



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA FRONTEIRA SUL
CAMPUS DE CERRO LARGO
CURSO DE ENGENHARIA AMBIENTAL E SANITÁRIA**

BIANCA DOS SANTOS ANTES

**APLICAÇÃO DO PROCESSO FOTO-FENTON NA DEGRADAÇÃO DO CORANTE
INDÍGO CARMIM**

CERRO LARGO

2017

BIANCA DOS SANTOS ANTES

**APLICAÇÃO DO PROCESSO FOTO-FENTON NA DEGRADAÇÃO DO CORANTE
ÍNDIGO CARMIM**

Trabalho de Conclusão de Curso de graduação
apresentado como requisito para obtenção de grau de
Bacharel em Engenharia Ambiental e Sanitária da
Universidade Federal da Fronteira Sul

Orientador: Prof. Dr. Fernando Henrique Borba

CERRO LARGO

2017

PROGRAD/DBIB - Divisão de Bibliotecas

Antes, Bianca dos Santos

Aplicação do processo foto-Fenton na degradação do corante Índigo Carmim/ Bianca dos Santos Antes. -- 2017. 64 f.:il.

Orientador: Fernando Henrique Borba.

Trabalho de conclusão de curso (graduação) - Universidade Federal da Fronteira Sul, Curso de Engenharia Ambiental e Sanitária , Cerro Largo, RS, 2017.

1. Processos Oxidativos Avançados. 2. Corante. I. Borba, Fernando Henrique, orient. II. Universidade Federal da Fronteira Sul. III. Título.

BIANCA DOS SANTOS ANTES

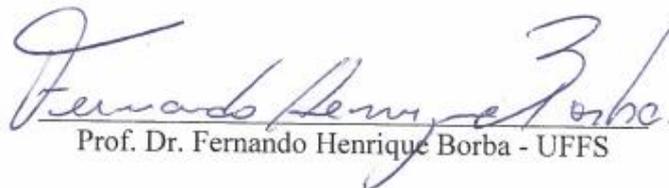
**APLICAÇÃO DO PROCESSO FOTO-FENTON NA DEGRADAÇÃO DO CORANTE
ÍNDIGO CARMIN**

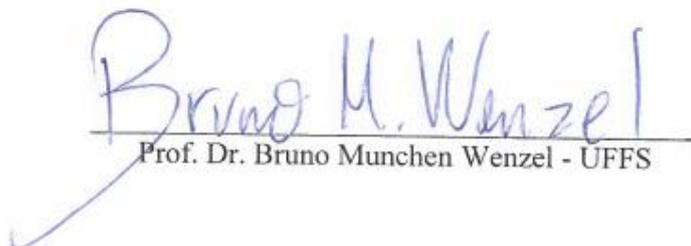
Trabalho de Conclusão de Curso de graduação apresentado como requisito para obtenção de grau de Bacharel em Engenharia Ambiental e Sanitária da Universidade Federal da Fronteira Sul

Orientador: Prof. Dr. Fernando Henrique Borba

Este trabalho de conclusão de curso foi defendido e aprovado pela banca em: 23/03/2017

BANCA EXAMINADORA:


Prof. Dr. Fernando Henrique Borba - UFFS


Prof. Dr. Bruno Munchen Wenzel - UFFS


Andrieli Schmitz - UFFS

RESUMO

Este trabalho teve como objetivo avaliar a degradação do corante Índigo Carmim (CIC) via processo foto-Fenton. A partir de uma metodologia de superfície de resposta (MSR) foram investigadas as melhores condições experimentais do processo, tais como: pH inicial (2,5 - 3,5), concentração de H_2O_2 (29,5 - 130,5 mg L^{-1}) e concentração de Fe II (13,2 - 40 mg L^{-1}). Para verificar a eficiência do processo foram analisados a redução da absorvância nos comprimentos de onda de 228 nm, 254 nm, 284 nm, 310 nm e 610 nm. A melhor performance do processo foto-Fenton foi observada em pH 2,8, concentração de 29,5 $\text{mg H}_2\text{O}_2 \text{ L}^{-1}$ e 13,2 mg Fe II L^{-1} , obtendo uma redução de 74,2, 97,5, 85,3 e 100%, em 120 minutos para os comprimentos de 254 nm, 284 nm, 310 nm e 610 nm, respectivamente. Bioensaios utilizando *Lactuca sativa* indicaram um aumento da toxicidade da solução do CIC tratado após o processo foto-Fenton. Contudo, sugere-se a integração de um processo de polimento final para a redução da toxicidade do CIC tratado via processo foto-Fenton.

Palavras-chave: foto-Fenton. Corante Índigo Carmim. Toxicidade.

ABSTRACT

This work aimed to evaluate a degradation of Indigo Carmine dye (CIC) through the photo-Fenton process. From a response methodology (MSR) the best process conditions were investigated, such as: initial pH (2,5 - 3,5), concentration of H₂O₂ (29,5 - 130,5 mg L⁻¹) and concentration of Fe II (13,2 - 40 mg L⁻¹). To verify the efficiency of the wavelength of 228 nm, 254 nm, 284 nm, 310 nm and 610 nm. The best performance of the photo-Fenton process was observed at pH 2,8, concentration of 29,5 mg H₂O₂ L⁻¹ and 13,2 mg Fe II L⁻¹, obtaining a reduction of 74,2, 97,5, 85, 3 and 100% in 120 minutes for the lengths of 254 nm, 284 nm, 310 nm and 610 nm, respectively. Bioassays using *Lactuca sativa* indicated an increase in toxicity of solution (CIC) after the photo-Fenton process. However, an integration of a final polishing process for a reduction of the toxicity of the CIC treated by the photo-Fenton process is suggested.

Keywords: photo-Fenton. Dye Indigo Carmine. Toxicity.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutura molecular do CIC.....	16
Figura 2 - Espectro de absorção da solução do CIC.....	29
Figura 3 - Redução da absorvância nos comprimentos de onda de 228 nm, 254 nm, 284 nm, 310 nm e 610 nm do CIC tratado pelo processo foto-Fenton em função da concentração inicial de H ₂ O ₂ (mg L ⁻¹).....	30
Figura 4 - Concentração residual de H ₂ O ₂ (mg L ⁻¹) em função da concentração inicial de H ₂ O ₂ (mg L ⁻¹), nas condições operacionais do reator com pH = 3,0 e [Fe II] = 100,0 mg L ⁻¹ , e tempo = 45 minutos.....	31
Figura 5 - Redução da absorvância nos comprimentos de onda de 228 nm, 254 nm, 284 nm, 310 nm e 610 nm do CIC tratado pelo processo foto-Fenton em função da concentração inicial de Fe II (mg L ⁻¹).....	32
Figura 6 - Superfícies de resposta dos resultados experimentais da redução da absorvância em 254 nm para o processo foto-Fenton na degradação do CIC.....	39
Figura 7 - Superfícies de resposta dos resultados experimentais da redução da absorvância em 284 nm para o processo foto-Fenton na degradação do CIC.....	40
Figura 8 - Superfícies de resposta dos resultados experimentais da redução da absorvância em 310 nm para o processo foto-Fenton na degradação do CIC.....	41
Figura 9 - Superfícies de resposta dos resultados experimentais da redução da absorvância em 610 nm para o processo foto-Fenton na degradação do CIC.....	42
Figura 10 - Perfis do pH inicial, concentração inicial de H ₂ O ₂ (mg L ⁻¹) e de Ferro II (mg L ⁻¹) em função da desejabilidade na redução da absorvância nos comprimentos de onda de 254 nm, 284 nm, 310 nm e 610 nm.....	43
Figura 11 - Perfil do comportamento (a) Redução da absorvância, (b) concentração residual de H ₂ O ₂ e (c) de Fe ⁿ⁺ em função do tempo (min) do CIC tratado pelo processo foto-Fenton nas condições experimentais de 50,0 mg L ⁻¹ de H ₂ O ₂ e 20,0 mg L ⁻¹ de Fe II.....	45
Figura 12 - Perfil do comportamento (a) Redução da absorvância, (b) concentração residual de H ₂ O ₂ e (c) Fe ⁿ⁺ , em função do tempo (min) do CIC tratado pelo processo foto-Fenton, nas condições experimentais de pH inicial 2,8 e 30,0 mg Fe II L ⁻¹	47
Figura 13 - Perfil do comportamento: (a) Redução da absorvância, (b) concentração residual de H ₂ O ₂ e (c) Fe ⁿ⁺ , em função do tempo (min) do CIC tratado pelo processo foto-Fenton nas condições experimentais de pH inicial 2,8 e 80,0 mg L ⁻¹ de H ₂ O ₂	49

Figura 14 - Redução da absorvância no comprimento de onda de 610 nm para os 16 ensaios do DCCR.....	50
Figura 15 - Germinação relativa ao controle negativo em função do tempo de reação do efluente tratado, em que (1) representa o efluente bruto, (2) 5 minutos de reação, (3) 15 minutos de reação, (4) 30 minutos de reação, (5) 45 minutos de reação, (6) 60 minutos de reação e (7) 120 minutos de reação.....	51
Figura 16 - Inibição do crescimento da raiz relativo ao controle negativo em função do tempo de reação do efluente tratado, em que (1) representa o efluente bruto, (2) 5 minutos de reação, (3) 15 minutos de reação, (4) 30 minutos de reação, (5) 45 minutos de reação, (6) 60 minutos de reação e (7) 120 minutos de reação.....	52
Figura 17 - Inibição do crescimento da radícula relativo ao controle negativo em função do tempo de reação do efluente tratado, em que (1) representa o efluente bruto, (2) 5 minutos de reação, (3) 15 minutos de reação, (4) 30 minutos de reação, (5) 45 minutos de reação, (6) 60 minutos de reação e (7) 120 minutos de reação.....	52
Figura 18 - Gráfico de Pareto para os Centros Absorvedores (a) 254 nm, (b) 284 nm, (c) 310 nm e (d) 610 nm.....	63

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Matriz codificada do DCCR.....	26
Tabela 2 – Parâmetros independentes, coeficientes e níveis dos parâmetros no Delineamento Central Composto Rotacional (DCCR).....	33
Tabela 3 - Condições experimentais do processo foto-Fenton, realizados a partir do planejamento experimental completo, com seus respectivos resultados das análises dos comprimentos de onda de 610 nm, 228 nm, 254 nm 284 nm, 310 nm e 610 nm apresentados em (%) de remoção, após 120 minutos de reação.....	33
Tabela 4 - Valores do ajuste linear e da interação dos coeficientes previstos para a eficiência do processo foto-Fenton na redução da absorvância no comprimento de onda de 254 nm do CIC, com nível de confiança de 95% ($p < 5\%$).....	34
Tabela 5 - Valores do ajuste linear e da interação dos coeficientes previstos para a eficiência do processo foto-Fenton na redução da absorvância nos comprimentos de onda de 284 nm do CIC, com nível de confiança de 95% ($p < 5\%$).....	35
Tabela 6 - Valores do ajuste linear e da interação dos coeficientes previstos para a eficiência do processo foto-Fenton na redução da absorvância nos comprimentos de onda de 310 nm do CIC, com nível de confiança de 95% ($p < 5\%$).....	36
Tabela 7 - Valores do ajuste linear e da interação dos coeficientes previstos para a eficiência do processo foto-Fenton na redução da absorvância nos comprimentos de onda de 610 nm do CIC, com nível de confiança de 95% ($p < 5\%$).....	37
Tabela 8 - Teste da análise de variância do modelo previsto para a redução da absorvância pelo tratamento com foto-Fenton ao nível de confiança de 95% ($p < 0,05$), para os comprimentos de onda de 254 nm, 284 nm, 310 nm e 610 nm.....	38
Tabela 9 - Valores de DL_{50} para amostras de efluente tratado submetido ao processo Foto-Fenton, utilizando a espécie <i>Lactuca sativa</i>	53

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	11
1.1	OBJETIVOS.....	13
1.1.1	Objetivo geral	13
1.1.1.1	Objetivos específicos.....	13
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	14
2.1	A INDÚSTRIA TÊXTIL.....	14
2.2	CORANTE ÍNDIGO CARMIM.....	16
2.3	COMPOSTOS AROMÁTICOS.....	17
2.4	MÉTODOS DE TRATAMENTO DE EFLUENTE TÊXTIL.....	18
2.5	PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS.....	20
2.5.1	Processo Foto-Fenton (UV/H₂O₂/Fe⁺)	21
3	METODOLOGIA	23
3.1	SOLUÇÃO SINTÉTICA.....	23
3.2	MÓDULO EXPERIMENTAL.....	23
3.3	ESPECTOMETRIA UV-VIS.....	23
3.4	DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE H ₂ O ₂	23
3.5	DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE Fe ⁺ⁿ	24
3.6	PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS.....	24
3.7	METODOLOGIA DE SUPERFÍCIE DE RESPOSTA.....	24
3.8	TESTES DE TOXICIDADE.....	26
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	29
4.1	CARACTERIZAÇÃO DO CIC.....	29
4.2	TESTES PRELIMINARES.....	29
4.3	METODOLOGIA DE SUPERFÍCIE DE RESPOSTA.....	32
4.3.1	Função de deseabilidade	42
4.4	AValiação CINÉTICA.....	44
4.4.1	Influência do pH inicial, H₂O₂ e Fe II	44
4.4.1.1	Efeito do pH inicial.....	44
4.4.1.2	Efeito da [H ₂ O ₂].....	46
4.4.1.3	Efeito da [Fe II].....	48
4.4.2	Avaliação do H₂O₂, Fe II e pH inicial no comprimento de onda de 610 nm	50

4.5	TESTES DE TOXICIDADE.....	50
5	CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	54
	REFERÊNCIAS.....	55
	APÊNDICE A - Gráfico de Pareto.....	63

1 INTRODUÇÃO

O tratamento de águas residuárias da indústria têxtil é uma preocupação crescente dos últimos anos, devido principalmente à problemática dos contaminantes presentes nesses efluentes que podem ser apontados como substâncias potencialmente tóxicas e de difícil degradação. Estes efluentes têm sido considerados como os mais preocupantes dentre os setores industriais em termos de volume e composição. O descarte inadequado em corpos hídricos pode vir a causar sérios problemas de contaminação aos ecossistemas aquáticos e comprometer a saúde humana.

A indústria têxtil faz uso de uma variedade de matéria-prima e insumos, dentre os quais pode-se destacar o corante Índigo Carmim (CIC), que pertence a família dos corantes do tipo Vat e possui grande empregabilidade no setor têxtil devido a sua baixa solidez, resistência a abrasão e ao alvejamento, sendo um dos mais utilizados para o tingimento de tecidos de algodão *jeans*, possuindo coloração azul (LOPES; ANDRADE, 2010).

Efluentes têxteis na presença do CIC contribuem para a poluição de ecossistemas hídricos em função da dificuldade imposta quanto à penetração dos raios solares, prejudicando metabolismos fotossintéticos (MEIRA, 2014). Sendo assim, devido a sua baixa biodegradabilidade, tratamentos convencionais geralmente não são eficazes no tratamento deste corante (AGORKU et al., 2015).

Desse modo, o tratamento correto dos efluentes têxteis torna-se essencial para a proteção dos recursos hídricos devido à intensidade elevada de cor, concentração de contaminantes orgânicos e resistência a biodegradabilidade. Existem inúmeras técnicas de tratamento de efluentes que podem ser aplicadas para o tratamento de efluentes têxteis. Porém, para cada situação tem-se a necessidade de avaliar quais técnicas devem ser aplicadas, pois muitas vezes o elevado custo de tratamento e manutenção pode inviabilizar o uso de determinados tratamentos (TONES, 2015).

Dentro destas complexidades se faz necessário a busca por tecnologias que sejam eficientes na degradação destes corantes aplicados no setor têxtil. Na busca pela descontaminação destas águas residuárias, pesquisadores (MEIRA, 2014; MÓDENES et al., 2012; RIVAS et al., 2008) vêm avaliando a eficiência dos métodos de tratamento denominados Processos Oxidativos Avançados (POAs), que possuem a capacidade de mineralizar e/ou degradar estes corantes e/ou águas residuárias.

Os POAs têm como finalidade a geração de radicais hidroxila (OH^{\bullet}), que são espécies altamente reativas que podem iniciar diferentes tipos de reações com diferentes grupos

funcionais, formando radicais orgânicos instáveis que podem ser posteriormente oxidados em dióxido de carbono, água e sais inorgânicos. No entanto, os radicais hidroxila são instáveis e necessitam ser gerados continuamente *in situ* através de reações químicas ou fotoquímicas, envolvendo radiação UV associado com agentes oxidantes, como é o caso do processo foto-Fenton.

Neste contexto, no presente estudo avaliou-se a eficiência do processo foto-Fenton na degradação do corante Índigo Carmim. Para determinar as melhores condições do processo foto-Fenton, tais como: $[H_2O_2 \text{ mg L}^{-1}]$, $[Fe \text{ II mg L}^{-1}]$ e pH da solução foi aplicado uma metodologia de superfície de resposta (MSR). Para avaliar a eficiência do processo na degradação do corante Índigo Carmim, foram monitorados a redução da absorvância nos comprimentos de onda de 228, 254, 284, 310 para os compostos aromáticos e 610 nm para o grupo cromóforo do corante.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo geral

O objetivo geral deste trabalho foi de aplicar uma MSR para determinar as melhores condições experimentais do processo foto-Fenton na degradação do CIC.

1.1.1.1 Objetivos específicos

Os objetivos específicos do trabalho consistiram em:

- Realizar testes experimentais do processo foto-Fenton, avaliando os parâmetros operacionais do reator (POR), tais como, $[H_2O_2 \text{ mg L}^{-1}]$, $[Fe \text{ II mg L}^{-1}]$ e pH da solução;
- Determinar a concentração residual de H_2O_2 e Fe^{+n} (Ferro Total Dissolvido) na solução de CIC tratada via foto-Fenton;
- Realizar testes de toxicidade do CIC bruto e tratado;

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 A INDÚSTRIA TÊXTIL

As atividades têxteis possuem importância econômica indiscutível dentro do setor industrial brasileiro. Segundo dados da Associação Brasileira da Indústria Têxtil e de Confecção (ABIT, 2010), o setor têxtil nacional compreende mais de 30 mil empresas e gera 1,65 milhões de empregos em toda a sua cadeia, que inclui fios, fibras, tecelagens e confecções. O país também está na lista dos dez principais mercados mundiais da indústria têxtil, e é hoje um dos oito grandes mercados de fios, filamentos e tecidos (BORTOTI et al., 2016).

A indústria têxtil, em geral, consome elevadas quantidades de água, corantes e outros compostos em várias etapas do seu processamento. Os efluentes líquidos são gerados principalmente nas etapas de lavagem de linhas e equipamentos, e sua composição é influenciada pelo tipo de produto fabricado, qualidade de filtração, aditivos acrescentados e eficiência dos processos de limpeza de equipamentos (VALVERDE et al, 2016).

Durante o processo produtivo têxtil, a primeira etapa do processamento é a preparação, na qual as impurezas indesejáveis são extraídas do tecido. A preparação é um processo químico e depende da aplicação de soluções alcalinas e detergentes ou enzimas às fibras para a remoção de impurezas. Em seguida, ainda na preparação, peróxido de hidrogênio ou compostos clorados são utilizados no branqueamento dos tecidos (MOORE; AUSLEY, 2004, apud STARLING, 2016).

Na sequência ocorre o tingimento, etapa na qual os corantes são aplicados ao tecido para sua coloração. Após a aplicação dos corantes e seus auxiliares às fibras, é realizada a lavagem, responsável por extrair dos tecidos, já uniformemente tingidos, a fração de corante não fixada aos mesmos. Ao final ocorre o acabamento, que consiste em medidas que acrescentarão valor ao tecido. Nessa etapa, o tecido é submetido ao tratamento químico por meio da adição de amaciantes, antifúngicos e bactericidas, dentre outras substâncias, que também contribuirão para a composição do efluente final (STARLING, 2016).

A composição dos efluentes é variada devido aos processos utilizados desde a produção até a lavagem, sendo caracterizados por pH alcalino, advindos das soluções de limpeza utilizada, e a elevada carga orgânica, derivada dos açúcares de aditivos e alguns extratos vegetais empregados nas formulações (VALVERDE et al., 2016). Estes despejos são caracterizados como altamente tóxicos, devido à presença de corantes, surfactantes, sólidos

suspensos e compostos organoclorados, que representam risco ambiental pela sua potencialidade poluidora tanto do solo, como da água (MANENTI et al., 2014).

A poluição dos corpos hídricos com estes compostos provoca, além da poluição visual, alterações em ciclos biológicos afetando principalmente processos de fotossíntese, devido à diminuição da transparência da água e a penetração da radiação solar (KUNZ et al., 2010). Além disso, os efluentes provenientes do processo de tingimento podem modificar o regime de solubilidade dos gases, alterando a oxigenação da água (BORTOTI et al., 2016).

Algumas classes de corantes podem ser carcinogênicas e mutagênicas, pois os corantes podem sofrer reações no meio ambiente, no qual interagem com as proteínas e enzimas presentes nos seres vivos, e acabam gerando compostos tóxicos tais como a toluidina e benzidina. Esses compostos são capazes de interagir com os grupos nucleofílicos do DNA, ocasionando mutações induzidas (GUARATINI; ZANONI, 2000). Desse modo, a complexidade dos efluentes têxteis tem conduzido ao desenvolvimento de novos métodos para seu tratamento (TONES, 2015).

As águas residuais têxteis exigem tratamento prévio antes da descarga para os corpos de água receptores. Os efluentes industriais são tratados principalmente por processo físico-químico, porém, mesmo após seu tratamento ainda apresenta sólidos dissolvidos totais, corantes, entre outros, sendo necessário o uso de uma etapa de tratamento complementar a fim de torná-lo adequado para a disposição final. Desse modo, os estudos têm sido focados em tecnologias biológicas (VENKATESH; QUAFF, 2017; PAZ et al., 2017), de adsorção (SHAJAHAN et al., 2017) e processos de oxidação avançada (NACIRI et al., 2016; HAMIDA et al., 2017) para o tratamento destes efluentes (ARAÚJO, COSSICH; TAVARES, 2009).

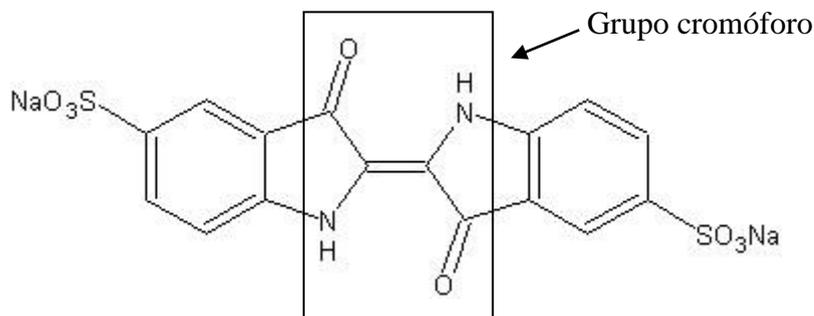
Os sistemas de tratamento de efluentes mais utilizados na indústria são os tratamentos biológicos, principalmente lagoas aeradas e lodos ativados, que são muito eficientes na remoção da matéria orgânica biodegradável, mas que apresentam limitações para a remoção da matéria orgânica recalcitrante. Já a separação por membrana é ineficaz na degradação das moléculas complexas de corantes orgânicos, pois só pode transferir os contaminantes de uma fase para outra, deixando o problema essencialmente sem solução (TORRADES et al., 2004).

Nos últimos anos vem crescendo o interesse pelo desenvolvimento de novas tecnologias capazes de remover matéria orgânica recalcitrante, dentre as quais é possível destacar os POAs. Isto se deve ao fato destes serem capazes de conduzir à destruição completa das moléculas de corante em CO₂, H₂O e ácidos minerais ou transformá-los em compostos biodegradáveis (SOARES et al, 2015).

2.2 CORANTE ÍNDIGO CARMIM (CIC)

O CIC é um corante azul sintético muito utilizado na indústria têxtil para o tingimento de tecidos *jeans* e também nas indústrias de cosméticos, em aplicações na medicina e como indicador em química analítica, sendo o Brasil o seu segundo maior produtor (NACIRI et al., 2016). Este corante também possui como característica uma estrutura química estável que lhe confere uma persistência a diferentes meios, sendo a biodegradação dificultada por sua estrutura molecular de grande complexidade (SANTOS et al., 2015). A sua estrutura molecular pode ser observada na Figura 1:

Figura 1 - Estrutura molecular do Corante Índigo Carmim



Fonte: MEIRA, 2014

O CIC é classificado como um corante do tipo ácido e possui absorvância máxima no comprimento de onda de 610 nm. É assim denominado devido à ocorrência do grupo cromóforo índigo (ver Fig. 1), em que o sistema responsável pela cor é o arranjo transversal de dois elétrons doadores (N) e dois elétrons receptores (C=O) na dupla ligação C=C (MEIRA, 2014).

Este corante tem sua origem na Índia antiga, onde era extraído diretamente das plantas *Indigofera spp.* e *Isatis tinctoria*, e pertence à família de corantes do tipo Vat, que é também chamada como corantes à tina ou a cuba (GUARALDO; PULCINELLI, 2010). Possui grande empregabilidade devido a sua baixa solidez e resistência à abrasão, a lavagem e ao alvejamento. Porém, grandes quantidades do Índigo são perdidas durante a produção industrial tendo como destino final o meio ambiente (LOPES; ANDRADE, 2010).

O CIC é considerado altamente tóxico, e é um dos mais encontrados em águas residuais de indústrias têxteis e outros. Este composto é classificado como um material ambientalmente perigoso, porque a descarga deste no ecossistema envolve problemas como poluição estética e perturbação da vida aquática (HERNÁNDEZ-GORDILLO et al., 2016).

No homem, o contato com esse corante pode causar irritações na pele e nos olhos, que podem causar lesões permanentes da córnea e da conjuntiva. O consumo do corante também foi provado ser fatal, pois é cancerígeno e pode conduzir à toxicidade reprodutiva, de desenvolvimento, neuronal e aguda. Os testes de toxicidade do corante revelaram toxicidade em longo prazo em camundongos, e toxicidade em curto prazo em suínos (NACIRI et al., 2016).

A degradação do corante Índigo Carmim é frequentemente estudada por POAs, como reações de Fenton e foto-Fenton, nas quais se observa que sua descoloração é rápida, no entanto a sua respectiva mineralização é baixa devido à formação de intermediários. Métodos fotoquímicos e fotólise em meio de peróxido (UV/H₂O₂) também são aplicados na degradação do Índigo Carmim, porém, também não observou-se a mineralização do corante (GUARALDO; PULCINELLI, 2010).

2.3 COMPOSTOS AROMÁTICOS

Dentre as substâncias potencialmente perigosas contidas nos efluentes das indústrias têxteis, os compostos aromáticos presentes nos corantes são as que oferecem maior dificuldade de biodegradação, pois são resistentes ao tratamento biológico convencional. Com o tratamento biológico convencional, os compostos aromáticos podem sofrer degradação parcial, originando compostos muito mais tóxicos que os corantes originais, alguns com caráter carcinogênico, como dioxinas e furanos (TREVISANI, 2013).

Em relação ao corante Índigo Carmim, o comprimento de onda de 228 nm é relativo ao anel benzeno, que é caracterizado como uma molécula altamente resistente à ruptura devido à sua grande estabilidade, o que é explicado pela presença das ligações carbono-carbono e da simetria do anel aromático (TRIGUEIROS, 2008). De acordo com Garcia et. al (2007), baixos valores na eficiência de redução podem também estar associados às interferências do peróxido de hidrogênio, que absorve nesta mesma faixa espectral, o que geralmente ocorre em reações foto-Fenton.

Já a medição da absorvância em comprimento de onda de 254 nm serve como um indicador da presença de duplas e triplas ligações, características de compostos aromáticos. O valor da absorvância no comprimento de onda de 254 nm é um indicador da quantidade de aromáticos em solução e uma redução da sua absorvância pode indicar a ruptura da ligação e degradação do composto (SOUZA, 2010).

O comprimento de onda de 284 nm corresponde ao comprimento de onda de máxima absorção de um composto aromático simples com substituintes que apresentam ligações duplas, presente em todos os corantes utilizados pelas indústrias têxteis (NAGEL-HASSEMER et. al, 2012). Já o comprimento de onda de 310 nm representa compostos aromáticos conjugados.

2.4 MÉTODOS DE TRATAMENTO DE EFLUENTE TÊXTIL

Os corantes têxteis são produzidos para resistir à exposição à luz, sabão, água, suor e agentes oxidantes, sendo assim consideradas substâncias que possuem alta estabilidade, tornando-os assim menos susceptíveis à biodegradação. Segundo Andrade (2010), pesquisas indicam que cerca de 5 a 20% do corante é perdido no processo de tingimento, e se essa perda for descartada diretamente no meio ambiente, poderá gerar sérios problemas nos processos biológicos aquáticos fundamentais.

O tratamento de efluentes têxteis é essencial para a proteção dos recursos hídricos, devido à intensidade elevada de cor, concentração de contaminantes orgânicos e resistência a biodegradabilidade. Existem várias técnicas de tratamento de efluentes e para cada situação devem ser avaliados quais devem ser aplicados, pois muitas vezes o elevado custo de tratamento e manutenção pode inviabilizar o uso de determinadas técnicas (TONES, 2015).

Dentre as tecnologias utilizadas no tratamento do efluente têxtil, encontram-se os processos físico-químicos (decantação, sedimentação, flotação) e biológicos (aeróbios, anaeróbios e facultativos) (AHMAD e HAMEED, 2010). Entretanto, o alto custo de implantação e operação, e a presença de compostos recalcitrantes, tóxicos e inibidores nesse efluente e seu alto teor salino, podem inviabilizar o tratamento por métodos convencionais (ASGHAR; ABDUL RAMAN; WAN DAUD et al., 2015).

Os processos físicos são caracterizados por sistemas que realizam a transferência de fase da substância, não correndo a degradação ou eliminação do poluente, mas sim apenas a separação do poluente da fase líquida e transferência desses para a fase sólida, geralmente na forma de lodo. Desse modo, o problema ambiental continua existindo na forma de resíduos sólidos. Entretanto, de acordo com Manenti (2013), a utilização dos métodos físicos como etapas de pré-tratamento ou polimento do processo final possui extrema importância em um tratamento efetivo.

A limitação relacionada à aplicação de processos físico-químicos no tratamento de efluentes têxteis se dá principalmente se considerado o volume de efluente a ser tratado e o

custo dessas técnicas. Esses custos geralmente estão relacionados ao alto consumo de reagentes e/ou de energia, à vazão na qual o efluente é gerado ou a necessidade da aplicação de pré-tratamento (HAYAT et al., 2015).

Dentre os processos empregados no tratamento de efluentes têxteis, os tratamentos biológicos são os mais utilizados, devido ao fato de apresentarem custos relativamente baixos. Este método baseia-se principalmente na degradação do corante pela ação enzimática de microorganismos, através de processos bioquímicos, imitando assim os processos de autodepuração que ocorrem naturalmente nos ecossistemas aquáticos (VEDRENNE et al., 2012).

Neste processo, os microorganismos utilizam os resíduos como fonte de carbono e nitrogênio, realizando assim a redução da matéria orgânica. Esses microorganismos dependem das condições do meio para a sua proliferação, como temperatura, pH e concentração de oxigênio dissolvido, devendo então ser levado em consideração alguns fatores físico-químicos do ambiente (MANENTI, 2013).

No caso dos efluentes têxteis, existem muitas moléculas que não são biodegradáveis e devido a isso não podem ser assimiladas biologicamente por processos biológicos. Apesar dos corantes não apresentarem toxicidade aguda elevada, a associação destes compostos aos agentes redutores e fixadores utilizados no processamento têxtil, faz com que o efluente bruto apresente toxicidade aos microorganismos (SANTOS et al, 2015).

De acordo com Starling (2016), a combinação do tratamento biológico com o físico-químico é a mais adequada para a remoção de matéria orgânica e cor dos efluentes têxteis. O tratamento biológico aeróbio garante apenas a remoção de Carbono Orgânico Dissolvido (COD), mas a remoção de cor é reduzida somente quando o tratamento físico-químico é utilizado, permanecendo mesmo assim ao final do processo as substâncias com características recalcitrantes, necessitando então de um tratamento posterior.

Nesse contexto, a tecnologia de tratamento mais adequada varia de acordo com os padrões de lançamento que deverão alcançados, a área disponível para a instalação do sistema a ser utilizado e ao capital disponível para investimento em novas tecnologias de tratamento, entre outros. Também, faz-se necessária a realização de análises de custo para as alternativas aplicáveis, pois elas geram informações importantes quando na decisão do tratamento a ser implantado (SÁNCHEZ PÉREZ et al., 2013).

2.5 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS

Devido a sua variabilidade e pela presença de compostos recalcitrantes e tóxicos, o tratamento do efluente têxtil representa um grande desafio para a indústria (SATARLING, 2016). Como alternativa para o tratamento desses efluentes, os processos oxidativos avançados (POAs) vem sendo intensivamente explorados, pois são capazes de gerar espécies oxidantes não seletivas capazes de degradar até os compostos mais resistentes, como os corantes (DOUMIC et al., 2015).

Pesquisadores (HERNÁNDEZ-RODRIGUEZ et al., 2014; MANENTI et al., 2014; BORBA et al., 2014; MÓDENES et al., 2012; RIVAS et al., 2008) vêm obtendo sucesso ao testar a aplicação dos POAs no pós-tratamento do efluentes têxteis, a partir da avaliação da eficiência de remoção dos contaminantes. Estes vêm se tornando processos alternativos para mineralizar e/ou degradar os poluentes tóxicos.

Os POAs têm como finalidade a geração de radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$), que são espécies altamente reativas que podem iniciar diferentes tipos de reações com diferentes grupos funcionais, formando radicais orgânicos instáveis que podem ser posteriormente oxidados em dióxido de carbono, água e sais inorgânicos inócuos. No entanto, os radicais hidroxila são instáveis e necessitam ser gerados continuamente *in situ* através de reações químicas ou fotoquímicas, envolvendo radiação UV associada com agentes oxidantes (NOGUEIRA; OLIVEIRA; PATERLINI, 2005; BORBA, 2013).

Os POA podem levar a mineralização da matéria orgânica a gás carbônico (CO_2), água (H_2O) e íons inorgânicos (SO_4^- , PO_4^- , NO_3^-). O potencial redox do radical hidroxila formado nesses sistemas é considerado alto ($E_h = 2,8 \text{ V}$) se comparado a outros oxidantes ($E_h \text{ Ozônio} = 2,08 \text{ V}$; $E_h \text{ H}_2\text{O}_2 = 1,78 \text{ V}$). Deste modo, o ataque do radical hidroxila às moléculas orgânicas chega à ordem de 10^6 - $10^9 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Essa é uma das vantagens da utilização dessa técnica para o tratamento de efluentes têxteis, já que os corantes são resistentes a agentes oxidantes medianos (STARLING, 2016).

Neste tipo de tratamento se incluem as técnicas de fotólise homogênea e heterogênea, os processos utilizando dióxido de titânio, ozônio, peróxido de hidrogênio e a combinação de peróxido de hidrogênio e solução de ferro, conhecida como Fenton. Essas técnicas geralmente são utilizadas em conjunto com a aplicação de luz UV (artificial ou natural), que potencializam sua eficácia, sendo denominadas técnicas fotocatalíticas (BORTOTI et al., 2016).

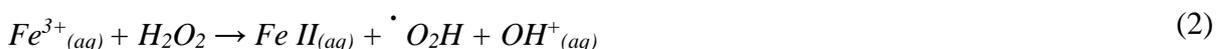
No entanto, alguns compostos existentes em efluentes têxteis podem influenciar na reatividade dos POAs por interferirem nas reações de oxidação realizadas pelos $\cdot\text{OH}$ ao reagirem com os mesmos. Sais e detergentes, e alguns íons inorgânicos (Cl^- , CO_3^- , SO_4^-) que são utilizados no processo produtivo têxtil, podem sequestrar radicais hidroxila ou até impedir a produção dos mesmos, diminuindo a eficiência de alguns sistemas (MACHULEK et al., 2007 apud SATARLING, 2016).

Além disso, a eficiência dos POAs varia no que diz respeito à remoção de toxicidade aguda, pois intermediários mais tóxicos do que os originais podem vir a ser formados durante o tratamento (PUNZI et al., 2015). Aminas aromáticas, por exemplo, são produtos tóxicos comuns da degradação de alguns corantes e podem ser detectadas por sua absorbância singular na faixa entre 280-300 nm (WANG; ZENG; ZHU, 2008).

2.5.1 Processo Foto-Fenton (UV/ H_2O_2 /Fe II)

Em particular, dentre os POAs, o processo foto-Fenton vêm sendo bastante investigado na degradação de corantes têxteis. Neste processo, o peróxido de hidrogênio reage com luz UV em meio ácido ($\text{pH} \cong 3$) e gera radicais hidroxila, que atuam como oxidante (2,8 eV). Este radical é não seletivo e promove a degradação de compostos orgânicos em tempos relativamente pequenos, reagindo muito mais rápido que outros oxidantes como o ozônio (BORTOTI et al., 2016).

Segundo este mecanismo, o ciclo óxido-redutor de catálise, regenera Ferro II por reação com o peróxido de hidrogênio em excesso, e quando submetido a condições de irradiação, aumenta o poder oxidante. Nestas condições, a eficiência do reagente na produção de radicais livres, decorre da foto-redução do Ferro (III) a íon ferroso, da fotólise de quelatos de Ferro III com ligantes orgânicos intermediários (L^-), e da fotólise do peróxido de hidrogênio. As espécies radicais atuam diretamente no substrato orgânico, promovendo a cadeia de reações do mecanismo de degradação, conforme apresentado nas Equações (1) a (4) (LUCAS; PEREZ, 2006).



O processo foto-Fenton é catalisado por íons ferrosos que são hidrolisados formando hidróxidos insolúveis, portanto, o pH inicial da solução torna-se interferente na velocidade de degradação dos compostos orgânicos, pois os íons de ferro começam a precipitar na forma de hidróxidos com $\text{pH} > 6$. Desta forma, o pH inicial da solução ideal para o processo foto-Fenton é em meio reacional ácido, pois nestas condições, a espécie de Ferro III dominante em solução aquosa é o FeOH^{2+} (PÉREZ et al., 2012).

Quanto à concentração de ferro, quanto maior a adição deste, a taxa de remoção do substrato aumenta proporcionalmente até alcançar um valor onde a adição de mais fontes não altera a velocidade de reação. É importante determinar a concentração ideal do H_2O_2 na reação, pois caso isso não ocorra pode acontecer à formação de produtos intermediários não desejados entre o substrato e o produto final de reação esperado (BORTOTI et al., 2016).

O efeito negativo observado com o aumento do número de mols de H_2O_2 pode ser explicado pela adição do excesso do oxidante, provocando uma reação entre o peróxido de hidrogênio em excesso com os radicais hidroxilas livres, produzindo o radical hidroperoxila ($\bullet\text{O}_2\text{H}$) que são muito menos reativos que os radicais hidroxila e não contribui para a degradação dos compostos orgânicos, além disso, podem ocorrer reações em série de consumo de radicais que eventualmente reduzem a capacidade oxidativa (BORTOTI et al., 2016).

Observa-se que o radical hidroperoxila reage com os radicais hidroxila formando em sua reação moléculas de H_2O e de O_2 , não ocorrendo com isso à formação de radicais hidroxila adicionais, conforme apresentado na Equação (5).



O processo foto-Fenton vem sendo utilizado na degradação de efluentes de curtumes (BORBA, et al., 2013), têxtil, (MÓDENES et al., 2012; TRYBA et al., 2009), corantes (DEVI, et al., 2011), fármacos (MASOMBOON et al., 2010; PASPALTSIS et al., 2009), madeireiro (BORBA, SOTTORIVA e MÓDENES, 2008) e pesticidas (NAVARRO et al., 2011; MARTÍN et al., 2009). De acordo com Bortoti et al. (2016), a grande vantagem deste método quando comparado a outros métodos de tratamentos de resíduos é, além da sua grande eficácia, o baixo custo e a pronta disponibilidade comercial dos reagentes envolvidos.

3 METODOLOGIA

3.1 CORANTE INDIGO CARMIM

O corante têxtil utilizado para o preparo da solução foi o corante Índigo Carmim (P. A.). Este tem dentre suas características uma fórmula empírica ($C_{16}H_8N_2Na_2O_8S_2$), e absorvância máxima no comprimento de onda de 610 nm. Inicialmente, preparou-se em laboratório uma solução sintética do corante com concentração de 50 mg L^{-1} . Para o preparo da solução, elaborou-se uma reta de calibração com as diluições de 100, 80, 60, 40 e 20%, obtendo-se um coeficiente de determinação (r^2) de 0,999.

3.2 MÓDULO EXPERIMENTAL

O módulo experimental foi arranjado em sistema batelada, em que utilizou-se uma câmara escura UV (Biothec, modelo BT 107/UV) com uma lâmpada ultravioleta de 6 Watts e comprimento de onda de 254 nm, onde foi acoplado na parte interna um agitador magnético e um béquer de borossilicato de 500 mL. A irradiação UV-C de 254 nm fornece energia suficiente para romper uma ligação sigma (O-O, oxigênio-oxigênio) de elevada energia ($48,5 \text{ kcal.mol}^{-1}$) da molécula de H_2O_2 (LEGRINI; OLIVERO; BRAUN, 1993).

3.3 ESPECTOMETRIA UV-VIS

Os compostos aromáticos das amostras foram determinados em um Espectrofotômetro UV-Vis (Shimadzu, modelo UV-1601 PC). Foram analisados as absorvâncias nos respectivos comprimentos de ondas 228, 254 e 284 nm para os compostos aromáticos simples e, 310 nm para os compostos aromáticos conjugados, e 610 nm para identificar a absorvância do CIC.

Para a leitura em Espectrofotômetro UV-Vis (Shimadzu, modelo UV-1601 PC), foram preparadas alíquotas de 5 mL filtradas em membrana de teflon, não estéril, com estrutura de polietileno ($0,22 \mu\text{m}$ de porosidade e 25 mm de diâmetro) e, condicionadas em cubetas de quartzo (3,5 mL e 1 cm de caminho ótico). Os valores percentuais das reduções da absorvância (ΔAbs) foram calculados pela Equação (6).

$$\Delta Abs(\%) = 100 \frac{[Abs_0^M - Abs^M]}{Abs_0^M} \quad (6)$$

3.4 DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE H₂O₂

As concentrações de H₂O₂ foram avaliadas pelo método espectrofotométrico, baseado na formação do cátion peroxovanádio após reação com metavanadato (NH₄VO₃) em meio ácido (OLIVEIRA et al., 2001; NOGUEIRA; OLIVEIRA; PATERLINI, 2005). A determinação foi realizada adicionando-se de 1 mL da amostra com 1,035 mL de metavanadato em meio ácido. Sob agitação constante e após 2 minutos de repouso, realizou-se leitura da absorvância a 450 nm em Espectrofotômetro UV-Vis (Shimadzu, modelo UV-1601 PC).

Foi preparada uma reta de calibração com as concentrações variando de 3 a 1000 mg H₂O₂ L⁻¹. A concentração de H₂O₂ da amostra foi calculada a partir da reta de calibração e os resultados foram expressos em mg L⁻¹.

3.5 DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE Fe⁺ⁿ (Fe II e Fe III)

As determinações da concentração de ferro total dissolvido foram realizadas por espectrofotometria UV/Vis, utilizando-se a metodologia fundamentada na reação de complexação entre Fe II e o-fenantrolina (WU; CHANG; ZHU, 1999). Este procedimento consiste na redução do ferro com hidroquinona e complexação do mesmo com o-fenantrolina, formando um composto colorido que foi medido em Espectrofotômetro UV-Vis (Shimadzu, modelo UV-1601 PC) na região de 510 nm.

A curva de calibração foi elaborada a partir de uma solução padrão de sulfato amoniacal (P.A Merck) com concentrações de 2 a 150 mg L⁻¹. A concentração de Fe⁺ⁿ da amostra foi calculada a partir da reta de calibração e os resultados foram expressos em mg L⁻¹.

3.6 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Foi adicionado no reator um volume de 300 mL da solução de CIC. O pH também foi ajustado a um valor pré definido, com a utilização de Ácido Sulfúrico (H₂SO₄) e Hidróxido de Sódio (NaOH). Posteriormente foram adicionados H₂O₂ e Fe II em concentrações pré-definidas. Nos tempos 0, 5, 15, 30, 45, 60 e 120 foram retiradas alíquotas para a determinação

das concentrações residuais de H₂O₂ e Ferro total dissolvido (Feⁿ⁺), assim como uma possível redução da absorvância do CIC na solução.

3.7 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

Para determinar os valores ótimos dos parâmetros operacionais do reator foto-Fenton, aplicou-se um Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR). Foram investigados os efeitos das variáveis independentes, sendo elas: pH inicial, concentração inicial de H₂O₂ (mg L⁻¹) e de Fe II (mg L⁻¹), representados pelos símbolos q₁, q₂ e q₃, respectivamente.

No DCCR, foram realizadas 16 corridas experimentais (2³ + 2*3 pontos axiais + 2 pontos centrais), conforme apresentado na Tabela 1. Para avaliar a eficiência na degradação do CIC, foram realizadas análises da absorvância no comprimento de onda de 228 nm, 254 nm, 284 nm, 310 nm e 610 nm.

Os resultados foram avaliados para cinco níveis de variação e três modos de interação, em que foram realizadas análises dos principais efeitos, interações, análise de variância (ANOVA) e a Metodologia das Superfícies de Respostas (MSR) (MEYERS; MONTGOMERY, 2002; KHURI; MUKHOPADHYAY, 2010).

Para interpretação dos resultados das análises foi proposto uma função resposta multiparamétrica para cada parâmetro físico-químico dependente, em termos dos três parâmetros independentes (q₁, q₂ e q₃) que governam o reator foto-Fenton. Esta função representa o comportamento da porcentagem de redução da absorvância do corante degradado.

Os valores dos coeficientes (β) dos modelos de correlação revelam o perfil e a influência de cada variável, sobre os parâmetros de controle (redução da absorvância). Na Equação (7) está apresentado o modelo polinomial, que foi utilizado na modelagem dos dados experimentais obtidos a partir da realização dos ensaios experimentais.

$$R = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i q_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} q_i^2 + \sum_i \sum_{i < j} \beta_{ij} q_i q_j + \epsilon \quad (7)$$

Tabela 1 - Matriz codificada do DCCR

Ensaio	Matriz Codificada do DCCR		
	q ₁	q ₂	q ₃
1	-1,00	-1,00	1,00
2	-1,00	1,00	1,00
3	1,00	-1,00	-1,00
4	0,00	1,68	0,00
5	1,00	1,00	-1,00
6	-1,00	1,00	1,00
7	1,00	1,00	-1,00
8	-1,68	-1,00	1,00
9	0,00	0,00	0,00
10	0,00	-1,68	0,00
11	0,00	0,00	1,68
12	-1,00	-1,00	-1,00
13	1,68	0,00	0,00
14	0,00	0,00	0,00
15	0,00	0,00	0,00
16	0,00	0,00	-1,68

Fonte: Elaborado pela autora.

3.8 TESTES DE TOXICIDADE

A fim de analisar os efeitos tóxicos dos contaminantes presentes e dos possíveis subprodutos formados na solução do CIC tratada, utilizou-se a espécie *Lactuca sativa* (alface) para determinar os efeitos do efluente tratado e não tratado sobre a flora de ambientes aquáticos. A espécie *Lactuca sativa*, de acordo com Dutka (1989), é recomendada pelo National Water Research Institute para a utilização em testes de toxicidade devido ao seu rápido crescimento e a necessidade de pouca reserva de energia para a sua germinação e também por ser um indicador sensível aos efeitos biológicos.

Os testes de toxicidade foram realizados de acordo com a metodologia descrita por Sobrero e Ronco (2004), utilizando sementes de *Lactuca Sativa*, com percentual de germinação de 98% (fornecido pelo fabricante). De acordo com Sobrero e Ronco (2004), os testes caracterizam-se como testes da toxicidade aguda (120 horas de exposição) em que é

possível avaliar-se os efeitos fitotóxicos dos compostos no processo de germinação das sementes e no desenvolvimento da planta nos primeiros dias de seu desenvolvimento.

Inicialmente a amostra do efluente bruto (tempo 0) e as amostras de efluente tratado (tempos 5, 15, 30, 45, 60 e 120 min) foram diluídos para 1, 3, 10, 30 e 100% em água dura reconstituída (APHA, 2005), e para fins de comparação utilizou-se um branco com água destilada. Os ensaios foram realizados em triplicata utilizando um disco de papel filtro (Whatman nº 3 com 90 mm de diâmetro) sobre uma placa de Petri (100 mm de diâmetro), onde saturou-se o papel com 4 mL da amostra diluída e distribuiu-se 20 sementes de forma equidistante. Para evitar perdas de umidade, as placas foram tampadas e colocadas em sacos plásticos. Feito isso, as placas foram incubadas por 120 horas em ambiente com temperatura de 22 ± 2 °C.

A determinação da toxicidade foi realizada a partir da comparação entre os efeitos das amostras tratadas, não tratadas, diluídas e o controle (exposto em água dura) na germinação dos organismos. Terminado o período de 120 horas, quantificou-se a dose letal média (DL_{50}) em termos de porcentagem (%) com o auxílio do programa Trimmed Spearman-Kärber Method®, versão 1.5 (HAMILTON et al., 1978), definida como a quantidade de amostra que provoca a morte de 50% dos organismos do ensaio. Também avaliou-se o efeito na germinação e no crescimento das raízes e radículas.

O percentual de germinação relativa (%GR) para cada diluição foi calculado através da Equação (8).

$$\%GR = \frac{N^{\circ}SGA}{N^{\circ}SGC} * 100 \quad (8)$$

Em que $N^{\circ}SGA$ significa o número de sementes germinadas na amostra, $N^{\circ}SGC$ o número de sementes germinadas no controle.

Já os percentuais de inibição de crescimento relativo das raízes (%ICRRz) e das radículas (%ICRRd), foram calculados a partir dos valores médios para cada diluição, utilizando as Equações (9) e (10).

$$\%ICRRz = \frac{MCRzC - MCRzA}{MCRzC} * 100 \quad (9)$$

$$\%ICRRd = \frac{MCRdC - MCRdA}{MCRdC} * 100 \quad (10)$$

Em que MCRzC significa a média de crescimento das raízes no controle negativo, MCRzA a média de crescimento das raízes na amostras, MCRdC a média de crescimento das radículas no controle negativo e MCRdA a média de crescimento das radículas na amostra.

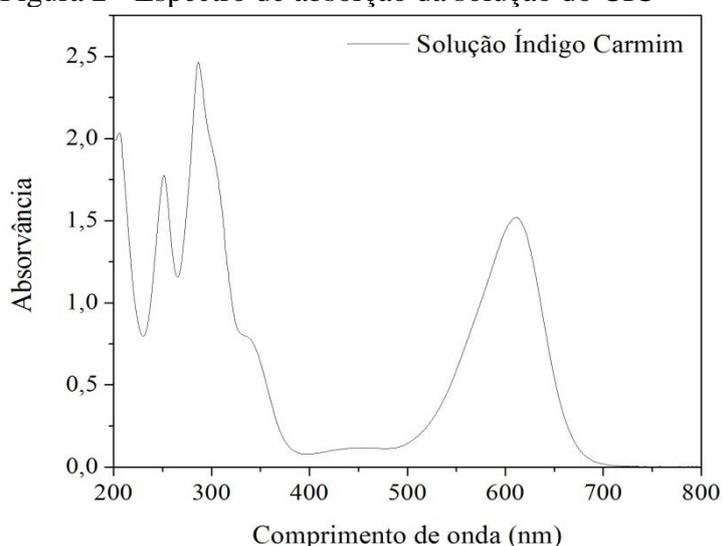
Para analisar o efeito das diluições sobre o desenvolvimento das raízes e das radículas, mediu-se, com o auxílio de um paquímetro digital, ambas as partes de cada uma das plântulas. Para medir a raiz, considerou-se desde o nó (região mais grossa de transição entre a raiz e a radícula) até o ápice radicular. Para medir o crescimento da radícula, considerou-se desde o nó até o local de inserção dos cotilédones. E para determinar o efeito da germinação, utilizou-se como critério o aparecimento efetivo da raiz.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 CARACTERIZAÇÃO DO CIC

A partir da Espectrometria UV-Vis foi possível obter o espectro de absorção da solução do CIC, apresentado na Figura 2. Segundo Meira (2014), a banda presente na região de 610 nm corresponde ao grupo cromóforo do corante, e os picos presentes nas regiões de 200 a 350 nm, de acordo com Silverstein, Webaer e Kiemle (2007), equivalem aos grupos azo em que ocorrem as absorções dos anéis de benzeno e naftaleno.

Figura 2 - Espectro de absorção da solução do CIC



Os resultados foram descritos em função da porcentagem de redução dos constituintes presentes nos respectivos comprimentos de onda de 228 nm (Absorvância 0,942), 254 nm (Absorvância 1,917), 284 nm (Absorvância 2,684), 310 nm (Absorvância 1,817) e 610 nm (Absorvância 1,718).

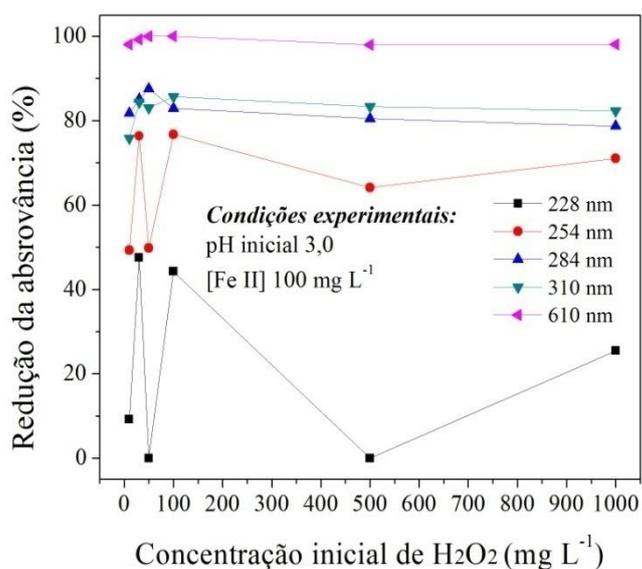
4.2 TESTES PRELIMINARES

Foram realizados preliminarmente experimentos nas seguintes condições: pH inicial de 3,0 e $[Fe II] = 100,0 \text{ mg L}^{-1}$ em um tempo de 45 minutos, variando a concentração de H_2O_2 em $10,0 \text{ mg L}^{-1}$, $30,0 \text{ mg L}^{-1}$, $50,0 \text{ mg L}^{-1}$, $100,0 \text{ mg L}^{-1}$, $500,0 \text{ mg L}^{-1}$ e $1000,0 \text{ mg L}^{-1}$.

Foi possível observar uma significativa redução de 47,5, 76,7, 87,5, 85,7 e 99,9% para os compostos em comprimentos de 228 nm, 254 nm, 284 nm, 310 nm e 610 nm, respectivamente, para concentrações de H_2O_2 de $30,0 \text{ mg L}^{-1}$ a 50 mg L^{-1} (ver Fig. 3).

Estes experimentos ocorreram em meio reacional ácido ($\text{pH} = 3,0$), pois o processo foto-Fenton é catalisado por íons ferrosos que são hidrolisados formando hidróxidos insolúveis, portanto, o pH inicial da solução torna-se interferente na velocidade de degradação dos compostos orgânicos, pois os íons de ferro começam a precipitar na forma de hidróxidos com pH superior a 6. Desta forma, o pH inicial ideal da solução para o processo foto-Fenton é em meio reacional ácido, pois nestas condições as espécies de Fe III dominante em solução aquosa é o FeOH^{2+} (PÉREZ et al., 2012).

Figura 3 - Redução da absorvância nos comprimentos de onda de 228 nm, 254 nm, 284 nm, 310 nm e 610 nm da solução do CIC tratado pelo processo foto-Fenton em função da concentração inicial de H_2O_2 (mg L^{-1}), e tempo = 45 minutos.

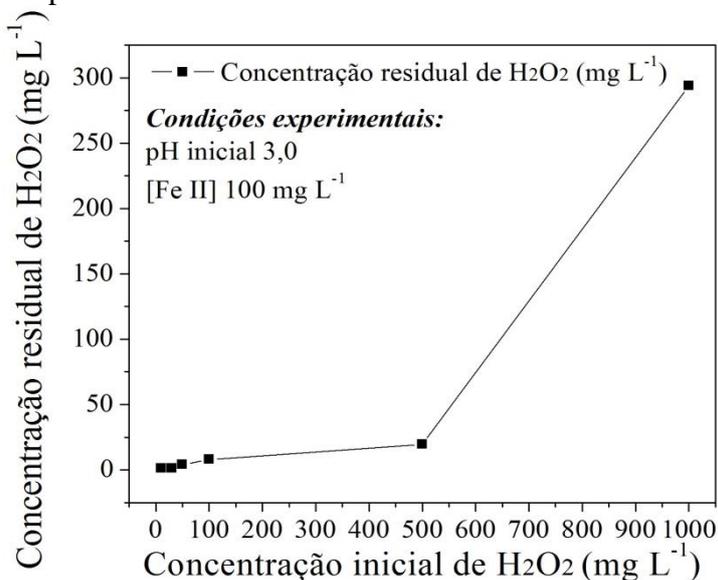


1

Conforme pode-se visualizar na Figura 3, as condições determinadas promoveram eficiências significativas para a redução da absorvância nos comprimentos de onda de 254 nm, 284 nm, 310 nm e 610 nm para concentrações iniciais de H_2O_2 de $30,0 \text{ mg L}^{-1}$ à $100,0 \text{ mg L}^{-1}$. Porém, o comprimento de onda de 228 nm foi mais resistente à oxidação no processo foto-Fenton.

A fim de também auxiliar na delimitação da faixa de concentração do H_2O_2 para ser aplicada no DCCR, determinou-se a concentração residual de H_2O_2 (mg L^{-1}) em função da concentração inicial de H_2O_2 (mg L^{-1}) (ver Fig. 4).

Figura 4 - Concentração residual de H_2O_2 (mg L^{-1}) em função da concentração inicial de H_2O_2 (mg L^{-1}), nas condições operacionais do reator com $\text{pH} = 3,0$ e $[\text{Fe II}] = 100,0 \text{ mg L}^{-1}$, e tempo = 45 minutos.

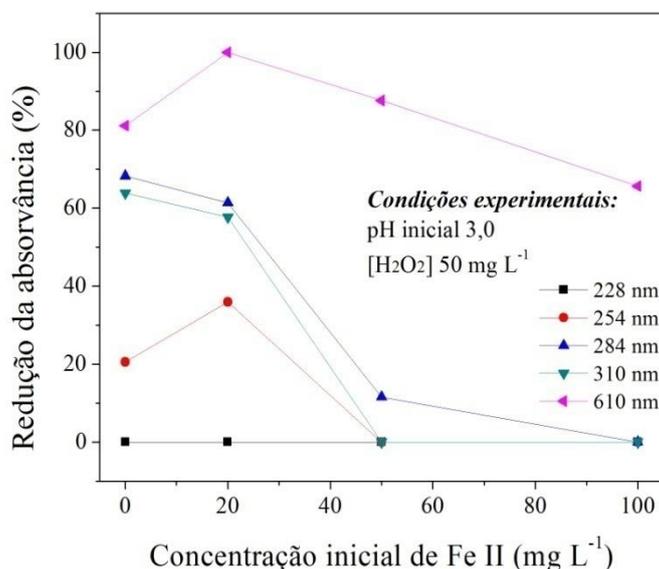


De acordo com Manenti (2013), quando há um excedente de H_2O_2 pode ocorrer à formação do radical hidropoxila ($\cdot\text{O}_2\text{H}$), oriundo da reação entre o H_2O_2 e os radicais hidroxila livres, que são menos reativos e podem assim reduzir a capacidade oxidativa do processo e diminuir a eficiência do mesmo. Além disso, o residual H_2O_2 pode promover a formação de subprodutos, aumentando assim os níveis tóxicos dos efluentes tratados (BORBA et al., 2013). Já concentrações muito baixas de H_2O_2 podem fazer com que a geração de radica hidroxila cesse rapidamente, resultando na degradação incompleta do poluente (BABUPONNUSAMI; MUTHUKUMAR, 2014).

Com a concentração inicial acima de $500,0 \text{ mg L}^{-1}$ de H_2O_2 , a concentração residual de H_2O_2 (mg L^{-1}) permaneceu elevada (ver Fig. 4) mesmo após 45 minutos de reação. Sendo assim, delimitou-se a faixa de concentração de H_2O_2 inicial de $30,0 \text{ mg L}^{-1}$ a $110,0 \text{ mg L}^{-1}$.

Também foram realizados experimentos variando a concentração de Fe II de 0 mg L^{-1} , $20,0 \text{ mg L}^{-1}$, $50,0 \text{ mg L}^{-1}$ e $100,0 \text{ mg L}^{-1}$, $\text{pH} = 3,0$ e $[\text{H}_2\text{O}_2] = 50,0 \text{ mg L}^{-1}$.

Figura 5 - Redução da absorvância nos comprimentos de onda de 228 nm, 254 nm, 284 nm, 310 nm e 610 nm do CIC tratado pelo processo foto-Fenton em função da concentração inicial de Fe II (mg L^{-1}).



Verifica-se que a concentração de Fe II ($20,0 \text{ mg L}^{-1}$) influenciou de forma significativa na redução da absorvância, exceto para o comprimento de onda de 228 nm (ver Fig. 5), em etapas posteriores foram delimitados a faixa de investigação de Fe II de $20,0 \text{ mg L}^{-1}$ a $40,0 \text{ mg L}^{-1}$.

4.3 METODOLOGIA DE SUPERFÍCIE DE RESPOSTA

A partir da obtenção dos resultados dos testes preliminares, para cada variável avaliou-se 5 níveis representativos, no qual foram investigados o pH inicial de 2,6 – 3,0; [FeII] de 20 – 40 mg L^{-1} ; e [H₂O₂] de 50,0 – 110 mg L^{-1} em um tempo de 120 minutos, conforme apresentado na Tabela 2.

Tabela 2 – Parâmetros independentes, coeficientes e níveis dos parâmetros no Delineamento Central Composto Rotacional (DCCR).

Parâmetros	Coeficientes	Níveis dos POR				
		-1,68	-1	0	1	1,68
pH inicial	q ₁	2,5	2,6	2,8	3,0	3,1
[H ₂ O ₂] mg L ⁻¹	q ₂	29,5	50,0	80,0	110,0	130,5
[Fe II] mg L ⁻¹	q ₃	13,2	20,0	30,0	40,0	46,8

Fonte: Elaborado pela autora.

Para analisar a eficiência do processo foto-Fenton avaliou-se a porcentagem de redução da absorvância dos comprimentos de onda de 228 nm, 254 nm, 284 nm, 310 nm e 610 nm, os resultados obtidos são apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 - Condições experimentais do processo foto-Fenton, com seus respectivos resultados dos comprimentos de onda de 228 nm, 254 nm 284 nm, 310 nm e 610 nm apresentados em (%) de redução, após 120 minutos de reação.

Ensaio	pH inicial	[H ₂ O ₂] (mg L ⁻¹)	[Fe II] (mg L ⁻¹)	Redução (%)				
				228 nm	254 nm	284 nm	310 nm	610 nm
1	2,8	29,5	30,0	0	39,2	60,7	52,7	100,0
2	2,8	80,0	46,8	0	0	24,3	17,4	93,3
3	2,5	80,0	30,0	0	22,1	52,5	42,9	100,0
4	3,0	50,0	20,0	0	43,9	64,3	60,3	99,7
5	2,6	110,0	40,0	0	17,3	45,8	34,2	99,2
6	3,0	50,0	40,0	0	33,3	56,6	44,8	90,0
7	3,0	110,0	40,0	0	15,8	44,9	31,9	88,8
8	2,8	80,0	30,0	0	37,4	59,5	53,0	99,5
9	2,6	50,0	40,0	0	13,8	44,4	32,8	98,7
10	2,6	50,0	20,0	0	74,2	84,2	82,3	100,0
11	3,1	80,0	30,0	0	42,5	61,5	51,2	93,2
12	2,8	80,0	30,0	0	25,4	51,9	42,7	100,0
13	2,8	80,0	13,2	0	71,5	82,3	76,9	100,0
14	2,6	110,0	20,0	0	41,7	63,9	58,0	100,0
15	2,8	130,5	30,0	0	32,7	56,0	45,5	98,7
16	3,0	110,0	20,0	0	51,2	97,5	60,3	99,7

Fonte: Elaborado pela autora.

Os resultados obtidos para o tratamento do CIC via o processo foto-Fenton apresentaram variações na redução da absorvância em 254 nm de 0 % a 74,2 %, em 284 nm de 24,3% a 97,5%, em 310 nm de 17,4 % a 82,3 % e em 610 nm de 88,8 % a 100 %, Em 228 nm a redução em todos os ensaios foi de 0 %, ou seja, não houve remoção dos compostos respectivos a esse comprimento de onda.

As respostas experimentais de redução da absorvância nos comprimentos de onda de 254 nm, 284 nm, 310 nm e 610 nm do processo foto-Fenton foram ajustadas de acordo com um modelo de segunda ordem resultando as constantes do modelo, conforme apresentado nas Tabelas 4, 5, 6 e 7, para a redução da absorvância nos comprimentos de onda de 254 nm, 284 nm, 310 nm e 610 nm, respectivamente.

Tabela 4 - Valores do ajuste linear e da interação dos coeficientes previstos para a eficiência do processo foto-Fenton na redução da absorvância no comprimento de onda de 254 nm, com nível de confiança de 95% ($p < 5\%$).

Ações dos parâmetros	Coefficientes	Valor	Desvio padrão	t_{exp}	p -valor
q_0	β_0	31,25	8,07	3,87	<0,01
q_1	β_1	4,61	6,19	0,75	0,48
$(q_1)^2$	β_{11}	1,37	7,52	0,18	0,86
q_2	β_2	-7,30	6,19	-1,18	0,28
$(q_2)^2$	β_{22}	3,89	7,52	0,52	0,62
q_3	β_3	-36,78	6,19	-5,94	<0,01
$(q_3)^2$	β_{33}	3,80	7,52	0,51	0,63
$q_1 \times q_2$	β_{12}	4,71	8,09	0,58	0,58
$q_1 \times q_3$	β_{13}	9,69	8,09	1,20	0,27
$q_2 \times q_3$	β_{23}	2,83	8,09	0,35	0,74

Fonte: Elaborado pela autora.

Para os comprimentos de onda 254 nm, 284 nm e 310 nm apenas a variável de concentração do íon ferro (q_3) foi significativa para os modelos propostos ($p < 0,01\%$), com coeficientes lineares iguais a $\beta_3 = -36,78$, $\beta_3 = -27,19$ e $\beta_3 = -31,79$, respectivamente. Todas as demais interações lineares e quadráticas entre os POR não apresentaram influência significativa no processo foto-Fenton na redução da absorvância para estes comprimentos de onda (ver Tabelas 4, 5 e 6) (Apêndice A).

Tabela 5 - Valores do ajuste linear e da interação dos coeficientes previstos para a eficiência do processo foto-Fenton na redução da absorvância nos comprimentos de onda de 284 nm, com nível de confiança de 95% ($p < 5\%$).

Ações dos parâmetros	Coefficientes	Valor	Desvio padrão	t_{exp}	p -valor
q_0	β_0	55,45	5,72	9,69	<0,01
q_1	β_1	1,48	4,39	0,34	0,75
$(q_1)^2$	β_{11}	2,17	5,33	0,41	0,70
q_2	β_2	-5,13	4,39	-1,17	0,29
$(q_2)^2$	β_{22}	3,16	5,33	0,59	0,57
q_3	β_3	-27,19	4,39	-6,19	<0,01
$(q_3)^2$	β_{33}	-0,43	5,33	0,08	0,94
$q_1 \times q_2$	β_{12}	2,59	5,74	0,45	0,67
$q_1 \times q_3$	β_{13}	6,93	5,74	1,21	0,27
$q_2 \times q_3$	β_{23}	1,72	5,74	0,30	0,78

Fonte: Elaborado pela autora.

Os modelos de redução da absorvância dos comprimentos de onda de 254 nm, 284 nm e 310 nm estão descritos nas Equações (11), (12) e (13), respectivamente:

$$\text{Redução 254 nm (\%)} = 31,25 - 36,78q_3 \quad (11)$$

$$\text{Redução 284 nm (\%)} = 55,45 - 27,19q_3 \quad (12)$$

$$\text{Redução 310 nm (\%)} = 47,62 - 31,79q_3 \quad (13)$$

Tabela 6 - Valores do ajuste linear e da interação dos coeficientes previstos para a eficiência do processo foto-Fenton na redução da absorvância nos comprimentos de onda de 310 nm, com nível de confiança de 95% ($p < 5\%$).

Ações dos parâmetros	Coefficientes	Valor	Desvio padrão	t_{exp}	p -valor
q_0	β_0	47,62	5,43	8,76	<0,01
q_1	β_1	0,56	4,17	0,13	0,90
$(q_1)^2$	β_{11}	0,74	5,06	0,15	0,89
q_2	β_2	-7,01	4,17	-1,68	0,14
$(q_2)^2$	β_{22}	2,17	5,06	0,43	0,68
q_3	β_3	-31,79	4,17	-7,62	<0,01
$(q_3)^2$	β_{33}	0,79	5,06	0,16	0,88
$q_1 \times q_2$	β_{12}	2,50	5,45	0,46	0,66
$q_1 \times q_3$	β_{13}	7,37	5,45	1,35	0,22
$q_2 \times q_3$	β_{23}	3,21	5,45	0,59	0,56

Fonte: Elaborado pela autora.

Analisando a Tabela 7, a redução da absorvância no comprimento de onda de 610 nm pelo processo foto-Fenton foi influenciada em termos lineares e quadráticos pelos POR pH (q_1 e q_1^2) ($\beta_1 = -4,55$ e $\beta_{11} = -2,41$) e concentração de íon de ferro (q_3 e q_3^2) ($\beta_3 = -4,96$ e $\beta_{33} = -2,40$). Sendo assim, a variável concentração de H_2O_2 não apresentou influência significativa na redução da absorvância nesse comprimento de onda.

Nas relações lineares entre os POR, apenas o termo linear do pH (q_1) com o termo linear da concentração do íon ferro (q_3) apresentou influência significativa ($p < 0,01$ %) no processo foto-Fenton. As demais interações lineares não apresentaram influencia significativa (ver Tabela 7) (Apêndice A).

O modelo de redução da absorvância do comprimento de onda de 610 nm está descrito na Equação (14).

$$\text{Redução } 610 \text{ nm } (\%) = 99,81 - 44,55q_1 - 2,41(q_1)^2 - 4,96q_3 - 2,4(q_3)^2 - 4,59q_1q_3 \quad (14)$$

Tabela 7 - Valores do ajuste linear e da interação dos coeficientes previstos para a eficiência do processo foto-Fenton na redução da absorvância no comprimento de onda de 610 nm, com nível de significância de 95% ($p < 5\%$).

Ações dos parâmetros	Coefficientes	Valor	Desvio padrão	t_{exp}	p -valor
q_0	β_0	99,81	0,59	170,10	0
q_1	β_1	-4,55	0,45	-10,10	<0,01
$(q_1)^2$	β_{11}	-2,41	0,55	-4,41	<0,01
q_2	β_2	-0,42	0,45	-0,93	0,39
$(q_2)^2$	β_{22}	-0,47	0,55	-0,87	0,42
q_3	β_3	-4,96	0,45	-11,02	<0,01
$(q_3)^2$	β_{33}	-2,40	0,55	-4,38	<0,01
$q_1 \times q_2$	β_{12}	-0,42	0,59	-0,71	0,50
$q_1 \times q_3$	β_{13}	-4,59	0,59	-7,8	<0,01
$q_2 \times q_3$	β_{23}	-0,17	0,59	-0,29	0,78

Fonte: Elaborado pela autora.

A ANOVA indicou que os modelos previstos (Equações 11, 12, 13 e 14) são válidos no intervalo de confiança de 95%, resultando em uma boa reprodução das respostas experimentais. A significância dos efeitos dos POR e suas possíveis ações combinadas foram verificadas aplicando a análise de variância (2-way ANOVA), conforme apresentados na Tabela 8. A ANOVA apresentou nível de confiança de 99% para a redução da absorvância nos comprimentos de onda de 254 nm, 284 nm, 310 nm e 610 nm.

O fator resultante da análise ($F_{calculado}$) deve ser maior que o fator de *Student* ($F_{estatístico}$), considerando os graus de liberdade referentes aos parâmetros significativos (regressão) e aos resíduos. Desse modo, como é possível observar na Tabela 8, o modelo proposto é válido para os valores das respostas experimentais (*Redução 254 nm (%)*, *Redução 284 nm (%)*, *Redução 310 nm (%)* e *Redução 610 nm (%)*) obtidos, pois os $F_{calculado}$ resultaram maiores que os $F_{estatístico}$.

Tabela 8 - Teste da análise de variância do modelo previsto para a redução da absorvância pelo tratamento com foto-Fenton ao nível de confiança de 95% ($p < 0,05$), para os comprimentos de onda de 254 nm, 284 nm, 310 nm e 610 nm.

Parâmetros	Modelo quadrático	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Média dos quadrados	<i>F</i>		<i>p</i> - valor
					Calculado	Estatístico	
254 nm	Regressão	4618,217	1	4618,217	35,259	1,239	<0,01
	Resíduos	785,863	6	130,977			
	Total	5404,08	7				
284 nm	Regressão	2524,253	1	2524,25	38,36	1,239	<0,01
	Resíduos	395,074	6	65,846			
	Total	2919,327	7				
310 nm	Regressão	3450,966	1	3450,966	58,117	1,239	<0,01
	Resíduos	356,275	6	59,379			
	Total	3807,241	7				
610 nm	Regressão	223,665	5	223,665	322,749	3,053	<0,01
	Resíduos	4,156	6	0,693			
	Total	227,822	11				

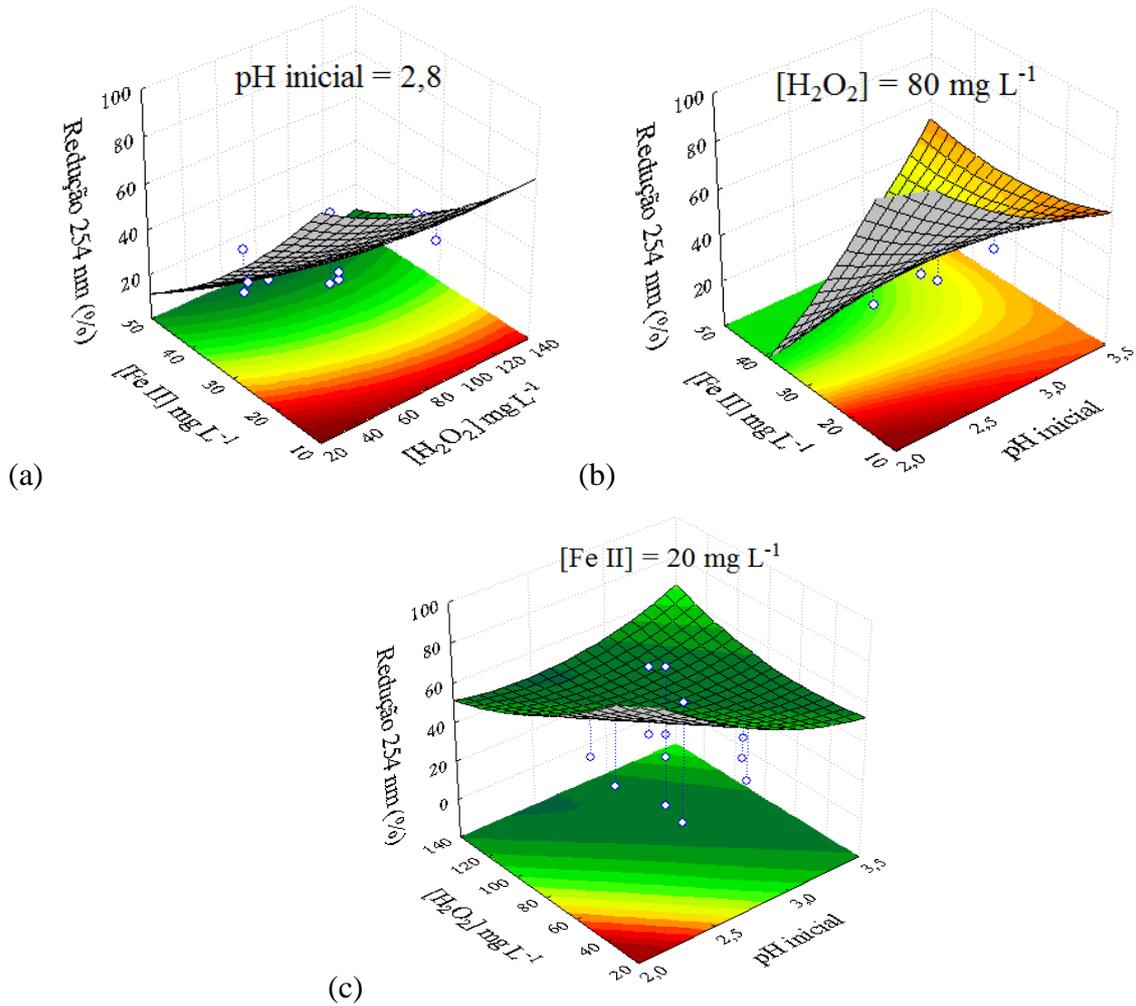
Fonte: Elaborado pela autora.

Para se obter uma melhor visualização e determinação do ponto ou da região de maior eficiência na redução das absorvâncias dos comprimentos de onda de 254 nm, 284 nm, 310 nm e 610 nm, as respostas que representam as ações das interações dos POR foram expressas em gráficos tridimensionais mantendo uma das variáveis fixa no seu valor ideal. As Figuras 6 a 9 apresentam os gráficos 3-D construídos a partir do modelo estatístico proposto em função das respostas (254 nm (%), 284 nm (%), 310 nm (%) e 610 nm (%)).

Na Figura 6 pode-se observar as respostas experimentais da redução da absorvância no comprimento de onda de 254 nm, nos níveis propostos no planejamento DCCR. Para concentrações de Ferro II acima de 20 mg L⁻¹ (ver Fig. 6a e Fig. 6b) ocorre perda na eficiência do processo.

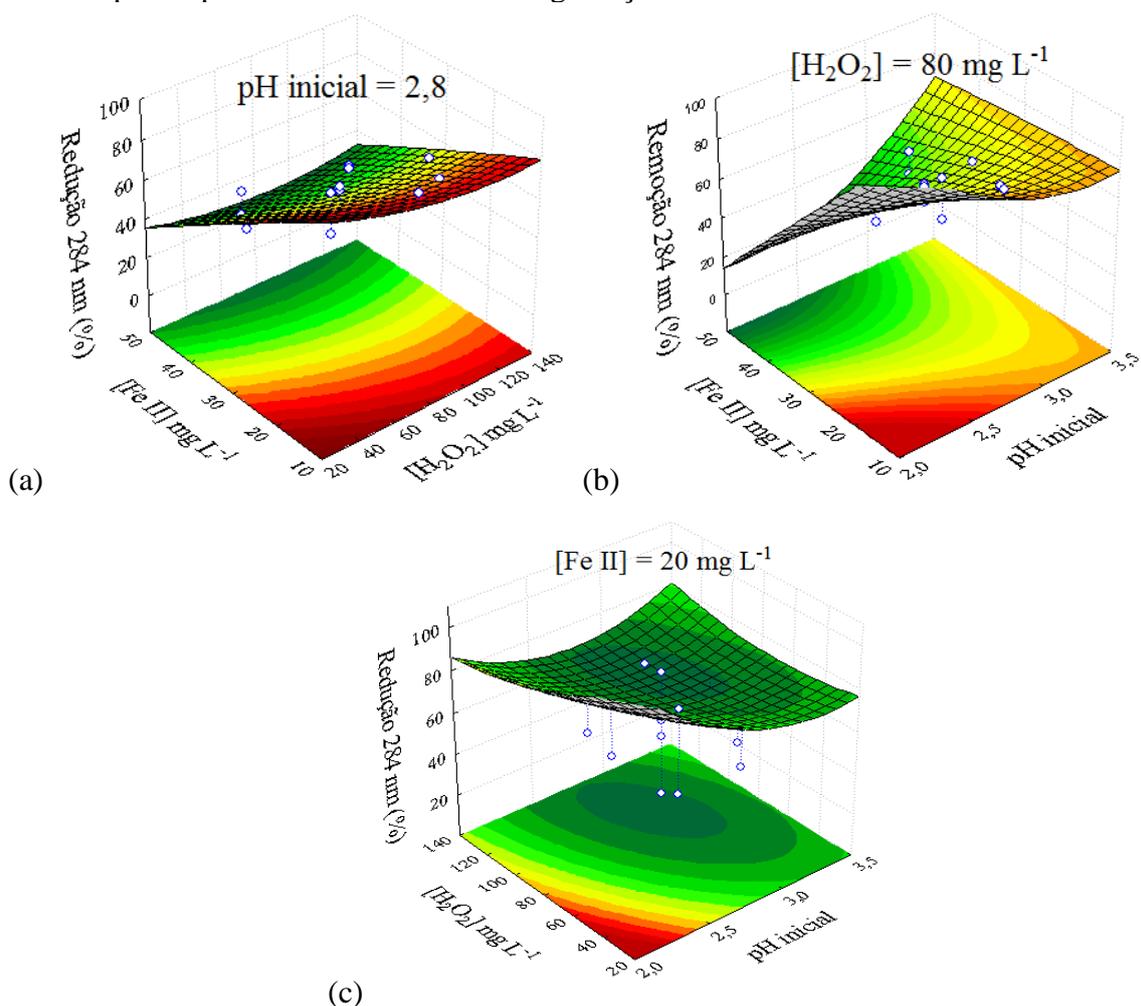
Na Figura 6a, verifica-se que as concentrações de H₂O₂ (mg L⁻¹) definidas no DCCR foram eficientes na redução da absorvância do comprimento de onda de 254 nm, em concentrações de Ferro II menores que 20 mg L⁻¹. Já na Figura 6b, a eficiência na redução da absorvância é maior em pH < 3, e em concentrações de Ferro II menores do que 20 mg L⁻¹. Porém, fixando a concentração de Ferro II de 20 mg L⁻¹ (ver Fig. 6c) as melhores condições de operação situam-se em concentrações de H₂O₂ menores do que 40 mg L⁻¹, e valores de pH menores que 2,5.

Figura 6 - Superfícies de resposta dos resultados experimentais da redução da absorvância em 254 nm para o processo foto-Fenton na degradação do CIC.



Na Figura 7, observa-se que em concentrações de Ferro II acima de 20 mg L^{-1} também ocorre uma perda na eficiência do processo. Todas as concentrações de H_2O_2 (mg L^{-1}) foram eficientes na redução da absorvância do comprimento de onda de 284 nm (ver Fig 7a), no entanto, apenas para concentrações de Ferro II menores do que 20 mg L^{-1} . E na Figura 7b, a eficiência na redução da absorvância é maior em pH menor que 2,5, e em concentrações de Ferro II menores do que $20,0 \text{ mg L}^{-1}$. Em Fig. 7c, as melhores condições do processo são observadas em concentrações de H_2O_2 menores do que 40 mg L^{-1} , e valores de pH menores que 2,5.

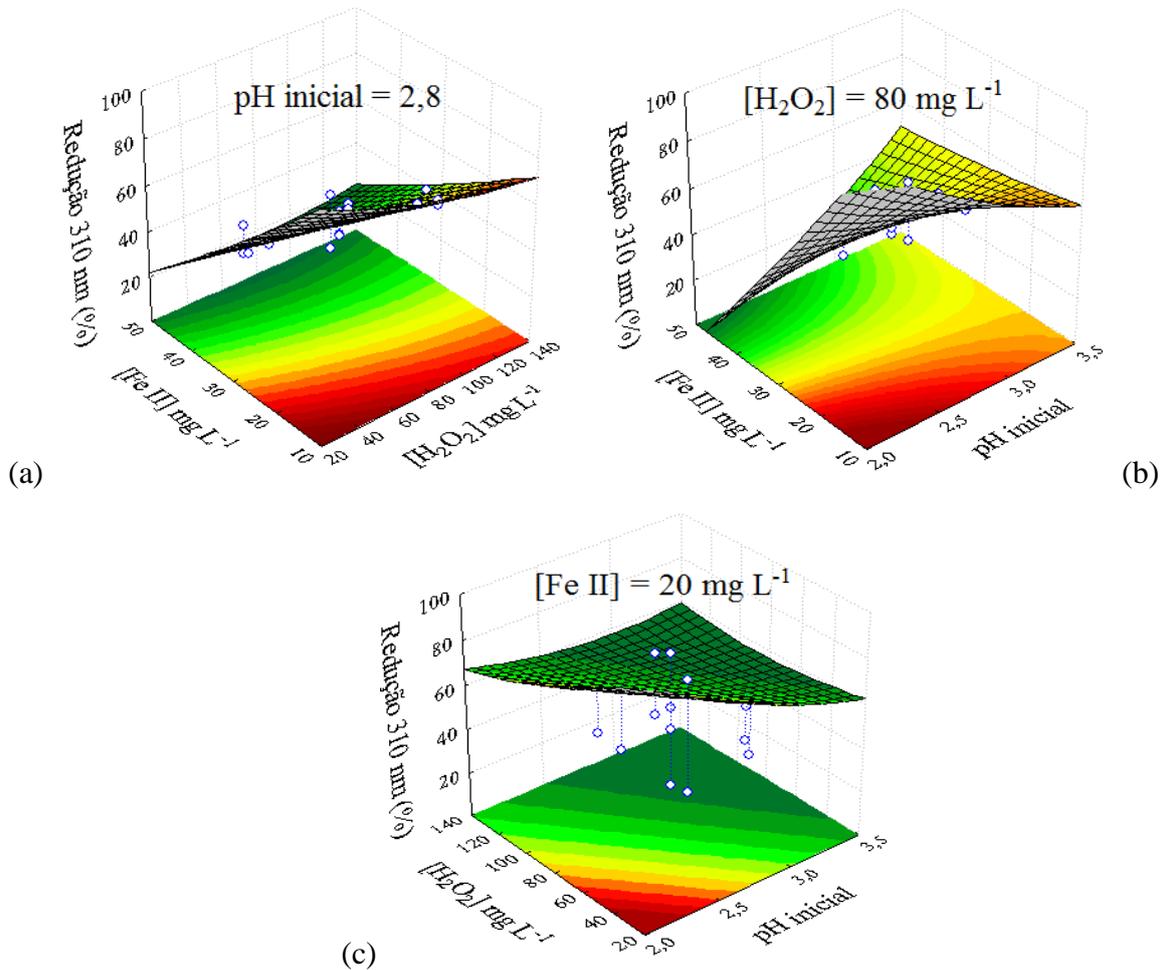
Figura 7 - Superfícies de resposta dos resultados experimentais da redução da absorvância em 284 nm para o processo foto-Fenton na degradação do CIC.



Observa-se que as concentrações de Ferro II maiores do que 20 mg L^{-1} proporcionam uma perda na eficiência do processo, conforme apresentado na Figura 8. Todas as concentrações de H_2O_2 (mg L^{-1}) foram eficientes na redução da absorvância do comprimento de onda de 310 nm (ver Fig. 8a), em concentrações de Ferro II $< 20,0 \text{ mg L}^{-1}$.

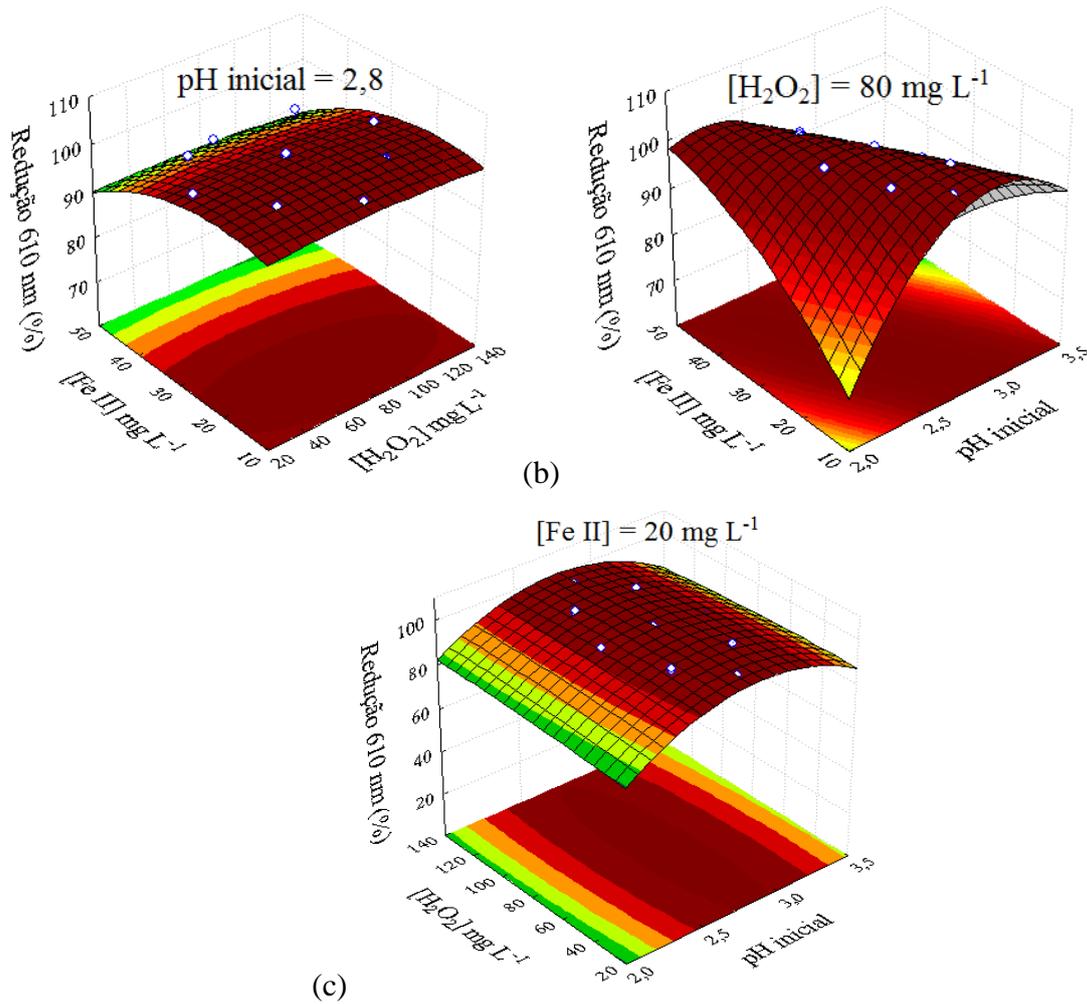
Mantendo a concentração de Ferro II em 20 mg L^{-1} (ver Fig. 8c), as melhores condições de operação situam-se em concentrações de H_2O_2 menores do que 40 mg L^{-1} , e valores de pH menores que 2,5. Sendo assim, os POR definidos em tais faixas de valores, podem propiciar a existência de condições mais favoráveis para que ocorra maiores taxas de redução da absorvância tanto no comprimento de onda de 254 nm, quanto para os comprimentos de onda de 284 nm e 310 nm.

Figura 8 - Superfícies de resposta dos resultados experimentais da redução da absorvância em 310 nm para o processo foto-Fenton na degradação do CIC.



Na Figura 9, observa-se que as concentrações que oferecem melhores condições de redução da absorvância em 610 nm situam-se abaixo de $20 \text{ mg Fe II L}^{-1}$, em toda a faixa de concentrações de H_2O_2 aplicada, sob pH 2,8. Fixando uma concentração de 80 mg L^{-1} de H_2O_2 (ver Fig. 9b), é possível observar que o pH 2,8 fornece condições adequadas para que ocorra eficiência na remoção da absorvância no comprimento de onda de 610 nm, em concentrações de Ferro II inferiores a 40 mg L^{-1} .

Figura 9 - Superfícies de resposta dos resultados experimentais da redução da absorvância em 610 nm para o processo foto-Fenton na degradação do CIC.

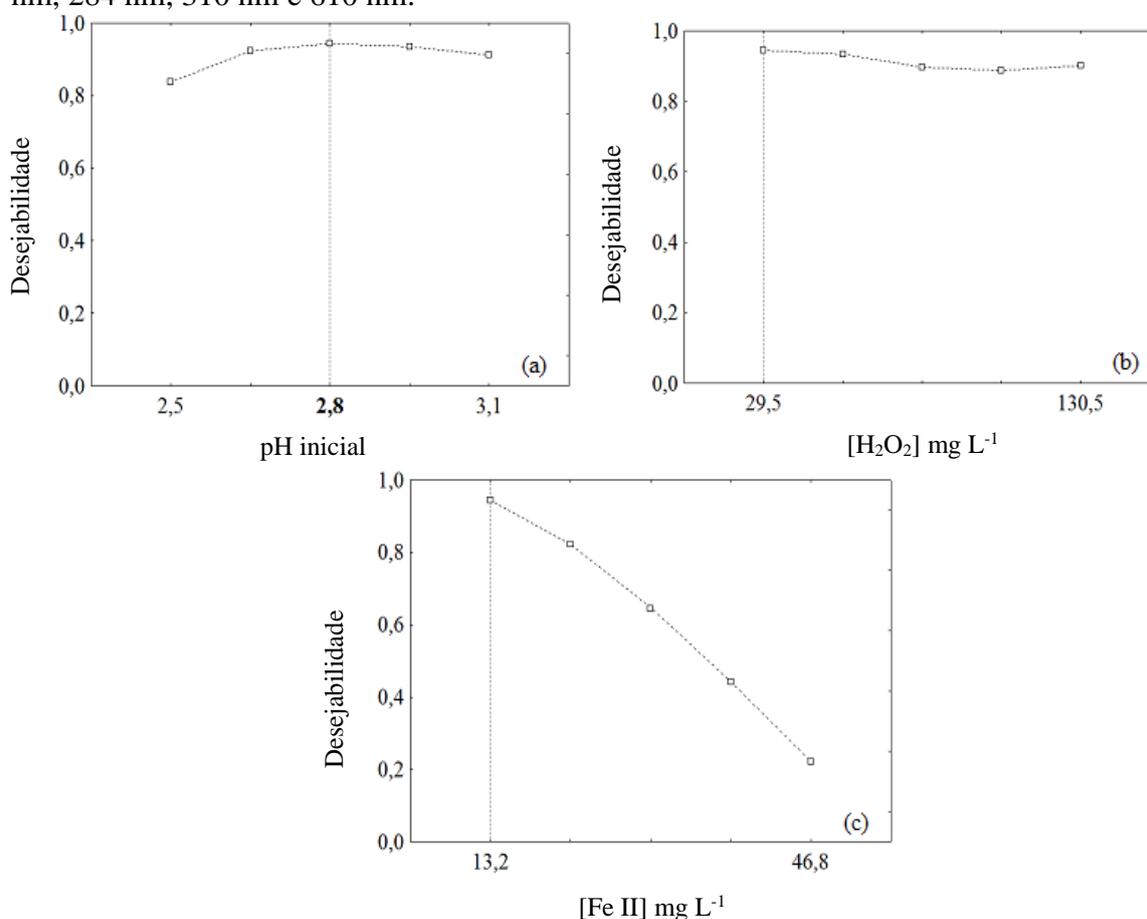


Então, mantendo a concentração de Ferro II em 20 mg L^{-1} (ver Fig. 9c), toda a faixa de concentrações de H_2O_2 , que varia de $29,5 \text{ mg L}^{-1}$ á $130,5 \text{ mg L}^{-1}$, é eficiente na redução da absorvância de 610 nm, pH entre 3 e 2,5.

4.3.1 Função de desejabilidade

Em busca de obter uma otimização do processo para todos os comprimentos de onda analisados em uma única função composta, utilizou-se a metodologia da Função de desejabilidade proposta por Costa et al. (2011). Essa metodologia permite que se obtenham respostas que indicam as condições em que ocorrem maiores eficiência na remoção dos poluentes. Os resultados apontados pela função de desejabilidade para as variáveis apontam 94 % de desejabilidade.

Figura 10 - Perfis do pH inicial, concentração inicial de H_2O_2 (mg L^{-1}) e de Ferro II (mg L^{-1}) em função de deseabilidade na redução da absorvância nos comprimentos de onda de 254 nm, 284 nm, 310 nm e 610 nm.



A Figura 10 apresenta as melhores condições de operação do reator foto-Fenton, tais como: pH inicial de 2,8 (ver Fig. 10a), concentração de H_2O_2 de $29,5 \text{ mg L}^{-1}$ (ver Fig. 10b) e concentração de Fe II de $13,2 \text{ mg L}^{-1}$ (ver Fig. 10c).

Em relação ao pH, de acordo com a função de deseabilidade (ver Fig. 10a) além do pH inicial de 2,8, valores de pH iguais a 2,6 e 3,0 também são capazes de assegurar uma eficiência semelhante do processo. No entanto, conforme os resultados obtidos na MSR o melhor valor de pH para a redução de absorvância de 254 nm, 284 nm e 310 nm encontrado foi inferior a 2,5. Segundo Babuponnusami e Muthukumar (2014), valores de pH muito baixos propiciam a existência de espécies complexas de ferro $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ que reagem mais lentamente com H_2O_2 . Além disso, os autores também afirmam que em pH baixo pode ocorrer a solvatação do H_2O_2 na presença de alta concentração de íons H^+ para formar íon $[\text{H}_3\text{O}_2]^+$, que é mais estável e conseqüentemente contribuiu para a redução da eficiência do processo.

Quanto à concentração inicial de H_2O_2 , (ver Fig. 10b), essa não apresenta variação significativa em sua eficiência em termos de redução da absorvância de 254 nm, 284 nm, 310 nm e 610 nm. Os resultados obtidos na MSR e na função de desejabilidade indicam que toda a faixa de concentração de H_2O_2 estudada ($29,5 \text{ mg L}^{-1}$ - $130,5 \text{ mg L}^{-1}$) é capaz de promover percentuais de redução da absorvância satisfatórios, no entanto a função de desejabilidade aponta que a concentração de $29,5 \text{ mg L}^{-1}$ é a que mais se aproxima do concentração ideal para a degradação do CIC através do processo foto-Fenton. Logo, tem-se a preferência de utilizar concentrações de $29,5 \text{ mg L}^{-1}$ devido ao fato de que concentrações mais baixas promovem a redução dos custos do processo.

A concentração inicial de Ferro II de $13,2 \text{ mg L}^{-1}$ (ver Fig. 10c) foi apontada como a que apresenta as melhores condições de degradação do CIC. Nos 16 ensaios realizados houve uma variação de $13,2 \text{ mg L}^{-1}$ a $46,8 \text{ mg L}^{-1}$ na concentração inicial de Fe II adicionada, em que os melhores resultados foram obtidos nos ensaios em que a concentração inicial de Fe II foi inferior $20,0 \text{ mg L}^{-1}$. Portanto, é possível que o parâmetro que exerça maior influência na redução da absorvância nesses comprimentos de onda seja o Fe II, considerando a análise estatística.

A perda na eficiência da redução da absorvância quando aplicadas concentrações de Fe II acima de 20 mg L^{-1} pode estar relacionada à opacidade causada pelo excesso de íons ferrosos em solução, que podem vir a reduzir a transferência de foto-energia para o meio reacional principalmente em meios claros (SANZ et al., 2003). Neste caso, a solução do CIC é escura, fator este que pode tornar essa suposição irrelevante, porém, após cinco minutos de reação a solução é imediatamente clarificada, sendo assim, neste caso essa hipótese pode ser válida.

4.4 AVALIAÇÃO CINÉTICA

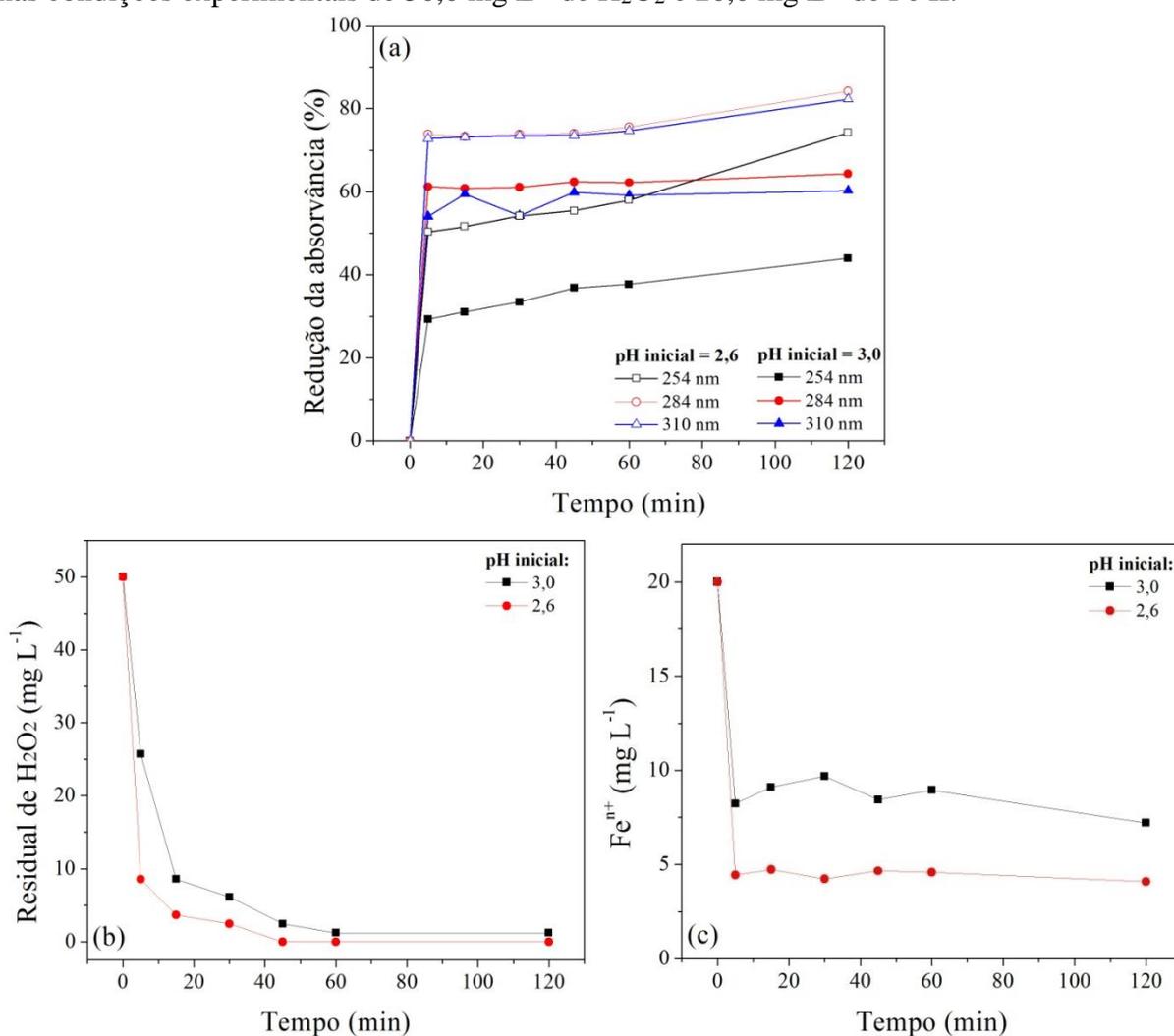
Para realizar a avaliação cinética foram selecionados valores de pH inicial e concentração H_2O_2 e Fe II em função dos resultados obtidos na MSR e na função de desejabilidade.

4.4.1 Influência do pH inicial, H_2O_2 e Fe II

4.4.1.1 Efeito do pH inicial

Nesta etapa, investigou-se a influência do pH inicial da solução CIC tratada pelo processo foto-Fenton sobre os comprimentos de onda de 254 nm, 284 nm e 310 nm. O efeito do pH inicial foi avaliado para os valores de pH de 2,6 e 3,0, sob as condições experimentais iniciais de 50,0 mg L⁻¹ de H₂O₂ e 20,0 mg L⁻¹ de Fe II, conforme apresentados na Figura 11.

Figura 11 - Perfil do comportamento (a) Redução da absorvância, (b) concentração residual de H₂O₂ e (c) de Feⁿ⁺ em função do tempo (min) do CIC tratado pelo processo foto-Fenton nas condições experimentais de 50,0 mg L⁻¹ de H₂O₂ e 20,0 mg L⁻¹ de Fe II.



O pH que apresentou melhores resultados foi o pH 2,6, porém, de acordo com a função de desejabilidade, os demais pH 2,8 e pH 3,0 também podem garantir a redução da absorvância em tais comprimentos de onda. No entanto, de acordo com a Figura 11a, o pH 2,6 propiciou melhores condições de redução da absorvância nos primeiros 5 minutos de reação quando comparado ao pH 3,0.

Após 5 minutos de reação, a concentração de H_2O_2 (ver Fig. 11b) foi reduzida a $8,6 \text{ mg L}^{-1}$ (82,8 %) em pH igual a 2,6 e a $25,7 \text{ mg L}^{-1}$ (48,6 %) em pH igual a 3,0. O rápido consumo de H_2O_2 em pH igual a 2,6 pode estar relacionado a disponibilidade de prótons (H^+) no meio que quando entram em contato com as moléculas de H_2O_2 , propiciam a maior geração de radicais hidroxila e conseqüentemente realizam maior oxidação da matéria orgânica em menores tempos de reação (FENG; HU; YUE, 2006). Um fato que reforça essa justificativa são os resultados obtidos para o pH igual 3,0, que propiciou condições de menor consumo de H_2O_2 ao longo de todo o tratamento em relação ao pH 2,6.

Em pH igual a 2,6 a concentração de H_2O_2 foi consumida em 60 minutos de reação, porém, a absorvância para os comprimentos de onda de 254 nm, 284 nm e 310 nm continuou sendo reduzida (ver Fig. 11a). De acordo com Starling (2016), a continuidade da degradação pode ser justificada pela maior disponibilidade de Fe II (ver Fig. 11c) que leva a formação de radicais hidroxila a partir da redução de compostos de ferro na presença da radiação.

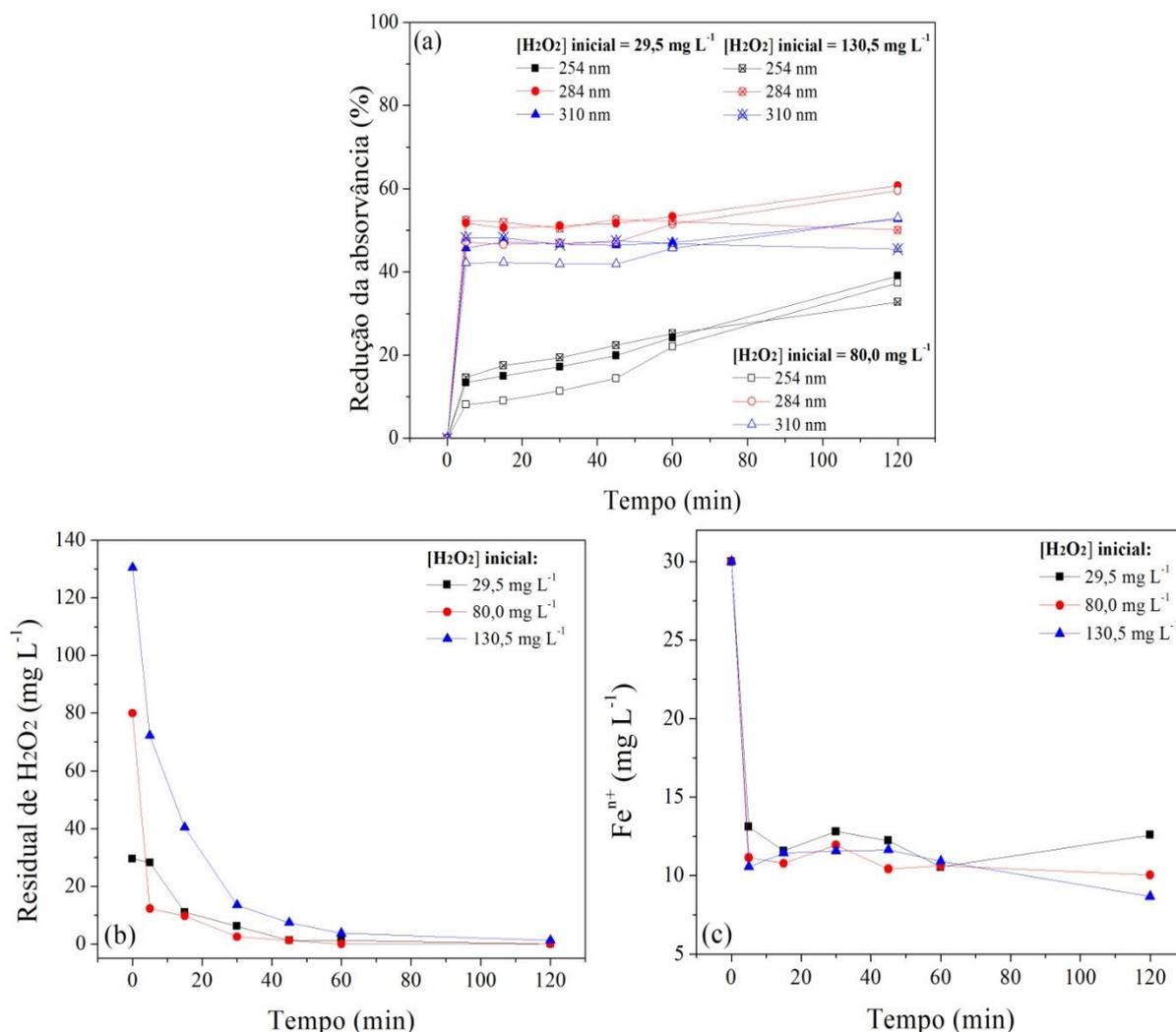
Com o meio reacional em pH inicial igual a 2,6 observou-se menores concentrações de Fe^{n+} logo após 5 minutos de reação quando comparado ao meio com pH inicial igual a 3,0 (ver Fig. 11c). Sugere-se que, com o pH 2,6, a oxidação dos íons ferrosos com o peróxido de hidrogênio proporciona a maior formação de espécies fotoativas FeOH^{2+} que formam espécies oxidantes, como o radical $\cdot\text{OH}$. Isso pode ser explicado pelo fato de ter ocorrido rápido consumo de peróxido de hidrogênio no meio reacional (MANENTI, 2013).

4.4.1.2 Efeito da $[\text{H}_2\text{O}_2]$ inicial

Para analisar a influência da concentração de H_2O_2 no tratamento da solução CIC, avaliou-se os efeitos das concentrações iniciais de $29,5 \text{ mg L}^{-1}$, $80,0 \text{ mg L}^{-1}$ e $130,5 \text{ mg L}^{-1}$ de H_2O_2 sob as condições experimentais de pH inicial igual a 2,8 e concentração inicial de Fe II igual a $30,0 \text{ mg L}^{-1}$ de 0 a 120 minutos de reação.

A redução da absorvância ocorreu de forma semelhante para todos os comprimentos de onda ao longo de 120 minutos de reação. Porém, após 60 minutos de reação o ensaio que foi realizado sob concentração inicial de H_2O_2 de $29,5 \text{ mg L}^{-1}$ propiciou os melhores resultados de redução da absorvância quando comparados as demais concentrações (ver Fig. 12a).

Figura 12 - Perfil do comportamento (a) Redução da absorvância, (b) concentração residual de H_2O_2 e (c) $\text{Fe}^{\text{n+}}$, em função do tempo (min) do CIC tratado pelo processo foto-Fenton, nas condições experimentais de pH inicial 2,8 e $30,0 \text{ mg Fe II L}^{-1}$.



Em 5 minutos de reação encontrou-se concentrações residuais de H_2O_2 de $28,2 \text{ mg L}^{-1}$ (redução de 0,4%) para $29,5 \text{ mg L}^{-1}$ de H_2O_2 inicialmente adicionados, $12,2 \text{ mg L}^{-1}$ (redução de 84,7 %) para $80,0 \text{ mg L}^{-1}$ de H_2O_2 e $71,2 \text{ mg L}^{-1}$ para $130,5 \text{ mg L}^{-1}$ de H_2O_2 (ver Fig. 12b). No entanto, verifica-se que nas concentrações iniciais de H_2O_2 monitoradas, à medida que se aumenta o tempo de tratamento o H_2O_2 vai sendo consumido pela reação foto-Fenton.

De acordo com Starling (2016), o consumo mais lento de H_2O_2 no ensaio em que foi adicionado $29,5 \text{ mg L}^{-1}$ de H_2O_2 pode ter ocorrido devido a não geração da maior parte de radicais hidroxila através de reações com o Fe II , visto que a concentração de $\text{Fe}^{\text{n+}}$ permaneceu superior aos demais ensaios ao longo da reação (ver Fig. 12c), mas sim através da clivagem do H_2O_2 em radicais hidroxila por meio da incidência da radiação.

Nas três concentrações distintas de H_2O_2 adicionadas inicialmente ocorreu o consumo total do oxidante aos 120 minutos de reação (ver Fig. 12b). A concentração de Fe^{n+} apresentou valores menores aos 120 minutos de reação para a concentração de $130,5 \text{ mg L}^{-1}$ de H_2O_2 adicionado, devido ao caso de haver maior disponibilidade de H_2O_2 para reagir com o Fe II.

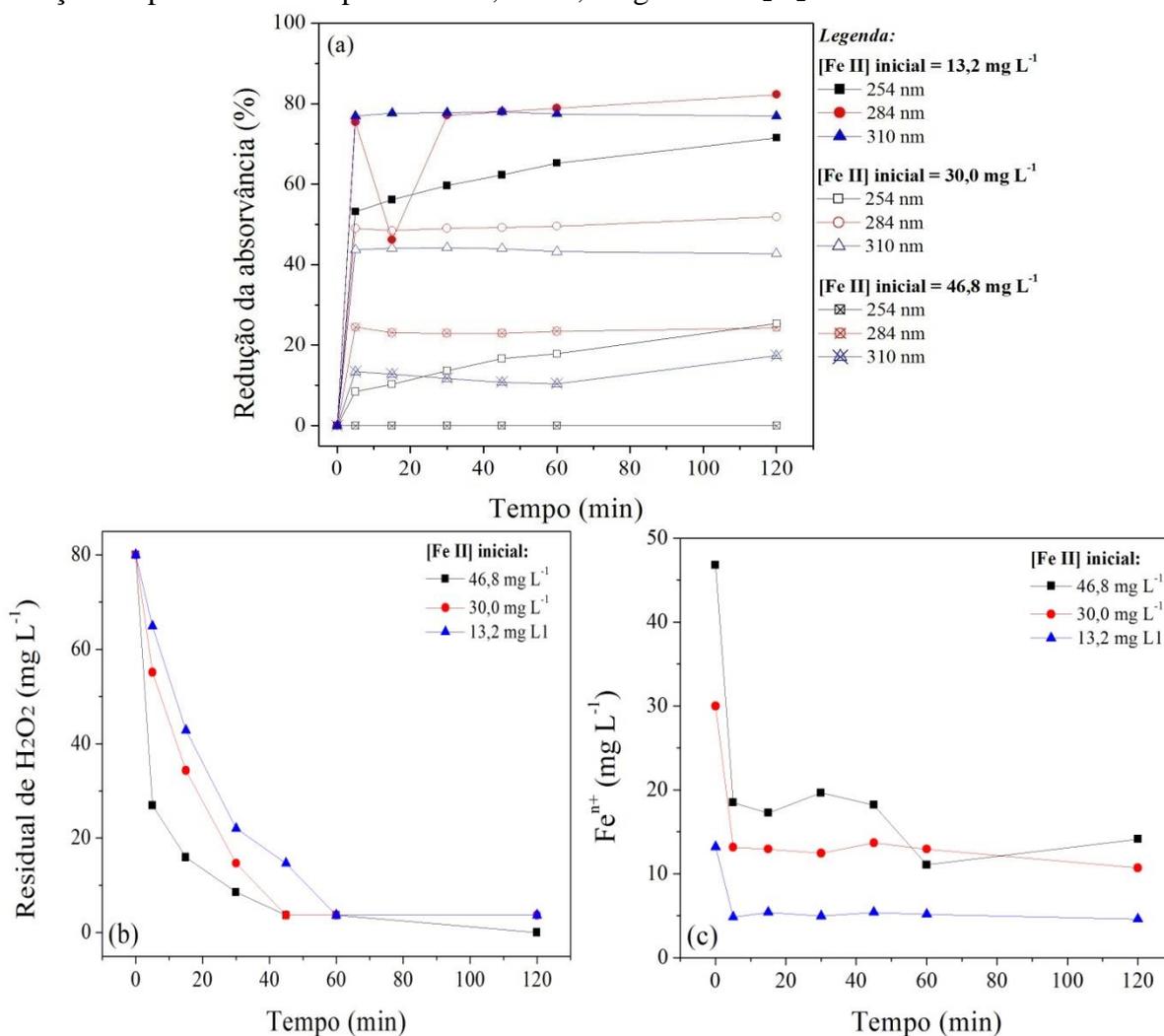
4.4.1.3 Efeito da [Fe II] inicial

Para determinar o efeito da concentração inicial de Fe II no tratamento da solução CIC, avaliou-se as concentrações iniciais de $13,2 \text{ mg L}^{-1}$, $30,0 \text{ mg L}^{-1}$ e $46,8 \text{ mg L}^{-1}$ de Fe II sob as condições experimentais de pH inicial igual a 2,8 e concentração inicial de H_2O_2 igual a $80,0 \text{ mg L}^{-1}$ de 0 a 120 minutos de reação, como pode ser observado na Figura 13

Em concentração inicial de Fe II de $13,2 \text{ mg L}^{-1}$ ocorreram os melhores resultados de redução da absorvância para os comprimentos de onda de 284 nm e 310 nm em apenas 5 minutos de reação quando comparados as demais concentrações adicionadas (ver Fig. 13 a).

O consumo de H_2O_2 para a concentração de $13,2 \text{ mg L}^{-1}$ de Fe II ocorreu de forma mais lenta em relação às demais (ver Fig. 13b), em que em 5 minutos de reação houve o consumo de 18,9 % da concentração inicial de H_2O_2 (residual de H_2O_2 de $64,9 \text{ mg L}^{-1}$), enquanto que para a concentração de $30,0 \text{ mg L}^{-1}$ de Fe II consumiu-se 31,1 % da concentração inicial de H_2O_2 (residual de H_2O_2 de $55,1 \text{ mg L}^{-1}$) e para a concentração de $46,8 \text{ mg L}^{-1}$ de Fe II consumiu-se 66,3 % da concentração inicial de H_2O_2 (residual de H_2O_2 de $26,9 \text{ mg L}^{-1}$). É possível afirmar que o baixo consumo de H_2O_2 para a concentração de $13,2 \text{ mg L}^{-1}$ de Fe II adicionada esteja associado à baixa concentração de Fe II no meio para reagir com o H_2O_2 .

Figura 13 - Perfil do comportamento: (a) Redução da absorvância, (b) concentração residual de H_2O_2 e (c) $\text{Fe}^{\text{n}+}$, em função do tempo (min) do CIC tratado pelo processo foto-Fenton nas condições experimentais de pH inicial 2,8 e $80,0 \text{ mg L}^{-1}$ de H_2O_2 .

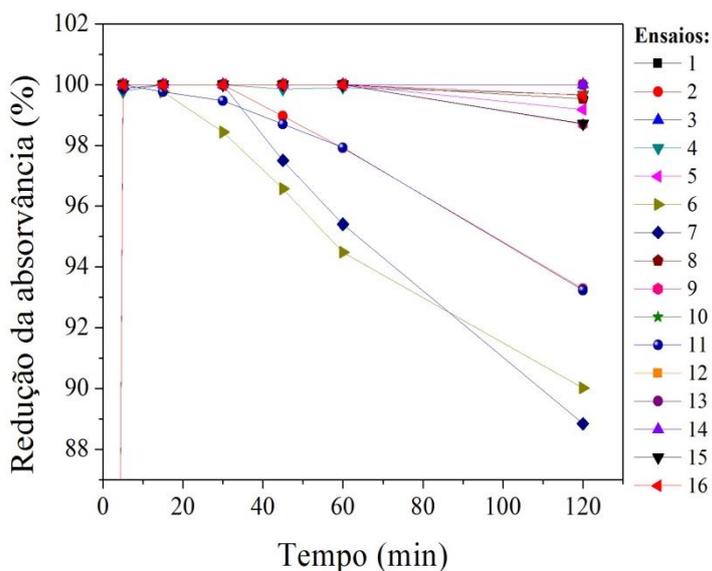


Já a concentração de $\text{Fe}^{\text{n}+}$ obtida pode estar diretamente relacionada à concentração de Fe^{II} adicionada a solução CIC (ver Fig. 13 c). Quando adicionada uma concentração de $46,8 \text{ mg L}^{-1}$ de Fe^{II} percebe-se que a concentração de $\text{Fe}^{\text{n}+}$ permanece elevada em até 120 minutos de reação quando comparada com as demais concentrações de Fe^{II} adicionadas. Sendo assim, há mais íons ferrosos no meio que causam maior opacidade da solução, o que contribuiu para a diminuição da incidência da radiação e consequentemente a perda da eficiência do processo, conforme reportado por Manenti (2013).

4.4.2 Avaliação do H_2O_2 , Fe^{II} e pH inicial no comprimento de onda de 610 nm

Para o comprimento de onda de 610 nm, os 16 ensaios do DCCR com suas respectivas condições experimentais de pH e concentração de H₂O₂ e Fe II apresentaram resultados de eficiência de remoção acima de 88% após 120 minutos de reação, conforme pode ser observado na Figura. 14.

Figura 14 - Redução da absorvância no comprimento de onda de 610 nm para os 16 ensaios do DCCR



Estes resultados podem estar associados ao rápido rompimento da estrutura do corante, visto que em 5 minutos de reação obteve-se resultados satisfatórios de redução da absorvância. Sendo assim, tem-se a necessidade de estudar condições experimentais que promovam melhores condições de degradação para os comprimentos de 228 nm, 254 nm, 284 nm e 310 nm.

Para os ensaios 2, 6, 7 e 11 ocorreu a redução da eficiência do processo, sendo assim, sugere-se que esta redução esteja associada à precipitação do Fe II à Fe III promovendo assim opacidade ao meio.

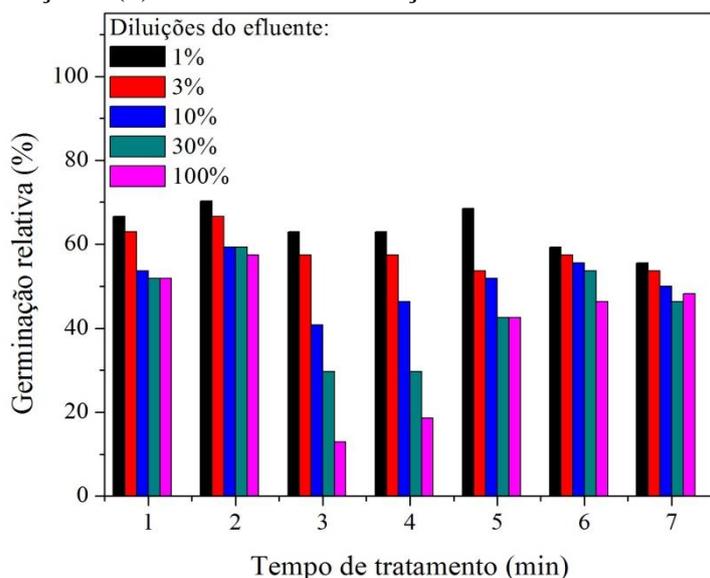
4.5 TESTES DE TOXICIDADE

A partir da realização dos testes de toxicidade com a espécie *Lactuca sativa*, foi possível observar que a mesma mostrou-se capaz de se estabelecer em meio potencialmente tóxico. Porém, o desenvolvimento dos organismos ocorreu de forma parcial, em que foram

observados efeitos letais como inibições da germinação e também efeitos sub-letais como a inibição das raízes e das radículas.

Na Figura 15 é possível observar os resultados obtidos para a germinação relativa dos organismos sob as cinco diluições em função do tempo de reação do efluente tratado.

Figura 15 - Germinação relativa ao controle negativo em função do tempo de reação do efluente tratado, em que (1) representa o efluente bruto, (2) 5 minutos de reação, (3) 15 minutos de reação, (4) 30 minutos de reação, (5) 45 minutos de reação, (6) 60 minutos de reação e (7) 120 minutos de reação

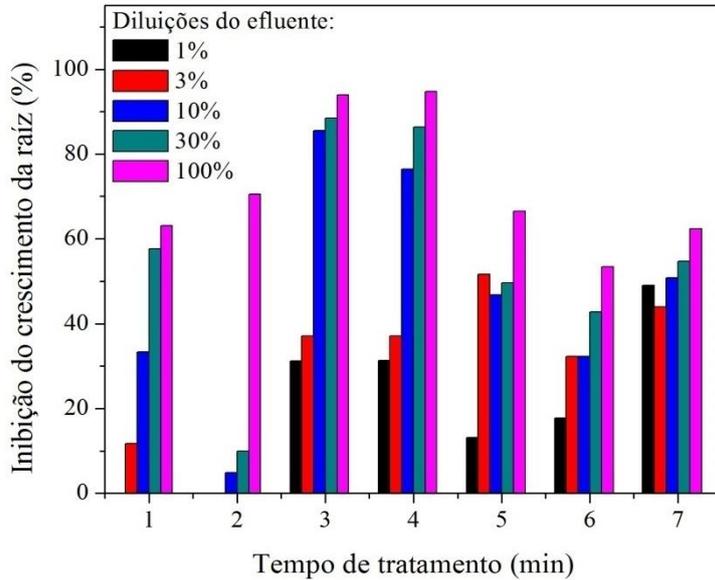


Fonte: Elaborado pela autora.

O percentual de germinação não atingiu valores acima de 80% em nenhuma situação. No entanto, as amostras mais concentradas, 100% e 30%, nos tempo de 15 minutos (3), e 30 minutos (4) apresentaram os percentuais mais baixos de germinação relativa, atingindo valores percentuais inferiores a 20%. Além disso, após 60 minutos de reação (6) os percentuais de germinação são reduzidos até mesmo para a diluição respectiva a 1% da amostra do CIC. Desse modo, esses resultados indicam a possibilidade de ter ocorrido à formação de intermediários tóxicos ao longo do tratamento da solução corante.

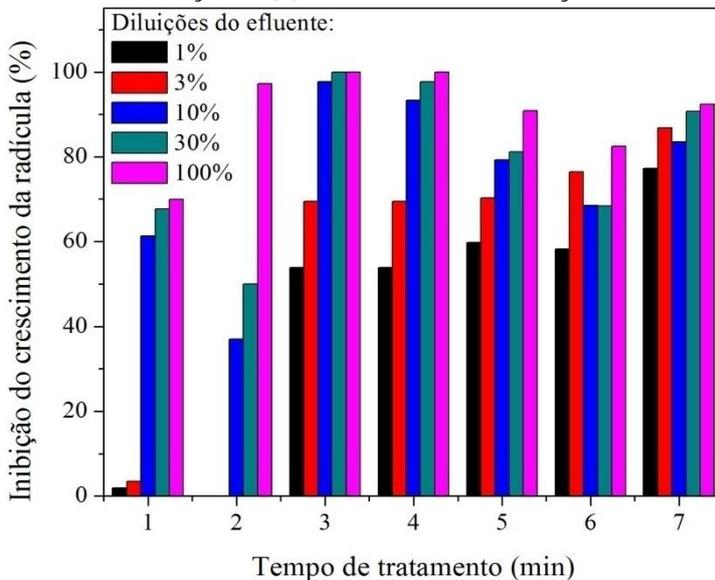
Nas amostras em que ocorreu a germinação dos organismos, foi possível calcular os percentuais de inibição do desenvolvimento das raízes e das radículas das plântulas de alface, conforme pode ser observado de acordo com as Figuras 16 e 17, respectivamente.

Figura 16 - Inibição do crescimento da raiz relativo ao controle negativo em função do tempo de reação do efluente tratado, em que (1) representa o efluente bruto, (2) 5 minutos de reação, (3) 15 minutos de reação, (4) 30 minutos de reação, (5) 45 minutos de reação, (6) 60 minutos de reação e (7) 120 minutos de reação



Fonte: Elaborado pela autora.

Figura 17 - Inibição do crescimento da radícula relativo ao controle negativo em função do tempo de reação do efluente tratado, em que (1) representa o efluente bruto, (2) 5 minutos de reação, (3) 15 minutos de reação, (4) 30 minutos de reação, (5) 45 minutos de reação, (6) 60 minutos de reação e (7) 120 minutos de reação



Fonte: Elaborado pela autora.

As plântulas de *Lactuca sativa* sofreram maior inibição no crescimento das raízes e das radículas nas amostras menos diluídas, devido à maior concentração de substâncias possivelmente tóxicas (ver Fig. 16 e 17). Os maiores percentuais de inibição tanto das raízes

como das radículas ocorreram nos tempos de (3) 15 minutos e (4) 30 minutos de reação. Sendo assim, pode-se afirmar que entre os tempos de 15 e 45 minutos de reação ocorreu grande formação de intermediários potencialmente tóxicos que proporcionaram efeitos sub-letais principalmente para o desenvolvimento das radículas.

Os valores de DL₅₀ calculados para a espécie *Lactuca Sativa* podem ser visualizados na Tabela 9.

Tabela 9 - Valores de DL₅₀ para amostras de efluente tratado submetido ao processo foto-Fenton, utilizando a espécie *Lactuca sativa*.

Tempo de reação (minutos)	DL ₅₀ (%)	Intervalo de confiança (95%)
0	22,83	5,26 - 16,63
5	30,8	3,32 - 45,85
15	8,29	5,26 - 20,30
30	5,24	2,62 - 25,92
45	27,83	20,56 - 37,65
60	27,18	16,17 - 42,70
120	15,56	2,62 - 35,92

Fonte: Elaborado pela autora

É possível observar que não houve redução da letalidade dos organismos expostos a solução CIC tratada após 120 minutos de reação. Apenas nos tempos de 5 minutos, 45 minutos e 60 minutos ocorreu uma pequena redução na letalidade. É possível afirmar que a redução da letalidade nos tempos de 45 minutos e 60 minutos esteja relacionada à concentração residual de H₂O₂, que é reduzida próximo a 0 mg L⁻¹ a partir de 40 minutos de reação. Já nos tempo entre 15 minutos e 30 minutos de reação, sugere-se que devido à alta atividade reacional a qual o CIC está exposto é possível que tenha ocorrido à formação de intermediários tóxicos que contribuíram para a elevação da letalidade do meio.

Desse modo, é possível afirmar que o processo foto-Fenton, apesar ter contribuído para a degradação do corante, elevou a toxicidade da solução CIC. Os percentuais de germinação foram reduzidos no tempo de 120 minutos do tratamento, apresentando assim efeitos letais as sementes de *Lactuca sativa*. E também, através da determinação do percentual de inibição do crescimento das raízes e das radículas das sementes germinadas, observou-se que o tratamento propiciou à inibição do crescimento causando assim efeitos sub-letais as plântulas.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Levando em consideração os objetivos propostos neste trabalho e a análise dos resultados obtidos, é possível afirmar que o processo foto-Fenton propiciou significativas reduções da absorvância nos comprimentos de onda de 254 nm, 284 nm, 310 nm e 610 nm, exceto para o comprimento de onda de 228 nm. Sendo assim, o processo demonstrou ser parcialmente eficiente, pois não ocorreu a degradação completa da solução do CIC.

A MSR contribuiu para a confiabilidade e significância das variáveis pH inicial e concentração de H_2O_2 e Fe II envolvidas no processo. Sendo possível determinar as melhores condições experimentais do processo foto-Fenton para a redução da absorvância nos comprimentos de onda de 254 nm, 284 nm, 310 nm e 610 nm.

Através da função de desejabilidade foi possível estimar que as melhores condições de operação do reator se encontram em pH igual a 2,8, concentração inicial de H_2O_2 de 29,5 mg L^{-1} e concentração inicial de Ferro II de 13,2 mg L^{-1} . Em concentrações de Fe II > 20 mg L^{-1} ocorre à redução da eficiência do processo, possivelmente devido à precipitação do Fe III, tornando o meio reacional turvo, e minimizando a transferência de energia para a solução do CIC. Além disso, foi observado o consumo total das concentrações iniciais de H_2O_2 adicionadas em tempos de 120 minutos.

Em relação aos testes de toxicidade, foi possível observar que o processo foto-Fenton aumentou a toxicidade da solução tratada após 120 minutos de reação. Através dos testes, observou-se que ocorreu a inibição do crescimento das plântulas e também a interferência na germinação das sementes. Desse modo, é possível sugerir a formação de intermediários durante o processo em até 40 minutos de reação e que estes permaneceram no meio até o final do tratamento, contribuindo assim para a promoção da elevação da toxicidade.

Com este estudo foi possível verificar que o processo foto-Fenton apresenta potencial para degradação do CIC, no entanto sugere-se a integração de um processo de polimento final para a redução da toxicidade do CIC tratado via processo foto-Fenton.

REFERÊNCIAS

AGORKU, E.S.; KUVAREGA, A.T.; MAMBA, B.B.; PANDEY, A.C.; MISHRA, A. K. Enhanced visible-light photocatalytic activity of multi-elements-doped ZrO₂ for degradation of indigo carmine. **Journal of Rare Earths**, Vol. 33, No. 5. p. 498. 2015.

AHMAD, A. A.; HAMEED, B. H. Effect of preparation conditions of activated carbon from bamboo waste for real textile wastewater. *Journal of Hazardous Materials*, v. 173, n. 1–3, p. 487-493, 2010.

AMAT, A.M.; ARQUES, A.; GALINDO, F.; MIRANDA, M.A.; SANTOS-JUANES, L.; VERCHER, R.F.; VICENTE, R. Acridine yellow as solar photocatalyst for enhancing biodegradability and eliminating ferulic acid as model pollutant, *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 73, 220-226, 2007.

ANDRADE, Fabrício Vieira de. **Preparação, caracterização e aplicação de um material catalisador para os processos fenton heterogêneo e fotocatalise heterogênea**. 2010. 80 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Química, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2010.

APHA - American Public Health Association; AWWA- American Water Works Association; WEF - Water Environment Federation. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. 21^a Ed. Washington – DC: APHA, 2005.

ARAÚJO, A.L.P; COSSICH, E.S.; TAVARES, C.R.G. Remoção de DQO de Efluente de Indústria de Celulose e Papel empregando Reagente Fenton. **Scientia Plena**, v.5, n.7, p.1-9, 2009.

ARQUES, A.; AMAT, A.M.; GARCÍA-RIPOLL, A.; VICENTE, R. Detoxification and/or increase of the biodegradability of aqueous solutions of dimethoate by means of solar photocatalysis, **Journal of Hazardous Materials**, v. 146, 447-452, 2007.

ASGHAR, A.; ABDUL RAMAN, A. A.; WAN DAUD, W. M. A. Advanced oxidation processes for in-situ production of hydrogen peroxide/hydroxyl radical for textile wastewater treatment: a review. **Journal of Cleaner Production**, v. 87, p. 826-838, 2015.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA TÊXTIL E DE CONFECÇÃO - ABIT. Disponível em: <http://www.abit.org.br/site/texbrasil/default.asp?id_menu=2&idioma=PT&nd=201011717133312>. Acesso em: 5 março de 2017. 2010.

AZEVEDO, J. A. H.; LIMA, M. R. P. de; SALGADO, B. C. B.; PESSOA, K. A. R.; ARAÚJO, R. dos S. **Estudo comparativo da degradação avançada de corante índigo via processos fotoassistidos e de catálise heterogênea**. Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará. 2010.

BABUPONNUSAMI, Arjunan; MUTHUKUMAR, Karuppan. 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.

BORBA, F. H.; MÓDENES, A. N.; SOTTORIVA, P. R. S. Tratamento do efluente madeireiro por processo foto-Fenton. **Estudos Tecnológicos**, v. 4, p. 12-20. 2008

BORBA, Fernando Henrique. **Aplicação do processo eletro-fenton no tratamento de efluente de curtume**. 2013. 135 f. Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá. Maringá, 2012.

BORBA, Fernando Henrique et al. Toxicity assessment of tannery effluent treated by an optimized photo-Fenton process. **Environmental Technology**, v. 34, n. 5, p.653-661, 2013.

BORTOTI, Andressa Antunes et al. Avaliação do processo foto-Fenton na descoloração de um corante têxtil comercial. **Semina: Ciências Exatas e Tecnológicas**, Londrina, v. 37, n. 1, p.81-90, jun. 2016.

CARREIRA, M. F. **Sistemas de Tratamento de Efluentes Têxteis – uma análise comparativa entre as tecnologias usadas no Brasil e na península Ibérica**. Tese (Doutorado em Engenharia de Produção). Florianópolis. Universidade Federal de Santa Catarina, 2006.

COSTA, N.R., LOURENÇO, J., PEREIRA, Z.L., 2011. Desirability function approach: A review and performance evaluation in adverse conditions. **Chemometr. Intell. Lab. Syst.** 107(2), 234-244.

DANTAS, T. L. P.; JOSÉ, H. J.; MOREIRA, R. F. P. M. **Fenton and Photo-Fenton oxidation of tannery wastewater**. Acta Scientiarum Technology, v. 25, p. 91-95, 2005.

DEVI, L. G.; RAJASHEKHAR, K. E.; RAJU, K. S. A.; KUMAR, S. G. Influence of various aromatic derivatives on the advanced photo-Fenton degradation of amaranth dye. **Desalination**, v. 270, p. 31-39. 2011

DOUMIC, L. I.; SOARES, P. A.; AYUDE, M. A.; CASSANELLO, M.; BOAVENTURA, R. A. R.; VILAR, V. J. P. Enhancement of a solar photo-Fenton reaction by using ferrioxalate complexes for the treatment of a synthetic cotton-textile dyeing wastewater. **Chemical Engineering Journal**, v. 277, p. 86-96, 2015.

DUTKA, B. J. Methods microbiological for toxicological analysis of water, wastewater and sediments. **National Water Research Institute**, Burlington, Ontario, Canadá, p.127, 1989.

FENG, Jiyun; HU, Xijun; YUE, Po Lock. Mineralization of Indigo Carmine at Neutral pH Using a Nanocomposite as a Heterogeneous Photo-Fenton Catalyst. **Studies In Surface Science And Catalysis**, Hong Kong, v. 159, n. 1, p.389-392, mar. 2006.

GARCIA, J. C.; OLIVEIRA, J. L.; SILVA, A. E. C.; OLIVEIRA, C. C.; NOZAKI, J.; DE SOUZA, N. E. Comparative study of the degradation of real textile effluents by photocatalytic reaction involving UV/TiO₂/H₂O₂ and UV/Fe II/H₂O₂ systems. **Journal of Hazardous Materials**. 147, p.105-110, 2007.

GHOSH, Arpita; DASTIDAR, Manisha Ghosh; SREEKRISHNAN, T.r.. Bioremediation of chromium complex dyes and treatment of sludge generated during the process. **International Biodeterioration & Biodegradation**, [s.l.], v. 119, p.448-460, abr. 2017.

GUARALDO, T. S. PULCINELLI. Influence of particle size on the photoactivity of Ti/TiO₂, p. 59– 266, 2010.

GUARATINI, C. C. I.; ZANONI, M. V. B. Corantes têxteis. **Química Nova**, São Paulo, v. 23, n. 1, p. 71-78, 2000.

HAMILTON, M.A.; RUSSO, R.C.; THURSTON, R.V. Trimmed Spearman-Kärber Method for Estimating Median Lethal Concentrations in Toxicity Bioassays. *Environmental Science Technology* 11 (7), (1977) 714-719; Correction: 12 (4) (1978) 417 for a discussion of this method.

HAYAT, H.; MAHMOOD, Q.; PERVEZ, A.; BHATTI, Z. A.; BAIG, S. A. Comparative decolorization of dyes in textile wastewater using biological and chemical treatment. **Separation and Purification Technology**, v. 154, p. 149-153, 2015.

HERNÁNDEZ-GORDILLO, Agileo et al. Photodegradation of Indigo Carmine dye by CdS nanostructures under blue-light irradiation emitted by LEDs. **Catalysis Today**, Mexico, v. 1, n. 266, p.27-35, set. 2016.

KUNZ, A.; PERALTA-ZAMORA, P.; MORAES, S. G.; DURAN, N. Novas tendências para o tratamento de Efluentes têxteis. **Química Nova**, v. 25, N. 1, p.78-82, 2002.

LOPES, É. N.; ANDRADE, F. V. de. **Estudo de estabilidade do corante índigo carmim em condições de degradação forçada**. Universidade Federal de Minas Gerais. 2010.

LEGRINI, O.; OLIVERO, E.; BRAUN, A.M. Photochemical processes for water treatment. **Chemical Reviews**, v. 93, p.671-698, 1993.

LUCAS, M. S.; PERES, J. A. Decolorization of the azo dye Reactive Black 5 by Fenton and photo-Fenton oxidation. **Dyes and Pigments**, v. 71, p. 236- 244, 2006.

MACHULEK, A.; MORAES, J. E. F.; VAUTIER-GIONGO, C.; SILVERIO, C. A.; FRIEDRICH, L. C.; NASCIMENTO, C. A. O.; GONZALEZ, M. C.; QUINA, F. H. Abatement of the Inhibitory Effect of Chloride Anions on the Photo-Fenton Process. **Environmental Science & Technology**, v. 41, n. 24, p. 8459-8463, 2007.

MANENTI, D. R. ; Borba, F.H. ; Módenes, A. N. ; Espinoza-Quiñones, F. R. ; Palácio, S.M. ; VILAR, V. ; BERGAMASCO, R. . Avaliação do desempenho de um sistema de tratamento utilizando os processos eletrocoagulação e foto-Fenton integrados no tratamento de um efluente têxtil. Engevista (UFF), 2014.

MANENTI, Diego Ricieri. **Tratamento de efluente têxtil utilizando os processos eletrofloculação, foto-fenton e biológico integrados**. 2013. 252 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2013.

MARTÍN, M. M. B.; PÉREZ, J. A. S.; LÓPEZ, J. L. C.; OLLER, I.; RODRÍGUEZ S. M. Degradation of a four-pesticide mixture by combined photo-Fenton and biological oxidation. **Water Research**, v. 43, p. 653-660. 2009.

MASOMBOON, N.; CHEN, C. W.; ANOTAI, J.; LU, M. C. A statistical experimental desing to determine *o*-toluidine degradation by the photo-Fenton process. **Chemical Engineering Journal**, v. 159, p. 116-122. 2010.

MEIRA, Luis. **Degradação de Corantes Indigoides com Reagente de Fenton** Dissertação (Mestrado de Tecnologias de Valorização Ambiental e Produção de Energia). Instituto Politécnico de Portalegre - Escola Superior de Tecnologia e Gestão. 2014.

MÓDENES, A. N.; ESPINOZA-QUIÑONES, F. R.; MANENTI, D. R.; BORBA, F. H.; PALÁCIO, S. M.; COLOMBO, A. Performance evaluation of a photo-Fenton process applied

to pollutant removal from textile effluents in a batch system. **Journal of Environmental Management**, v. 104, p. 1-8, 2012.

MOORE, S. B.; AUSLEY, L. W. Systems thinking and green chemistry in the textile industry: concepts, technologies and benefits. **Journal of Cleaner Production**, v. 12, n. 6, p. 585-601, 2004.

NACIRI, N.; FARAHI, A.; RAFQAH, S.; NASRELLAH, H.; EL MHAMMEDI, M. A.; LANÇAR, I.; BAKASSE, M. Effective photocatalytic decolorization of indigo carmine dye in Moroccan natural phosphate-TiO₂ aqueous suspensions. **Optical Materials**. Vol. 52. p. 38-43. 2016.

NAGEL-HASSEMER, Maria Eliza; CORAL, Lucila Adriani; LAPOLLI, Flávio Rubens; & AMORIM; Maria Teresa Souza Pessoa de. Processo UV/H₂O₂ como pós-tratamento para remoção de cor e polimento final em efluentes têxteis. **Sociedade Brasileira de Química**. 2012.

NAVARRO, S.; FENOLL, J.; VELA, N.; RUIZ, E.; NAVARRO, G. Removal of tem pesticides from leaching water at pilot plant scale by photo-Fenton treatment. **Chemical Engineering Journal**, v. 167, p. 42-49. 2011.

NOGUEIRA, R. F. P.; OLIVEIRA, M. C.; PATERLINI, W. C. Simple and fast spectrophotometric determination of H₂O₂ in photo-Fenton reactions using metavanadate. **Talanta**, v. 66, n. 1, p. 86-91, 2005.

PASPALTSIS, I.; BERBERIDOU, C.; POULIOS, I.; SKLAVIADIS, T. Photocatalytic degradation of prions using the photo-Fenton reagent. **Journal of Hospital Infection**, v.71, p. 149-156. 2009.

PAZ, Alicia et al. Biological treatment of model dyes and textile wastewaters. **Chemosphere**, [s.l.], v. 181, p.168-177, ago. 2017.

PÉREZ, M., TORRADES, F., DOMÈNECH, X., PERAL, J. Fenton and photo- Fenton oxidation of textile effluents. **Water Research**, v. 36, p.2703-2710. 2012.

PUNZI, M.; NILSSON, F.; ANBALAGAN, A.; SVENSSON, B.-M.; JÖNSSON, K.; MATTIASSON, B.; JONSTRUP, M. Combined anaerobic-ozonation process for treatment of textile wastewater: Removal of acute toxicity and mutagenicity. **Journal of Hazardous Materials**, v. 292, p. 52-60, 2015.

RIVAS, F. J.; CARBAJO, M.; BELTRÁN, F.; GIMENO, O.; FRADES, J. Comparison of different advanced oxidation processes (AOPs) in the presence of perovskites. **Journal of Hazardous Materials**, v. 155, p. 407-414. 2008.

SÁNCHEZ PÉREZ, J. A.; ROMÁN SÁNCHEZ, I. M.; CARRA, I.; CABRERA REINA, A.; CASAS LÓPEZ, J. L.; MALATO, S. Economic evaluation of a combined photo-Fenton/MBR process using pesticides as model pollutant. Factors affecting costs. **Journal of Hazardous Materials**, v. 244–245, p. 195-203, 2013.

SANTOS, Andreza Dnarla Oliveira et al. Degradação de índigo carmim em reator em bateladas sequenciais com aspergillus niger an 400 no tratamento de água residuária têxtil in natura. **Revista Aidis**, Fortaleza, v. 8, n. 3, p.328-343, dez. 2015.

SANZ, J.; DE LUIS, A. M.; ORTUELA, M.; VERONA, F. Microwave and Fenton`s reagent oxidation of wastewater. **Environmental Chemistry**, p.45-50. 2003.

SHAJAHAN, A. et al. Comparative studies of chitosan and its nanoparticles for the adsorption efficiency of various dyes. **International Journal Of Biological Macromolecules**, [s.l.], v. 104, p.1449-1458, nov. 2017

SILVERSTEIN, R.M; WEBER, F.X; KIEMLE, D.J. Identificação espectrométrica de compostos orgânicos. Tradução: Ricardo Bicca de Alencastro. Rio de Janeiro: LTC, 2007.

SOARES, P. A.; BATALHA, M.; SOUZA, S. M. A. G. U.; BOAVENTURA, R. A. R.; VILAR, V. J. P. Enhancement of a solar photo-Fenton reaction with ferric-organic ligands for the treatment of acrylic-textile dyeing wastewater. **Journal of Environmental Management**, v. 152, p. 120-131, 2015.

SOBRERO, M.S.; RONCO, A. Ensayo de toxicidad aguda com semillas de lechuga. In: Ensayos Toxicologicos y Métodos de Evaluacion de calidad de Aguas: Estandarización, intercalibración, resultados y aplicaciones. **Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas** Ed., Chile. 2004.

SOUZA, B. M. **Avaliação de Processos Oxidativos Avançados acoplados com carvão ativado granulado com biofilme para reúso de efluentes de refinaria de petróleo.** (2010) Dissertação (Mestrado em Engenharia Química. Universidade Federal do Rio de Janeiro). Rio de Janeiro, 2010.

STARLING, Maria Clara Vieira Martins. **Aplicação de Foto-Fenton Solar em Efluente Têxtil Visando á Obtenção de Água de Reuso.** 2016. 135 f. Dissertação (Mestrado) - Curso

de Programa de Pós-graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2016.

TONES, Aline Raquel Müller. **Estudo da aplicação da técnica de eletrofloculação na remoção da cor em misturas de corantes têxteis**. 2015. 70 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologias Ambientais) - Programa de Pós Graduação em Tecnologias Ambientais, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Medianeira, 2015.

TORRADES F, García-MONTAÑO J, ANTONIO GARCÍA-HORTAL J, DOMÈNECH X, PERAL J. **Decolorization and mineralization of commercial reactive dyes under solar light assisted photo-Fenton conditions**. *Sol Energy* 77:573–581. 2004.

TREVISANI, Lisianne Fernandes. **Estudo da síntese, caracterização e desempenho de fotocatalisadores de Nb₂O₅**. (2013). 64 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2013.

TRYBA, B.; GRZMIL, P. B.; PATTEK-JANCZYK, M. A. W. Photodecomposition of dyes on Fe-C-TiO₂ photocatalysts under UV radiation supported by photo-Fenton process. **Journal of Hazardous Materials**, v. 162, p. 111-119. 2009.

VALVERDE, Ravila Pinheiro et al. Viabilidade no tratamento de efluente industrial através da utilização de reagente de fenton e fotocatalise heterogênea. **Reec – Revista Eletrônica de Engenharia Civil**, Anápolis, v. 11, n. 1, p.35-45, jun. 2016.

VEDRENNE, M.; VASQUEZ-MEDRANO, R.; PRATO-GARCIA, D.; FRONTANAURIBE, B. A.; HERNANDEZ-ESPARZA, M.; DE ANDRÉS, J. M. **Aferrous oxalate mediated photo-Fenton system**: Toward an increased biodegradability of indigo dyed wastewaters. *Journal of Hazardous Materials*, v. 243, p. 292-301, 2012.

VENKATESH, Smita; VENKATESH, Kumar; QUAFF, Abdur Rahman. Dye decomposition by combined ozonation and anaerobic treatment: Cost effective technology. **Journal Of Applied Research And Technology**, [s.l.], v. 15, n. 4, p.340-345, ago. 2017.

WANG, X.; ZENG, G.; ZHU, J. Treatment of jean-wash wastewater by combined coagulation, hydrolysis/acidification and Fenton oxidation. **Journal of Hazardous Materials**, v. 153, n. 1–2, p. 810-816, 2008.

WU, N. M.; CHANG, H. T.; ZHU, F. A kinetic model for photocatalytic degradation of organic contaminants in a thin-film TiO₂ catalyst. **Water Research**, v. 34, n. 2, p.407-416. 1999.

APÊNDICE A - Gráficos de Pareto

Figura 18 - Gráfico de Pareto para os Centros Absorvedores (a) 254 nm, (b) 284 nm, (c) 310 nm e (d) 610 nm.

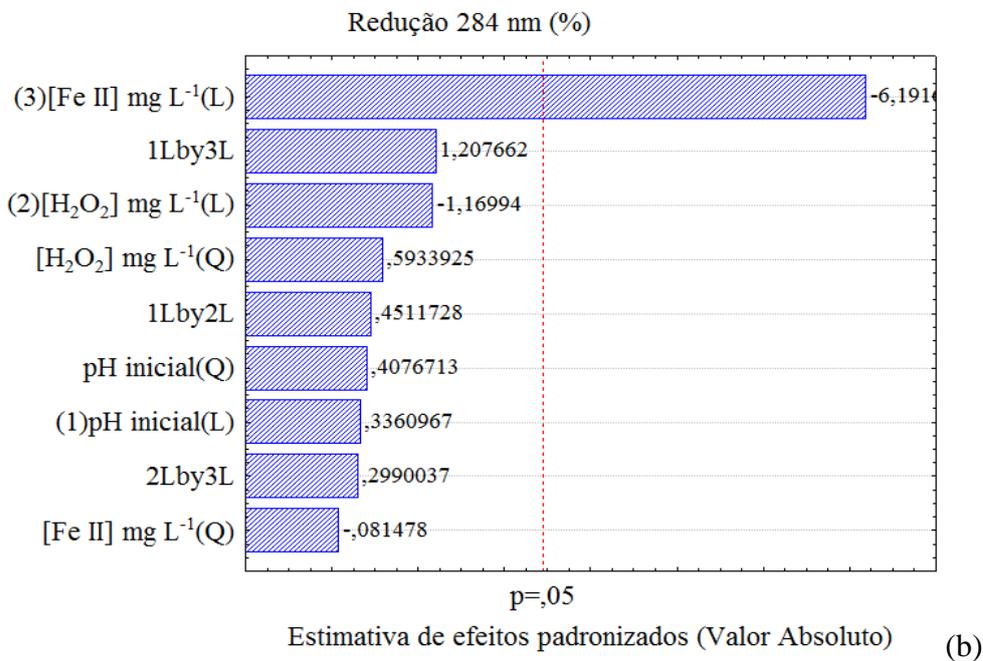
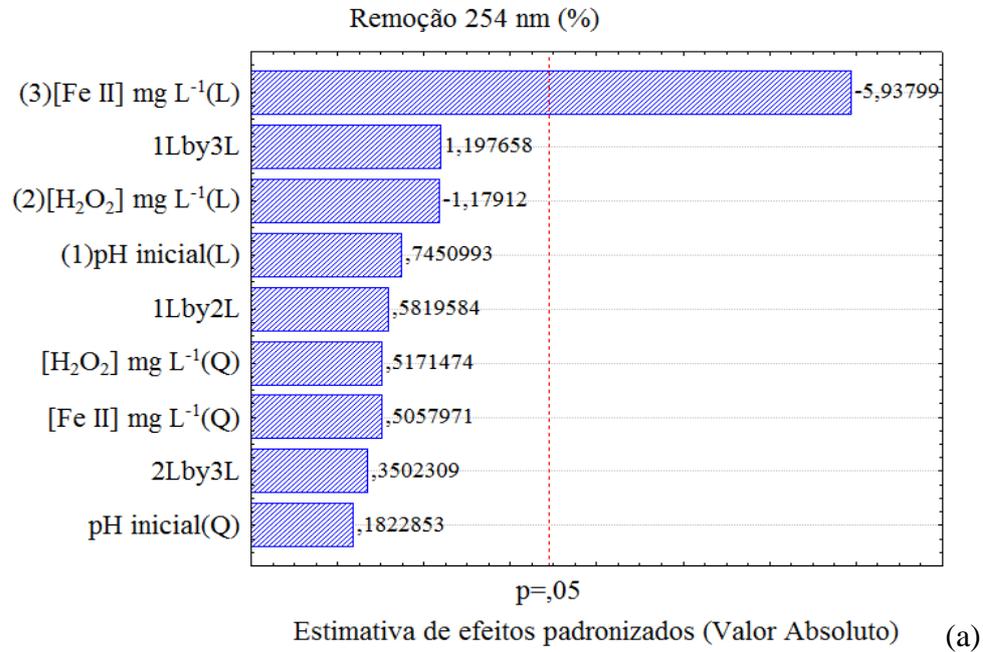
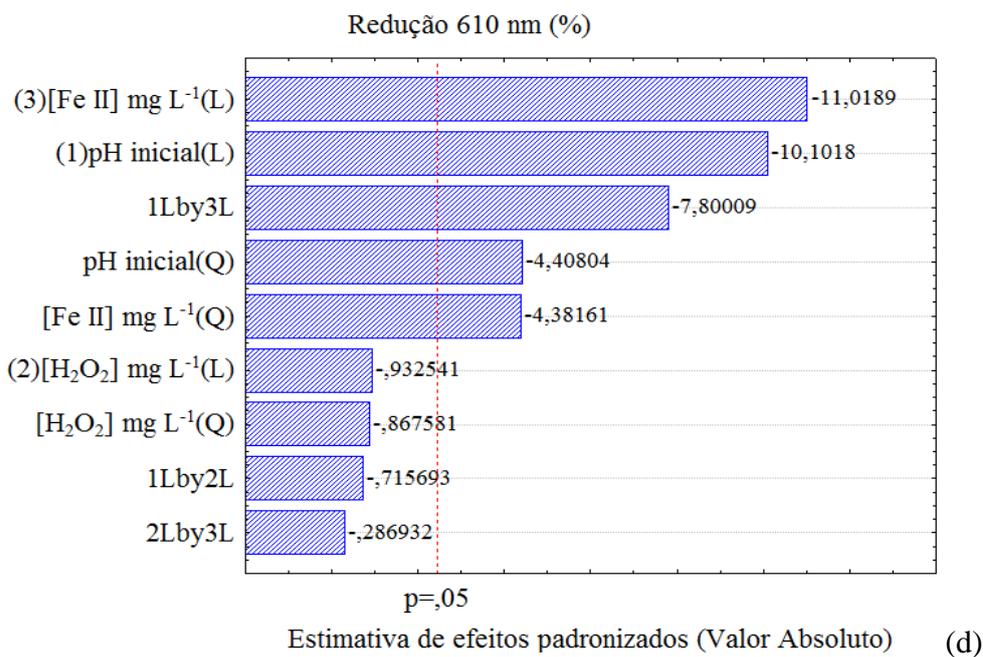
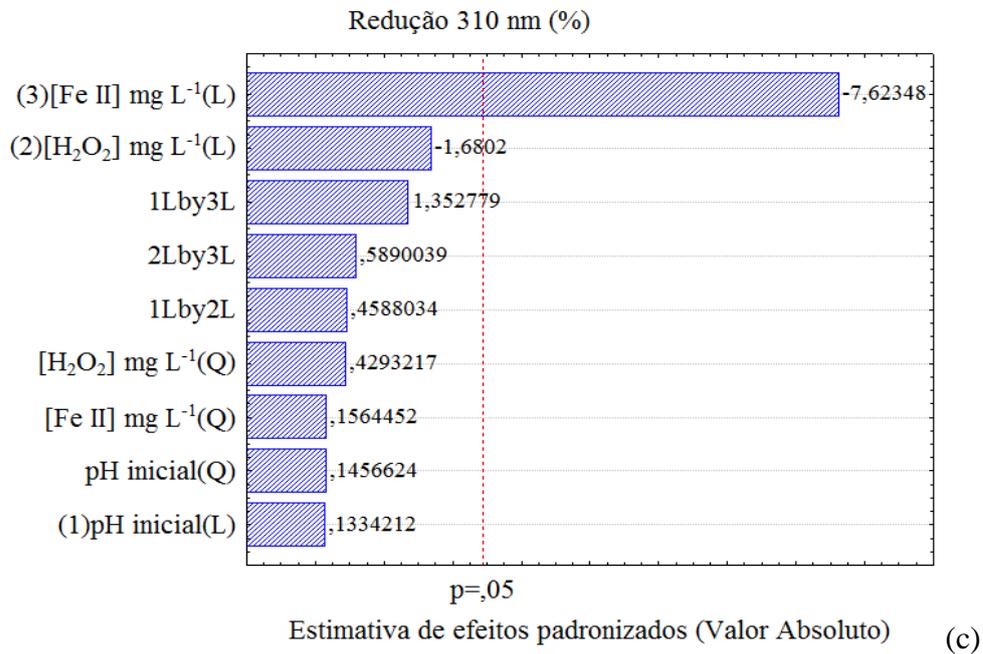


Figura 18 - Gráfico de Pareto para os Centros Absorvedores (a) 254 nm, (b) 284 nm, (c) 310 nm e (d) 610 nm (continuação).



Fonte: Elaborado pela autora.