

# Degradação de Corantes por Processos Oxidativos Avançados



Denis Rafael de Souza Lima<sup>1</sup>; Isabela Luiza Alves de Almeida<sup>2</sup>; Vanderlei Inácio de Paula<sup>3</sup>

<sup>1,2,3</sup> Centro Universitário Padre Anchieta (UniAnchieta)

## RESUMO

O objetivo deste trabalho foi avaliar o tratamento de efluentes sintéticos (ES) contendo os corantes azul indigotina e vermelho bordeaux, compostos amplamente empregados na indústria e que podem causar impactos ambientais nocivos se descartados sem tratamento. Foram empregados diversos processos oxidativos avançados (POAs), homogêneos e heterogêneos. Após 60 minutos de tratamento em condições pré-definidas avaliou-se a descoloração e cinética de cada POA empregado, sendo também avaliada a fitotoxicidade do mais eficiente através de bioensaios com sementes de alface (*Lactuca sativa*). Os resultados mais expressivos foram obtidos para o processo foto-Fenton, com 99,2% de remoção de cor ( $k = 0,0787 \text{ min}^{-1}$ ) para o ES com azul indigotina e 94,8% ( $k = 0,0519 \text{ min}^{-1}$ ) para o ES contendo vermelho bordeaux. Nestas condições, as sementes de *L. sativa* não apresentaram efeitos fitotóxicos para o ES azul indigotina bruto e tratado, porém foram observados efeitos sub-letais (inibição do crescimento) no desenvolvimento das raízes para o ES contendo vermelho bordeaux tratado, apesar da remoção de cor. Deve-se ressaltar a importância da avaliação dos efeitos ambientais previamente ao descarte, uma vez que o tratamento por POAs pode acarretar um aumento na toxicidade das soluções tratadas devido à formação de subprodutos mais nocivos que os compostos iniciais.

Palavras chave: Processos Oxidativos Avançados, POAs, Descoloração, Corantes.

## ABSTRACT

The objective of this study was to evaluate the treatment of synthetic wastewater (SW) containing indigo carmine and bordeaux red dyes, widely used compounds in industry and that can cause harmful environmental impacts if discarded without treatment. Were employed several advanced oxidation processes (AOPs), homogeneous and heterogeneous. After 60 minutes of treatment on pre-defined conditions was evaluated the discoloration and kinetics of each AOP, and also evaluated the phytotoxicity of the more efficient through bioassays with lettuce seeds (*Lactuca sativa*). The most significant results were obtained for the photo-Fenton process with 99.2% color removal ( $k = 0.0787 \text{ min}^{-1}$ ) for the SW with indigo carmine and 94.8% ( $k = 0.0519 \text{ min}^{-1}$ ) for the SW containing red bordeaux. Under these conditions, *L. sativa* seeds showed no phytotoxic effects on raw and treated indigo carmine SW, but were observed sublethal effects (growth inhibition) in the development of the roots for the SW containing red bordeaux treated, despite color removal. It must be emphasized the importance of assessment the environmental effects prior to disposal, because the treatment with AOPs can lead to an increase in toxicity of the treated solutions due to formation of more harmful byproducts than initial ones.

Key Words: Advanced Oxidation Processes, AOPs, Discoloration, Dyes.

## 1. INTRODUÇÃO

A poluição dos recursos hídricos por efluentes industriais e águas residuais contendo diversos tipos de compostos orgânicos e substâncias tóxicas é um assunto de crescente interesse devido à preocupação com as questões ambientais e aumentos no rigor da legislação nos últimos anos.

Os resíduos gerados pela indústria em seus variados setores são muito diversificados em sua composição química, podendo variar desde compostos inorgânicos a orgânicos, que contém poluentes tóxicos e resistentes (recalcitrantes) aos sistemas convencionais de tratamento (ARAÚJO, *et al.*, 2016).

Dentre os vários segmentos da indústria, aqueles que empregam corantes em seus processos geralmente têm como resíduo efluentes contendo alta carga de matéria orgânica e, usualmente, coloração intensa (SILVA *et al.*, 2008). A quantidade exata de corantes produzidos e de corantes despejados no meio ambiente é desconhecida, porém estima-se uma produção mundial aproximada de 10.000 t/ano, com perdas de 1~2% na produção e até 10% em sua aplicação (FORGACS; CSERHÁTI; OROS, 2004), sendo que mesmo em pequenas quantidades, afetam a coloração, transparência e solubilidade dos gases nos corpos d'água devido a baixa penetração de luz solar.

Algumas das principais classes químicas de corantes empregados em grande escala são os do tipo azo, antraquinonas e índigos, nas indústrias têxtil, curtume, alimentícia, farmacêutica, papel e celulose, polímeros, cosméticos, entre outros (LIMA; PAULA, 2015).

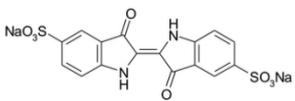
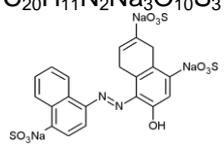
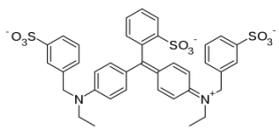
Tais problemas de poluição e de contaminação geram um aumento das exigências ambientais, impondo a necessidade de otimização dos próprios processos industriais e de tratamento dos resíduos gerados (ARAÚJO, *et al.*, 2016).

Nesses casos, é crescente o uso de Processos Oxidativos Avançados (POAs) como forma de tratamento ou pré-tratamento de poluentes emergentes, porém, em países em desenvolvimento como o Brasil, seu uso ainda é pouco difundido (LIMA; PAULA, 2015).

Os POAs são processos baseados na geração de agentes oxidantes altamente reativos e não seletivos, em especial o radical hidroxila ( $\bullet\text{OH}$ ), capazes de reagir com diversos tipos de poluentes em fase aquosa e promover sua degradação total ou parcial em tempos relativamente curtos, diminuindo os impactos ambientais e melhorando sua biodegradabilidade (TEIXEIRA; JARDIM, 2004). Nesse contexto, o estudo dos Processos Oxidativos Avançados tem grande relevância, pois estão alinhados aos princípios da química verde e tem despertado um crescente interesse da comunidade científica nos últimos anos.

O objetivo deste trabalho foi investigar alguns dos principais POAs aplicados à degradação de soluções (efluentes sintéticos) contendo os corantes vermelho *bordeaux* (95% amaranto / 5% azul brilhante FCF) e azul indigotina, compostos amplamente empregados nas indústrias de alimentos, tecidos, medicamentos e bens de consumo. As principais características de ambos os compostos podem ser observadas na Tabela 1.

TABELA 1 – PROPRIEDADES DOS CORANTES ESTUDADOS.

|                            | Azul Indigotina   |  | Vermelho <i>Bordeaux</i>  |  |
|----------------------------|---|--|---|--|
|                            |   |  | Amaranto (95%)  | Azul Brilhante (5%)  |
| Nº Color Index (C.I.)      | 73015   |  | 16185   | 42090  |
| Nome químico               | sal di-sódico do ácido 5,5'- indigotino sulfonato   |  | sal tri-sódico do ácido 3-hidroxi-4- (4-sulfo-1-naftil azo)-naftaleno- 2,7-di-sulfonato       | sal tri-sódico de 4',4"-di (N-etil-3-sulfonatobenzil amino)-trifenil metil-2-sulfonato       |
| Sinônimo(s)                | Indigo carmine, FD&C Blue No. 2, Food Blue No.2   |  | Amaranth; Food Red No.2; Acid red 27; Bordeaux S  | FD&C Blue No.1; Acid Blue 9; Brilliant blue FCF  |
| Classe                     | Indigóide   |  | Monoazo   | Trifenilmetano   |
| Fórmula                    | C <sub>16</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> Na <sub>2</sub> O <sub>8</sub> S <sub>2</sub> |  | C <sub>20</sub> H <sub>11</sub> N <sub>2</sub> Na <sub>3</sub> O <sub>10</sub> S <sub>3</sub> | C <sub>37</sub> H <sub>34</sub> N <sub>2</sub> Na <sub>2</sub> O <sub>9</sub> S <sub>3</sub> |
| Estrutura química          |          |  |           |         |
| $\lambda_{m\acute{a}x}/nm$ | 610   |  | 520   | 630  |
| Absortividade (em água)    | 1%<br>E <sub>1cm</sub> = 498  |  | 1%<br>E <sub>1cm</sub> = 545  | 1%<br>E <sub>1cm</sub> = 1637  |

FONTE: ADAPTADO DE PRADO; GODOY (2003).

## 1.1. PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS

Os POAs podem ser classificados em relação à fase na qual o catalisador se apresenta no meio reacional, homogêneo quando dissolvido no meio e heterogêneo quando em fase sólida. Dentre os principais, podem-se citar os processos Fenton, foto-Fenton, fotocatalise heterogênea, fotólise, ozonólise, entre outros. A figura 1 apresenta um esquema simplificado dos principais POAs para mineralização de contaminantes diversos.

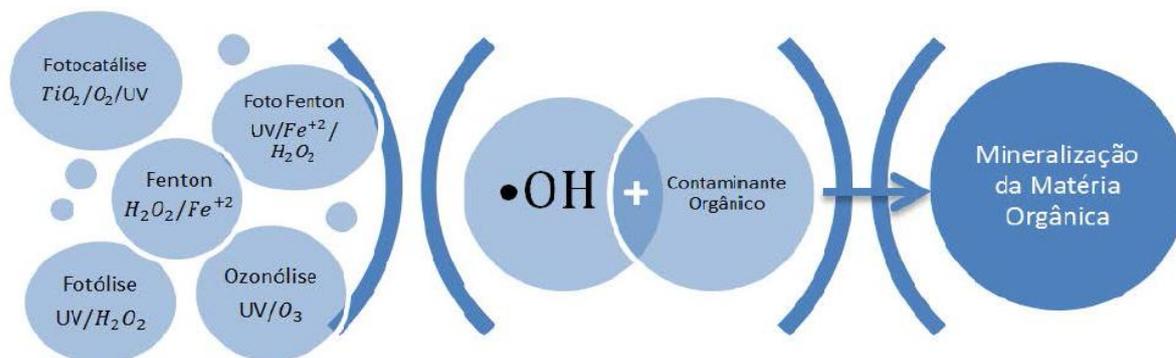


FIGURA 1: MECANISMO SIMPLIFICADO DOS PRINCIPAIS POAs PARA MINERALIZAÇÃO DE CONTAMINANTES ORGÂNICOS.  
 FONTE: ADÁRIO, 2014.

Processos heterogêneos geralmente empregam catalisadores semicondutores, tais como  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnS}$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ , entre outros. Entretanto, de todos eles o dióxido de titânio é o mais ativo e o que mais tem sido estudado nas últimas décadas (TEIXEIRA; JARDIM, 2004).

## 1.2. POAs QUÍMICOS

Dentre os POAs Químicos destaca-se o processo Fenton, que envolve reações da espécie peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) dissolvido na presença de íons ferrosos que atuam como catalisadores a fim de gerar radicais hidroxila ( $\bullet\text{OH}$ ), porém a reação cessa após a completa conversão de  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  (equação 1) (ARAÚJO *et al.*, 2016).



O tratamento de águas residuais através do processo Fenton tem como vantagens sua operação simples, baixo custo dos insumos e ausência de fontes externas de energia. Porém, como desvantagem pode não alcançar efetiva mineralização dos poluentes, assim como demanda grandes quantidades de produtos químicos para manter o pH em sua faixa ideal de operação e remoção dos sais de ferro no fim do processo.

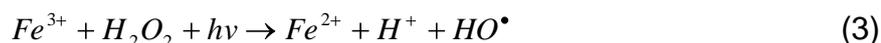
## 1.3. POAs FOTOQUÍMICOS

Os POAs fotoquímicos consistem em tecnologias simples e geralmente mais eficientes que os POAs químicos. A associação da irradiação ultravioleta com agentes oxidantes fortes como peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), ozônio ( $\text{O}_3$ ) e catálise com dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ), origina diversos tipos de POAs fotoquímicos capazes de degradar ou destruir poluentes (ARAÚJO *et al.*, 2016).

A fotólise do peróxido de hidrogênio por irradiação ultravioleta ( $H_2O_2/UV$ ) é um processo que pode ocorrer de forma natural, constituindo em uma alternativa para degradar compostos orgânicos tóxicos. O  $H_2O_2$  pode ser fotolisado por irradiação UV (representada por  $h\nu$ ) ocasionando a quebra da molécula em radicais hidroxila com um rendimento de dois  $\bullet OH$  para cada molécula de  $H_2O_2$  (equação 2) (HUANG *et al.*, 1993).



O processo que combina a aplicação de radiação ultravioleta a uma reação de Fenton é chamado foto-Fenton ( $H_2O_2/Fe^{2+}/UV$ ) e, de acordo com Teixeira e Jardim (2004), pode produzir uma maior eficiência de degradação, pois a fotólise do peróxido de hidrogênio contribui para a aceleração na produção de radicais hidroxila. A radiação UV induz a redução catalítica em soluções aquosas de  $H_2O_2$  e de  $Fe^{3+}$  (íons férricos) a  $Fe^{2+}$  (íons ferrosos), promovendo sua regeneração (equação 3). Também há decomposição direta de  $H_2O_2$  em radicais hidroxila, conforme descrito anteriormente (equação 2).



É importante ressaltar que a eficiência dos processos Fenton e foto-Fenton está diretamente relacionada a outros parâmetros operacionais, tais como pH, concentração de  $H_2O_2$  e concentração de ferro na solução (LIMA; PAULA, 2015).

A fotocatalise heterogênea é outro tipo de POA fotoquímico que, segundo Araújo e colaboradores (2016), baseia-se na foto-indução que atua sobre um catalisador sólido semicondutor, geralmente o dióxido de titânio ( $TiO_2$ ) em suspensão na solução ou aderido à superfície do reator (suportado), sob irradiação UV ou luz visível. A figura 2 representa o mecanismo simplificado da fotoativação de um semicondutor.

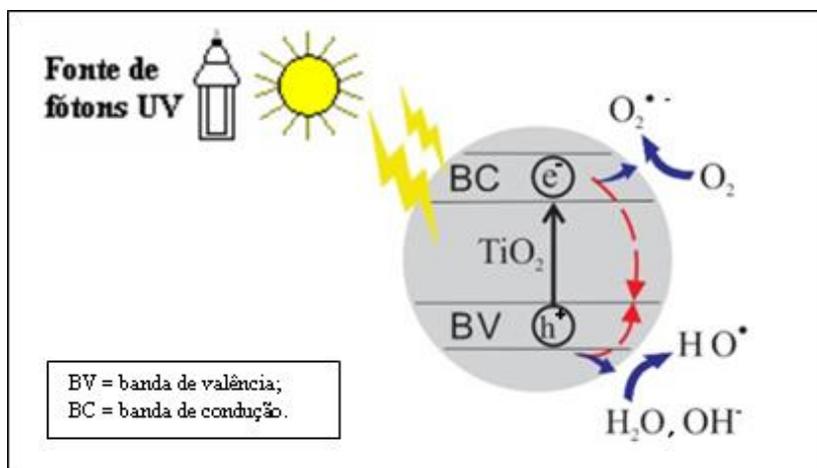


FIGURA 2: MECANISMO SIMPLIFICADO DA FOTOATIVAÇÃO DE UM SEMICONDUTOR. FONTE: ADAPTADO DE ARAÚJO, *et al.* (2016).

No semicondutor existe uma descontinuidade de energia entre a banda de valência BV (região de energia mais baixa) e a banda de condução BC (região de energia mais alta). Quando a energia de irradiação ( $h\nu$ ) é igual ou ultrapassa a energia de *band-gap* (energia mínima necessária para excitar o elétron e promovê-lo da BV para BC), deixando “buracos” ( $h_{bv}^+$ ) e originando um par elétron/lacuna ( $e_{bc}^-/h_{bv}^+$ ) que podem recombinar-se diretamente ou migrar para a superfície do semicondutor, induzindo reações de oxidação-redução (ARAÚJO, 2016). As reações de oxidação podem ocorrer entre a lacuna da BV e a água ou com os íons hidroxila, produzindo radicais hidroxila. As reações de redução podem ocorrer entre o elétron da BC e o oxigênio, produzindo o íon radical superóxido ( $O_2^-$ ), o qual pode produzir peróxido de hidrogênio e este, por sua vez, produz radicais hidroxila (TEIXEIRA; JARDIM, 2004).

#### 1.4. RISCOS À SAÚDE

Em 1906 surgiram as primeiras suspeitas da ação cancerígena dos corantes. Ao injetar o corante azóico vermelho escarlate sob a pele da orelha de um coelho, observou-se um crescimento celular atípico sob a mesma. Em 1924 foi observado que a ingestão desse corante por camundongos podia provocar a formação de adenomas hepáticos. Desde então inúmeras pesquisas sobre a ação tóxica e cancerígena de diversos corantes foram empreendidas (PRADO & GODOY, 2003).

O corante azul indigotina é considerado um indigóide altamente tóxico, podendo causar irritações na pele e córnea. Possui propriedades cancerígenas e que interferem no desenvolvimento neural, podendo ser fatal (SAGGIORO *et al.*, 2012).

Devido à estrutura química dos corantes azoicos, suspeita-se que a parte ativa da molécula causadora de tumores seja, possivelmente, formada pela sua degradação, principalmente pela formação de amino-compostos tóxicos, alguns cancerígenos (PRADO; GODOY, 2003). De forma isolada, o corante amarantho pode também causar reações alérgicas, angioedema, broncoespasmos e intensificar os sintomas de asma, além de ser caracterizado como disruptor endócrino (STETER *et al.*, 2014). Atualmente seu uso como aditivo alimentar é permitido em diversos países, embora com restrições.

Além dos corantes azoicos, existem outros corantes que podem agir da mesma forma, entre eles os derivados do trifenilmetano (PRADO; GODOY, 2003).

Devidos suas características e a possibilidade de gerar substâncias com propriedades carcinogênicas quando dispostos na natureza os resíduos e efluentes contendo corantes e seus derivados constituem um problema social, ambiental, econômico e, principalmente, de saúde pública.

## 1.5. APLICAÇÕES

Estudos de aplicação dos POAs para tratamento de efluentes encontram-se em crescimento constante, principalmente devido as questões relacionadas à qualidade e escassez dos recursos hídricos. O recente trabalho de Araújo e colaboradores (2016) levantou o número de trabalhos contendo as palavras-chave “*Advanced Oxidation Processes*” na base de dados mundial *Web of Science*, apontando um crescimento expressivo nas publicações nos últimos dez anos (2006-2015), resultando num total de 5411 artigos científicos no período analisado. Destes, 260 foram publicados em 2006 e 918 em 2015, evidenciando o aumento nas publicações sobre o tema anualmente.

A tabela 2 apresenta alguns estudos recentes encontrados na literatura envolvendo o tratamento de corantes por POAs:

TABELA 2 – APLICAÇÃO DE ALGUNS POAs NA LITERATURA.

| Composto(s)   | Processo(s)                                   | Eficiência/Observações   | Referência                          |
|---|---|--|-------------------------------------|
| <b>Efluente sintético (7 corantes alimentícios)</b> | Fotólise;<br>UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> | 11,6% descoloração e 8% redução da DQO;<br>96,4% descoloração e 38,56% redução da DQO.   | MARMITT;<br>PIROTTA;<br>STÜLP, 2010 |
| <b>Vermelho Bordeaux</b>                            | Fotólise                                      | 99% descoloração.  | SILVA <i>et al.</i> , 2008          |
| <b>Efluente de indústria têxtil</b>                 | Fenton  | 85,12% descoloração.   | LUSTOSA <i>et al.</i> , 2013        |
| <b>Azul reativo 5G</b>                              | UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>              | 91,8% descoloração e diminuição da toxicidade para <i>L. sativa</i> .  | LIMA; ALMEIDA;<br>PAULA, 2016       |
| <b>Preto Reativo 5</b>                              | Foto-Fenton                                   | 100% descoloração e 90% redução do COT.  | DIAS <i>et al.</i> , 2013           |
| <b>Amarelo Crepúsculo;<br/>Azul Indigotina</b>      | UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>              | 99,66% descoloração e 51,86% redução do COT;<br>98,09% descoloração e 29,91% redução do COT.   | KLEIN <i>et al.</i> , 2010          |
| <b>Vermelho Reativo 198</b>                         | TiO <sub>2</sub> /UV                          | 100% descoloração.   | RAHIMI <i>et al.</i> , 2013         |
| <b>Vermelho Bordeaux</b>                            | Fenton;<br>Foto-Fenton                        | 89,0% descoloração.<br>99,4% descoloração.   | LIMA; PAULA,<br>2015                |
| <b>Preto Reativo 5</b>                              | Fenton;<br>Foto-Fenton                        | 66% descoloração e 61% redução do COT;<br>83% descoloração e 81% redução do COT.<br>*O POA foto-Fenton apresentou toxicidade para <i>L. sativa</i> . | TORRES;<br>CHEMINSKI, 2013          |

FONTE: OS AUTORES.

## 2. MATERIAIS E MÉTODOS

### 2.1. PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

As matrizes estudadas foram os corantes azul indigotina e vermelho *bordeaux* (tabela 1) em pó, sem purificação prévia. Para os testes de degradação por POAs foram utilizadas soluções aquosas de cada corante na concentração de 100 mg.L<sup>-1</sup>, preparadas

pela dissolução dos mesmos com água destilada em volume suficiente para cada condição estudada (1L por condição).

## 2.2. REAGENTES

Todas as soluções foram preparadas com água destilada. Os demais reagentes empregados foram: sulfato ferroso heptahidratado P.A. (Synth), dióxido de titânio (Vetec), peróxido de hidrogênio 30% v/v (Synth) e soluções estoque de NaOH e HCl (Vetec) para ajuste de pH.

## 2.3. ENSAIOS DE DEGRADAÇÃO POR POAs

Os ensaios foram realizados utilizando o reator de bancada construído por Lima e Paula (2014), utilizando como fonte de irradiação uma lâmpada de vapor de mercúrio de alta pressão (250W). Uma representação esquemática do sistema reator pode ser visualizada na figura 3.

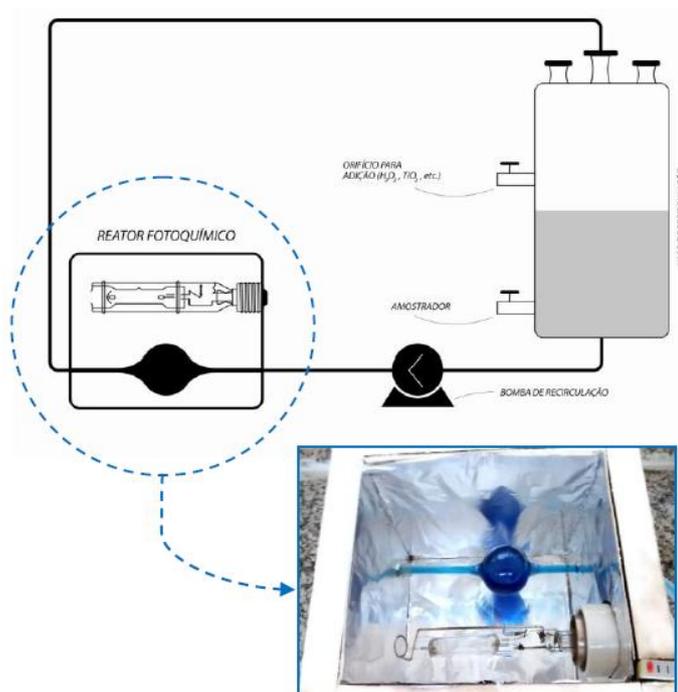


FIGURA 3: REATOR FOTOQUÍMICO UTILIZADO.  
FONTE: ADAPTADO DE LIMA; PAULA (2015).

O volume de solução tratada em cada POA foi de 1,0L com fluxo de recirculação de  $0,35\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ , pH inicial ajustado em  $3,0\pm 0,3$ , temperatura  $30\pm 3^\circ\text{C}$  e concentrações de  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  e  $\text{FeSO}_4$  de  $600\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $50\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  e  $30\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , respectivamente, quando aplicáveis. Alíquotas do efluente sintético degradado foram coletadas em intervalos de 10 minutos até o período final de 60 minutos.

O monitoramento da descoloração foi realizado pela obtenção dos espectros de absorção na faixa de 250 a 750 nm utilizando espectrofotômetro UV-Vis (Smart/Lamotte), com acompanhamento nos comprimentos de onda de máxima absorbância determinados experimentalmente, 520 e 610 nm para vermelho *bordeaux* e azul indigotina, respectivamente.

## 2.4. ENSAIOS DE FITOTOXICIDADE COM *L. SATIVA*

As condições/POAs que apresentaram os melhores resultados de descoloração para cada efluente sintético (ES) foram submetidas a testes de fitotoxicidade com sementes de alface (*Lactuca sativa*). O método empregado foi baseado na metodologia descrita por Sobrero e Ronco (2004). Os ES pré e pós-tratamento sofreram diluições com adição de água destilada, nos percentuais de 100% da solução, 80%, 50%, 30% e 10% v/v. A figura 4 apresenta um esquema do método empregado.

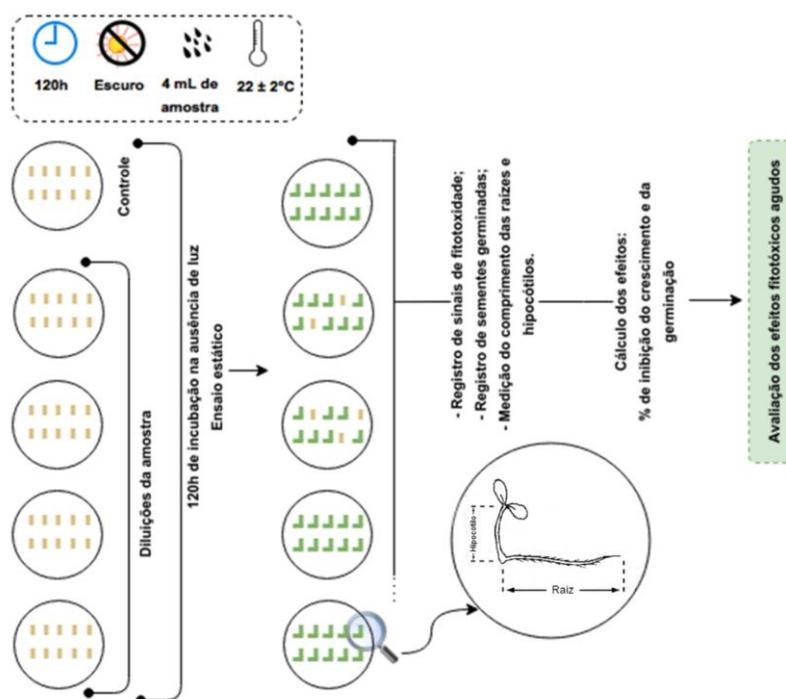


FIGURA 4: FLUXOGRAMA DO BIOENSAIO DE FITOTOXICIDADE COM *LACTUCA SATIVA*.  
FONTE: ADAPTADO DE SOBRERO; RONCO (2004).

De acordo com o procedimento, as sementes foram selecionadas e acondicionadas em placas de Petri de Ø90mm previamente identificadas e preenchidas com papel filtro qualitativo de tamanho apropriado (10 sementes por placa), sendo umedecidas com 4mL de cada diluição, em triplicata. A amostra de controle foi saturada apenas com o diluente empregado. Após a preparação, as placas foram tampadas,

aconditionadas em sacos plásticos fechados para evitar a perda de umidade e incubadas ao abrigo da luz pelo período de 120h em ambiente climatizado (22±2°C).

Ao final da incubação, avaliaram-se os efeitos em relação à amostra de controle, sendo quantificados os efeitos na germinação e crescimento das das plântulas.

A taxa de germinação relativa (%GR) para cada diluição foi calculada através da equação 8.

$$\%GR = [(N^{\circ}SGA)/(N^{\circ}SGC)] \times 100 \quad (8)$$

Onde N°SGA é o número de sementes germinadas na amostra e N°SGC é o número de sementes germinadas no controle.

Os percentuais de inibição do crescimento relativo das raízes (%ICRRz) e hipocótilos (%ICRHp) foram calculados a partir das médias obtidas para cada diluição, através das equações 9 e 10.

$$\%ICRRz = [(MCRzC - MCRzA) / MCRzC] \times 100 \quad (9)$$

$$\%ICRHp = [(MCHpC - MCHpA) / MCHpC] \times 100 \quad (10)$$

Onde:

MCRzA- média de crescimento das raízes na amostra; MCRzC- média de crescimento das raízes no controle; MCHpA- média de crescimento dos hipocótilos na amostra; MCHpC- média de crescimento dos hipocótilos no controle.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os efluentes sintéticos contendo cada corante foram tratados conforme descrito anteriormente através de diversos POAs, sendo analisados os percentuais de remoção de cor e suas cinéticas de degradação. As figuras 5 e 6 apresentam os resultados para os compostos azul indigotina e vermelho *bordeaux*, respectivamente.

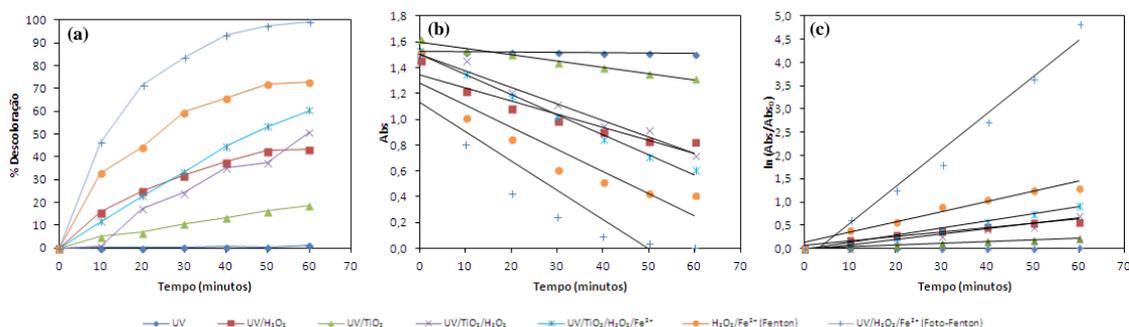


FIGURA 5: (a) DESCOLORAÇÃO DO ES CONTENDO AZUL INDIGOTINA. (b) CINÉTICA DE ORDEM ZERO. (c) CINÉTICA DE PRIMEIRA ORDEM. FONTE: OS AUTORES

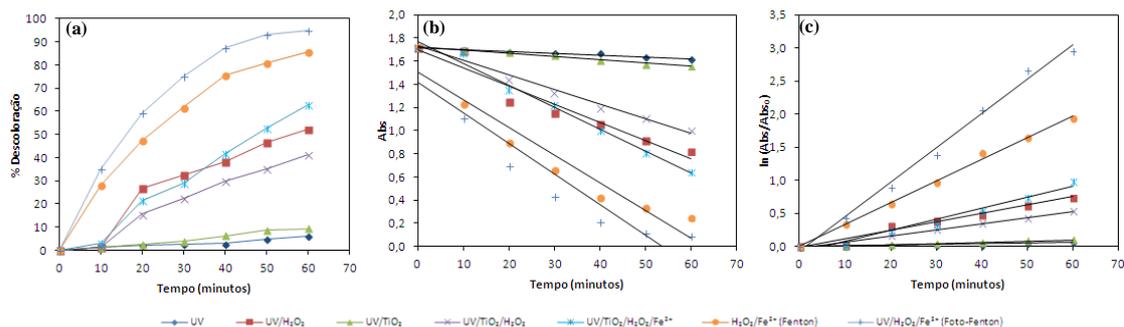


FIGURA 6: (a) DESCOLORAÇÃO DO ES CONTENDO VERMELHO *BORDEAUX*. (b) CINÉTICA DE ORDEM ZERO. (c) CINÉTICA DE PRIMEIRA ORDEM.  
 FONTE: OS AUTORES

A cinética envolvida na redução de compostos orgânicos em soluções aquosas pode ser de primeira ordem ou ordem zero, dependendo de sua concentração (alta ou baixa). Se há linearidade do gráfico de concentração em função do tempo, então a cinética é de ordem zero (SILVA *et al.*, 2008). Na cinética de primeira ordem, o logaritmo natural da concentração dos reagentes deve diminuir de forma linear com o tempo (ATKINS, 1988). De acordo com Bolton e colaboradores (2001), o limiar entre alta e baixa concentração para poluentes orgânicos geralmente encontra-se na faixa de  $100 \text{ mg.L}^{-1}$ , sendo esta a faixa empregada neste trabalho.

Pode-se observar nas figuras 5(a) e 6(a) que apenas a irradiação UV e sua combinação com dióxido de titânio não foram capazes de degradar satisfatoriamente ambos os corantes, obtendo os menores valores de descoloração. A combinação entre os processos de fotocatalise homogênea e heterogênea promoveu um aumento nas taxas de degradação, mas não necessariamente um efeito aditivo ou sinérgico.

A tabela 3 expõe os resultados de degradação para todas as condições estudadas, com destaque para o POA foto-Fenton, cujo percentual de descoloração após 1 hora foi de 99,2% para o corante azul indigotina, com constante de velocidade  $k = 0,0787 \text{ min}^{-1}$ , um resultado 3,61 vezes maior que o obtido para o processo Fenton. O corante vermelho *bordeaux* apresentou 94,8% de descoloração, com constante  $k = 0,0519 \text{ min}^{-1}$ , valor 1,58 vezes maior em relação a reação de Fenton. Comparando os valores das constantes cinéticas de primeira ordem do POA foto-Fenton, observa-se que a mesma foi mais favorável para o tratamento do corante azul indigotina (cerca de 1,5 vezes maior), devido a menor estabilidade da insaturação C=C em relação a ligação azo.

A eficiência do POA foto-Fenton (reações 1 e 3) em comparação aos demais está relacionada com sua alta velocidade de formação de radicais hidroxila ( $70 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ ), sendo estes os principais responsáveis pela degradação do corante (SOUZA *et al.*, 2016). Os grupamentos cromóforos azo (N=N) e indigóide em especial, presentes nos

compostos de interesse (tabela 1), apresentam pares de elétrons livres que ao ligar-se com os radicais  $\bullet\text{OH}$  possibilitam a quebra destes grupos e, conseqüentemente, a descoloração/degradação das soluções.

TABELA 3 – RESULTADOS EXPERIMENTAIS DOS TRATAMENTOS REALIZADOS.

| Corante           | POA  | Descoloração Final (%) | Cinética de Ordem Zero |                | Cinética de Primeira Ordem |                |
|-------------------|--|------------------------|------------------------|----------------|----------------------------|----------------|
|                   |  |                        | k (min <sup>-1</sup> ) | R <sup>2</sup> | k (min <sup>-1</sup> )     | R <sup>2</sup> |
| Azul Indigotina   | UV   | 1,2                    | 0,0003                 | 0,870          | 0,0002                     | 0,869          |
|                   | UV/TiO <sub>2</sub>  | 18,7                   | 0,0049                 | 0,995          | 0,0034                     | 0,991          |
|                   | UV/TiO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>                   | 50,8                   | 0,0127                 | 0,971          | 0,0117                     | 0,965          |
|                   | UV/TiO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Fe <sup>2+</sup> | 60,4                   | 0,0156                 | 0,994          | 0,0157                     | 0,996          |
|                   | UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>                                     | 43,3                   | 0,0049                 | 0,987          | 0,0095                     | 0,952          |
|                   | Fe <sup>2+</sup> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (Fenton)             | 72,6                   | 0,0172                 | 0,866          | 0,0218                     | 0,956          |
|                   | UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Fe <sup>2+</sup> (foto-Fenton)     | 99,2                   | 0,0228                 | 0,815          | 0,0787                     | 0,981          |
| Vermelho Bordeaux | UV   | 6,0                    | 0,0016                 | 0,951          | 0,0009                     | 0,949          |
|                   | UV/TiO <sub>2</sub>  | 9,3                    | 0,0029                 | 0,981          | 0,0017                     | 0,979          |
|                   | UV/TiO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>                   | 41,2                   | 0,0126                 | 0,977          | 0,0094                     | 0,986          |
|                   | UV/TiO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Fe <sup>2+</sup> | 62,7                   | 0,0189                 | 0,988          | 0,0168                     | 0,973          |
|                   | UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>                                     | 52,0                   | 0,0158                 | 0,9356         | 0,0128                     | 0,967          |
|                   | Fe <sup>2+</sup> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (Fenton)             | 85,4                   | 0,0239                 | 0,925          | 0,0328                     | 0,996          |
|                   | UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Fe <sup>2+</sup> (foto-Fenton)     | 94,8                   | 0,0262                 | 0,884          | 0,0519                     | 0,993          |

FONTE: OS AUTORES

De acordo com a resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente nº 357/2005, corantes provenientes de fontes antrópicas devem estar virtualmente ausentes, não devendo conferir mudança de coloração acentuada ao corpo receptor no ponto de lançamento (CONAMA, 2005).

Os ensaios de fitotoxicidade foram conduzidos com os ES brutos e após o tratamento por foto-Fenton (processo que apresentou os melhores resultados de descoloração), ajustados em pH 7. As sementes de *Lactuca sativa* empregadas como organismos-teste foram capazes de se estabelecer no meio, sendo avaliados os efeitos letais (inibição da germinação) e sub-letais (inibição do crescimento das raízes e hipocótilos) das diversas diluições definidas no ensaio em relação ao controle.

A figura 7 apresenta os resultados para o corante azul indigotina bruto e tratado. Pode-se observar a ausência de inibição na germinação e crescimento dos hipocótilos para ambas as condições, uma vez que não há diferença significativa entre as médias pré e pós-tratamento. Quanto à inibição no crescimento das raízes as amostras iniciais

apresentaram efeitos fitotóxicos, enquanto as tratadas obtiveram uma redução do percentual de inibição, com valores negativos para as maiores diluições (50, 30 e 10% de ES), caracterizando um crescimento maior que nas amostras de controle e indicando a mineralização do composto em subprodutos menos nocivos.

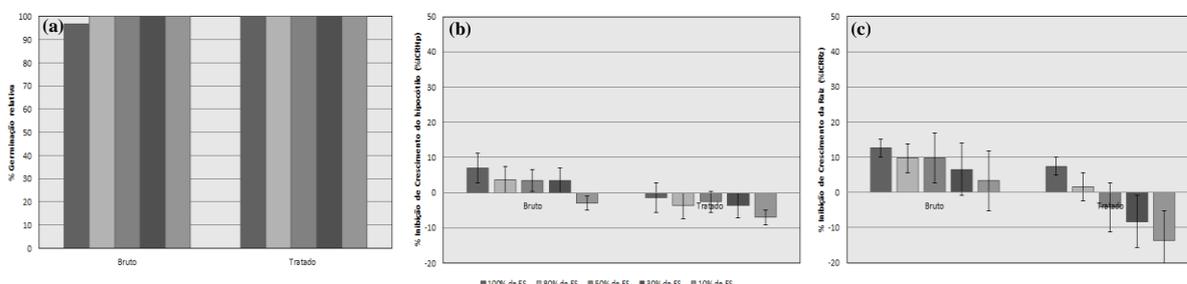


FIGURA 7: (a) GERMINAÇÃO RELATIVA (%GR) DO ES CONTENDO AZUL INDIGOTINA BRUTO E TRATADO COM POA FOTO-FENTON. (b) INIBIÇÃO DE CRESCIMENTO DOS HIPOCÓTILOS (%ICRHP). (c) INIBIÇÃO DE CRESCIMENTO DAS RAÍZES (%ICRRZ). FONTE: OS AUTORES

O ES contendo vermelho *Bordeaux* também não apresentou inibição significativa na germinação das sementes de *L. sativa* e na inibição dos hipocótilos, porém ao analisar o desenvolvimento das raízes das plântulas pode-se observar uma inibição maior nas diluições da amostra tratada quando comparadas às iniciais, caracterizando um aumento na fitotoxicidade do ES tratado por foto-Fenton, apesar da alta descoloração obtida (figura 8). Resultados similares são relatados na literatura (PALÁCIO *et al.*, 2012; TORRES & CHEMINSKI, 2013; LIMA *et al.*, 2015), ressaltando a importância da avaliação dos efeitos ambientais de compostos tratados por POAs uma vez que podem gerar subprodutos de degradação mais nocivos que os iniciais.

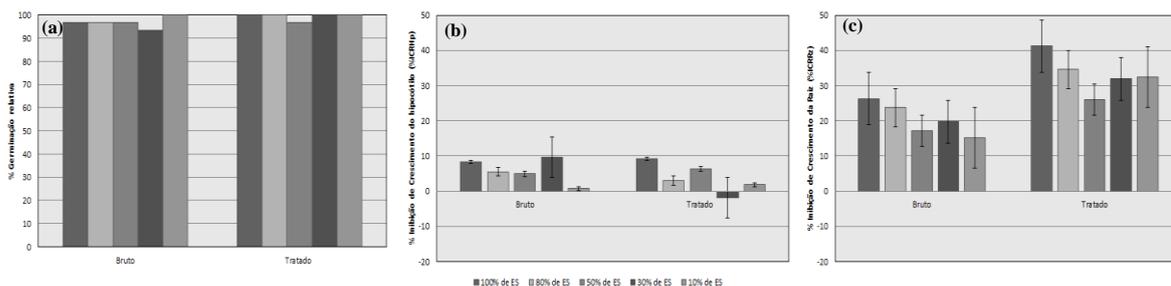


FIGURA 8: (a) GERMINAÇÃO RELATIVA (%GR) DO ES CONTENDO VERMELHO *BORDEAUX* BRUTO E TRATADO COM POA FOTO-FENTON. (b) INIBIÇÃO DE CRESCIMENTO DOS HIPOCÓTILOS (%ICRHP). (c) INIBIÇÃO DE CRESCIMENTO DAS RAÍZES (%ICRRZ). FONTE: OS AUTORES

#### 4. CONCLUSÃO

Os resultados experimentais obtidos para degradação/descoloração dos efluentes sintéticos contendo os corantes azul indigotina e vermelho *bordeaux* foram: [foto-Fenton > Fenton > UV/TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>2+</sup> > UV/TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> > UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> > UV/TiO<sub>2</sub> > UV] e

[foto-Fenton > Fenton > UV/TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>2+</sup> > UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> > UV/TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> > UV/TiO<sub>2</sub> > UV], respectivamente. O processo foto-Fenton destaca-se como uma opção atrativa frente aos demais devido a sua alta cinética de descoloração e simplicidade de operação. Apesar de o presente trabalho ter se utilizado de irradiação artificial, também existe a possibilidade do uso de energia solar como fonte de radiação UV, o que pode reduzir os custos do processo, especialmente quando se opera em larga escala.

Os testes de fitotoxicidade empregando sementes de *Lactuca sativa* revelaram que as mesmas foram capazes de se desenvolver na presença dos ES brutos e tratados pelo POA foto-Fenton. O ES contendo azul indigotina não apresentou efeitos fitotóxicos agudos ou sub-letais, sendo que nas amostras tratadas diluídas (50, 30 e 10% de ES) houve crescimento das raízes maior que no controle contendo apenas água destilada, indicando a mineralização do composto.

Entretanto, as amostras de ES contendo vermelho *bordeaux* apresentaram médias de crescimento das raízes menores que o corante bruto para todas as diluições analisadas, indicando fitotoxicidade, provavelmente devido a formação de subprodutos ambientalmente mais nocivos que os iniciais.

De acordo com os resultados deste trabalho podemos confirmar a viabilidade dos POAs aplicados na descoloração de efluentes sintéticos contendo ambos os compostos em curto tempo de tratamento. A utilização dos bioensaios de fitotoxicidade com sementes de alface (*Lactuca sativa*) de forma complementar mostrou-se satisfatória e de grande importância para avaliar qualitativamente a formação de subprodutos prejudiciais ao meio ambiente previamente ao descarte, uma vez que a remoção de certos parâmetros não garante a ausência de impactos ambientais nocivos.

#### 4. REFERÊNCIAS

ADÁRIO, M. L. **Utilização do processo Fenton homogêneo no tratamento de efluentes gerados em cabines de pintura da indústria moveleira.** Trabalho de Final de Curso, Universidade Federal de Juiz de Fora, Brasil, 2014.

ARAÚJO, K. S.; ANTONELLI, R.; GAYDECZKA, B.; GRANATO, A. C.; MALPASS, G. R. P. *Rev. Ambient. Água*. 2016, 11 (2), 387-401.

ATKINS, P. W. *Physical Chemistry*. Oxford, 3<sup>a</sup> ed., 857 p., 1988.

BOLTON, J. R.; BIRCHER, K. G.; TUMAS, W.; TOLMAN, C. A. *Pure Appl. Chem.* 2001, 73 (4), 627-637.

CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução nº 357, de 17 de março de 2005. Ministério do Meio Ambiente, 23p.

DIAS, F. F. S.; LIRA, R. J.; CHIAVONE-FILHO, O.; CARVALHO, F. O.; PACHECO, J. G. *Scientia Plena*. 2013, 9 (10), 104201-1-104201-12.

FORGACS, E.; CSERHÁTI, T.; OROS, G. *Environment International*. 2004, 30 (7), 953-971.

HUANG, C. P.; DONG, C.; TANG, Z. *Waste Manage*. 1993, 13, 361-377.

KLEIN, F.; SCHARDONG, G.; STÜLP, S. *Revista Destaques Acadêmicos*. 2010, 2 (4), 33-38.

LIMA, D. R. S.; PAULA, V. I. **Construção de um Reator para Estudo de Reações Fotoquímicas**. Anais do VII Encontro de Pesquisa e Iniciação Científica UniAnchieta, Jundiá, Brasil, 2014.

LIMA, D. R. S.; PAULA, V. I. **Otimização Experimental do Processo foto-Fenton Aplicada à Descoloração de Efluente Sintético Contendo Corante Vermelho Bordeaux**. Engenho: Revista de estudos sobre as áreas de Engenharia e Tecnologia. v. 11, p. 41-60, 2015.

LIMA, D. R. S.; LODIS, A. M.; ALMEIDA, I. L. A.; PAULA, V. I. **Phytotoxicity Assessment of Amaranth Dye Aqueous Solution Treated by Photo-Fenton**. Anais do II Congresso Iberoamericano de Processos Oxidativos Avançados, Belo Horizonte, 2015.

LIMA, D. R. S.; ALMEIDA, I. L. A.; PAULA, V. **Degradação do corante azul reativo 5G pelo processo oxidativo avançado UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>**. *Exacta*. v. 9, n. 2, p. 101-109, 2016.

LUSTOSA, G. M. M. M.; MOITA NETO, J. M.; SILVA, C. E. *Rev. Virtual Quim.* 2013, 5 (5), 973-980.

MARMITT, S.; PIROTTA, L. V.; STÜLP, S. *Quim. Nova*. 2010, 33 (2), 384-388.

PALÁCIO, S. M.; NOGUEIRA, D. A.; MANENTI, D. R.; MÓDENES, A. N.; BORBA, F. H. *Engevista*. 2012, 14 (2), 127-134.

PRADO, M. A.; GODOY, H. T. *Alim. Nutr.* 2003, 14, 5, 237.

RAHIMI, S.; EHRAMPOUSH, M. H.; GHANEIAN, M. T.; RESHADAT, S.; FATEHIZADEH, A.; AHMADIAN, M.; GHANIZADEH, G. *Asian J. Chem.* 2013, 25 (13), 7427-7432.

SAGGIORO, E.; PAVESI, T.; FERREIRA, L. F. V.; MOREIRA, J.; OLIVEIRA, A. *Comunicações do III Seminário de I&DT*, Porto Alegre, 2012.

SILVA, C. P.; MARMITT, S.; HAETINGER, C.; STÜLP, S. *Eng. Sanit. Ambient.* 2008, 13 (1), 73-77.

SOBRERO, M. C.; RONCO, A. *Ensayo de toxicidad aguda con semillas de lechuga (Lactuca sativa L.)*. In: G. C. Morales (ed.), *Ensayos Toxicológicos y Métodos de Evaluación de Calidad de Agua: estandarización, intercalibración, resultados y aplicaciones*, IMTA, México, 2004.

SOUZA, D. R.; MIRANDA, J. A.; RIBEIRO, K. R. MAPELI, A. M.; SANTOS, D. J. *Orbital: Electron. J. Chem.* 2016, 8 (1), 50-56.

STETER, J. R.; BARROS, W. R. P.; LANZA, M. R. V.; MOTHEO, A. J. *Chemosphere*. 2014, 117, 200-207.

TEIXEIRA, C. P. A. B.; JARDIM, W. F. **Caderno temático: Processos Oxidativos Avançados**. Conceitos Teóricos. 2004.

TORRES, M. A.; CHEMINSKI, T. **Avaliação da degradação de corante têxtil por processos Fenton e Foto-Fenton**. Trabalho de Conclusão de Curso, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2013.