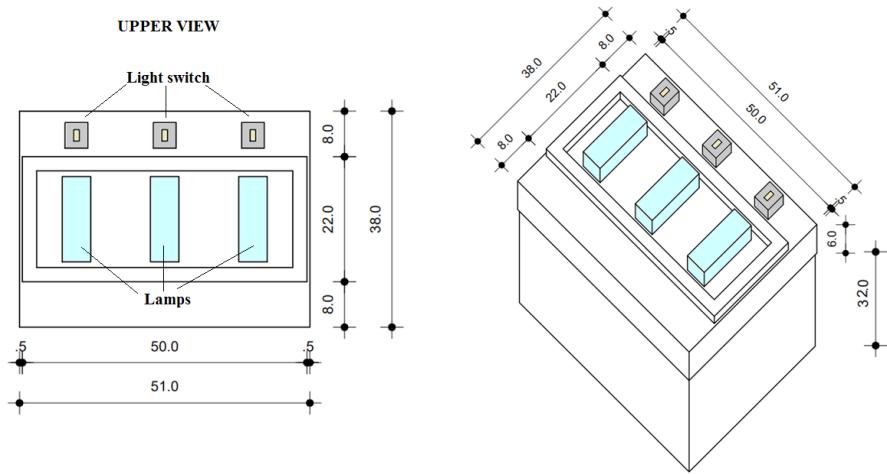
Os ensaios catalisados por ferro utilizaram como fonte deste reagente o  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (Química Moderna, pureza 99-101%) a uma concentração igual a 5 mg. $\text{L}^{-1}$  de ferro. Já para os processos que utilizaram peróxido de hidrogênio (Fmaia, 30 v/v), foi empregada uma concentração de 50 mg. $\text{L}^{-1}$  deste reagente.

Os experimentos foram realizados em dois reatores de bancada revestidos com folha de papel alumínio empregando radiação *sunlight* e UV-C. O primeiro deles é composto por lâmpada *sunlight* com potência de 300W (marca Osram® com emissão de fótons de 13,86 W. $\text{cm}^{-2}$  na faixa visível,  $7,8 \times 10^{-2}$  W. $\text{cm}^{-2}$  na faixa de UV-A/UV-B e  $9,8 \times 10^{-4}$  W. $\text{cm}^{-2}$  na faixa de UV-C), inserida em um aparato de madeira contendo um sistema de ventilação para exaustão (Figura 2). O segundo é formado por três lâmpadas UV-C (marca Philips, modelo TUV 30W/630T8, com emissão de fótons de  $1,98 \times 10^{-3}$  W. $\text{cm}^{-2}$ ), dispostas em paralelo, com potência de 30W (Figura 3).



**Figura 2** – Esquema do reator de bancada com radiação *sunlight* com medidas em centímetros (cm).

Fonte: SANTANA *et al.* (2017).



**Figura 3** - Esquema do reator de bancada com radiação UV-C com medidas em centímetros (cm).

Fonte: ZAIDAN *et al.* (2017b).

Alíquotas de 50 mL de solução da mistura de corantes foram dispostas em bêqueres com capacidade de 100 mL e submetidas à radiação por um período de 60 minutos. Em todos os ensaios, as amostras foram quantificadas antes e após a realização dos experimentos, através de análise por espectrofotometria de UV/Vis nos comprimentos de onda identificados após varredura espectral da mistura de corantes. A eficiência do processo foi avaliada em função do percentual de degradação obtido.

### 3.3 PLANEJAMENTO FATORIAL: DEFINIÇÃO DAS CONDIÇÕES DE TRABALHO

Após seleção do processo oxidativo avançado que apresentou os melhores percentuais de degradação, as condições operacionais de trabalho foram definidas através da aplicação de planejamento fatorial utilizando três fatores, em dois níveis, juntamente com análise do ponto central em triplicata, totalizando 11 experimentos. As variáveis estudadas no processo de degradação dos compostos foram: concentração de peróxido de hidrogênio ( $[H_2O_2]$ ), concentração de ferro ( $[Fe]$ ) e  $pH_{inicial}$  ( $pH_i$ ). Na Tabela 4 está contida a descrição das variáveis e níveis estudados. O volume da mistura de corantes utilizado foi de 50 mL e o período de duração do experimento foi de 60 minutos.

**Tabela 4** - Descrição dos níveis dos fatores empregados no planejamento  $2^3$  com ponto central em triplicata.

Variáveis	Níveis		
	(-1)	0	(+1)
$[H_2O_2]$ ( $mg.L^{-1}$ )	100	150	200
$[Fe]$ ( $mg.L^{-1}$ )	1	3	5
$pH_i$	3-4	4-5	5-6

Os níveis de  $[H_2O_2]$  foram determinados com base no cálculo estequiométrico da reação. Os níveis de ferro foram admitidos considerando-se valores inferiores ao padrão de lançamento para efluentes conforme BRASIL (2011). Os níveis de pH foram determinados com base em Feng *et al.* (2013), os quais afirmaram que o pH ótimo para realização de POA que envolvam o uso de ferro situa-se numa faixa entre 3 e 4, o qual foi utilizado como menor nível do fator no planejamento fatorial proposto. O nível máximo desta variável foi admitido para uma faixa entre 5 e 6, faixa esta em que não foi necessário ajustar o pH. A matriz de planejamento utilizada neste estudo está apresentada na Tabela 5.

**Tabela 5** – Matriz de planejamento para o fatorial  $2^3$  com ponto central em triplicata para estudo do processo de degradação da mistura dos corantes vermelho direto 227, vermelho direto 23 e laranja direto 26 (continua).

Ensaios	$[H_2O_2]$ (mg·L $^{-1}$ )	$[Fe]$ (mg·L $^{-1}$ )	$pH_i$
1	-1 (100)	-1 (1)	-1 (3-4)
2	+1 (200)	-1 (1)	-1 (3-4)
3	-1 (100)	+1 (5)	-1 (3-4)
4	+1 (200)	+1 (5)	-1 (3-4)
5	-1 (100)	-1 (1)	+1 (5-6)
6	+1 (200)	-1 (1)	+1 (5-6)
7	-1 (100)	+1 (5)	+1 (5-6)
8	+1 (200)	+1 (5)	+1 (5-6)
9	0 (150)	0 (3)	0 (4-5)
10	0 (150)	0 (3)	0 (4-5)
11	0 (150)	0 (3)	0 (4-5)

As amostras foram quantificadas antes e após a realização dos experimentos com base na análise por espectrofotometria de UV/Vis. Logo, a eficiência do processo foi avaliada em função do percentual de degradação da mistura contendo os corantes em estudo.

### 3.4 ESTUDO DO EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DO PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO

Com base nos resultados do planejamento fatorial, passou-se ao estudo univariado da  $[H_2O_2]$ . A solução de trabalho a 10 mg·L $^{-1}$  de cada corante (50 mL) foi submetida ao POA foto-Fenton/*sunlight* durante um período de 60 minutos, mantendo-se fixa a  $[Fe]=1$  mg·L $^{-1}$  e o  $pH_i$  na faixa de 3 a 4.

Neste estudo a  $[H_2O_2]$  foi variada em valores iguais a 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100, 150 e 200 mg·L $^{-1}$  com adições fracionadas de metade do volume de  $H_2O_2$  em dois tempos: 0 e 15 minutos. Segundo Tiburtius e Peralta-Zamora (2009), a adição única de peróxido de hidrogênio induz a pequenas taxas de mineralização mesmo nos maiores tempos de reação. Isso ocorre pela rápida decomposição do  $H_2O_2$  em tempos de reação de apenas 15 minutos. Já a adição sucessiva melhora significativamente a capacidade de mineralização do sistema, proporcionando máxima remoção dos contaminantes.

Após a realização dos ensaios, as amostras foram quantificadas por espectrofotometria UV/Vis. A eficiência do processo foi avaliada em função do percentual de degradação.

### 3.5 ESTUDO CINÉTICO E MODELAGEM

Após definição das melhores condições de trabalho para o POA selecionado, foram realizados ensaios para determinar a cinética da degradação da mistura dos corantes. Como nessa etapa foi necessária a utilização de um maior volume da solução de corantes (1L), realizou-se previamente um estudo da influência do volume na eficiência de degradação.

#### 3.5.1 Influência da relação superfície-volume da solução de corantes na eficiência de degradação

Nesta etapa, 1L da mistura de corantes foi levado a reagir utilizando o sistema foto-Fenton/*sunlight* nas seguintes condições:  $pH_i = 3-4$ ,  $[Fe] = 1\text{mg.L}^{-1}$  e adição fracionada com metade do volume de  $H_2O_2$  em dois tempos: 0 e 15 minutos até obtenção de concentração final de  $40$  e  $50\text{ mg.L}^{-1}$ . Alíquotas da solução foram retiradas nos intervalos de 60, 90 e 120 minutos e analisadas por espectrofotometria UV/Vis.

#### 3.5.2 Modelagem cinética

Posteriormente, 1L da solução contendo a mistura de corantes foi irradiado utilizando o POA foto-Fenton/*sunlight*,  $pH_i = 3-4$ ,  $[Fe] = 1\text{mg.L}^{-1}$  e adição fracionada com metade do volume de  $H_2O_2$  com 0 e 15 minutos até concentração final de  $40\text{ mg.L}^{-1}$ , sendo retiradas alíquotas de 10 mL em intervalos regulares de tempo: 0, 20, 30, 40, 50, 60, 80, 90, 120, 150 e 180 minutos. As amostras foram então quantificadas por espectrofotometria de UV/Vis, monitorando-se os  $\lambda$  característicos previamente selecionados. Após a obtenção dos dados experimentais, a modelagem cinética do processo de degradação foi realizada com base em análise gráfica de acordo com o modelo cinético não-linear de pseudo-primeira ordem proposto por Chan e Chu (2003) (Equações 17 a 19, apresentadas no item 2.4).

#### 3.5.3 Varredura espectral durante degradação dos corantes e determinação de peróxido de hidrogênio residual

A fim de garantir a eficiência do sistema foto-Fenton/*sunlight* bem como avaliar os possíveis intermediários formados durante a reação, alíquotas da solução de corantes foram retiradas nos tempos de 0, 30, 60, 90, 120, 150 e 180 minutos. Em seguida, foram submetidas

à análise qualitativa com varredura espectral por espectrofotometria de UV/Vis numa faixa de  $\lambda$  de 190 a 600 nm.

Por fim, após degradação da solução de corantes no tempo total de 180 minutos, a amostra final foi avaliada quanto à concentração do peróxido de hidrogênio residual. Para tal, utilizou-se o método colorimétrico com tiras de ensaio MQuant Test Peróxidos (Merck) com faixa da  $[H_2O_2]$  variando de 0 a 25  $mg \cdot L^{-1}$ . Nesse teste, a enzima peroxidase transfere o peróxido de hidrogênio para um indicador orgânico redox gerando um produto de oxidação na cor azul. A  $[H_2O_2]$  é medida semi-quantitativamente por comparação visual da escala de cor obtida na tira de teste com o campo da escala de cor disposto no recipiente do kit colorimétrico.

### 3.6 AVALIAÇÃO DA TOXICIDADE

#### 3.6.1 Toxicidade crônica frente a sementes

A avaliação de toxicidade foi realizada empregando sementes das espécies *Eruca sativa* (rúcula cultivada gigante folha larga e rúcula Apreciatta folha larga), *Cichorium intybus* (almeirão pão de açúcar), *Ocimum basilicum* (manjericão Fraganza e manjericão Alfavaca verde) e *Brassica juncea* (mostarda lisa da Flórida).

O método consistiu na exposição das sementes ao volume de 2 mL da solução dos corantes antes e após o tratamento empregando processo foto-Fenton/*sunlight*. Os ensaios utilizaram placas de Petri de acrílico com diâmetro de 9,4 cm e papéis de filtro qualitativo com 9 cm de diâmetro (Unifil) como meio de suporte, sendo colocadas 10 sementes aleatoriamente em cada placa e as alíquotas de cada solução-teste. Todas as análises foram realizadas em triplicata por um período de 120 horas, a uma temperatura de  $25 \pm 1^{\circ}C$ , em ausência de luz. A água destilada foi utilizada como controle negativo, enquanto que o boro foi empregado como controle positivo, através de uma solução de ácido bórico 3%.

Ao término da incubação, foi avaliada a quantidade de sementes que germinaram nos controles negativos, bem como em cada uma das amostras antes e pós-tratamento. O crescimento radicular de cada uma das espécies de sementes também foi avaliado utilizando um paquímetro. Com base nesses resultados, foram calculados os índices de crescimento relativo (ICR) e o de germinação (IG), conforme Equações 21 e 22, respectivamente (YOUNG *et al.*, 2012 ).

$$ICR = \frac{CRA}{CRC} \quad (21)$$

$$IG = ICR \frac{(SGA)}{(SGC)} \times 100 \quad (22)$$

Sendo, CRA o comprimento da raiz total na amostra, CRC o comprimento da raiz total no controle negativo, SGA o número de sementes germinadas da amostra e SGC o número de sementes.

### 3.6.2 Toxicidade aguda frente a bactérias

Para a realização desse teste de toxicidade foram utilizadas linhagens das bactérias *Escherichia coli* UFPE/DA e *Proteus mirabilis* UFPE/DA767, fornecidas pela Coleção de Culturas do Departamento de Antibióticos da Universidade Federal de Pernambuco (UFPE). As culturas-estoque das cepas bacterianas foram mantidas a -20°C em leite em pó desnatado estéril contendo 10% (v/v) de glicerol ou em meio de caldo Mueller Hinton com 30% (v/v) de glicerol.

Para realização dos experimentos, as bactérias foram cultivadas em meio Ágar *Brain Heart Infusion* (BHI) durante uma noite, a 36°C. Posteriormente, as colônias foram suspensas em solução salina estéril de cloreto de sódio (NaCl) 0,15 mol.L<sup>-1</sup>. Para a obtenção de suspensão equivalente a 10<sup>6</sup> unidades formadoras de colônias (UFC) por mL, as suspensões foram ajustadas turbidimetricamente a um comprimento de onda de 600 nm (DO<sub>600</sub>).

Para o ensaio da toxicidade microbiológica, as amostras da solução de corantes antes e após o tratamento com POA foto-Fenton/*sunlight* foram filtradas em filtros de seringa de difluoreto de polivinilideno (PVDF) (13 mm x 0,22 µm) estéreis. Tais amostras foram testadas em cinco concentrações diferentes, sendo elas: amostra sem diluir e amostras diluídas a 1:10, 1:100, 1:500 e 1:1000 em água ultrapura estéril. Os ensaios foram realizados em placas de microtitulação de 96 poços onde 150 µL de cada amostra foram incubadas (24h a 36°C) com a suspensão de células de *Escherichia coli* UFPE/DA 224 ou *Proteus mirabilis* UFPE/DA 767 (17 µL; 10<sup>6</sup> UFC.mL<sup>-1</sup>) em NaCl 0,15 mol.L<sup>-1</sup> e meio caldo BHI (33 µL). O controle negativo correspondeu às células bacterianas tratadas com água ultrapura estéril. Antes e após o período de incubação, foi realizada a leitura usando um leitor de microplacas a

600  $\eta\text{m}$  do DO<sub>600</sub> para a determinação do percentual de crescimento comparado ao controle negativo (crescimento 100%). Cada ensaio foi realizado em triplicata e três experimentos independentes foram realizados. As placas foram incubadas a 36°C e a média DO<sub>600</sub> foi medida entre o tempo zero e após 24 h de incubação.

### **3.6.3 Toxicidade aguda frente a microcrustáceos**

Nesta etapa, a toxicidade foi realizada com o microcrustáceo *Artemia salina*, o qual segundo Sá *et al.*, (2016) é considerado como um modelo biológico para determinação de toxicidade. Para o ensaio, 25 mg dos ovos da *A. salina* foram colocados em um recipiente com água do mar a um pH 8,0 e temperatura entre 25 e 30 °C, por 48 h sob aeração até eclosão. Após isso, os ovos da *A. salina* foram coletados para análise de toxicidade.

Em seguida, as soluções de corantes antes e após o tratamento com o POA foram colocadas em contato com 10 unidades desses microcrustáceos por um período de 24h. Os ensaios foram realizados com amostras em concentração de 100% e 50%, sendo diluídas com água do mar. Realizou-se também o teste com o controle negativo contendo apenas água do mar. Os experimentos foram realizados em quadruplicata. Após 24h, a sobrevivência dos microcrustáceos foi avaliada por meio da contagem de número de indivíduos que permaneceram vivos.

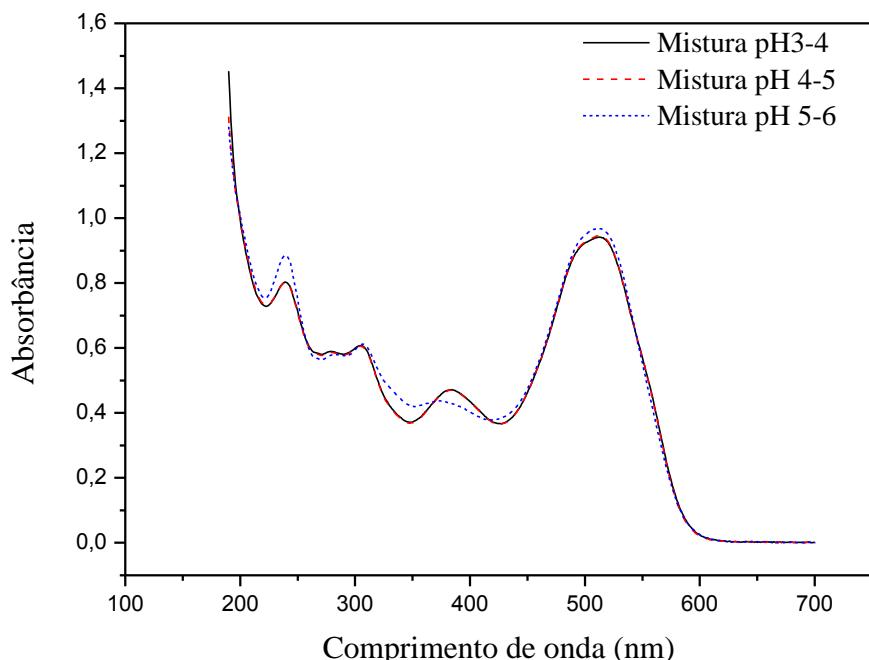
Além dessa avaliação, buscou-se por último determinar a toxicidade do peróxido de hidrogênio e do ferro. Esses testes adicionais foram realizados utilizando duas soluções separadamente: uma contendo o ferro na concentração de 1,0 mg·L<sup>-1</sup> por ter sido este o valor escolhido no ensaio do planejamento fatorial e outra contendo o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> na concentração de 0,25 mg·L<sup>-1</sup>, sendo este escolhido baseando-se no teste do peróxido residual do item 3.5.3.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste item, estão dispostos os resultados do desenvolvimento de metodologia para quantificação dos corantes via espectrofotometria de UV/Vis, da aplicação de fotólise direta e dos POA (UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Fenton e foto-Fenton) no tratamento da mistura aquosa dos corantes. Ainda foi realizada a determinação da melhor condição experimental via planejamento factorial e estudo da [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>], o estudo cinético e formação de intermediários, bem como os testes de toxicidade com sementes, bactérias e microcrustáceos.

### 4.1 QUANTIFICAÇÃO DA MISTURA DOS TRÊS CORANTES POR ANÁLISE NO ESPECTROFOTÔMETRO ULTRAVIOLETA/VISÍVEL

Os resultados da varredura em espectrofotômetro na faixa de comprimento de onda de 190 a 700 nm para a mistura dos corantes nos três pH avaliados para verificar se havia ou não deslocamento dos picos nos comprimentos de onda ( $\lambda$ ) característicos estão dispostos na Figura 4.



**Figura 4** - Espectro UV/Vis para a mistura de corantes em estudo na faixa de varredura de 190 a 700 nm.

Na Figura 4, foram verificados quatro  $\lambda$  característicos após análise de espectrofotometria de UV/Vis para a solução contendo a mistura dos corantes na faixa de pH 5-6: 240 nm, 306 nm, 373 nm e 511 nm. O valor de 240 nm é atribuído aos anéis de benzeno das moléculas dos corantes, estando próximos de valores citados na literatura característicos

de compostos aromáticos conforme descrito por Paulino; Araújo; Salgado (2015) e Prado e Godoy (2003). Já o  $\lambda$  em torno de 306 e 511 nm indicam a presença dos grupos cromóforos correspondentes às colorações laranja e vermelha. Fathi, Asfaram e Farhangi (2015) e Liu *et al.* (2016) determinaram o  $\lambda_{\text{máx}}$  de 503 e 504 nm, respectivamente, para o corante vermelho direto 23, enquanto Safa e Bhatti (2011) citaram o  $\lambda_{\text{máx}}$  de 495 nm para o corante laranja direto 26, corroborando a faixa de comprimento de onda observada no presente estudo.

Com relação ao  $\lambda = 373$  nm, optou-se por não realizar seu monitoramento durante os experimentos de degradação da mistura de corantes, uma vez que conforme pode ser observado na Figura 4, apresentou um pequeno deslocamento com a mudança de pH. Depois de selecionados os  $\lambda$  característicos, foram construídas as curvas analíticas para a mistura de corantes em cada um desses  $\lambda$  nas duas faixas de concentração (0,1 a 2,0  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  e 2,0 a 100,0  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) possibilitando a quantificação dos corantes antes e após os processos de degradação. Desse modo, determinaram-se as equações das curvas, bem como os seus coeficientes de correlação, conforme pode ser observado na Tabela 6.

**Tabela 6** – Equações das curvas analíticas referentes à quantificação dos corantes e seus coeficientes de correlação para cada comprimento de onda selecionado.

Comprimento de onda (nm)	Equação da curva de 0,1 a 2,0 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	Coeficiente de correlação	Equação da curva de 2 a 100 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	Coeficiente de correlação
240	$y = 14,955x - 0,0211$	$r = 0,9991$	$y = 14,796x + 0,0852$	$r = 0,9999$
306	$y = 20,201x + 0,0028$	$r = 0,9996$	$y = 19,803x + 0,1051$	$r = 1,0000$
511	$y = 12,264x - 0,0192$	$r = 0,9996$	$y = 12,096x + 0,0588$	$r = 1,0000$

Analizando a Tabela 6, constatou-se que todas as curvas apresentaram boa linearidade, uma vez que todos os valores do coeficiente de correlação foram superiores a 0,90 conforme especificado pelo INMETRO (2010). Após construção das curvas, determinaram-se, para cada comprimento de onda, os limites de detecção (LD), limites de quantificação (LQ) e coeficientes de variância (CV) conforme Tabela 7.

**Tabela 7** - Valores dos principais parâmetros das curvas analíticas referentes à quantificação dos corantes.

Comprimento de onda (nm)	LD ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	LQ ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	CV (%)
240	0,07	0,10	4,40
306	0,11	0,14	4,13
511	0,10	0,13	3,19

Segundo Brasil (2003), para que a metodologia seja considerada precisa, é necessário que o CV% seja inferior a 5%. Este fato foi observado para todas as concentrações analisadas. Sendo assim, pôde-se seguir o estudo passando para a etapa de degradação dos corantes empregando os diferentes tipos de POA.

#### 4.2 ESTUDO PRELIMINAR: TRATAMENTO DOS CORANTES EMPREGANDO PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS

O estudo preliminar teve por objetivo definir o POA que apresenta uma maior eficiência na descoloração da solução com a mistura dos três corantes. Os resultados obtidos podem ser verificados na Tabela 8.

**Tabela 8** – Percentuais de degradação obtidos no estudo preliminar da degradação da mistura dos corantes.

POA	Radiação	Comprimentos de onda (nm)		
		240	306	511
Fotólise	UV-C	ND	ND	ND
	<i>sunlight</i>	ND	ND	ND
UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	UV-C	ND	ND	ND
	<i>sunlight</i>	ND	ND	ND
foto-Fenton	UV-C	25,82	27,64	93,97
	<i>sunlight</i>	<b>66,78</b>	<b>29,10</b>	<b>98,75</b>
Fenton	-	ND	ND	81,95

ND = Não houve degradação

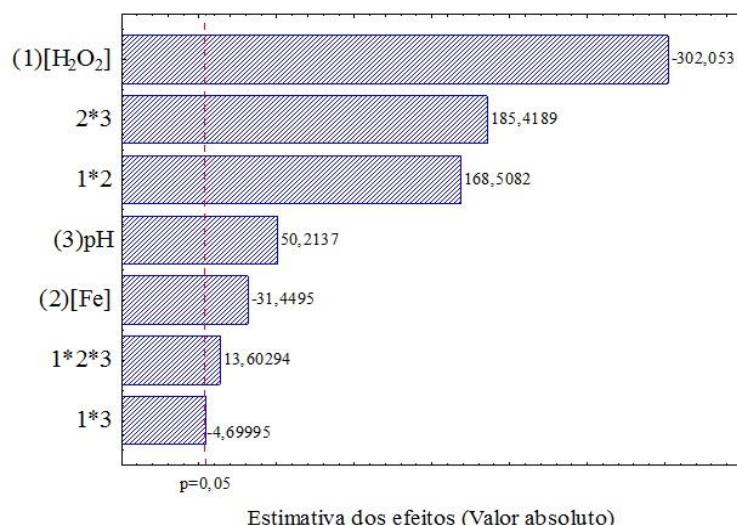
A partir da análise da Tabela 8 observou-se que os processos de fotólise e UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> não foram capazes de degradar a solução contendo os corantes em estudo. Já, o processo Fenton, apesar de ter obtido um bom percentual de degradação no  $\lambda$  de 511 nm, não foi eficiente para degradar os grupamentos dos demais  $\lambda$ . Por sua vez, o processo foto-Fenton conseguiu degradar os grupamentos cromóforos (306 e 510nm) bem como o grupamento aromático (240 nm) nas duas radiações empregadas. Vale ressaltar que melhores resultados foram obtidos ao empregar a radiação *sunlight*, a qual apresentou maior eficiência quando comparado com a radiação UV-C em todos os  $\lambda$  analisados possivelmente por conter as três faixas de radiação: UV-A, UV-B e UV-C.

Resultado semelhante foi obtido no estudo realizado por Grcic *et al.* (2014), no qual o processo foto-Fenton utilizando um foto-reactor com tubo de quartzo e lâmpada de mercúrio (9,5 W, com emissão de pico a 254 nm) foi o que apresentou uma maior eficiência de

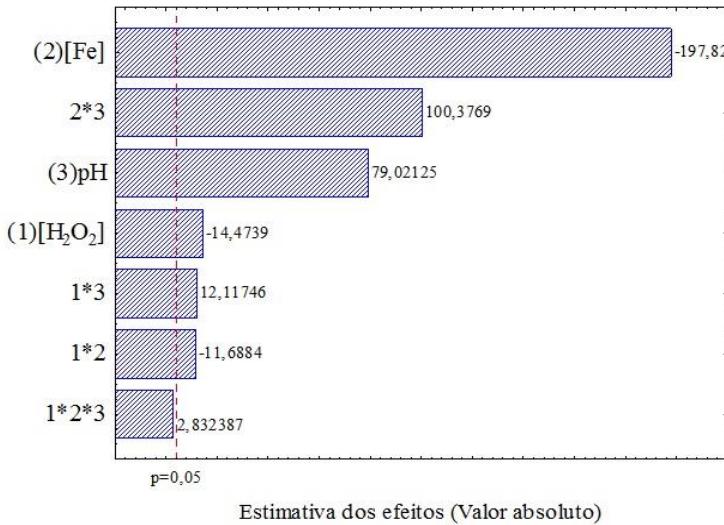
degradação de 5 corantes comerciais, sendo eles: preto reativo 1 (~85%), vermelho direto 23 (~45%), azul ácido 25 (~95%), vermelho básico 1 (~99%) e laranja mordente 1 (~95%). Santana *et al.* (2017) testaram a eficiência do processo foto-Fenton utilizando radiação *sunlight* e obtiveram degradações de 98,3% para o corante azul reativo BF-5G e 99,1% para o corante azo vermelho remazol RB 133% nos comprimentos de onda de 621 e 515 nm, respectivamente. Desse modo, uma vez constatada a eficiência do processo foto-Fenton/*sunlight* na degradação da mistura dos corantes têxteis vermelho direto 23, vermelho direto 227 e laranja direto 26, passou-se ao estudo das variáveis do processo foto-Fenton, empregando planejamento fatorial.

#### 4.3 PLANEJAMENTO FATORIAL: DEFINIÇÃO DAS CONDIÇÕES DE TRABALHO

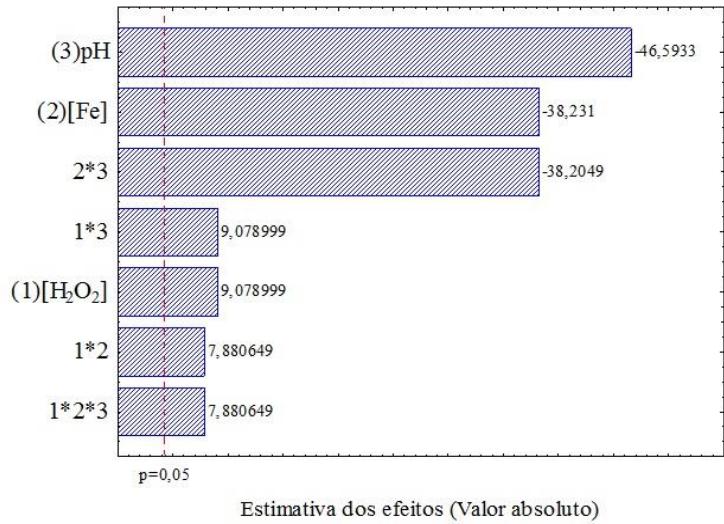
A partir dos resultados do estudo preliminar, o sistema foto-Fenton/*sunlight* passou a ser o POA utilizado. Desse modo, foi realizado o planejamento fatorial variando a  $[H_2O_2]$ ,  $[Fe]$  e pH. Vale ressaltar que não ocorreu precipitação em nenhuma faixa de pH avaliada. Para uma melhor compreensão dos dados obtidos e determinação da melhor condição de trabalho, uma análise estatística foi efetuada, sendo realizados os cálculos dos efeitos principais e de interação entre os fatores com auxílio do programa *Statistica* 6.0 para 95% de confiança nos níveis estudados. Em seguida, para uma melhor visualização dos resultados, foram construídas as cartas de Pareto para cada um dos comprimentos de onda estudados (Figuras 5, 6 e 7).



**Figura 5** - Carta de Pareto referente à degradação dos corantes a 240 nm.



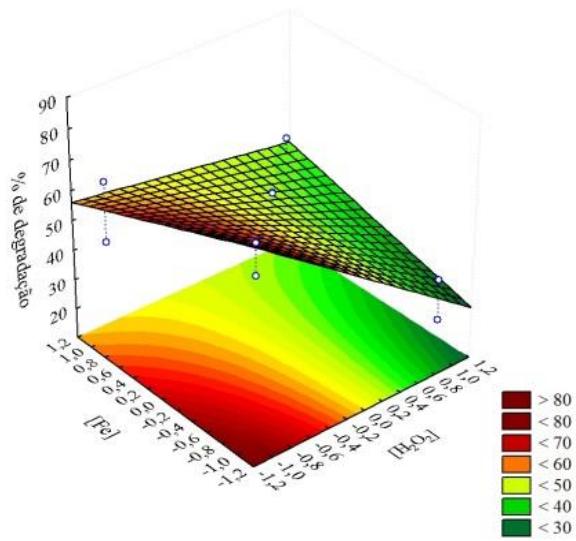
**Figura 6** - Carta de Pareto referente à degradação dos corantes a 306 nm.



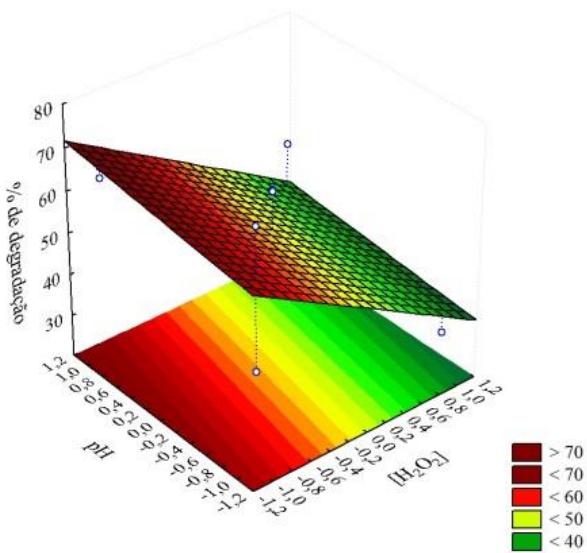
**Figura 7** - Carta de Pareto referente à degradação dos corantes a 511nm.

Através da análise das cartas de Pareto, verificou-se que tanto os efeitos principais quanto os efeitos de interação foram estatisticamente significativos para 95% de confiança, com exceção das interações dos 3 fatores para  $\lambda = 306$  nm. Observou-se também que a interação entre [Fe] e pH foi a que apresentou efeito mais representativo em relação às interações entre os outros fatores estudados nos três comprimentos de onda.

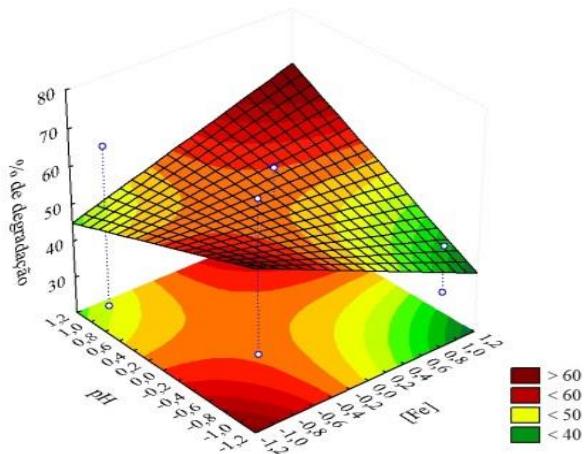
Deste modo, uma vez que as variáveis não podem ser avaliadas de forma isolada, foram então gerados os gráficos de superfície de resposta para cada um dos  $\lambda$  característicos (Figuras de 8 a 16). Nas Figuras 8, 9 e 10 estão apresentados os gráficos de superfície para o  $\lambda = 240$ nm com as interações [Fe]-[H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>], pH-[H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] e pH-[Fe].



**Figura 8** - Superfície de resposta da interação  $[Fe]$ - $[H_2O_2]$  referente à degradação da mistura dos corantes no  $\lambda=240nm$ .



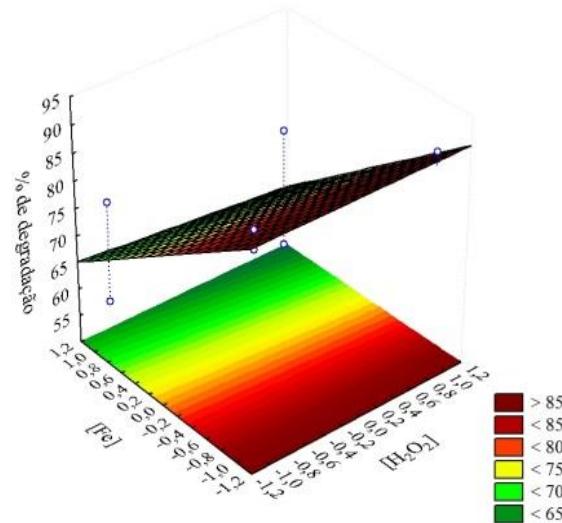
**Figura 9** - Superfície de resposta da interação pH- $[H_2O_2]$  referente à degradação da mistura dos corantes no  $\lambda=240nm$ .



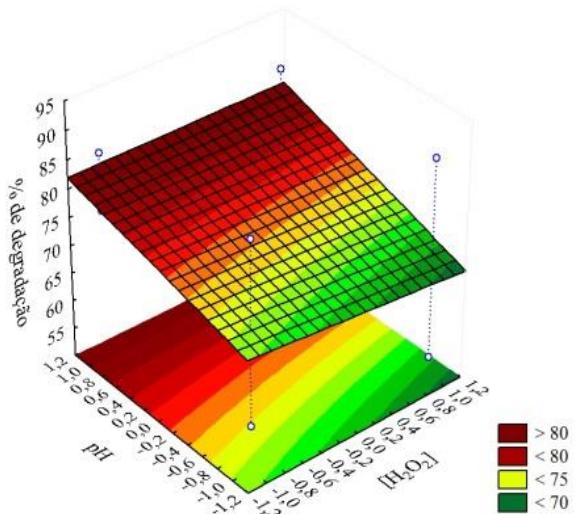
**Figura 10** - Superfície de resposta da interação pH-[Fe] referente à degradação da mistura dos corantes no  $\lambda = 240\text{nm}$ .

Ao analisar as Figura 8, 9 e 10, pode-se observar que os maiores percentuais de degradação foram obtidos para o menor nível da  $[\text{H}_2\text{O}_2]$  (Figuras 8 e 9) e menor nível da [Fe] (Figuras 8 e 10). Com relação ao efeito do pH, para seu maior nível, constatou-se um aumento de 4,9% no percentual de degradação quando  $[\text{H}_2\text{O}_2]$  saiu do menor para o maior nível (Figura 9). Já pela Figura 10, foi observado que maior percentual de degradação ocorreu no menor nível de pH.

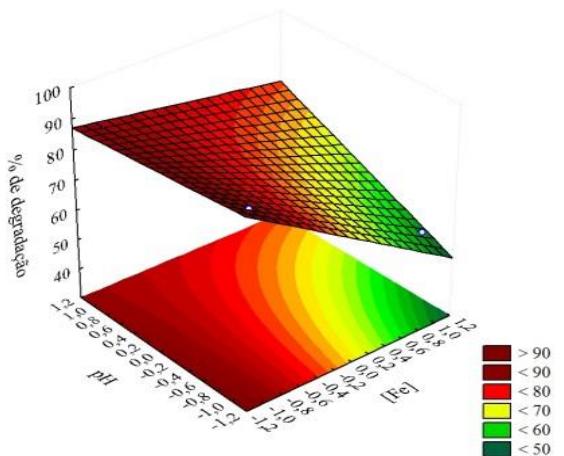
A seguir, estão as Figuras 11, 12 e 13 contendo os gráficos de superfície para o  $\lambda = 306\text{nm}$  com as interações [Fe]- $[\text{H}_2\text{O}_2]$ , pH e  $[\text{H}_2\text{O}_2]$  e pH-[Fe].



**Figura 11** - Superfície de resposta da interação [Fe]- $[\text{H}_2\text{O}_2]$  referente à degradação da mistura dos corantes no  $\lambda = 306\text{nm}$ .



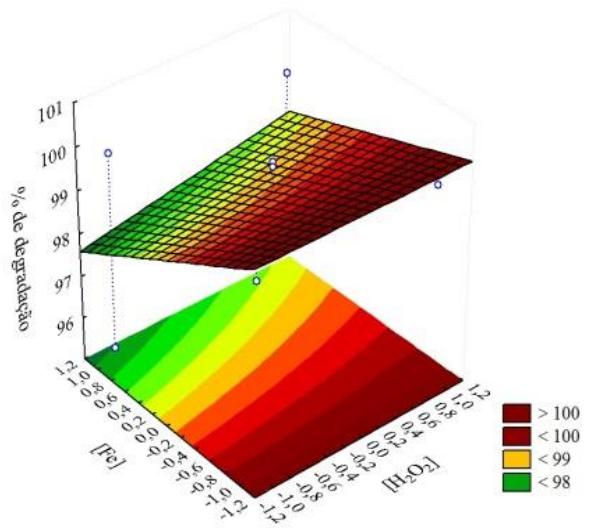
**Figura 12** - Superfície de resposta da interação pH-[H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] referente à degradação da mistura dos corantes no  $\lambda=306\text{nm}$ .



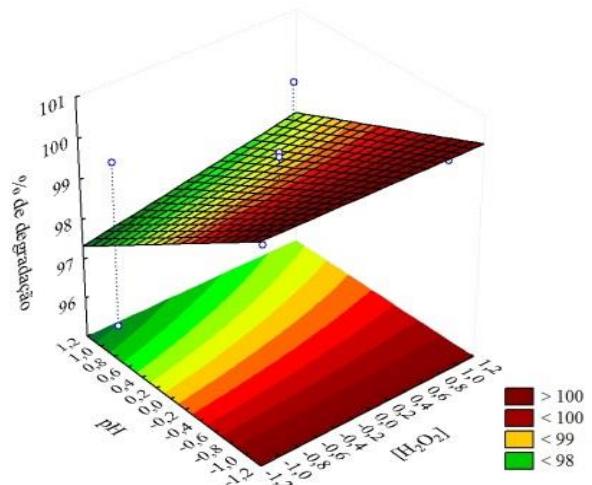
**Figura 13** - Superfície de resposta da interação pH-[Fe].referente à degradação da mistura dos corantes no  $\lambda=306\text{nm}$ .

Ao analisar as Figuras 11, 12 e 13, é possível verificar que para o  $\lambda$  igual a 306nm, as superfícies de resposta mostraram melhores percentuais de degradação para menor nível de [Fe]. Através da análise das Figuras 11 e 12, foi observada baixa influência nos percentuais de degradação partindo do menor para o maior nível da [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>], obtendo-se diferenças de 0,31% e 0,26%, respectivamente. Pela Figura 13, observou-se que para baixas [Fe], o pH teve pouca influência com diferença entre os percentuais de apenas 2,4%.

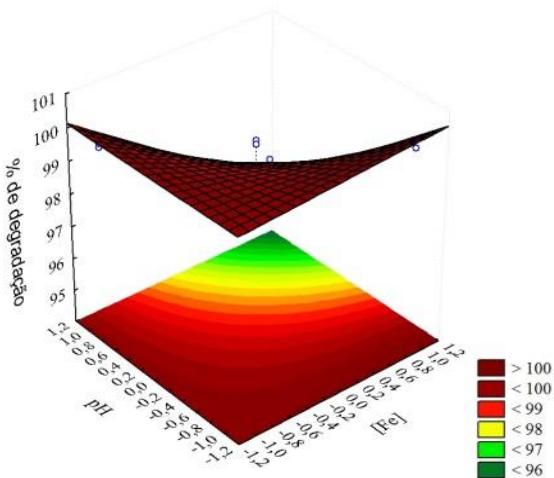
Por fim, as Figuras 14, 15 e 16 contêm os gráficos de superfície para o  $\lambda=511\text{nm}$  com as interações [Fe]-[H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>], pH e [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] e pH-[Fe].



**Figura 14** - Superfície de resposta da interação [Fe]-[H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] referente à degradação da mistura dos corantes no  $\lambda=511\text{nm}$ .



**Figura 15** - Superfície de resposta da interação pH-[H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] referente à degradação da mistura dos corantes no  $\lambda=511\text{nm}$ .



**Figura 16** - Superfície de resposta da interação pH-[Fe] referente à degradação da mistura dos corantes no  $\lambda = 511\text{nm}$ .

Já para o  $\lambda$  igual a 511 nm, observaram-se maiores respostas na degradação para menores valores de pH e [Fe], independente da variação da  $[\text{H}_2\text{O}_2]$ , uma vez que as diferenças dos percentuais de degradação foram próximas a 0,0% (Figuras 14, 15 e 16). Dessa forma, pode-se dizer que as melhores condições operacionais foram obtidas quando se empregou o menor nível de [Fe] ( $1\text{ mg.L}^{-1}$ ) e pH na faixa de 3-4, sendo necessária a realização de um estudo mais detalhado da influência da  $[\text{H}_2\text{O}_2]$ .

Alguns trabalhos citam a utilização de valores de pH abaixo de 4 para promover maior eficiência do processo foto-Fenton na remoção de poluentes orgânicos (EBRAHIEM; AL-MAGHRABI; MOBARKI, 2017; MANENTI *et al.*, 2010; POURAN *et al.*, 2015). Chitra *et al.*, (2012) verificaram em seu estudo que a melhor faixa de pH para o sistema foto-Fenton/*sunlight* é entre 3-4; enquanto que Brito e Silva (2012) afirmam que valores superiores de pH podem ocasionar a precipitação de oxi-hidróxidos férricos.

#### 4.4 ESTUDO DO EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DO PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO

Apesar dos resultados da  $[\text{H}_2\text{O}_2]$  não terem sido conclusivos na degradação dos corantes no planejamento fatorial, Mitre; Leão; Alvarenga, (2012) afirmam que em processos foto-Fenton este parâmetro é importante para promover uma maior degradação de poluentes. Dessa forma, realizou-se um estudo da  $[\text{H}_2\text{O}_2]$  cujos resultados estão dispostos na Tabela 9.

**Tabela 9** - Avaliação da influência da concentração do peróxido de hidrogênio  $[H_2O_2]$  no percentual de degradação da mistura de corantes, após 60 minutos.

$[H_2O_2]$ (mg·L <sup>-1</sup> )	% de degradação		
	240	306	511
40	76,98	89,45	99,89
50	76,98	89,98	100,00
60	73,34	88,82	100,00
70	76,12	89,66	99,58
80	77,84	89,77	100,00
90	74,20	89,24	99,89
100	73,34	89,34	100,00
150	61,67	88,19	99,89
200	57,81	88,40	100,00

Através da análise da Tabela 9, verificou-se que os percentuais de degradação não apresentaram variações significativas para os  $\lambda = 511$  e  $306$  nm. Ao analisar os grupamentos característicos dos anéis aromáticos ( $\lambda = 240$ nm), perceberam-se maiores degradações até utilizar  $100$  mg·L<sup>-1</sup> de  $[H_2O_2]$ . Como as diferenças entre os percentuais obtidos são menores que 5% e considerando o custo associado ao reagente, optou-se por continuar os estudos com as concentrações de  $40$  e  $50$  mg·L<sup>-1</sup>, uma vez que será avaliada a influência da relação superfície-volume no percentual de degradação.

Santana *et al.* (2017) realizaram estudo semelhante da influência da  $[H_2O_2]$  na degradação dos corantes azul reativo BF-5G e vermelho remazol RB133% por processo Fenton. Os autores observaram que para ambos os corantes ocorreu pouca variação dos percentuais de degradação (entre 99,2% e 99,8%) com a mudança da  $[H_2O_2]$  (40, 60, 80, 100, 120 e 150 mg·L<sup>-1</sup>), estando dentro dos limites do erro experimental. Como não se verificou influência do  $[H_2O_2]$  nos resultados, a concentração de trabalho escolhida pelos autores foi igual a  $40$  mg·L<sup>-1</sup>.

## 4.5 ESTUDO CINÉTICO E MODELAGEM

### 4.5.1 Influência da relação superfície-volume da solução de corantes na eficiência de degradação

Estudo anterior à avaliação cinética foi realizado a fim de verificar se há influência significativa da superfície por unidade de volume da solução na degradação dos corantes. Os percentuais de degradação referentes aos ensaios utilizando volume de 1L da solução de corantes empregando duas concentrações de peróxido de hidrogênio estão dispostos na Tabela 10.

**Tabela 10** – Estudo da influência do volume da solução na degradação da mistura dos corantes.

Tempo (min)	% de degradação utilizando $[H_2O_2] = 40\text{mg.L}^{-1}$		
	240	306	511
60	82,53	91,47	99,89
90	85,16	92,09	99,89
120	87,26	93,03	99,89

Tempo (min)	% de degradação utilizando $[H_2O_2] = 50\text{mg.L}^{-1}$		
	240	306	511
60	82,84	91,45	99,89
90	84,95	89,28	100,00
120	83,58	90,95	100,00

Ao analisar a Tabela 10, percebeu-se que, no intervalo de tempo de 60 min, ocorreu degradação acima de 82% para as duas concentrações de peróxido de hidrogênio estudadas. Os valores obtidos (82,53 a 91,47%) foram superiores aos percentuais encontrados para os  $\lambda$  de 240 e 306 nm (76,98 a 89,98%) no estudo do item 4.4 em que se utilizou 50 mL da solução de corantes no mesmo intervalo de tempo. Esse fato indica que quanto maior o volume da solução a ser tratada, maior a área de superfície de contato com a radiação e, consequentemente, maior a eficiência de degradação. Dessa forma, o estudo cinético foi realizado utilizando 1 L da solução contendo a mistura dos corantes.

Observou-se ainda que os percentuais de degradação foram semelhantes para cada  $\lambda$  nos tempos avaliados, com maior diferença (4,2%) para o  $\lambda = 240$  nm, em 120 minutos. Isso confirmou os resultados obtidos para o estudo realizado com 50 mL de solução no item 4.4, o

que levou a seleção da  $[H_2O_2] = 40 \text{ mg.L}^{-1}$  no monitoramento cinético do sistema foto-Fenton/*sunlight*.

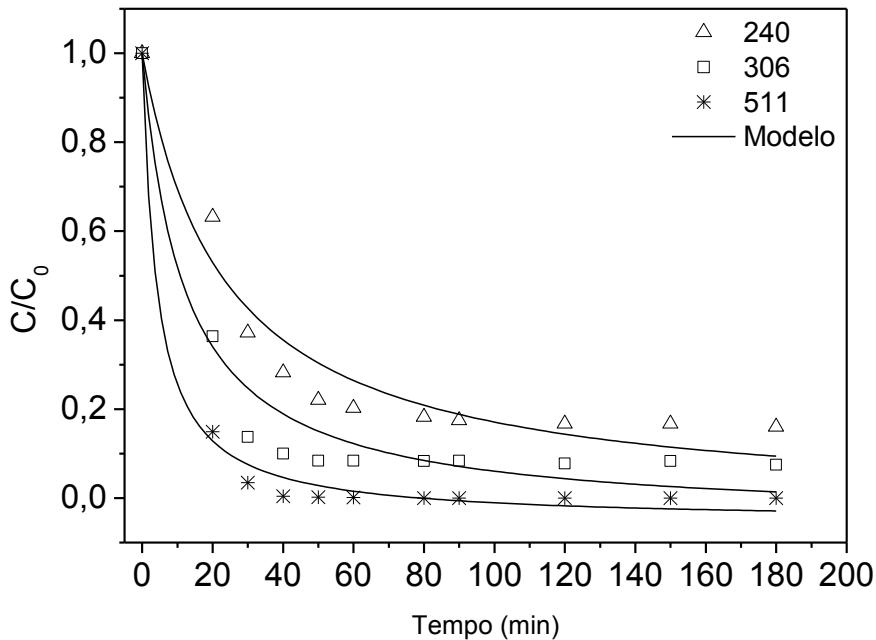
#### 4.5.2 Modelagem cinética

O processo foto-Fenton/*sunlight* foi realizado empregando  $[H_2O_2] = 40 \text{ mg.L}^{-1}$ ,  $[Fe] = 1 \text{ mg.L}^{-1}$  e pH na faixa de 3 a 4, sob pressão atmosférica e uma temperatura  $55 \pm 1 \text{ }^{\circ}\text{C}$  resultante do aquecimento da própria lâmpada do reator, sendo retiradas alíquotas nos tempos de 0, 20, 30, 40, 50, 60, 80, 90, 120, 150 e 180 minutos. Desse modo, foram obtidos os dados da evolução da concentração da solução de corantes nos  $\lambda$  analisados, conforme pode ser observado na Tabela 11.

**Tabela 11** – Evolução da concentração dos corantes em função do tempo quando submetidos ao processo foto-Fenton/*sunlight*.

Tempo (min)	Concentração da solução ( $\text{mg.L}^{-1}$ )		
	240	306	511
0	9,43	9,52	9,45
20	5,96	3,46	0,33
30	3,51	1,31	0,04
40	2,66	0,95	0,02
50	2,08	0,80	0,01
60	1,91	0,80	0,00
80	1,72	0,79	0,00
90	1,65	0,80	0,00
120	1,58	0,74	0,00
150	1,58	0,79	0,00
180	1,51	0,71	0,00

Assim foi gerado o gráfico do acompanhamento cinético, verificando o ajuste ao modelo proposto por Chan e Chu (2003). Tal gráfico está apresentado na Figura 17, sendo possível verificar a evolução da degradação da mistura de corantes ao longo do tempo, tanto para os dados experimentais quanto para os valores previstos pelo modelo proposto por Chan e Chu (2003).



**Figura 17** – Evolução cinética da degradação da mistura dos corantes com ajuste ao modelo de Chan e Chu (2003).

A análise da Figura 17 permite observar que ocorreu uma rápida degradação dos grupos cromóforos, uma vez que a taxa de decaimento da concentração desses grupos foi muito alta nos primeiros 30 minutos (86,24% para  $\lambda = 306\text{nm}$  e 96,51% para  $\lambda = 511\text{nm}$ ). Já para os grupamentos aromáticos, o decaimento mais acentuado ocorreu com cerca de 50 minutos (77,94%,  $\lambda = 240\text{nm}$ ). Os intervalos de tempo em que a degradação se estabilizou foram de 50 minutos para os grupos cromóforos (~92% para  $\lambda = 306\text{nm}$  e ~100% para  $\lambda = 511\text{nm}$ ) e 90 minutos para os aromáticos (~83%,  $\lambda = 240\text{nm}$ ).

Estudo feito por Grcic *et al.* (2014) da descoloração da solução do corante vermelho direto 23 ( $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) utilizando o processo foto-Fenton em um foto reator com lâmpada de mercúrio (9,5W), com  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 85 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $[\text{Fe}] = 28 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  e  $\text{pH} = 3,0$ , sendo o corante avaliado no  $\lambda = 512 \text{ nm}$ , demonstrou certa resistência ao ataque dos radicais  $\cdot\text{OH}$  do sistema foto-Fenton, uma vez que se obteve percentual de degradação de cerca de 50% no intervalo de 60 minutos.

Já no estudo realizado por Nascimento *et al.* (2017) da degradação de outros tipos de corantes (remazol amarelo ouro RNL-150% e reativo turquesa Q-G125) utilizando mesmo sistema foto-Fenton/*sunlight* com  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $[\text{Fe}] = 1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  e  $\text{pH}$  entre 3 and 4, verificou-se que nos primeiros 35 min, ocorreu uma maior taxa de degradação, estabilizando-se após 75 min. Verificou-se também que após 85 min, a degradação foi superior a 95% para todos  $\lambda$  analisados (339, 411, 625 e 661nm), exceto para 239 nm, característico de compostos aromáticos, que foi de 82% e atingiu 91% em 150 min.

Dessa forma, pode-se afirmar que, no presente estudo, a descoloração e degradação de grupos aromáticos da mistura dos três corantes apresentaram resultados satisfatórios, uma vez que os percentuais obtidos ficaram acima de 80% no intervalo de tempo de 180 minutos, em todos os comprimentos de onda analisados.

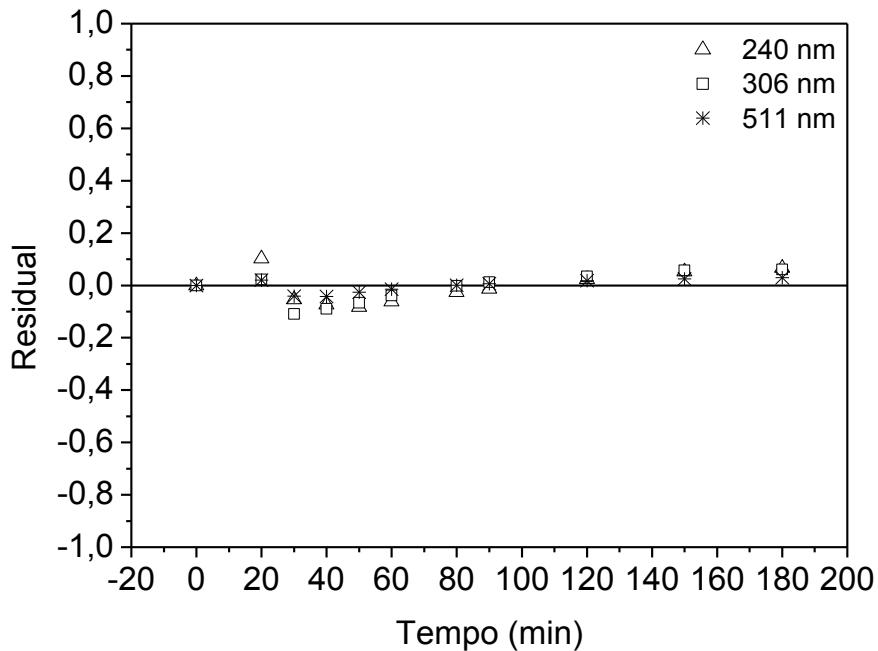
Com relação ao modelo cinético proposto por Chan e Chu (2003), obtiveram-se coeficientes de regressão linear significativos (maiores que 0,9) conforme exibidos na Tabela 12. Nesta Tabela, também estão dispostos os percentuais de degradação obtidos após 180 minutos, bem como os parâmetros cinéticos do ajuste.

**Tabela 12** - Dados de conversão e parâmetros cinéticos para a modelagem dos corantes.

<b><math>\lambda</math> (nm)</b>	<b>Degradação (%)</b>	<b><math>1/\rho</math> (min<sup>-1</sup>)</b>	<b><math>1/\sigma</math></b>	<b><math>R^2</math></b>
240	83,99	0,043	1,024	0,936
306	92,54	0,088	1,051	0,936
510	100,00	0,253	1,053	0,991

De acordo com Paulino, Araújo e Salgado (2015) e Chan e Chu (2003), a capacidade máxima de oxidação é representada pelo valor da constante  $1/\sigma$  obtida no final do processo. Além do mais, quanto maior a razão  $1/\rho$ , mais elevado será o decréscimo inicial da concentração do corante. Portanto, de acordo com os dados da Tabela 12, pode-se afirmar que a capacidade de oxidação e decaimento da concentração dos corantes para os  $\lambda$  característicos da cor é maior do que o valor obtido para o  $\lambda$  característico dos grupamentos aromáticos, uma vez que existe uma dificuldade maior em degradá-los.

Em continuidade ao estudo e para uma melhor visualização da adequação do modelo cinético, foi traçado o gráfico do resíduo em função do tempo. Tal gráfico pode ser observado na Figura 18.



**Figura 18** – Valores residuais da comparação entre o modelo de Chan e Chu (2003) e os dados experimentais obtidos no estudo cinético.

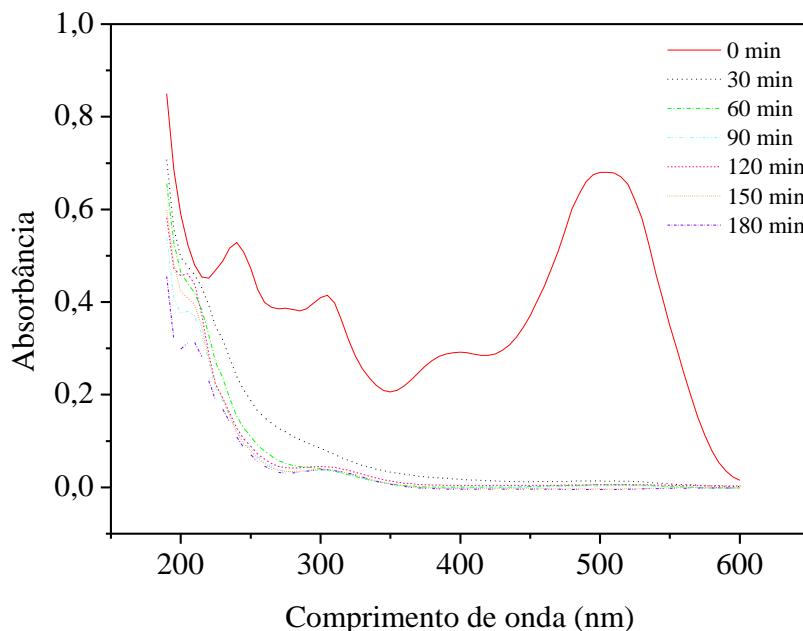
Os dados de resíduo apresentados na Figura 18 confirmam que o modelo cinético não-linear de pseudo-primeira ordem proposto por Chan e Chu (2003) apresentou um bom ajuste aos dados experimentais descrevendo satisfatoriamente os resultados da degradação da mistura de corantes.

Chavaco; Arcos e Prato-Garcia (2017) obtiveram um percentual de descoloração ( $\lambda = 496\text{nm}$ ) acima de 98% para 30 minutos de exposição à radiação solar natural, quando estudaram a cinética de degradação do corante laranja reativo 16 ( $100 \text{ mg.L}^{-1}$ ) utilizando o processo foto-Fenton. Neste estudo, os autores empregaram uma  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 60 \text{ mg.L}^{-1}$ ,  $[\text{Fe}] = 5,0 \text{ mg.L}^{-1}$  e pH de 2,8 e avaliaram cinéticas de ordem zero, primeira e segunda ordem. Os autores constataram que dentre os três modelos avaliados, o de segunda ordem apresentou uma melhor adequação aos dados experimentais ( $R^2 = 0,81$ ), não se adequando tão bem quanto aos dados experimentais deste trabalho ao modelo proposto por Chan e Chu (2003).

Desse modo, foi dada continuidade à análise qualitativa das amostras retiradas durante estudo cinético utilizando a varredura espectral por espectrofotometria de UV/Vis na faixa de  $\lambda$  de 190 a 600 nm, a fim de avaliar a possível formação de compostos intermediários durante a degradação.

#### 4.5.3 Varredura espectral durante degradação dos corantes e determinação de peróxido de hidrogênio residual

O acompanhamento espectral em faixa de comprimento de onda de 190 a 600 nm foi realizado de modo a verificar a formação de compostos intermediários. Os espectros da análise qualitativa para diferentes intervalos de tempo encontram-se dispostos na Figura 19.



**Figura 19** - Acompanhamento cinético da degradação da mistura dos corantes através de análise espectral.

Ao analisar a Figura 19, puderam-se constatar reduções consideráveis das amplitudes dos picos identificados no tempo inicial de 0 minuto. Esse fato indica a degradação dos grupamentos monitorados. Ao observar esta mesma Figura é possível constatar ainda que há formação de um intermediário de reação, a uma concentração relativamente baixa, em torno de 200 nm, o que mostra a necessidade de avaliar a toxicidade da solução antes e após submissão ao POA. Contudo, antes de passar para o estudo da toxicidade foi importante avaliar a concentração residual do peróxido de hidrogênio empregado no processo.

Dessa forma, após o tempo de degradação da solução de corantes em reator foto-Fenton/*sunlight* de 180 minutos, a quantidade de  $\text{H}_2\text{O}_2$  residual foi avaliada. Constatou-se a presença de reagente em uma faixa de concentração de 0 a  $0,5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ .

## 4.6 AVALIAÇÃO DA TOXICIDADE

### 4.6.1 Toxicidade crônica frente a sementes

Os resultados do ensaio de toxicidade após exposição das sementes à solução de corantes antes e após o tratamento com POA foto-Fenton/*sunlight* estão dispostos nas Tabelas 13, 14 e 15. Inicialmente foi realizada a contagem das sementes que germinaram no controle negativo (água) e na solução antes e após tratamento. Com isso, determinaram-se as médias das sementes germinadas para cada um dos testes realizados e seus respectivos desvios padrão (DP) (Tabela 13).

**Tabela 13** – Número de sementes germinadas nos ensaios de toxicidade com a solução de corantes.

Espécie	Média ± DP		
	Água	SAT	SPT
<i>Eruca sativa</i> (rúcula cultivada gigante folha larga)	9,00 ± 1,00	10,00 ± 0,00	10,00 ± 0,00
<i>Eruca sativa</i> (rúcula Apreciatta folha larga)	10,00 ± 0,00	9,67 ± 0,58	10,00 ± 0,00
<i>Cichorium intybus</i> (almeirão pão de açúcar)	8,00 ± 0,00	7,67 ± 0,58	6,67 ± 0,58
<i>Ocimum basilicum</i> (manjericão Fraganza)	8,67 ± 0,58	8,00 ± 1,73	9,00 ± 1,00
<i>Ocimum basilicum</i> (manjericão Alfavaca verde)	10,00 ± 0,00	9,00 ± 1,00	9,67 ± 0,58
<i>Brassica juncea</i> (mostarda lisa da Flórida)	8,67 ± 1,15	8,67 ± 0,58	8,33 ± 0,58

SAT = Solução antes do tratamento; SPT = Solução pós-tratamento

A partir da análise da Tabela 13, observou-se que a solução de corantes após o tratamento se comportou de forma semelhante ao controle negativo para a maioria das sementes, o que implica dizer que os intermediários formados não afetaram a germinação das sementes. Posteriormente, passou-se a etapa de avaliação do crescimento radicular. Para todas as amostras foi levado em consideração o comprimento da semente que exibiu um maior crescimento. Na Tabela 14 estão dispostos os resultados da média com seus respectivos desvios padrões.

**Tabela 14** - Crescimento radicular das sementes resultante dos ensaios de toxicidade com a solução de corantes.

<b>Espécie</b>	<b>Média ± DP (cm)</b>		
	<b>Água</b>	<b>SAT</b>	<b>SPT</b>
<i>Eruca sativa</i> (rúcula cultivada gigante folha larga)	5,05 ± 1,48	5,70 ± 0,30	4,75 ± 0,78
<i>Eruca sativa</i> (rúcula Apreciatta folha larga)	6,90 ± 1,66	7,33 ± 0,76	8,63 ± 0,91
<i>Cichorium intybus</i> (almeirão pão de açúcar)	5,17 ± 1,15	4,37 ± 0,49	4,77 ± 0,46
<i>Ocimum basilicum</i> (manjericão Fraganza)	4,20 ± 0,10	4,03 ± 0,75	4,95 ± 0,21
<i>Ocimum basilicum</i> (manjericão Alfavaca verde)	3,27 ± 1,16	3,23 ± 0,49	3,40 ± 0,14
<i>Brassica juncea</i> (mostarda lisa da Flórida)	7,33 ± 1,00	10,70 ± 1,21	10,60 ± 0,79

SAT = Solução antes do tratamento; SPT = Solução pós-tratamento

De acordo com a Tabela 14, pode-se observar que os resultados foram não conclusivos, já que o desenvolvimento das radículas das espécies não sofreram alterações significativas quando expostas às soluções de corantes antes e após o tratamento. Para uma melhor análise e compreensão dos resultados, faz-se necessário observar os índices de crescimento relativo (ICR) e de germinação (IG). Estes foram calculados conforme descrito no item 3.6.1, estando dispostos na Tabela 15.

**Tabela 15** - Valores do ICR e do IG (%) para as sementes testadas nos ensaios de toxicidade.

<b>Espécie</b>	<b>ICR<sub>SAT</sub></b>	<b>ICR<sub>SPT</sub></b>	<b>IG<sub>SAT</sub> (%)</b>	<b>IG<sub>SPT</sub> (%)</b>
<i>Eruca sativa</i> (rúcula cultivada gigante folha larga)	0,92	0,88	92,00	88,00
<i>Eruca sativa</i> (rúcula Apreciatta folha larga)	1,06	1,25	103,00	125,00
<i>Cichorium intybus</i> (almeirão pão de açúcar)	0,85	0,92	65,00	62,00
<i>Ocimum basilicum</i> (manjericão Fraganza)	0,96	1,18	77,00	106,00
<i>Ocimum basilicum</i> (manjericão Alfavaca verde)	0,99	1,04	89,00	101,00
<i>Brassica juncea</i> (mostarda lisa da Flórida)	1,46	1,45	126,00	120,00

SAT = Solução antes do tratamento; SPT = Solução pós-tratamento

Analizando os resultados da Tabela 15, verificou-se que dentre as espécies testadas, a *Eruca sativa* (rúcula cultivada gigante folha larga) apresentou valores de ICR<sub>SPT</sub> e IG<sub>SPT</sub> reduzidos para a solução após tratamento em comparação aos valores calculados para a

solução antes do tratamento, indicando sensibilidade aos compostos resultantes da degradação. No entanto, segundo Young *et al.* (2012), o valor do ICR é diferenciado em três categorias: a)  $0 < \text{ICR} < 0,8$ : Inibição do crescimento; b)  $0,8 < \text{ICR} < 1,2$ : Efeito não significativo e c)  $\text{ICR} > 1,2$ : Estimulação do crescimento. Sendo assim, a mistura dos de corantes antes e após o tratamento não apresentou toxicidade às sementes testadas, uma vez que todos os valores de ICR foram acima de 0,8.

Diante do exposto, pode-se dizer que a solução de corantes, antes e após submissão ao processo foto-Fenton/*sunlight*, não comprometeu as formas de vida testadas neste item. A fim de confirmar o resultado da ausência de toxicidade da mistura de corantes, realizou-se teste adicional com bactérias.

#### 4.6.2 Toxicidade aguda frente a bactérias

Nas Tabelas 16 e 17 estão dispostos os resultados da média e do desvio padrão da variação dos valores da DO<sub>600</sub> entre o tempo inicial e após 24h. Nelas estão apresentados ainda os percentuais de crescimento de cada tratamento em relação ao controle negativo (100%) para as duas bactérias testadas: *Escherichia coli* e *Proteus mirabilis*.

**Tabela 16** - Percentual de crescimento e viabilidade celular de *Escherichia coli* após exposição à solução de corantes antes e pós-tratamento.

Amostras	Média do DO <sub>600</sub> ± DP	Crescimento (%)
Água (controle negativo)	0,202 ± 0,001	100
Sem diluir	0,244 ± 0,020	120,954
1:10	0,225 ± 0,001	111,307
SAT	0,253 ± 0,029	125,406
1:100	0,253 ± 0,003	125,406
1:500	0,213 ± 0,055	105,371
1:1000	0,180 ± 0,052	89,293
Sem diluir	0,216 ± 0,004	106,855
SPT	0,294 ± 0,079	145,442
1:100	0,222 ± 0,034	109,823
1:500	0,196 ± 0,035	97,208
1:1000		

SAT = Solução antes do tratamento; SPT = Solução pós-tratamento

**Tabela 17** - Percentual de crescimento e viabilidade celular de *Proteus mirabilis* após exposição à solução de corantes antes e pós-tratamento.

Amostras		Média do DO <sub>600</sub> ± DP	Crescimento (%)
Água (controle negativo)		0,409 ± 0,003	100,000
SAT	Sem diluir	0,377 ± 0,011	91,983
	1:10	0,414 ± 0,013	101,011
	1:100	0,444 ± 0,008	108,330
	1:500	0,415 ± 0,011	100,401
	1:1000	0,404 ± 0,017	98,571
SPT	Sem diluir	0,049 ± 0,023	12,077
	1:10	0,454 ± 0,000	110,770
	1:100	0,425 ± 0,019	103,695
	1:500	0,408 ± 0,000	99,547
	1:1000	0,384 ± 0,030	93,813

SAT = Solução antes do tratamento; SPT = Solução pós-tratamento

Analisando os resultados expostos nas Tabelas 16 e 17, percebeu-se que as amostras não apresentaram toxicidade frente às cepas bacterianas, com exceção da solução de corantes após tratamento e sem diluição, a qual apresentou toxicidade para *P. mirabilis* com redução do crescimento para 12,08%. Porém, é importante observar que a partir da diluição de 1:10 da mesma solução, não houve letalidade para o organismo estudado. Diante desse resultado, procedeu-se a análise de toxicidade utilizando um terceiro grupo de seres vivos: os microcrustáceo da espécie *Artemia salina*, por serem estes organismos muito sensíveis a compostos relativamente tóxicos.

#### 4.6.3 Toxicidade aguda frente a microcrustáceos

Tendo em vista a maior sensibilidade apresentada pelo microcrustáceo quando comparado com os outros organismos avaliados no presente trabalho (sementes e bactérias), foram realizados testes tanto com as amostras antes e após o tratamento, quanto com os reagentes utilizados no processo. Na Tabela 18 estão contidos os resultados da análise de toxicidade da solução de corantes antes e pós-tratamento, da solução de ferro e peróxido de hidrogênio frente aos microcrustáceo da espécie *A. salina*.

**Tabela 18** – Análise da viabilidade das espécies *Artemia salina* em testes de toxicidade.

Amostras	Número de indivíduos vivos ± DP
Controle negativo	10,00 ± 0,00
SAT 100%	10,00 ± 0,00
SAT 50%	10,00 ± 0,00
SPT 100%	Não há viabilidade
SPT 50%	Não há viabilidade
$\text{H}_2\text{O}_2$ (0,25 mg.L <sup>-1</sup> )	2,00 ± 1,15
Ferro (1,0 mg.L <sup>-1</sup> )	2,50 ± 0,71

SAT = Solução antes do tratamento; SPT = Solução pós-tratamento

Observou-se que a solução de corantes, quando submetida ao tratamento com o POA selecionado, foi tóxica para a espécie em estudo, uma vez que o número de indivíduos vivos foi zero. Diante desse resultado, procedeu-se a análise da toxicidade da solução de peróxido de hidrogênio em sua concentração residual (0,25 mg.L<sup>-1</sup>) e de ferro (1,0 mg.L<sup>-1</sup>), a fim de verificar se não seriam estes reagentes os causadores da mortalidade total da *A. salina*. Pode-se verificar através dos dados da Tabela 18 que o ferro e o  $\text{H}_2\text{O}_2$  apresentam toxicidade frente ao microcrustáceo, já que a viabilidade da espécie se apresentou reduzida. Dessa forma, pode-se afirmar que tanto os produtos resultantes da degradação dos corantes no intervalo de 180 minutos, quanto o ferro e peróxido de hidrogênio apresentam efeitos tóxicos sobre a *A. salina*.

No estudo realizado por Leite *et al.* (2016), o processo foto-Fenton foi eficaz para a remoção completa da toxicidade do corante azo vermelho disperso 1 frente ao microcrustáceo da espécie *Daphnia similis*. No entanto, a taxa de reação inicial levou a um aumento considerável de toxicidade devido tanto à concentração remanescente do corante original quanto aos intermediários formados. Esse fato corrobora a toxicidade apresentada à espécie *A. salina* pela solução resultante da degradação da mistura de corantes no presente estudo, já que foi verificada a formação de intermediários após o intervalo de tempo reacional de 180 minutos.

## 5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Os resultados obtidos para degradação dos corantes têxteis vermelho direto 23, vermelho direto 227 e laranja direto 26 mostraram que na análise comparativa entre os reatores *sunlight* e UV-C, empregando os processos de fotólise, UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Fenton e foto-Fenton, o emprego deste último com radiação *sunlight* apresentou a melhor eficiência no tratamento da solução aquosa da mistura dos corantes obtendo percentuais de degradação de 29,10% (306nm) e 98,75% (511nm), além de 66,78% para os compostos aromáticos (240 nm).

A partir dos estudos utilizando planejamento fatorial, otimização da concentração de peróxido de hidrogênio ([H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]) e influência do volume da solução de corantes na degradação, melhores níveis de remoção da cor foram obtidos quando se empregou: [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 40 mg·L<sup>-1</sup>, [Fe] = 1 mg·L<sup>-1</sup>, pH entre 3 e 4 e volume de 1L. Nessas condições, evidenciou-se que após 30 min, a solução não apresentava mais coloração, atingindo de 92% ( $\lambda$  = 306nm) a 100% ( $\lambda$  = 511nm) de degradação para os grupos cromóforos após 50 min. Enquanto que para o comprimento de onda de 240 nm (grupamento aromático) foi observada uma redução de 83% da concentração inicial só após 90 min.

O estudo cinético mostrou que o modelo não-linear de pseudo-primeira ordem proposto por Chan e Chu (2003) se ajustou aos dados experimentais com coeficientes de regressão linear acima de 0,936. O acompanhamento espectral em faixa de  $\lambda$  de 200 a 600 nm das amostras resultantes do estudo cinético mostrou a formação de intermediários em 200 nm. Constatou-se também a presença de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> residual em uma faixa de concentração de 0 a 0,5 mg·L<sup>-1</sup> no intervalo de 180 min de reação.

As análises de toxicidade empregando sementes de *Eruca sativa*, *Cichorium intybus*, *Ocimum basilicum* e *Brassica juncea* revelaram que a utilização do foto-Fenton/*sunlight* não conferiu efeitos negativos com relação à germinação e crescimento radicular, indicando baixa toxicidade da solução antes e após o tratamento. O estudo bacteriológico constatou a ausência de toxicidade à bactéria *Escherichia coli*, porém a solução após tratamento e sem diluição exibiu efeito tóxico para *Proteus mirabilis* com redução de seu crescimento para 12%, não sendo observados efeitos negativos para a solução diluída. Por fim, na análise frente ao microcrustáceo *Artemia salina*, as soluções após tratamento causaram mortalidade desses organismos, fato este também observado quando se analisou isoladamente os reagentes H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e ferro, indicando a necessidade de estudos mais detalhados sobre toxicidade.

Dentre as recomendações para trabalhos futuros, citam-se:

- Degradar efluentes da indústria têxtil contendo os corantes vermelho direto 23, vermelho direto 227 e laranja direto 26;
- Monitorar a evolução cinética da degradação por processos oxidativos avançados pela análise da matéria orgânica através das concentrações de carbono orgânico total (COT);
- Avaliar a eficiência de reatores em escala piloto para tratamento dos corantes em solução aquosa e efluente real;
- Estudar a toxicidade da solução pós-tratamento frente a outros organismos.

## REFERÊNCIAS

- ABHILASHA, J.; ASHMA, A.; MARAZBAN, K. A Greener Approach for The Degradation Of Dye Methylene Blue By Organic Additive Catalysed Photo-Fenton Process. **Journal of the Chilean Chemical Society**, v. 61, n. 3, p. 3043-3048, 2016.
- AGUIAR, A.; FERRAZ, A.; CONTRERAS, D.; RODRÍGUEZ, J. Mechanism and applications of the Fenton reaction assisted by iron-reducing phenolic compounds. **Química. Nova**, v. 30, p. 623-628, 2007.
- ALALM, M. G.; TAWFIK, A.; OOKAWARA, S. Degradation of four pharmaceuticals by solar photo-Fenton process: Kinetics and costs estimation. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 3, n. 1, p. 46–51, 2015.
- AMARAL, Karina G. C. **Correlação entre fator de toxicidade e parâmetros físico-químicos para efluentes domésticos tratados**. Dissertação de Mestrado. Curitiba, PA: UTFPR, 2012.
- AMORIM, C. C.; LEÃO, M. M. D.; MOREIRA, R. F. P. M. Comparação entre diferentes processos oxidativos avançados para degradação de corante azo. **Engenharia Sanitária Ambiental**, v. 14, p. 543-550, 2009.
- ARELLANO, MERYELEM T. C. **Tratamento de efluentes contendo cianeto por oxigênio singlete gerado através da reação de peróxido de hidrogênio e hipoclorito de sódio**. Dissertação de Mestrado. Rio de Janeiro, RJ: PUC-Rio, 2012.
- ARAÚJO, K. S.; ANTONELLI, R.; GAYDECZKA, B.; GRANATO, A. C.; MALPASS, G. R. P. Processos oxidativos avançados: uma revisão de fundamentos e aplicações no tratamento de águas residuais urbanas e efluentes industriais. **Ambiente e Água**, v. 11, n. 2, p. 387-401, 2016.
- BABUPONNUSAMI, A.; MUTHUKUMAR, K. A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 2, n. 1, p. 557–572, 2014.
- BAÊTA, B. E.; LUNA, H. J.; SANSON, A. L.; SILVA, S. Q.; AQUINO, S. F. Degradation of a model azo dye in submerged anaerobic membrane bioreactor (SAMBR) operated with

powdered activated carbon (PAC). **Journal of Environmental Management**, v. 128, p. 462-470, 2013.

BASTIAN, Elza Y. O.; ROCCO, Jorge L. S. **Guia técnico ambiental da indústria têxtil - Série P + L.** 2. ed. São Paulo: CETESB:SINDTÊXTIL, 2009. 99p.

BEHNAJADY, M.A., MODIRSHAHLA, N., GHANBARY, F. A kinetic model for the decolorization of C.I. Acid Yellow 23 by Fenton process. **Journal of Hazardous Materials**, v.148, p. 98–102, 2007.

BETHI, B.; SONAWANE, S. H.; BHANVASE, B. A.; GUMFEKAR, S. P. Nanomaterials-based advanced oxidation processes for wastewater treatment: A review. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, v. 109, p. 178–189, 2016.

BILAL M.; RASHEED, T.; IQBAL, H. M. N.; LI,C.; WANG, H.; HU, H.; WANG, W.; ZHANG, X. Photocatalytic degradation, toxicological assessment and degradation pathway of C.I.Reactive Blue 19 dye. **Chemical Engineering Research and Design**, v.129, p. 384–390, 2018.

BILINSKA, L.; GMUREK, M.; LEDAKOWICZ, S. Application of advanced oxidation technologies for decolorization and mineralization of textile wastewaters. **Journal of Advanced Oxidation Technologies**, v. 18, n. 2, p. 185-194, 2015.

BLANCO, J.; TORRADES, F., DE LA VARGA, M.; GARCÍA-MONTAÑO, J. Fenton and biological-Fenton coupled processes for textile wastewater treatment and reuse. **Desalination**, v. 286, p. 394–399, 2012.

BURKINSHAW, Stephen M. **Physico-chemical aspects of textile coloration.** 1ed. United Kingdom: Society of Dyes and colorists, 2014. 605 p.

BOCZKAJ, G.; FERNANDES, A. Wastewater treatment by means of advanced oxidation processes at basis pH conditions: A review. **Chemical Engineering Journal**, v. 320, p. 608-633, 2017.

BRASIL. Ministério da Saúde. Resolução nº 899, de 29 de maio de 2003. Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), Brasília, DF, 2003.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011. Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), Brasília, DF, 2011.

BRITO, N. N. D.; SILVA, V. B. M. Processos oxidativos avançados e sua aplicação ambiental. **Revista Eletrônica de Engenharia Civil**, v. 1, n. 3, p. 36-47, 2012.

CAVALCANTI, José Eduardo. E. W. A. **Manual de tratamento de efluentes industriais**. 2 ed. São Paulo: Engenho Editora Técnica Ltda, 2012

CALVETE, T. **Casca de pinhão - in natura e carvão ativo - adsorventes para remoção de corantes em efluentes aquosos**. Tese de Doutorado. Porto Alegre, RS: UFRGS, 2011. 95p.

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

CHAVACO, L.C; ARCOS, C.A.; PRATO-GARCIA, D. Decolorization of reactive dyes in solar pond reactors: Perspectives and challenges for the textile industry. **Journal of Environmental Management**, v. 198, p. 203-212, 2017.

CHITRA, S.; PARAMASIVAN, K.; CHERALATHAN, M.; SINHA, P. K. Degradation of 1,4-dioxane using advanced oxidation processes. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 19, n. 3, p. 871-878, 2012.

CLAUSEN, D. N.; TAKASHIMA, K. Efeitos dos parâmetros operacionais na fotodegradação do azo corante direct red 23 na interface dióxido de titânio/água. **Química Nova**, v. 30, n. 8, p. 1896, 2007.

COLOUR INDEX. Definitions of a dye and a pigment, 2015. Disponível em: <<http://www.colour-index.com/definitions-of-a-dye-and-a-pigment>> Acesso em: 12 de Abril de 2018.

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, n. 7, p. 1820-1830, 2008.

CRITTENDEN, John C.; TRUSSEL, Rhodes R.; HAND, David W.; HOWE, Kerry J.; TCHOBANOGLOUS, George. **Water Treatment: Principles and Design**. 3 ed. New Jersey: Jonh Wiley & Sons, 2012. 1066p.

CROCE, R.; CINÀ, F.; LOMBARDO, A.; CRISPEYN, G.; CAPPELLI, C. I.; VIAN, M.; BADERNA, D. Aquatic toxicity of several textile dye formulations: Acute and chronic assays with *Daphnia magna* and *Raphidocelis subcapitata*. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 144, p. 79-87, 2017.

DALLAGO, R. M.; SMANIOTTO, A.; DE OLIVEIRA, L. C. A. Resíduos sólidos de curtumes como adsorventes para a remoção de corantes em meio aquoso. **Química Nova**, v. 28, n. 3, p. 433–437, 2005.

DENG, J.; SHAO, Y.; GAO, N.; XIA, S.; TAN, C.; ZHOU, S.; HU, X. Degradation of the antiepileptic drug carbamazepine upon different UV-based advanced oxidation processes in water. **Chemical Engineering Journal**, v. 222, p.150-158, 2013.

DIAS, F. F. S.; CHIAVONE-FILHO, O.; LIRA, R. M.; CARVALHO, F. O.; PACHECO, J. G. Degradação de corante Reactive Black 5 via processo foto- Fenton em reator PTC com modelagem e otimização utilizando RNA. **Scientia Plena**, v. 9, p. 1–12, 2013.

EBRAHIEM, E. E.; AL-MAGHRABI, M. N.; MOBARKI, A. R. Removal of organic pollutants from industrial wastewater by applying photo-Fenton oxidation technology. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 10, p. 1674-1679, 2017.

ERTUGAY, N.; ACAR, F. N. Removal of COD and color from Direct Blue 71 azo dye wastewater by Fenton's oxidation: Kinetic study. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 10, p. 1158-1163, 2017.

ESCHER, B., LEUSCH, F., CHAPMAN, H., POULSEN, A. Bioanalytical Tools in Water Quality Assessment. London: **IWA Publishing**, 2011. 272p.

FARSHCHI, M. E; AGHDASINIA, H.; KHATAEE, A. Modeling of heterogeneous Fenton process for dye degradation in a fluidized-bed reactor: Kinetics and mass transfer. **Journal of Cleaner Production**, v.182, p. 644-653, 2018.

FATHI, M.R.;ASFARAM, A. FARHANGI, A. Removal of Direct Red 23 from aqueous solution using corn stalks: Isotherms, kinetics and thermodynamic studies. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v.135, p.364–372, 2015.

FENG, L.; HULLEBUSCH, E. D. V.; RODRIGO, M. A.; ESPOSITO, G.; OTURAN, M. A. Removal of residual anti-inflammatory and analgesic pharmaceuticals from aqueous systems

by electrochemical advanced oxidation processes: A review. **Chemical Engineering Journal**, v. 228, p. 944-964, 2013.

FERNANDÉZ, R. L.; McDONALD, J. A.; KHAN, S. J.; LE-CLECH, P. Removal of pharmaceuticals and endocrine disrupting chemicals by a submerged membrane photocatalysis reactor (MPR). **Separation and Purification Technology**, v. 127, p. 131-139, 2014.

FERRAZ, E. R. A.; GRANDO, M. D.; OLIVEIRA, D. P. The azo dye disperse orange 1 induces DNA damage and cytotoxic effects but does not cause ecotoxic effects in *Daphnia similis* and *Vibrio fischeri*. **Journal hazardous materials**, v. 192, p. 628-633, 2011.

FERREIRA, G. R.; GARCIA, H. C.; COURI, M. R. C.; SANTOS, H. F.; OLIVEIRA, L. F. C. On the azo/hydrazo equilibrium in Sudan I azo dye derivatives, **The Journal of Physical Chemistry A**, v.117, p. 642-649, 2013.

FRANCO, Maraissa S. **Estudo da otimização do processo UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> para o decoramento de um efluente da indústria têxtil**. Dissertação de mestrado. São Carlos, SP: USP, 2010.

FUJITA, R. M. L.; JORENTE, M. J. A. Indústria Têxtil no Brasil: uma perspectiva histórica e cultural. **Revista Moda Palavra e-Periódico**, v. 8, n. 15, p. 153 - 174, 2015

GILPAVAS, E.; DOBROSZ-GÓMEZ, I.; GÓMEZ-GARCÍA, M. Á. Corrigendum to Coagulation-flocculation sequential with Fenton or Photo-Fenton processes as an alternative for the industrial textile wastewater treatment. **Journal of Environmental Management**, v. 191, p. 189-197, 2017.

GRCIC, I.; PAPIC, S.; MESEC, D.; KOPRIVANAC, N.; VUJEVIC, D. The kinetics and efficiency of UV assisted advanced oxidation of various types of commercial organic dyes in water. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 273, p. 49-58, 2014.

GUARATINI, C. C. I.; ZANONI, M. V. B. Corantes Têxteis. **Quimica Nova**, v. 23, n. 1, p. 71-78, 2000.

GUILHERME, M. F. S.; OLIVEIRA, H. M.; SILVA, E. Cadmium toxicity on seed germination and seedling growth of wheat *Triticumaestivum*. **Acta Scientiarum**, v. 37, n. 4, p. 499-504, 2015.

GUPTA, P. K. **Toxicological testing: In vivo systems**. Fundamentals of toxicology, Essential

concepts and applications, chapter 12, p. 131-150, 2016.

HASANBEIGI, A.; HASANABADI, A.; ABDORRAZAGHI, M. Comparison analysis of energy intensity for five major sub-sectors of the Textile Industry in Iran. **Journal of Cleaner Production**, v. 23, n. 1, p. 186-194, 2012.

HISAINDEE, S.; MEETANI, M. A.; RAUF, M. A. Application of LC-MS to the analysis of advanced oxidation process (AOP) degradation of dye products and reaction mechanisms. **TrAC - Trends in Analytical Chemistry**, v. 49, p. 31-44, 2013.

HOLANDA, C. A.; SOUZA, J. L.; SANTOS, C. C.; SILVA, H. A. S.; SANTANA, S. A. A.; COSTA, M. C. P.; SCHULTZ, S.; BEZERRA, C. W. B. Remoção do Corante Têxtil Turquesa de Remazol Empregando Aguapé (*Eichhornia crassipes*) como Adsorvente. **Orbital - The Electronic Journal of Chemistry**, v. 7, n. 2, p. 141-154, 2015.

HUANG, N.; WANG, T.; WANG, W-L.; WU, Q-Y.; LI, A.; HU, H-Y. UV/chlorine as an advanced oxidation process for the degradation of benzalkonium chloride: Synergistic effect, transformation products and toxicity evaluation. **Water Research**. v. 114, p. 246-253, 2017.

IARC, International Agency for Research on Cancer. **Monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans**. France: International Agency for Research on Cancer, v. 99, 2010. 38p.

INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA, NORMALIZAÇÃO E QUALIDADE INDUSTRIAL (INMETRO). **DOQ-CGCRE-008**: Orientações sobre Validação de Métodos de Ensaios Químicos: Ver 03, 2010.

JAAFARZADEH, N.; TAKDASTAN, A.; J O R fi, S. GHANBARI, F.; AHMADI, M.; BARZEGA, G. The performance study on ultrasonic/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> for degradation of azo dye and real textile wastewater treatment. **Journal of Molecular Liquids**, v. 256, p. 462-470, 2018.

KHUZWAYO, Z.; CHIRWA, E. M. N.; Analysis of catalyst photo-oxidation selectivity in the degradation of polyorganochlorinated pollutants in batch systems using UV and UV/TiO<sub>2</sub>. **South African Journal of Chemical Engineering**, v. 23, p. 17-25, 2017.

KIMURA, I. Y.; GONÇALVES JR, A. C.; STOLBERG, J.; LARANJEIRA, M. C.; FÁVERE, V. D. Efeito do ph e do tempo de contato na adsorção de corantes reativos

por microesferas de quitosana. **Polímeros**, v. 9, n. 3, p. 51–57, 1999.

LEITE, L. S.; MASELLI, B. S.; UMBUZEIRO, G. A.; NOGUEIRA, R. F. P. Monitoring ecotoxicity of disperse red 1 dye during photo-Fenton degradation. **Chemosphere**, v. 148, p. 511-517, 2016.

LIU, N.; ZHU, M.; WANG, H. MA, H. Adsorption characteristics of Direct Red 23 from aqueous solution by biochar. **Journal of Molecular Liquids**, v. 223, p. 335–342, 2016.

LUO, Y.; GUO, W.; NGO, H. H.; NGHIEM, L. D.; HAI, F. I.; ZHANG, J.; LIANG, S.; WANG, X. C. A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment. **Science of the Total Environment**, v. 473-474, p. 619–641, 2014.

MA, W.; HAN, Y.; XU, C.; HAN, H.; ZHU, H.; LI, K.; ZHENG, M. Biotoxicity assessment and toxicity mechanism on coal gasification wastewater (CGW): A comparative analysis of effluent from different treatment processes. **Science of the Total Environment**, v. 637-638, p. 1–8, 2018.

MAHMOUD, W. M. M.; KÜMMERER, K. Captopril and its dimer captopril disulfide: Photodegradation, aerobic biodegradation and identification of transformation products by HPLC–UV and LC–ion trap-M. **Chemosphere**, v. 88, p. 1170-1177, 2012.

MANENTI, D. R.; GOMES, L. F. S.; BORBA, F. H.; MÓDENES, A. N.; ESPINOZA-QUINÓNES, F. R.; PALÁCIO, S. M. Otimização do processo foto-fenton utilizando irradiação artificial na degradação do efluente têxtil sintético. **Engevista**, v. 12, n. 1. p. 22-32, 2010.

MARMITT, S.; PIROTTA, L. V; STÜLP, S. Aplicação de fotólise direta e UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a efluente sintético contendo diferentes corantes alimentícios. **Química Nova**, v. 33, n. 2, p. 384-388, 2010.

MENDES, C. R.; DILARRI, G.; PELEGRIINI, R. T. Aplicação da biomassa *Saccharomyces cerevisiae* como agente adsorvente do corante Direct Orange 2GL e os possíveis mecanismos de interações adsorbato/adsorvente. **Revista Matéria**, v.20, p.898-908, 2015.

MIRALLES-CUEVA, S.; OLLER, I.; AGÜERA, A.; LLORCA, M.; SÁNCHEZ PÉREZ, J.A.; MALATO, S. Combination of nanofiltration and ozonation for the remediation of real

municipal wastewater effluents: Acute and chronic toxicity assessment. **Journal of Hazardous Materials**, v.323, p.442-451, 2017.

MITRE, T. K.; LEÃO, M. M. D.; ALVARENGA, M. C. N. Tratamento de águas contaminadas por diesel/biodiesel utilizando processo Fenton. **Engenharia Sanitária Ambiental**, v.17, n.2, p.129-136, 2012.

MORAVIA, W. G.; AMARAL, M. C. S.; LANGE, L. C. Evaluation of landfill leachate treatment by advanced oxidative process by Fenton's reagent combined with membrane separation system. **Waste Management** v.33, p. 89–101, 2013.

MOREIRA, F. C.; SOLER, J.; ALPENDURADA, M. F.; BOAVENTURA, R. A. R.; BRILLAS, E.; VILAR, V. J. P. Tertiary treatment of a municipal wastewater toward pharmaceuticals removal by chemical and electrochemical advanced oxidation processes. **Water Research**, v. 105, p. 251-263, 2016.

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

NAPOLEÃO, Daniella C. **Avaliação e tratamento de fármacos oriundos de diferentes estações de oriundos de diferentes estações de tratamento de efluentes empregando processos oxidativos avançados**. Tese de Doutorado. Recife, PE: UFPE, 2015. 105p.

NAPOLEÃO, D. C.; ZAIDAN, L. E. M. C.; RODRÍGUEZ-DÍAZ, J. M; SANTANA, R. M. R.; MONTENEGRO, M. C. B. S. M.; NOVA ARAÚJO, A.; BENACHOUR, M.; SILVA, V. L. Use of the photo-Fenton process to discover the degradation of drugs present in water from the Wastewater Treatment Plants of the pharmaceutical industry. **Afinidad**, v.581, p. 23-31, 2018.

NAVARRO, P.; GABALDÓN, J. A.; GÓMEZ-LÓPEZ, V. M. Degradation of an azo dye by a fast and innovative pulsed light/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> advanced oxidation process. **Dyes and Pigments**, v. 136, p. 887–892, 2017.

NETO, A. C. N. **Avaliação de toxicidade aguda e crônica em águas do rio Jundiaí e em afluentes e efluentes da ETE Novo Horizonte, Jundiaí, São Paulo**. Dissertação de

mestrado. São Paulo, SP: IPEN, 2009. 69p.

NOGUEIRA, R. F. P.; TROVÓ, A.G.; SILVA, M. R. A.; VILLA, R. D. Fundamentos e aplicações ambientais dos processos Fenton e foto-Fenton. **Química Nova**, v. 30, n. 2, p. 400-408, 2007.

NOGUEIRA, R. F. P.; OLIVEIRA, M. C.; PATERLINI, W. C. Simple and fast spectrophotometric determination of  $H_2O_2$  in photo-Fenton reactions using metavanadate. **Talanta**, v. 66, p.86-9, 2005.

PALÁCIO, S. M.; NOGUEIRA, D. A.; MANENTI, D. R.; MÓDENES, A. N.; ESPINOZA-QUIÑONES, F. R.; BORBA, F. H. Estudo da toxicidade de efluente têxtil tratado por foto-Fenton artificial utilizando as espécies *Lactuca Sativa* e *Artemia Salina*. **Engevista**, v. 14, n. 2, p. 127-134, 2012.

PAULINO, T. R. S.; ARAÚJO, R. S.; SALGADO, B. C. B. Estudo de oxidação avançada de corantes básicos via reação Fenton ( $Fe^{2+}/H_2O_2$ ). **Engenharia Sanitária Ambiental**, v.20, n.3, p. 347-352, 2015.

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

PRADO, M. A.; GODOY, M. T. Corantes Artificiais em Alimentos, **Alimentos e Nutrição Araraquara**, v.14, n.2, p. 237-250, 2003.

PIMENTEL, J. G.; BICALHO, S. F. C.; GONÇALVES, O. R. R.; NONOMO, R. C. F.; FONTAN, R. C. I.; RODRIGUES, L. B. obtenção de dados de equilíbrio de sistemas aquosos bifásicos formados por álcool e sais para extração de corantes têxteis. **Blucher Chemical Engineering Proceedings**, v. 2, n. 1, p. 1328-1336, 2015.

POURAN, S.R., ABDUL AZIZ, A.R., WAN DAUD, W.M.A.. Review on the advances in photo-Fenton oxidation system for recalcitrant wastewaters. **Journal Industrial Engineering Chemistry**, v. 21, p. 53-69, 2015.

PRIAC, A.; BADOT, P-M.; CRINI, G.; Treated wastewater phytotoxicity assessment using *Lactuca sativa*: focus on germination and root elongation test parameters. **Comptes Rendus Biologies**. v. 340, n. 3, p. 188-194, 2017.

RASOULIFARD, M.; FAZLI, M.; ESKANDARIAN, M. Kinetic study for photocatalytic

degradation of Direct Red 23 in UV-LED/nano-TiO<sub>2</sub>/S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> process: Dependence of degradation kinetic on operational parameters. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 20, n. 5, p. 3695–3702, 2014.

RAWAT, D.; SHARMA, R. S.; KARMAKAR, S.; ARORA, L. S.; MISHRA, V. Ecotoxic potential of a presumably non-toxic azo dye. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 148, p. 528–537, 2018.

RIZZO, L. Bioassays as a tool for evaluating advanced oxidation processes in water and wastewater treatment. **Water Research**, v. 45, n. 1, p. 4311-4340, 2011.

SÁ, J. L. F.; SIQUEIRA, W. N.; SILVA, H. A. M. F.; SANTOS, M. L. O.; SANTOS, F. T. J.; SILVA, L. R. S.; CABRAL, D. L. V.; BEZERRA, I. C. F.; SOARES, L. A. L; MELO, A. M. M. A. Evaluation of molluscicidal activity of Anadenanthera colubrina extracts on adult mollusc and embryos of the species Biomphalaria glabrata (Say, 1818). **Scientia Plena**, v.12, n. 10, p. 1-9, 2016.

SAFA, Y.; BHATTI, H. N. Kinetic and thermodynamic modeling for the removal of Direct Red-31 and Direct Orange-26 dyes from aqueous solutions by rice husk. **Desalination**, v. 272, n. 1–3, p. 313–322, 2011.

SAFARZADEH-AMIRI, A.; BOLTON, J. R.; CATER, S. R. The use of iron in advanced oxidation processes. **Journal of Advanced Oxidation Technologies**, v.1, p.18–26, 1996.

SALGADO, B. C. B.; NOGUEIRA, M. I. C.; RODRIGUES, K. A.; SAMPAIO, G. M. M. S.; BUARQUE, H. L. B.; ARAÚJO, R. S. Descoloração de efluentes aquosos sintéticos e têxtil contendo corantes índigo e azo via processos Fenton e foto-assistidos (UV e UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>). **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 14, n. 1, p. 1-8, 2009.

SANTANA, R. M. R.; NASCIMENTO, G. E.; NAPOLEÃO, D. C. DUARTE, M. M. B. Degradation and kinetic study of Reactive blue BF-5G and Remazol red RB 133% dyes using Fenton and photo-Fenton process. **Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental**, v. 21, n. 2, p. 104-118, 2017.

SANTOS, E. M. A.; NASCIMENTO; A. T. P. D.; PAULINO, T. R. S.; BARROSO, B. C. S.; AGUIAR, C. R. Anaerobic reactor type UASB conjunction with process Fenton to remove color and chemical oxygen demand textile industry of synthetic wastewater. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, v. 22, n. 2, p. 285-292, 2017.

SARKAR, S.; BHATTACHARJEE, C.; CURCIO, S.; Studies on adsorption, reaction mechanisms and kinetics for photocatalytic degradation of CHD, a pharmaceutical waste. **Ecotoxicology and Environmental Safety**. v. 121, p. 154-163, 2015.

SECCO, Morgana R. **Descoloração de solução aquosa contendo rodamina B via processos oxidativos avançados (UV, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV, Fenton e foto-Fenton)**. Dissertação de Mestrado. Porto Alegre, RS: UFRGS, 2015.

SHAH, M. Effective Treatment Systems for Azo Dye Degradation: A Joint Venture between Physico-Chemical & Microbiological Process. **International Journal of Environmental Bioremediation & Biodegradation**, v. 2, n. 5, p. 231–242, 2014.

SHU, Z.; SINGH, A.; KLAMERTH, N.; MCPHEDRAN, K.; BOLTON, J. R.; BELOSEVIC, M.; EL-DIN, M. G. Pilot-scale UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> advanced oxidation process for municipal reuse water: Assessing micropollutant degradation and estrogenic impacts on goldfish (*Carassius auratus* L.). **Water Research**, v. 101, p. 157-166, 2016.

SILVA, M. C.; CORRÊA, A. D.; TORRES, J. A.; AMORIM, M. T. P. Descoloração de corantes industriais e efluentes têxteis simulados por peroxidase de nabo (*Brassica campestris*). **Química nova**, v. 55, n. 5, p. 889-894, 2012.

SILVA, M. C. **Degradação de corantes e remediação de efluentes têxteis por extrato bruto de peroxidase de nabo**. Tese de doutorado. Lavras, MG: UFLA, 2012. 134p.

SILVA, C. T.; FRANCO, T. D.; JORDÃO, C. O. Análise fitoquímica e ensaio toxicológico do extrato hidroalcoólico de *Morindacitrifolia* (NONI). **Revista Brasileira Multidisciplinar**, v. 19, n. 1, p. 67-76, 2016.

SILVA LEITE, L.; MASELLI, B. S.; UMBUZEIRO, G. A.; NOGUEIRA, R. F. P. Monitoring ecotoxicity of disperse red 1 dye during photo-Fenton degradation. **Chemosphere** v. 148, p. 511-517, 2016.

SILVA, L. R. C.; SILVA, T. L.; ARAÚJO, F. P.; SILVA FILHO, E. C. ; OSAJIMA, J. A. Uso de fotólise direta e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV em solução aquosa contendo o corante violeta cristal. **Holos Environment**, v. 17, p. 138-148, 2017.

SOHRABI, M.R.; GHAVAMI, M. Photocatalytic degradation of Direct Red 23 dye using UV/TiO<sub>2</sub>: Effect of operational parameters. **Journal of Hazardous Materials**, v. 153, p. 1235-1239, 2008.

SOUZA, K. V.; PERALTA-ZAMORA, P.; ZAWADZKI, S. F. Imobilização de ferro (II) em matriz de alginato e sua utilização na degradação de corantes têxteis por processos Fenton. **Química Nova**, v. 31, n. 5, p. 1145-1149, São Paulo, 2008.

SPARLING, Donald. W. **Ecotoxicology Essentials – Environmental Contaminants and Their Biological Effects on Animals and Plants**. 1 ed. Londres: Elsevier, 2016.

TIBURTIUS, E. R. L.; PERALTA-ZAMORA, P.; EMMEL, A. Degradação de benzeno, tolueno e xilenos em águas contaminadas por gasolina, utilizando-se processos foto-Fenton. **Química Nova**, v.32, n. 8, p. 2058-2063, 2009.

VELOUTSOU, S.; BIZANI, E.; FYTIANOS, K.; Photo-Fenton decomposition of  $\beta$ -blockers atenolol and metropolol; study and optimization of system parameters and identification of intermediates. **Chemosphere**. v. 107, p. 180-186. 2014.

XING, R.; ZHENG, Z.; WEN, D. Comparison between UV and VUV photolysis for the pre- and post-treatment of coking wastewater. **Journal of Environmental Sciences**, v. 29, p.45-50, 2015.

YASSUMOTO, L.; MONEZI, N. M.; TAKASHIMA, K. Descoloração de alguns azocorantes por processos de fotólise direta e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> / UV Decolorization of some azo dyes by direct photolysis and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV processes. **Ciências Exatas e Tecnológicas**, p. 117–124, 2009.

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

YOUSSEF, N. A.; SHABAN, S. A.; IBRAHIM, F. A.; MAHMOUD, A. S. Degradation of methyl orange using Fenton catalytic reaction. **Egyptian Journal of Petroleum**, v. 25, p. 317–321, 2016.

YU, H., NIE, E., XU, J., YAN, S., COOPER, W. J., SONG, W. Degradation of Diclofenac by Advanced Oxidation and Reduction Processes: Kinetic Studies, Degradation Pathways and Toxicity Assessments. **WaterResearch**, v. 47, p. 1909 -1918, 2013.

WANG, Y.; RODDICK, F. A.; FAN, L. Direct and indirect photolysis of seven micropollutants in secondary effluent from a wastewater lagoon. **Chemosphere**, v. 185, p. 297-308, 2017.

WU, X.; YAO, J.; WANG, F.; MA, J.; SUN, J.; LIU, R. Toxicity evaluation of five polycyclic aromatic hydrocarbons to *Escherichia coli* using microcalorimetry and QSARs. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v.128, p.129-133, 2018.

ZAIDAN, L. E. M. C., SALES, R. V. L., SALGADO, J. B. A., SILVA, A. M. R. B., NAPOLEÃO, D. C., RODRÍGUEZ-DÍAZ, J. M., MARQUES, O. M., BENACHOUR, M., SILVA, V. L. Photodegradation applied to the treatment of phenol and derived substances catalyzed by TiO<sub>2</sub>/BiPO<sub>4</sub> and biological toxicity analysis. **Environmental Science Pollution Research**, v. 24, p. 6002-6012, 2017a.

ZAIDAN, L. E. M. C.; PINHEIRO, R. B.; SANTANA, R. M. R.; CHARAMBA, L. V. C. NAPOLEÃO, D. C.; SILVA, V. L. Evaluation of efficiency of advanced oxidative process in degradation of 2-4 dichlorophenol employing UV-C radiation reactor. **Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental**, v. 21, n. 2, p. 147-157, 2017b.

ZANONI, Maria V. B.; YAMANAKA, Hideko. **Corantes: caracterização química, toxicológica, métodos de detecção e tratamento.** 1 ed. São Paulo: Cultura Acadêmica, 2016. 341p.

ZORTÉA, T.; TESTA, M.; SILVA, A. W. L.; BARETTA, D. Toxicidade do cobre em função da correção do pH em dois solos naturais - Uma abordagem com plantas e organismos edáficos. **Revista Scientia Agraria**, v. 17, n. 1, p. 1-9, 2016.