



LUCAS PISONI DA SILVA

**TRATAMENTO DE EFLUENTE TÊXTIL SINTÉTICO VIA PROCESSOS
OXIDATIVOS AVANÇADOS E O USO DO *ZEBRAFISH* PARA AVALIAÇÃO
ECOTOXICOLÓGICA**

CANOAS, 2019

LUCAS PISONI DA SILVA

**TRATAMENTO DE EFLUENTE TÊXTIL SINTÉTICO VIA PROCESSOS
OXIDATIVOS AVANÇADOS E O USO DO *ZEBRAFISH* PARA AVALIAÇÃO
ECOTOXICOLÓGICA**

Dissertação de Mestrado apresentada à Banca examinadora do Programa de Pós-graduação em Avaliação de Impactos Ambientais da Universidade LaSalle, para obtenção do título de Mestre em Avaliação de Impactos Ambientais.

Orientação: Prof. Dr. Silvio Roberto Taffarel
Coorientador: Prof.^a Dr.^a Alessandra Marqueze

CANOAS, 2019

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

S586t Silva, Lucas Pisoni da.

Tratamento de efluente têxtil sintético via processos oxidativos avançados e o uso do zebrafish para avaliação ecotoxicológica / Lucas Pisoni da Silva – 2018.

99 f.; 30 cm.

Dissertação (mestrado em Avaliação de Impactos Ambientais) – Universidade La Salle, Canoas, 2019.

“Orientação: Prof. Dr. Silvio Roberto Taffarel”.

1. Impactos ambientais. 2. Processo oxidativo avançado. 3. Tratamento de efluentes. 4. Indústria têxtil. 5. Toxicidade. 6. Bioindicador. I. Taffarel, Silvio Roberto. II. Título.

CDU: 504.06

Bibliotecário responsável: Melissa Rodrigues Martins - CRB 10/1380

LUCAS PISONI DA SILVA

**TRATAMENTO DE EFLUENTE TÊXTIL SINTÉTICO VIA PROCESSOS
OXIDATIVOS AVANÇADOS E O USO DO *ZEBRAFISH* PARA AVALIAÇÃO
ECOTOXICOLÓGICA**

Dissertação de Mestrado apresentada como exigência parcial para obtenção do grau de Mestre em Avaliação de Impactos Ambientais pelo Centro Universitário La Salle - UNILASALLE.

Aprovado pela banca examinadora em 08 de janeiro de 2019.

BANCA EXAMINADORA

Prof.^a Dra. Fernanda Rabaioli da Silva
Unilasalle

Prof.^a Dra. Fernanda Siqueira de Souza
Unilasalle

Prof.^a Dra. Liliana Amaral Feris
UFRGS

Prof. Dr. Silvio Roberto Taffarel
Unilasalle

Dedico esta dissertação a minha esposa Lariane Schossler de Brites, por ser meu porto seguro e por todos os seus ensinamentos.

Ao meu filho Benício por me proporcionar força e entusiasmo.

Aos meus pais e irmãos pelo carinho, amor e educação.

Ao meu orientador, amigo e dedicado professor Dr. Silvio Roberto Taffarel.

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao Grande Arquiteto do Universo por me proporcionar a vida e por todas suas bênçãos.

Ao professor Dr. Silvio Roberto Taffarel, pela orientação, apoio, amizade e incentivo no desenvolvimento deste trabalho.

A professora Dra. Alessandra Marqueze, por sua coorientação e incentivo no desenvolvimento deste trabalho.

Ao professor Dr. Rubens Müller Kautzmann por seu apoio e incentivo no desenvolvimento do mestrado.

A colega e parceira de trabalho Fernanda Rosa da Silveira por seu apoio e trabalho nas atividades de pesquisa.

A todos meus familiares por todo carinho e dedicação.

A Universidade LaSalle e todos os seus funcionários.

Ao CNPq pelo suporte financeiro.

E a todos que, direta ou indiretamente, contribuíram para a realização deste trabalho.

RESUMO

O presente trabalho busca avaliar a utilização de 2 (dois) processos oxidativos avançados conhecido como: $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ e Reagente Fenton visando o tratamento de efluente sintético têxtil, e definir, através dos resultados obtidos, qual oxidante é mais eficaz para aplicação no tratamento do efluente em questão. Para isso utilizou-se o planejamento de experimentos Box-Behnken visando obter parâmetros estatísticos otimizando o processo experimental afim de buscar conhecer os fatores de maior relevância nos processos e suas otimizações. Esse planejamento experimental trabalhou com três fatores e três níveis. Os estudos mostraram que no processo $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ a eficácia de remoção da cor foi de 55,66% com os fatores nas seguintes condições: $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ – Tempo = 120 minutos, pH = 11, concentração de H_2O_2 = 1000 mg L⁻¹. Já no processo Reagente Fenton obtivemos a remoção de cor de 99,55 % com os fatores nas seguintes condições: Reagente Fenton - Razão $\text{H}_2\text{O}_2:\text{Fe}^{2+}$ = 45:1, concentração de H_2O_2 = 0,9862 e pH 3. Também se avaliou a ecotoxicidade nos processos utilizados após os tratamentos em suas melhores condições de degradação e remoção da Cor onde apresentou toxicidade aguda no efluente oriundo do tratamento via $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ o qual proporcionou a mortalidade de 100 % dos animais testados. Já no efluente testado após o processo Reagente Fenton não apresentou mortalidade e nem diferença significativa quando comparado ao grupo controle. Com relação ao efluente bruto, o mesmo apresentou diferença significativa apresentando assim um ambiente tóxico para os animais. Também foi estudado a viabilidade da utilização de rejeitos da indústria Metalmecânica conhecido como cavacos no processo Fenton Heterogêneo. Esse processo se deu de maneira contínua onde se utilizou uma coluna de vidro recheada com o rejeito atingido 99,65 % de degradação do efluente em menor tempo de residência com 1,3149 mg/L⁻¹ de H_2O_2 , sendo essa a menor concentração do estudo demonstrando total relevância e potencial de aplicação. O objetivo deste trabalho é a aplicação de processos oxidativos avançados em efluente têxtil sintético azoico, visando à descoloração, degradação, a busca por melhores condições experimentais e uso de bioindicador (*Danio rerio*) como parâmetro da eficácia dos processos realizados.

Palavras-Chave: Processos Oxidativos Avançados; Efluente Têxtil; $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, Reagente Fenton; Fenton Heterogêneo, Zebrafish (*Danio rerio*).

Abstract

The present work should evaluate the use of two advanced oxidizing processes such as: H_2O_2 / UV and Fenton Reagent aiming the effect of textile synthesis, and to define, through the obtained results, which is the most effective oxidation for applications in the treatment of the effluent in question. For this, we use the planning of experiments to leverage statistical processes optimizing the experimental process and seek the best performance indicators in the processes and their optimizations. This experimental planning worked with three variables and three levels. The study was carried out with the objective of obtaining one of the following examples: H_2O_2 /UV - time = 120 minutes, pH = 11, H_2O_2 concentration = 1000 mg L⁻¹. In the Fenton process, we obtained a 99.55% risk removal with the Fenton Reactant - $\text{H}_2\text{O}_2:\text{Fe}^{2+}$ = 45: 1 ratio, H_2O_2 concentration = 0.9862 and pH 3. An ecotoxicity was also evaluated. performed with the following tests of hypoxia and fatty acid removal from the diet. Acute toxicity in treatment effluent via H_2O_2 /UV provided 100% mortality of the animals tested. It is no longer effluent tested after the Reagent process. In order to solve the problem, the same occurred when the environment was toxic to the animals. The feasibility of the use of tailings of the Metalmechanics industry known as chips in the Fenton Heterogeneous process was also studied. This process was carried out in a practical way to reduce the life time with a 99.65% rate of effluent degradation in a shorter residence time with 1.3149 mg/L⁻¹ of H_2O_2 , which is a lower study concentration demonstrating total relevance and application potential. The present work is an advanced oxidized process application in terms of synthetic activity, aimed at the discoloration, degradation, search for better experiences and use of bioindicator (*Danio rerio*).

Keywords: Advanced Oxidative Processes; Textile Effluent; H_2O_2 /UV, Fenton Reagent; Fenton Heterogeneous, Zebrafish (*Danio rerio*).

SUMÁRIO

3.	MATERIAIS E MÉTODOS	39
3.1.	MATERIAIS.....	39
3.1.1.	Reagentes e Catalisadores	39
3.1.2.	Efluente Sintético	39
3.1.3.	Equipamentos.....	40
3.1.3.1.	<i>UV/H₂O₂</i>	40
3.1.3.2.	<i>Reagente Fenton</i>	41
3.1.3.3.	<i>Fenton heterogêneo</i>	42
3.2.	PROCEDIMENTOS ANALÍTICOS	43
3.2.1.	Procedimento Analítico.....	43
3.2.1.1.	<i>UV/H₂O₂</i>	43
3.2.1.2.	<i>Reagente Fenton</i>	44
3.2.1.3.	<i>Fenton Heterogêneo</i>	44
3.2.2.	Planejamento Experimental	44
3.2.2.1.	<i>Tipo Box-Behnken</i>	45
3.2.3.	Experimentos de degradação.....	46
3.2.3.1.	<i>Procedimento de degradação pelo processo Fotoquímico UV/H₂O₂</i>	46
3.2.3.2.	<i>Procedimento de degradação pelo processo Reagente Fenton</i>	47
3.2.3.3.	<i>Procedimento de degradação pelo processo Fenton Heterogêneo – Cavacos</i>	49
3.2.4.	Determinação da concentração residual de H ₂ O ₂	50
3.2.5.	Determinação da Concentração Residual de Ferro	51
3.2.6.	DQO.....	51
3.2.7.	Testes de Toxicidade	51
3.2.7.1.	<i>Aspectos Éticos</i>	51
3.2.7.2.	<i>Tempo de Exposição</i>	51
3.2.7.3.	<i>Procedimentos com Danio rerio</i>	52
3.2.7.4.	<i>Análises bioquímicas dos peixes</i>	53
4.	RESULTADO E DISCUSSÃO	55
4.1.	CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE.....	55
4.2.	PROCESSO OXIDATIVO AVANÇADO H ₂ O ₂ /UV.....	56

4.2.1.	Resultados do Estudo Preliminar.....	56
4.2.2.	Análise dos ensaios de eficácia do processo de tratamento de H ₂ O ₂ /UV através do planejamento experimental.....	57
4.2.3.	Análise dos Resultados do Planejamento Experimental.....	58
4.2.4.	Modelagem (Análise dos Coeficientes do Modelo).....	59
4.2.5.	Análise dos Ajustes Obtidos (Análise dos Resíduos).....	61
4.2.6.	Análise via Método de Superfície de Resposta (MSR)	65
4.3.	PROCESSO OXIDATIVO AVANÇADO REAGENTE FENTON	68
4.3.1.	Análise dos ensaios de eficácia do processo de tratamento de Reagente Fenton através do planejamento experimental	69
4.3.2.	Análise dos Resultados do Planejamento Experimental.....	69
4.3.3.	Modelagem (Análise dos Coeficientes do Modelo).....	70
4.3.4.	Análise dos Ajustes Obtidos (Análise dos Resíduos).....	73
4.3.5.	Análise via Método de Superfície de Resposta (MSR)	76
4.4.	ANÁLISE DOS ENSAIOS DE EFICÁCIA DO PROCESSO DE TRATAMENTO DO FENTON HETEROGÊNEO	80
4.5.	ESTUDO DA ECOTOXICIDADE	83
4.5.1.	Análise Geral.....	83
4.5.2.	Parâmetros metabólicos – Grupo Controle x Efluente Bruto	84
4.5.3.	Parâmetros metabólicos – Grupo Controle x Efluente Fenton	85
5.	CONCLUSÃO	87
6.	Perspectivas de trabalhos futuros	88
7.	REFERÊNCIAS	89
	APÊNDICE A - Cálculos massas e concentrações	96
	APÊNDICE B – Bomba dosadora	97
	APÊNDICE C – Curva de calibração Metavanadato	98

1. INTRODUÇÃO

A principal matéria-prima utilizada pela indústria têxtil em seu processo produtivo e que tem maior significância no efluente gerado por essa indústria é o corante. Sua função no processo produtivo têxtil é basicamente conferir cor a seus produtos. Em sua linha de produção é necessário que se utilize uma elevada quantidade de água, gerando assim, águas residuais a serem reconstituídas para seu reuso ou para realizar o lançamento nos corpos hídricos.

Na produção de tecidos de algodão, por exemplo, o consumo de água pode variar de 100 a 300 l / kg de tecido, onde a maior parte desse volume é oriundo nos setores de lavagem, alvejamento, tingimento, estampagem e secagem (HASSEMER, 2006).

Segundo Ramos, a concentração de corantes em efluentes têxteis pode variar de 10 a 25 mg / l dependendo do corante utilizado e do processo adotado. A classe que apresenta maior perda para o efluente é a classe de corantes Reativos, utilizado em fibras de celulose (algodão, viscose, linho, lã e seda), onde seu grau de fixação varia de 60 a 70% (RAMOS, 2002.). Caracterizando assim uma das problemáticas mais relevante com relação a utilização de corantes na indústria que é a fácil perda do corante para o meio.

As características básicas do efluente têxtil são de apresentar alta toxicidade, elevada carga orgânica, condutividade (devida aos sais e aditivos do tingimento), cor elevada, pH alcalino, e contaminantes na forma solúvel (VANDEVIVERE, et al., 1998; RAMOS, 2002).

Os corantes mais utilizados pela indústria são os azóicos (Azo Corantes), os quais formam uma importante classe de compostos orgânicos sintéticos, onde são caracterizados pela presença de uma ou mais ligações do tipo azo ($-N=N-$). Podem ser encontrados nos processos de diferentes tipos de indústrias, tais como curtumes, indústrias têxteis, alimentícias, de cosméticos e de papel, sendo a indústria têxtil o maior consumidor, representando assim cerca de 50% da produção mundial de corantes (SLEIMAN et al, 2007).

A ineficiência nos tratamentos de efluentes e a disposição inadequada de maneira irregular atingem a saúde humana e o meio ambiente. Nos seres humanos esses efeitos compreendem desde náuseas, dores de cabeça, irritações na pele e pulmões, entre outras complicações, até mesmo câncer (HOUK, 1992). Assim, os

tratamentos de efluentes que utilizam os Processos Oxidativos Avançados (POA) representam uma área estratégica, pois sua inserção na indústria se justifica pelo seu potencial de aplicação, tanto na degradação de poluentes, onde a remoção de cor está contida neste processo, como também no refinamento final de tratamento de efluentes (NOGUEIRA, 2010). Estes processos têm sido descritos como alternativas para a remoção de poluentes persistentes e de efluentes com elevada carga orgânica, quando os tratamentos convencionais não alcançam a eficiência necessária.

Os Processos Oxidativos Avançados são definidos como formadores de radicais livres ($\cdot\text{OH}$), os quais são altamente oxidantes. O radical hidroxila é de extrema relevância, pois o mesmo tem alto poder de oxidar diversos compostos orgânicos em CO_2 , H_2O e íons inorgânicos provenientes de heteroátomos (VOGELPOHL, et al. 2004).

Neste trabalho será utilizada a técnica de planejamento de experimentos o qual permite aperfeiçoar o processo, diminuindo custos, tempo e torna o processo mais eficiente. Com a utilização da técnica de planejamento de experimentos pode-se variar diferentes fatores de uma vez só, diminuindo o número de experimentos necessários para se conhecer as condições ótimas de funcionamento.

1.1. OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho é a aplicação de processos oxidativos avançados em efluente têxtil sintético azoico, visando à descoloração, degradação, a busca por melhores condições experimentais e uso de bioindicador (*Danio rerio*) como parâmetro da eficácia dos processos realizados.

1.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Avaliar Processos Oxidativos Avançados homogêneos $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, FeSO_4 e estudar preliminarmente o Processo Oxidativo Avançado heterogêneo usando cavacos (rejeito no processo de usinagem) como catalizador em efluente sintético que contem azo corante Preto de Amido 10 B comercializado por Neon Comercial Ltda.;

- Avaliar a ecotoxicidade no efluente bruto e após os tratamentos UV/H₂O₂ e Reagente Fenton sobre o metabolismo do zebrafish através da determinação do glicogênio, glicose e lactato;
- Obter de superfícies de respostas dos processos UV/H₂O₂ e Reagente Fenton por meio do emprego de um planejamento experimental Box-Behnken.
- Investigar o potencial de degradação de cavacos metálicos (rejeito) via processo Fenton Heterogêneo.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. INDÚSTRIA TÊXTIL

A indústria têxtil desempenha um papel importante na economia de muitos países. No Brasil, esta indústria ocupa lugar de destaque entre os 8 setores mais importantes da atividade industrial, ocupando o 2º lugar em geração de empregos diretos e entre os primeiros em faturamento, sendo o país 5º maior produtor têxtil do mundo (IMEI, 2015).

A formação da indústria têxtil ocorre pela aplicação de seus produtos as necessidades humanas, a qual acontece de várias formas, tais como: nas decorações de ambientes, áreas hospitalares, militar, entre outros. Sua expansão e seu desenvolvimento com o passar das décadas tem influência direta no modo de vida das diferentes épocas (FUJITA R, M, L., JORENTE M, J., 2015). É um dos seguimentos industriais mais antigos do país e do mundo. Após os anos de 1950, o setor teve grande evolução em seu processo produtivo, com novas tecnologias e principalmente com a incorporação da química no setor. (FINEP 2005).

No Brasil há mais de 5.000 indústrias têxteis, sendo 11% grande porte, 21% pequeno porte e 68% microempresas (GONDIM et al., 2007). No estado do Rio Grande do Sul a primeira indústria têxtil fundada foi a Rheingantz e Valter em 1973, na cidade de Rio Grande, empresa pioneira na produção de tecidos de lã no país (VOGT, C.C., 2003). Em Porto Alegre, capital do Rio Grande do Sul, em 1981, foi fundada a Companhia e Fiação e Tecidos Porto Alegrense. No ano de 2015, o perfil

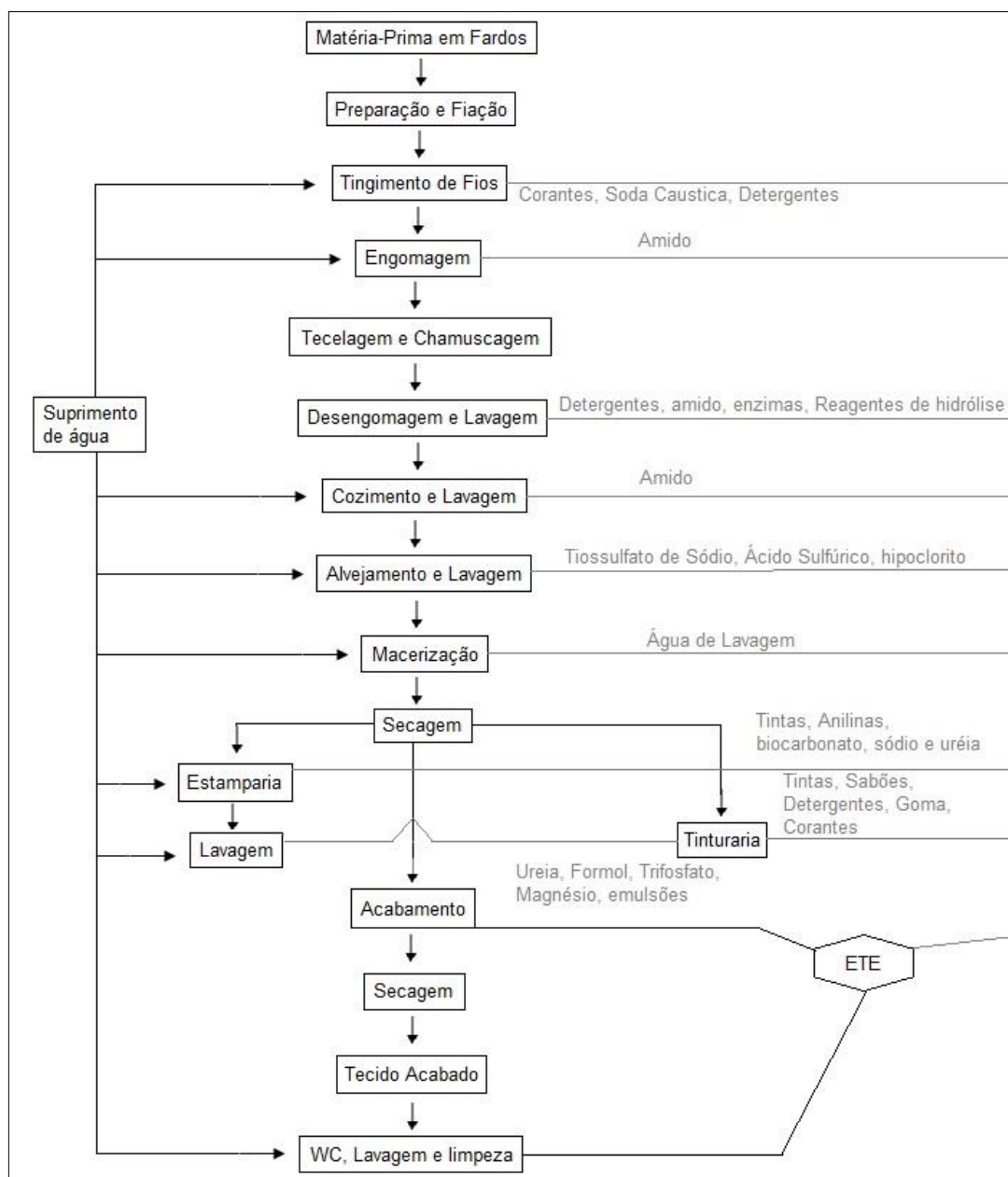
do setor têxtil e de confecções faturou cerca de 121 bilhões de reais fornecendo mais de 1.5 milhões de empregos diretos e investiu 2,5 bilhões de reais (ABIT 2017).

2.1.1. Processo Têxtil

A cadeia produtiva da indústria têxtil e de confecções nos dias atuais se dá pela produção das fibras e filamentos, podendo ter origem animal ou sintético, que será destinada a produção dos fios e para os processos posteriores (ABIT, 2017).

A Figura 1 ilustra um fluxograma simplificado do processo produtivo da indústria têxtil de algodão. Pode-se visualizar que há diversos pontos de utilização de água, emissão e coleta de efluentes. Até mesmo o esgoto sanitário é coletado e destinado para Estação de Tratamento. Este fluxo é dependente do tipo de indústria e do processo executado, podendo sofrer modificações.

Figura 1 - Fluxograma do processo da Indústria Têxtil de Algodão.



Fonte: MACHADO L, L. 2007.

Fica evidente na observação da Figura1 acima, que em todas as etapas do processo da indústria têxtil se produz efluentes líquidos, de diversas naturezas. Isso demonstra como este efluente é altamente poluidor e de complexo tratamento.

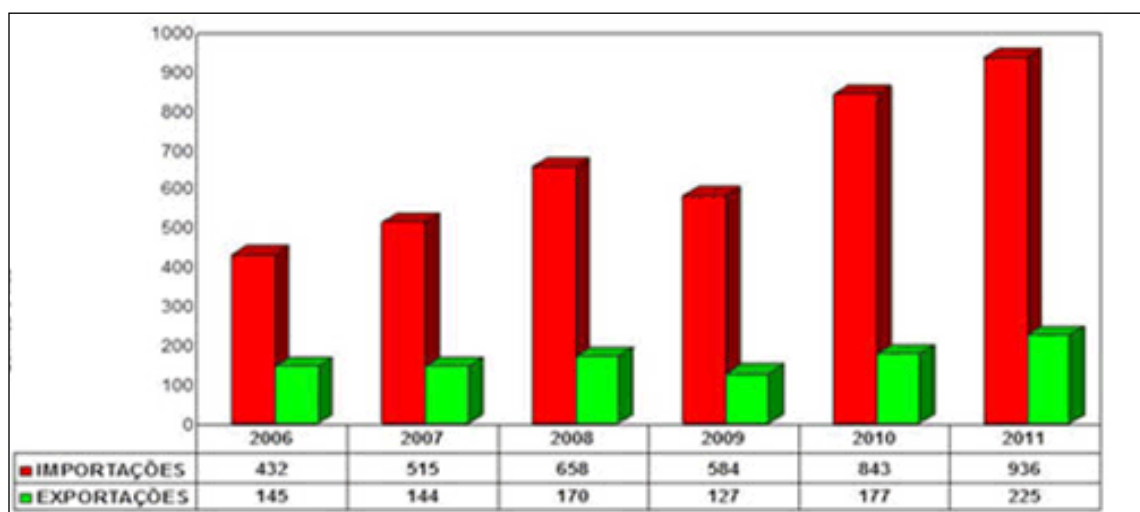
2.2. CORANTES

Segundo a Associação Brasileira da Indústria Química - ABIQUIM, o primeiro corante a ser conhecido pela humanidade foi o Negro-de-Funca (*carlon black*) a cerca

de 20 mil anos. Já o primeiro corante sintético foi produzido em 1856 por William H. Perkin o qual chamou de Púrpura de Tiro e que posteriormente foi chamado de Mauve. No final do século XIX, fabricantes de corantes sintéticos já estavam produzindo na Alemanha, Inglaterra, França e Suíça.

Os corantes são mais utilizados no setor têxtil como matéria prima. Na indústria, já foi produzido mais de 10.000 tipos de corantes, sendo 2.000 disponíveis para o setor têxtil (GUARATINI, ZANONI, 2000). Na Figura 2 estão apresentados os dados de exportações e importações brasileiras de corante, pigmentos e branqueamentos exportados entre 2006 e 2011.

Figura 2 - Importações e exportações brasileiras de 2006 a 2011.



Fonte: ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA QUÍMICA, 2011.

Os corantes são moléculas orgânicas estruturadas e de difícil degradação. Possuem concentrações menores que a maioria dos produtos químicos encontrados em efluentes, porém, apresentam cor visível em baixas concentrações (SARASA et al., 1998). Podem ser classificados por diversos métodos, todavia, de acordo com a indústria têxtil são classificados de 2 métodos: de acordo com a sua estrutura cromófora ou de acordo com o método utilizado para se fixar (ALCANTARA e DALTIM, 1996). Abaixo, na Tabela 1 estão descritos os principais tipos de corantes oriundos do método de fixação à fibra têxtil e seus principais destinos:

Tabela 1 – Exemplo de tipos de corantes e seus destinos.

TIPOS DE CORANTES	PRINCIPAL DESTINO DO CORANTE
Ácido	Couro, fibras sintéticas (<i>nylon</i> e elastoméricas) e fibras naturais de lã e papel.
Azóicos	Fibras naturais de algodão e fibras sintéticas de poliéster.
Básicos	Papel e fibras sintéticas acrílicas.
Diretos	Fibras naturais de algodão, fibras artificiais de viscose, couro e papel.
Dispersos	Fibras sintéticas (poliéster, nylon) e fibras artificiais de acetato e viscose.
Reativos	Fibras naturais de algodão, fibras artificiais de viscose, couro e papel.
Sulfurosos	Fibras naturais de algodão.
Á cuba	Fibras naturais de algodão.
Pré-metalizados	Tintas, plásticos, couro e papel.

Fonte: GUARATINI. Z., 2000.

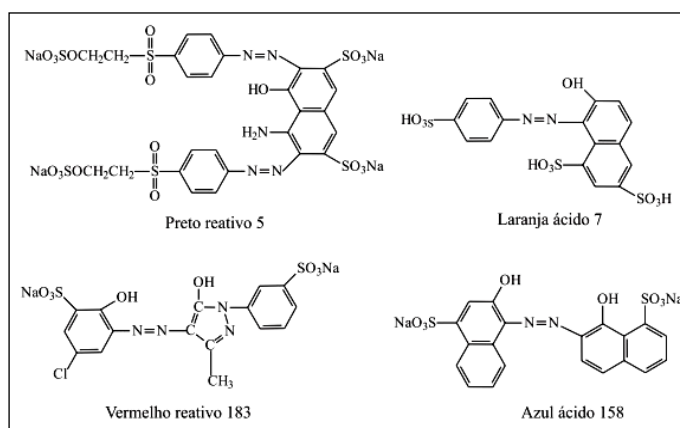
A seguir, algumas das características desses corantes classificados do ponto de vista da indústria têxtil.

- Corantes Ácidos: São corantes solúveis em água, aplicados principalmente em fibras proteicas e em fibras de poliamida sintética. É realizado em banho aquoso em mistura de ácidos, sais e o corante;
- Corantes Azóicos: sua principal característica é a sua dupla ligação entre as moléculas de nitrogênio ($-N=N-$) que unem-se as grupos benzeno e naftaleno presentes na estrutura molecular do corante e são empregados em fibras celulósicas, seda, viscose e poliamida. Sua cor é definida pelas ligações azo e estão associadas aos grupos cromóforos (ANDRADE, 2003);
- Corantes Básicos: São corantes solúveis em solução aquosa acidulada, onde geralmente adiciona-se ácido acético junto ao banho de tingimento;
- Corantes Diretos: Esta classe de corantes é solúvel em água. Sua interação com as fibras se dá por interação de Van Der Waals. Aplica-se este tipo de corante em um banho neutro ou levemente alcalino;
- Corantes Dispersos: Este insolúvel em água. Utilizado em todas as fibras hidrofóbicas. Sua aplicação é realizada em máquinas pressurizadas que operam com temperaturas de aproximadamente 130° C;
- Corantes Reativos: Solúveis em água, tingem em diversas temperaturas a frio (30°C), mornas (50°C) e a quente (98°C);

- Corantes Sulfuros: São corantes utilizados principalmente para obterem-se cores escuras. Esta classe de corante sofreu diversas modificações ao longo do tempo devido seu alto teor de contaminação e por restrições ambientais;
- Corantes À Cuba: Insolúveis em água onde sua maior aplicação se faz em fibras de algodão. É indissolúvel devido à presença de grupos cetônicos em seu cromóforo;
- Corantes Pré-Metalizados: Tingem principalmente tintura de fibras protéicas e poliamida. Os corantes mais comuns são os complexos estáveis de cromo (1:1) ou (1:2).

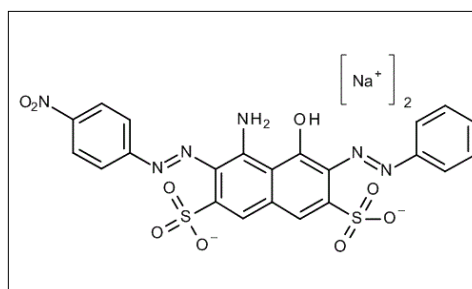
O principal grupo de corante utilizado é proveniente da família dos azocorantes, representa 60% dos utilizados no mundo. A Figura 3 apresenta as principais estruturas dos corantes utilizados na indústria têxtil e a Figura 4 estrutura do corante utilizado neste trabalho a qual destaca-se a composição de duas ligações duplas de Nitrogênio.

Figura 3 – Principais estruturas dos corantes têxteis.



Fonte: ALMEIDA et al., 2004.

Figura 4 - estruturas dos corantes Preto de Amido 10 B utilizado neste trabalho.



Fonte: MERCK MILLIPORE, 2018.

2.3. EFLUENTE TÊXTIL E O MEIO AMBIENTE

A indústria têxtil é uma das maiores geradoras de águas residuais, devido sua elevada necessidade de água em seu processo produtivo. Consome cerca de 15% de toda a água destinada à indústria usando-a como meio de transporte para os produtos químicos que entram no processo, para remoção do excesso daqueles produtos que são indesejáveis e como fluido térmico (aquecimento e resfriamento) (MACHADO L, L. 2007). De 15 a 20% da produção mundial de corantes é perdida para o meio durante o processo industrial (GUARATINI, ZANONI, 2000). Este resíduo contém concentrações de contaminantes, pelo fato da grande parte dos corantes não se fixarem nas fibras, tornando o efluente colorido de difícil tratamento (dos SANTOS et al., 2007).

Algumas condições dificultam e encarecem o tratamento dos efluentes da indústria têxtil, pois os mesmos apresentam em sua maioria cargas orgânicas elevadas, cor elevada, pH alcalino e/ou com contaminações na forma solúvel (VANDEVIVERE et al., 1988; RAMOS, 2002). A ineficiência nos tratamentos de efluentes e a disposição inadequada de maneira irregular atingem a saúde humana e o meio ambiente. Nos seres humanos esses efeitos compreendem desde náuseas, dores de cabeça, irritações na pele e pulmões, entre outras complicações, até mesmo câncer (HOUK, 1992).

Com relação à carga de DQO (Demanda Química de Oxigênio) a média gerada nas indústrias têxteis é de aproximadamente 1700 mgO₂/L (SILVA FILHO, 1994). A Tabela 2 abaixo demonstras a geração de DQO nos processos que envolvem a produção.

Tabela 2 - Geração nos processos da indústria têxtil.

GRUPO DE PRODUTO AUXILIAR	% SOBRE A DQO TOTAL
Agentes de Engomagem	57
Molhantes de Detergentes	18
Auxiliares de Tingimento	7
Ácidos Orgânicos	7
Preparação da Fiação	5
Redutores	3
Corantes e Branqueadores óticos	1
Outros	1

Fonte: SILVA FILHO, 1994

Para cada planta industrial têxtil encontraremos efluentes com suas particularidades, dependendo de diversas variáveis, tais como: tipo de corantes, variedade de fibras e produtos químicos auxiliares. A Tabela 3 apresenta alguns parâmetros que são típicos de efluentes têxteis e suas concentrações.

Tabela 3 – Composição média dos efluentes líquidos das indústrias têxteis.

PARÂMETROS	VALOR MÉDIO
DBO ₅ (g.L ⁻¹)	196
Sólidos Totais (mg.L ⁻¹)	3400
Sólidos Suspensos (mg.L ⁻¹)	77
DQO (mg.L ⁻¹)	942
Óleos e Graxas (mg.L ⁻¹)	65
Fenóis (mg.L ⁻¹)	0,053
Sulfetos (mg.L ⁻¹)	0,005
pH	10,2
Temperatura (°C)	44,7
Nitrogênio Amoniacal (mg.L ⁻¹)	15
Fósforo Solúvel (mg.L ⁻¹)	1,8
Detergentes (mg.L ⁻¹)	12,7
Cloretos (mg.L ⁻¹)	1106
Cromo (mg.L ⁻¹)	0,07
Cobre (mg.L ⁻¹)	0,16
Zinco (mg.L ⁻¹)	0,33
Vazão (m ³ .h ⁻¹)	1 a 71
Relação DQO:DBO ₅	4,8

Fonte: LEÃO et al., 2002.

Pode-se verificar a presença de metais pesados na composição do efluente apresentado na Tabela 3 acima. Estes metais como o cobre e o cromo, são tóxicos para o meio ambiente, tanto para flora quanto para fauna e não são eliminados em tratamento convencionais como o de lodo ativado (BAPTISTA, I.E., 2001).

Outros produtos que caracterizam o efluente têxtil como tóxico são produtos químicos utilizados no processo produtivo e são classificando como: ácidos, bases, sais, oxidantes, redutores, solventes orgânicos e demais produtos orgânicos. Alguns desses produtos estão descritos na Tabela 4 que demonstra a aplicação dentro do processo de tingimento de tecido.

Tabela 4 – Produtos químicos utilizados no tingimento de tecidos.

Produto	Composição	Função
Sais	Cloretos de sódio Sulfato de sódio	Retardante
Ácidos	Acético e Sulfúrico	Controle de pH
Bases	Hidróxido de sódio Carbonato de sódio	Controle de pH
Sequestrantes	EDTA	Sequestrante
Dispersantes e Surfactantes	Aniônicos, catiônicos e não aniônicos	Amaciantes e dispersante de corante
Agentes oxidantes	Peróxido de Hidrogênio Nitrito de sódio	Insolubilizantes de corantes
Agentes redutores	Hidrossulfito de sódio Sulfeto de sódio	Remoção de corantes não reagidos; solubilizantes
Carregadores	Bifenilos, dimetil ésteres, ácido terefitático, ftalamidas	Aumenta a absorção

Fonte: PERES, C. S.; ABRAHÃO, A. J. 1998.

2.4. TESTES DE TOXICIDADE E BIOINDICADORES

Segundo ZAGATTO, 1999, a toxicidade é uma propriedade inerente de uma substância e se refere ao seu potencial em ter um efeito danoso sobre um organismo vivo. É função da concentração do agente químico e da duração da exposição.

Os testes de toxicidade permitem avaliar o potencial e o nível de risco que os efluentes descartados poderiam vir a apresentar ao homem e ao meio ambiente na ocorrência de seu descarte; porquanto somente as análises físico-químicas tradicionalmente realizadas (DQO, DBO, etc.), cujos limites encontram-se estabelecidos nas legislações ambientais, não são capazes de distinguir entre as substâncias que afetam os sistemas biológicos e as que são inertes no ambiente. Por isso as análises consideradas tradicionais não são suficientes para avaliar o potencial de risco ambiental dos contaminantes (FERRARI et al., 2004; PANDARD et al., 2006).

Estes testes de toxicidade utilizam de organismos vivos que são diretamente afetados pela contaminação/poluição que ocorram nos ecossistemas aquáticos onde vivem e são conhecidos como bioindicadores (ZAGATTO, 1999). Existem diversos grupos e espécies de organismos teste que são utilizados nos ensaios de toxicidade. A Tabela 5 a seguir demonstra alguns exemplos de grupos e espécies de organismos amplamente utilizados nos testes de toxicidade.

Tabela 5 – Exemplo de organismos utilizados em testes de toxicidade.

ORGANISMO EXEMPLOS		EXEMPLOS DE ESTUDOS REALIZADOS
Microrganismos	<i>Aliivibrio fisheri</i>	NASCIMENTO, M. T. L. et al., 2018.
	<i>Spirillum sp</i>	NORMA TÉCNICA L5.228 – CETESB. 1988.
Plantas e Algas	<i>Scenedesmus</i>	FAWAZ, G. E. SALAM, D., KAMAREDDINE, L., 2018.
	<i>subspicatus</i>	YOUNG, B. J., et. al., 2012.
	<i>Lactuca sativa</i>	
Invertebrados	<i>Daphnia magna</i>	CROCE, R., et al., 2017.
	<i>Artemia salina</i>	ALMEIDA E J R., 2013.
Peixes	<i>Danio rerio</i>	ZHANG, W., 2012.
	<i>Pimephales promelas</i>	SOWERS D, A., et. al., 2018.

Fonte: própria do autor. 2018.

Para definição de qual organismo será utilizado RAND; PETROCELLI (1985) utiliza-se alguns critérios de seleção de espécies como a abundância e disponibilidade, cosmopolitismo da espécie, conhecimento da sua biologia, fisiologia e hábitos alimentares, estabilidade genética e uniformidade das suas populações, baixo índice de sazonalidade, sensibilidade constante e apurada, importância comercial, facilidade de cultivo em laboratório, e se possível ser nativa para a melhor representatividade dos ecossistemas.

Os peixes são consumidores secundários e nas avaliações ecotoxicológicas representam os vertebrados nos ecossistemas aquáticos, sendo muitos os tipos de ensaios utilizando peixes. Em geral, recomendam espécies pequenas e de fácil manutenção em laboratório, sendo o *Danio rerio* uma das espécies em destaque (OLIVEIRA-FILHO, E.C.; SISINO, C.L.S., 2013).

2.4.1. *Danio Rerio* (zebrafish)

A utilização do peixe *Danio Rerio* – zebrafish, ou como é conhecido no Brasil pelo nome de paulistinha, é utilizado por diversos pesquisadores em diferentes linhas de pesquisa. O motivo para isso é que esta espécie é um vertebrado diploide que possui um bom equilíbrio entre a complexidade e a simplicidade (STREISINGER et al. 1981). E talvez a mais importante justificativa para o uso do zebrafish é de possuir um elevado grau de homologia, aproximadamente 70%, com os genes humanos.

Na natureza, acasalam-se em grupos durante o período da manhã, geralmente em áreas rasas de água parada e com a presença de vegetação densa. Seus ovos,

que são demersais e não adesivos, desenvolvem-se e eclodem em 48-72 horas a 28,5°C. Após eclodirem as larvas continuam nessas áreas rasas durante o seu desenvolvimento e migram para águas mais profundas e abertas ao longo da sua maturação (DAMMSKI, A, P., 2011).

Adaptam-se a uma ampla gama de temperaturas, de 6 °C no inverno a 38 °C no verão, de acordo com Dammski et al. (2011). Na natureza o zebrafish suporta alterações de pH que variam de 5.9 - 8.5. Possuem comprimento médio de 3 cm a 5 cm e atuam como consumidores secundários na cadeia alimentar aquática (ABNT NBR 15088:2011).

Com relação ao seu tamanho, é de grande vantagem sua utilização, pois minimiza os custos através de pequenas quantidades de soluções de dosagem (substâncias químicas experimentais, poluentes) e, assim, cria pequenas quantidades de resíduos destinados à eliminação, e minimiza o material de laboratório e produtos químicos, tanto para tratar e manter os peixes vivos (DAMMSKI, A, P., 2011).

O zebrafish é classificado como um peixe teleósteo. Seu esqueleto axial inclui a coluna vertebral e as nadadeiras ímpares. Há aparelho Weberiano, um trato que compartilha com outros peixes ostariósteos. O aparelho Weberiano é composto por uma série de pequenos ossos localizados cranialmente às vértebras pré-caudais, que transmitem sons e vibrações da bexiga natatória para o ouvido interno, aumentando a sensibilidade auditiva dos peixes (DAMMSKI, A, P., 2011).

Outra característica importante do zebrafish é sua grande fertilidade. O seu período de atividade sexual ocorre rapidamente e a reprodução acontece em uma ampla gama de condições, garantindo a produção de milhares de larvas durante o seu curto período de vida (DAMMSKI, A, P., 2011).

Referente aos parâmetros do ambiente em que o zebrafish (Tabela 6) é de extrema importância à qualidade da água para sua saúde e produtividade. Estes parâmetros devem ser acompanhados regularmente no laboratório.

Tabela 6 – Parâmetros e níveis adequados que são recomendados.

PARÂMETROS	NÍVEIS ADEQUADOS
pH	6,8 – 8,5
Temperatura	24 – 28 °C
Amônia Total	Zero
Nitrito	Zero
Nitrato	Até 200 mg/L
Alcalinidade	50 – 100 mg/L
Dureza	75 – 200 mg/L
Salinidade	0,5 – 2,0 g/L
OD	Acima de 4 mg/L

Fonte: Adaptado de: DAMMSKI, A, P. et al. 2011.

2.4.2. Avaliação dos parâmetros metabólicos: Glicogênio, Glicose e Lactato

A glicose é imprescindível para o funcionamento do organismo e sua obtenção é basicamente através da alimentação. Entretanto, para suprir a queda em sua quantidade em períodos de privação, o organismo desenvolveu mecanismos para armazenar essa substância e mobiliza-la o mais rápido possível na forma de glicogênio (CHAMPE *et al.*, 2009). O glicogênio é armazenado no fígado e nos músculos, originado pela glicose, a qual é o principal combustível metabólico animal (LEHNINGER, A.L.; NELSON, D. L.; COX, M. M., 2002).

Outro local que podemos encontrar estoques de glicogênio é nos músculos esqueléticos, que servem como reserva de combustível para a síntese de trifosfato de adenosina (ATP) durante a contração muscular. No fígado, há a ocorrência de variações nos níveis de glicogênio hepático, onde após a alimentação eleva-se e com o passar do tempo diminuem lentamente à medida que é utilizado para ajudar a manter os níveis de glicose sanguínea entre a alimentação e durante o jejum (LEHNINGER, A.L.; NELSON, D. L.; COX, M. M., 2002).

Com relação à glicose, esta é oriunda do intestino a qual não foi metabolizada pelo fígado, vai através do sangue, para os outros tecidos. O músculo pode utilizar glicose do sangue ou de suas próprias reservas de glicogênio que são relativamente altas. A glicólise é um dos principais meios para a produção de energia, convertendo a glicose em lactato através da oxidação anaeróbia ou oxidando a glicose completamente através da oxidação aeróbia a CO₂ e H₂O (SMITH, 2007). Para

analisar o parâmetro metabólico do estresse, por exemplo, pode-se verificar o lactato, já que o organismo tenta compensar o suprimento de energia.

De acordo com SCHRECK (2010), o estresse é uma incitação onde o estado fisiológico e bioquímico do animal será alterado para além dos intervalos normais de flutuação, em que, comumente, na tentativa de compensar um agente estressor, o sistema oscila antes de se estabilizar. Moreira et al. (2011), relata que o aumento da glicose sanguínea adverte que ocorreu maior consumo de energia, o que demonstra uma resposta metabólica elevada em animais. Com isso, geralmente seu aumento está relacionado a situações de estresse, sejam estas de origem química ou física.

Segundo ORUÇ; Üner (1999), os níveis de lactato têm sido muito utilizados como medida de metabolismo anaeróbio, pois o aumento desta atividade metabólica parece ser uma resposta rápida para o esgotamento de energia causado pela falta de oxigênio que ocorre após exposição a componentes tóxicos.

2.5. TOXICIDADE DO CORANTE TÊXTIL

Os corantes que apresentam maior toxicidade são os corantes do grupo azoicos, pois o meio redutor é favorável para a clivagem redutiva nos anéis aromáticos e assim há formação de aminas aromáticas com potencial carcinogênico e mutagênico (PINHEIRO et al., 2004).

A toxicidade dos corantes em seres humanos está diretamente relacionada com o tempo e o modo de exposição, ingestão oral, sensibilização da pele, sensibilização das vias respiratórias (GUARATINI; ZANONI, 2000).

Existem estudos que evidenciam que corantes Azóicos solúveis em água, se oralmente ingeridos, são metabolizados na microflora intestinal e excretados com maior rapidez do que compostos menos solúveis (CLARKE E. A. e ANLIKER R., 1995). E a análise do grau de toxicidade oral de corantes, medido através de 50% da dose letal (LD50), tem demonstrado que apenas um número reduzido de corantes pode apresentar toxicidade aguda (LD50).

Já os corantes insolúveis em água poderiam ser biodegradados no fígado, sendo transportados para o intestino e sujeitos a reduções por bactérias da flora normal. Assim, existe grande possibilidade de que nem o corante ou seus metabólitos mostre potencial bioacumulação. Entretanto, os riscos crônicos destes tipos de

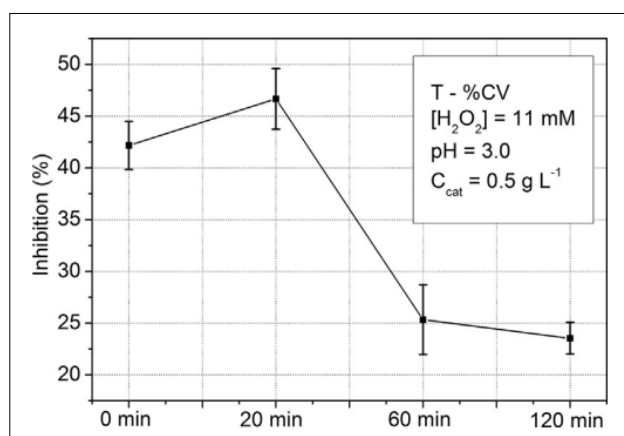
corantes e intermediários levam em consideração suas propriedades carcinogênicas e mutagênicas (JUNG R. STEINLE D. ANLIKER R., 1992).

Dantas, (2005), em seu estudo submeteu um efluente têxtil da indústria catarinense sem nenhum tratamento prévio ao Reagente Fenton e não foi constatada, após essa submissão, toxicidade aguda no bioensaio com *Artemia salina*.

Outra fonte de toxidade dos corantes é devido à presença, em sua composição, de metais pesados (cromo, cobalto, cobre, cádmio, níquel e outros) os quais são tóxicos à flora e a fauna aquática. Efluentes que contenham esses metais pesados e que sejam submetidos a um tratamento com lodo ativado, por exemplo, serão adsorvidos pelo tratamento, trazendo assim problemas posteriores na deposição (BAPTISTA, I.E., 2001).

Vale salientar que em muitos estudos de tratamentos de efluentes que envolvam corantes que podem vir a formar intermediários com maior toxicidade do que o efluente bruto como pode ser observado na Figura 5 a seguir do estudo de DIAS F F., et al., (2016) que demonstra a Curva de inibição do RB5 (corante utilizado) antes e depois da degradação em diferentes tempos de reações, na condição ideal de pH 3 e concentração de $H_2O_2 = 11 \text{ mM}$.

Figura 5 - Curva de inibição do RB5.



Fonte: DIAS F. F., et al. 2016.

DIAS F F. et al. (2016) relatou que o aumento da toxicidade nos primeiros 20 minutos de reação pode ser explicado pela produção de produtos intermediários, que são mais tóxicos que o original Corante RB5.

2.6. LEGISLAÇÃO AMBIENTAL

Em 1934, o Código das Águas foi criando, sendo esse o primeiro a abordar o assunto relacionado com o tema, sendo ele o Decreto 24.643 e a Lei das Águas, Lei 9.433/97, atualizou o tema para os dias atuais, definindo os padrões de qualidade das águas que receberão os efluentes tratados.

Em 1997 a Lei 9.433/97 foi criada a Política Nacional de Recursos Hídricos cujo alguns objetivos descritos são: assegurar à atual e às futuras gerações a necessária disponibilidade de água, em padrões de qualidade adequados aos respectivos usos e incentivar e promover a captação, a preservação e o aproveitamento de águas pluviais. Também apresenta a classificação dos corpos de água e apresenta diretrizes ambientais para o seu enquadramento. Isso servirá como base para as concentrações de poluente que serão permitidos pelas legislações ambientais pertinentes.

Em 13 de maio de 2011 passou a ser vigente a Resolução Conama nº 430, de 13 de maio de 2011, que dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução nº 357/2005, definindo em seu artigo 4º a capacidade de suporte do corpo receptor como o valor máximo de determinado poluente que o corpo hídrico pode receber, sem comprometer a qualidade da água e seus usos determinados pela classe de enquadramento. Essa resolução também vai tratar do assunto toxicidade onde apresenta que deverá ser realizado ensaios ecotoxicológico crônico ou agudo; pelo menos dois níveis tróficos; em função da classe do corpo receptor. Também estabelece que: "...na ausência de critérios de ecotoxicidade estabelecidos pelo órgão ambiental para avaliar o efeito tóxico do efluente no corpo receptor...". Desta forma mantêm a diretriz de que os estados podem estabelecer critérios para avaliar a toxicidade de efluentes, os quais podem ser mais restritivos que os das legislações estaduais.

O Rio Grande do Sul apresentava uma legislação específica relacionada a ecotoxicidade, que dispunha sobre a definição de Critérios e Padrões de Emissão para Toxicidade de Efluentes Líquidos lançados em águas superficiais do Estado do Rio Grande do Sul, essa era a RESOLUÇÃO CONSEMA Nº 129/ 2006 que em 2016, infelizmente sofreu Revogação, através da CONSEMA 334/2016 e o estado do Rio Grande do Sul passou a adotar como critério para controle de toxicidade a Resolução CONAMA Nº 430/2011.

Também a nível estadual, em 2017 entrou em vigor a RESOLUÇÃO CONSEMA nº 355/2017, (substituindo a CONSEMA 128/2006). A RESOLUÇÃO CONSEMA nº 355 dispõe sobre os critérios e padrões de emissão de efluentes líquidos para as fontes geradoras que lancem seus efluentes em águas superficiais no Estado do Rio Grande do Sul.

2.7. TRATAMENTO CONVENCIONAL DO EFLUENTE TÊXTIL

Umas das características básicas do efluente têxtil são de apresentar alta toxicidade, elevada carga orgânica, condutividade (devida aos sais e aditivos do tingimento), cor elevada, pH alcalino, e contaminantes na forma solúvel (VANDEVIVERE, et al., 1998; RAMOS, 2002). É devido a estas características que o tratamento convencional (físico-químico e biológico) tem alto custo e elevado tempo no processo de tratamento.

As trocas rotineiras de corantes da produção na etapa do tingimento faz com que o efluente têxtil varie suas características e principalmente o seu pH, causando problemas no tratamentos biológicos e químicos, pois tem considerável sensibilidade ao pH do meio (HASSEMER, 2006).

Devido a esta variabilidade relacionada à rotina de produção, cada indústria deverá adotar a sequencia/processo de tratamentos existentes que melhor se adapte ao seu efluente, levando em conta sua rotina, custos e infraestrutura. A Tabela 7 estão sendo apresentados os processos (sequência) disponíveis para o tratamento convencional de efluêntes têxteis.

Tabela 7 - Processos convencionais de tratamento de efluentes.

TRATAMENTO	TIPO DE PROCESSO	OPERAÇÃO UNITÁRIA
Primário	Físico	Equalização Gradeamento Clarificação Sedimentação Flotação
	Químico	Neutralização Coagulação Precipitação
Secundário	Biológico	Lodos Ativados Lagoas de Estabilização Filtros Biológicos
Terciário	Físico	Carvão Ativado Ultrafiltração
	Químico	Ozonização Oxidação Avançada

Fonte: Adaptado, PERES e ABRAHÃO, 1998.

2.7.1. Tratamento Primário

O tratamento primário tem por finalidade remoção de sólidos grosseiros, sólidos em suspensão e/ou flutuantes. É fundamental que o tratamento preliminar seja eficiente, pois o sucesso dos tratamentos posteriores, na maioria das vezes depende do bom tratamento preliminar.

Nesta etapa englobam os processos físicos e químicos, os quais são:

- Físicos: Gradeamento, peneiramento, caixa de areia e decantadores.
- Químicos: Floculação, precipitação e neutralização.

2.7.2. Tratamento Secundário

O tratamento secundário engloba a utilização de microorganismos a fim de degradar a matéria orgânica contida no efluente e é um dos mais utilizados nas indústrias.

Os microrganismos por suas ações conseguem transformar ou remover nutrientes, como nitrogênio e fósforo em seu tratamento. Também decompõe carboidratos, óleos e graxas, proteínas e outros compostos orgânicos complexos

transformando-os em CO_2 , H_2O , NH_3 , CH_4 , H_2S , entre outros compostos (DEZOTTI M., et al. 2008). Os processos biológicos podem ser divididos em aeróbicos (utiliza-se bactérias e fungos que requerem oxigênio molecular) e anaeróbicos (não requer oxigênio).

2.7.3. Tratamento Terciário

Os tratamentos descritos anteriormente (primário e secundário) são ineficientes no quesito de remoção da cor do efluente têxtil e removem cerca de 90% da DQO, o que geralmente não é suficiente para o descarte.

De acordo com (MACHADO L, L. 2007), o maior problema encontrado no tratamento de efluentes têxteis é a remoção da cor que o tratamento biológico dificilmente irá remover. Com isso, as técnicas que compõe os tratamentos terciários, que são mais utilizadas para atingir o tratamento esperado e exigido por Lei são a adsorção em carvão ativado, filtração com membranas, coagulação floculação e processos avançados de oxidação. Neste trabalho nosso enfoque será os Processos Oxidativos Avançados descritos a seguir.

2.8. PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS

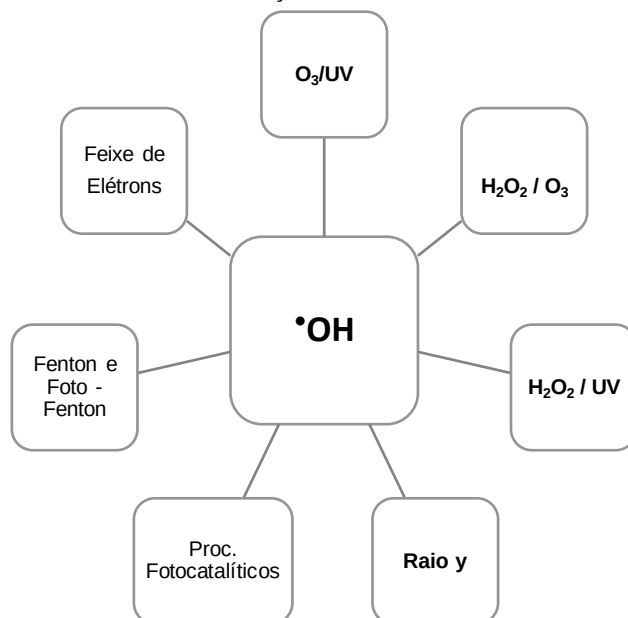
Os Processos Oxidativos Avançados (POAs) são definidos como processos formadores de radicais livres ($\text{HO}^\bullet$), o qual é altamente oxidante. O radical hidroxila é de extrema relevância, pois tem alto poder de oxidar diversos compostos orgânicos em CO_2 , H_2O e íons inorgânicos provenientes de heteroátomos (VOGELPOHL, et al. 2004).

Os POAs são ótimos na aplicação de remoção de cor e na degradação de corantes, de acordo com Cisneros et al. (2002), pois este processo quebra as moléculas orgânicas poluentes transformando-as em espécies inertes (O_2 , H_2O e íons inorgânicos) (LIV et al., 2007).

A formação de radical hidroxila pode ser oriunda de reações envolvendo oxidantes fortes, tais como ozônio (O_3) e peróxido de hidrogênio (H_2O_2). Também são classificados como oxidantes fortes o dióxido de titânio (TiO_2), o óxido de zinco (ZnO) e a irradiação ultravioleta (UV) (SCHRANK S.G., et al., 2004). A geração dos radicais

hidroxilas pode ocorrer por diversas formas e combinações dos processos, os quais podemos visualizar na Figura 6 abaixo.

Figura 6 – Processos Oxidativos Avançados – formas de se obter radicais hidroxila.



Fonte: DANTAS, 2003.

A Tabela 8 a seguir apresenta alguns oxidantes e seu potencial redox (V). Podemos observar que o radical hidroxila é apenas inferior ao Flúor com 3,03 V.

Tabela 8 – Potencial Redox de oxidantes fortes.

ESPÉCIE	POTENCIAL REDOX (V)
Flúor	3,03
Rad. hidroxila	2,8
Oxigênio Atômico	2,42
Ozônio	2,07
H ₂ O ₂ (Peroxido de hidrogênio)	1,78
Permanganato	1,68
Dióxido de cloro	1,57
Cloro	1,36
Iodo	0,54

Fonte: TEIXEIRA E JARDIM, 2004.

2.8.1. Tipos de Processos Oxidativos Avançados

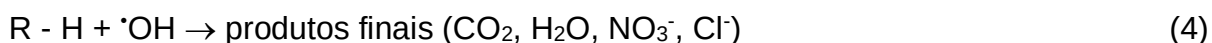
Os POAs descritos abaixo foram selecionados para pesquisa em questão. Estes são: H_2O_2/UV , Fenton homogêneo e o Fenton heterogêneo.

2.8.1.1. H_2O_2/UV

Este é o processo que combina peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e radiação UV. Neste mecanismo o que ocorre é a quebra da molécula (através da radiação) transformando-a em radical hidroxila onde se obtém o rendimento de dois $\cdot OH$ para cada molécula de H_2O_2 (1). Também pode ocorrer a recombinação desses radicais, transformando-os em H_2O_2 (2) (HUANG et al 1993 e LEGRINI et al 1993).



Um dos benefícios da utilização do processo de fotólise, é que além da formação de dois radicais hidroxilas, o resultado da degradação dos poluentes contidos no efluente é a transformação dos mesmos em compostos simples, como: (CO_2 , H_2O , NO_3^- , Cl^-). Este é um dos benefícios que mais chamam a atenção para esta combinação dos Processos Oxidativos Avançados (SCHRANK et al, 2005).



Com relação a radiação UV ela está contida no espectro eletromagnético e situada na faixa de 40 a 400 nm de comprimento de onda onde é localizada entre a luz visível e o raio x. Seus comprimentos de onda são divididos em:

- UV vácuo: 40 – 200 nm;
- UV-C: 200 – 280 nm;
- UV-B: 280 – 315 nm;
- UV-A: 315 – 400 nm.

De acordo com Dantas (2005), a radiação UV ataca e decompõe as moléculas orgânicas pela quebra de suas ligações, gerando assim os radicais hidroxilas. Contudo, a decomposição desta reação ocorre muito lentamente, por isso a combinação da radiação UV com o H_2O_2 , ou outro agente oxidante, é sempre mais eficiente.

A utilização da combinação do peróxido de hidrogênio junto com a radiação UV implica em vantagens e desvantagens conforme descrito a seguir:

Vantagens

- Tecnologia livre de formação de lodos;
- Reduz COT e DQO em tempos adequados;
- Os produtos geralmente são compostos oxidantes de baixo peso molecular, fáceis de degradar;
- Em alguns casos os produtos são dióxido de carbono e água.

Lembrando que a concentração do oxidante e o pH são parâmetros críticos para a eficiência da degradação otimizada.

Desvantagens

- Energia e quantidade de H_2O_2 o que implica em custos;
- Inconveniente presença de carbonatos e de bicarbonatos, devido à reação química;
- O radical formado não tem poder oxidante e a reatividade que caracteriza o radical hidroxila.

As lâmpadas mais convenientes para a utilização neste processo devem emitir radiação entre 210-240 nm, ou seja, na faixa do UV-C. Pois é nessa região que o H_2O_2 mais absorve energia. Ainda com relação às reações pode-se verificar que nas equações 4 e 6 foram consumidos os $(\text{HO}^\bullet)$ diminuindo assim a oxidação. Portanto, deve-se determinar uma quantidade ótima de H_2O_2 disposto no meio para evitar o excesso que retarda a degradação.





2.8.1.2. Reagente Fenton

O Reagente Fenton é um POA homogêneo o qual advém da decomposição do peróxido de hidrogênio (H_2O_2) catalisado por ferro (Fe^{2+}) em meio ácido, gerando assim os radicais hidroxilas (Equação 9).



Os íons de Fe^{3+} formando na equação acima podem vir a reagir com H_2O_2 em uma reação tipo Fenton (Equação 10 a 11), regenerando os íons de Fe^{2+} , suportando assim a reação Fenton (PÉREZ et al, 2002).



O peróxido de hidrogênio pode vir a reagir com radicais hidroxila, operando como iniciador ou/também como sequestrador. (13).



Neste processo pode ocorrer a formação de radicais hidroperoxil $\text{HO}_2^\bullet$ que reagem com íons ferro, conforme ilustrado nas equações 12 e 13.



A indicação do pH ser ácido para se obter a melhor eficiência nas reações Fenton, pode ser observada na equação simplificada do reativo Fenton (DANTAS, 2005). Observa-se que é necessário a presença de íons H^+ , exigindo que se tenha um pH ácido para máxima produção dos radicais hidroxila. De acordo com KUO (1992), o tratamento de efluentes têxteis são mais efetivos em pH's menores que 3,5 onde todos seus corantes analisados nesta situação foram degradados com eficiência.



Uma maneira de otimizar o processo Fenton é a implantação de radiação UV. Este processo é conhecido como Foto-Fenton onde é possível aumentar a eficiência de degradação dos compostos presentes do efluente devido a constante regeneração do Fe^{2+} , por meio da foto-redução do Fe^{3+} (CHEN et al, 1999).

O reagente Fenton já vem sendo estudado e aplicado com sucesso na degradação de diversos tipos de efluentes até mesmo águas residuais contendo pesticidas (BADAWY M.I, GHALYB M.Y, GAD-ALLAH T.A. 2006), efluentes oriundos da indústria farmacêutica (TEKIN H. et al, 2006) entre outros.

Alguns estudos estão trabalhando com a modificação para otimização do processo Fenton convencional. CETINKAYA, G. S., (2018), estudou o processo Reagente Fenton clássico e Fenton modificado via ultra-som, Obteve a melhor porcentagem de descoloração (95% para Pt-Co) utilizando 0,10 g.L⁻¹ de Fe (II) e 2,20 g.L⁻¹ de H₂O₂, por 90 min em pH 3 para o processo clássico de Fenton.

Experiências semelhantes foram realizadas usando 35 kHz de ultra-sons de irradiação, e a melhor porcentagem de descoloração (99% de Pt-Co) foi obtido por meio de 0,05 g.L⁻¹ de Fe (II) e 1,65 g.L⁻¹ H₂O₂ por 60 min em pH 3 para o processo de ultra-som Fenton.

Outro processo de tratamento descrito na literatura é o Eletro-Fenton. No processo não é necessário a adição de sais de ferro. A fonte de Fe^{2+} provem de placas introduzidas diretamente no efluente junto com o peróxido de hidrogênio e submetidas a uma corrente elétrica. Durante o tratamento, uma certa quantidade de ferro é continuamente dissolvida no efluente a partir da placa anódica (TAMBOSI, 2005).

Kushwaha P K., Sangal J P. (2018), através de seu estudo obteve a eliminação total de poluentes sendo totalmente eliminados/transformados em compostos de menor peso molecular após o tratamento com Eletro-Fenton do efluente têxtil demonstrando que esse é um processo evidentemente eficiente.

Sabe-se que este processo tem maior eficiência em pH 3 e que este tipo de tratamento é precedido nos processos industriais de coagulação/floculação com adição de Sulfato de Alumínio fazendo com que esse efluente chegue para a etapa Fenton com o pH 3 sendo benéfico pois não há necessidade de reduzir o pH para o processo (Khouni et al., 2011; Kwang-Ho et al., 2007).

2.8.1.3. Processo Fenton Heterogêneo

Este processo de Fenton Heterogêneo visa suprir necessidades que o processo de Fenton Homogêneo apresenta e também pela utilização de um rejeito que é o cavaco, usado como catalizador neste processo. De acordo com MACHADO L, L. (2007, o processo Fenton Heterogêneo promete suprir a vantagem de não haver um controle rígido do pH, pois o ferro está impregnado no catalizador e assim não sofreria o problema de coagulação e complexação em pH elevado.

Foi sugerido por Kwan (2003) que a formação dos radicais hidroxilas deve acontecer através das reações representadas pelas Equações 17, 18 e 19.



Para oxidação dos compostos orgânicos é dependente a fase de óxidos de ferro que são presentes no compósito (OLIVEIRA et al., 2003) que pode ocorrer através dos radicais $\text{HO}^\cdot$ ou $\text{HO}_2^\cdot$. (EQUAÇÕES 20 e 21).



O processo Fenton Heterogêneo é extremamente relevante pela capacidade de se utilizar rejeitos e resíduos que estariam sendo dispostos em aterros sanitários ou que teriam um custo elevado para sua recomposição ou reutilização.

DIAS F. F., et al. 2016, em seu trabalho reutilizou lama vermelha proveniente de uma indústria de alumínio onde este resíduo é rico em óxido de ferro. Esse estudo apresentou a melhor condição operacional em pH 3 e concentração inicial de H_2O_2 de 11 mM, após 60 min de reação.

- Cavaco metálicos

De acordo com o centro de Informação Metal Mecânico (CIMM), cavaco metálico é o material removido do tarugo durante o processo de usinagem, cujo objetivo é obter uma peça com forma e dimensões definidas. Existem diversas formas e tipos de cavacos, dependente da forma de usinagem ocorrida nos tarugos e do material usinado.

Tipos de cavacos

- Cavacos contínuos: são de grande comprimento, independente da forma, devido a ductilidade do material e a alta velocidade de corte;
- Cavaco cisalhado: ocorre a ruptura parcial ou total do cavaco. A soldagem dos diversos pedaços (de cavaco) é devida a alta pressão e temperatura desenvolvida na região. Ocorre nas partes mais frágeis e com fissuras do material usinado. O que difere um cavaco cisalhado de um contínuo (aparentemente), é que somente o primeiro apresenta um serilhado nas bordas;
- Cavaco Arrancado: este cavaco é produzido na usinagem de materiais frágeis como o ferro fundido. O cavaco rompe em pequenos segmentos devido à presença de grafita, produzindo uma descontinuidade na microestrutura.

Forma de cavacos

Além dos tipos de cavacos podemos classifica-los quanto à sua forma. As classificações usuais dadas às formas são: cavaco em fita, cavaco helicoidal, cavaco espiral, cavaco em lasca ou pedaços. A norma ISO 3685 classifica de maneira mais detalhada de acordo com a Figura 7.

Figura 7 – Classificação da forma dos cavacos, de acordo com a norma ISO 3685.

1 - Cavaco em fita	2 - Cavaco tubular	3 - Cavaco espiral	4 - Cavaco hel. tipo arruela	5 - Cavaco hel. cônico	6 - Cavaco em arco	7 - Cavaco fragmentado	8 - Cavaco tipo agulha
1-1- Longo	2-1- Longo	3-1- Plano	4-1- Longo	5-1- Longo	6-1- Conect.		
1-2- Curto	2-2- Curto	3-2- Cônico	4-2- Curto	5-2- Curto	6-2- Solto		
1-3 - Emaranhado	2-3 - Emaranhado		4-3 - Emaranhado	5-3 - Emaranhado			

Fonte: Norma ISO 3685.

- Cavaco utilizado no processo Fenton Heterogêneo

Os cavacos utilizados no processo no Processo Fenton Heterogêneo são oriundos de uma empresa de usinagem localizada na cidade de Gravataí no estado do Rio Grande do Sul. Estes cavacos são de origem de ferro fundido nodular 45012.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

O trabalho de pesquisa e seus experimentos foram realizados no Laboratório de Pesquisa da Universidade La Salle sediado no município de Nova Santa Rita/RS e no laboratório de Ecogenotoxicologia localizado na sala 712B-1 na Universidade La Salle no município de Canoas/RS.

3.1. MATERIAIS

3.1.1. Reagentes e Catalisadores

O Peróxido de Hidrogênio - H_2O_2 , 50% (Breentag Química Brasil) – foi utilizado em todos os Processos Oxidativos Avançados e $CaOH$ e H_2SO_4 , ambos, em concentração 1 N serão utilizados para a obtenção do pH inicial do meio reacional. Sulfato Ferroso ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$) - (Synth), utilizado no Reagente Fenton e o Sulfito de Sódio anidro (Na_2SO_3) (Dinâmica) para interromper a reação das amostras coletas. Todos os reagentes utilizados nas análises possuem grau analítico (P.A.) e as soluções foram preparadas com água deionizada (Milli-Q).

3.1.2. Efluente Sintético

Geralmente, efluentes oriundos da indústria têxtil são compostos por materiais orgânicos, como corantes, álcool polivinílico (PVA) e ácido poliacrílico (PAA), e materiais inorgânicos tais como cloreto de sódio, sulfato de sódio e sulfato de magnésio. (MO J. et al, (2007). Assim, o efluente sintético que foi utilizado nos ensaios foi elaborado conforme metodologia apresentada por MO J. et al, (2007), e sua composição na Tabela 9.

Tabela 9 – Composição do efluente sintético.

COMPOSIÇÃO	CONCENTRAÇÃO ($g.L^{-1}$)
Corante	0,10
Álcool polivinílico	0,50
NaCl	0,25
Na_2SO_4	0,75

Fonte: MO J. et al, (2007).

O corante utilizado na sintetização foi o Preto de Amido 10B fabricado pela empresa Neon Comercial Ltda., a Tabela 10 apresenta os dados relacionados com este corante.

Tabela 10 - Características do corante Preto de Amido 10B.

FORMULA MOLECULAR	$C_{22}H_{14}N_8Na_2O_9S_2$
Peso molecular	616,5
Cor	Castanho escuro
Densidade bruta	~ 670 kg/m ³
Solubilidade em água:	10 g/L(25°C)
Solubilidade 0,1% em Água	Líquido límpido azul escuro

Fonte: Própria do autor. 2017.

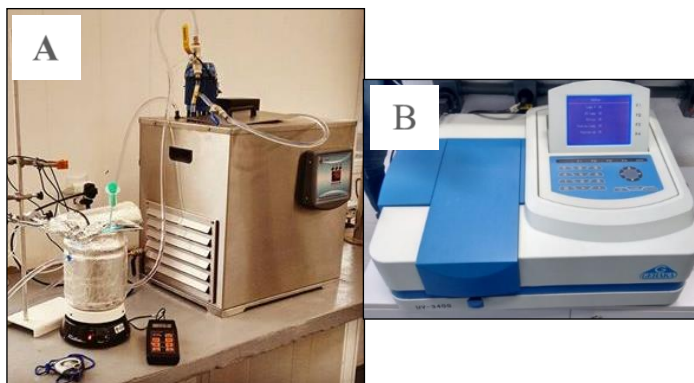
3.1.3. Equipamentos

Os equipamentos foram descritos de acordo com o POA utilizado.

3.1.3.1. UV/H₂O₂

Durante os ensaios a leitura do pH e temperatura foram feitas com um pHmetro (HANNA - modelo HI 8424). Também foi utilizado um reator encamisado com capacidade de 1.250 ml, o controle de temperatura foi feito utilizando um banho termostatizado (Quimis – modelo 0214M2) e a agitação foi realizada por um agitador magnético (Fisatom – Modelo 752). Esse sistema dispõe de uma fonte de radiação UVC (254nm), oriundo de uma lâmpada da marca Osram de 9 W. Para análise de degradação do efluente foi utilizado um espectrofotômetro modelo Gehaka VIS-340G. Todo o sistema foi revestido de papel alumínio para evitar a perda de radiação. A Figura 9 a seguir, demonstra o sistema montado sendo realizados testes experimentais e o espectrofotômetro utilizado para análise das amostras.

Figura 8 – (A) Reator fotoquímico e outros equipamentos e (B) espectrofotômetro.



Fonte: própria do autor. 2017.

3.1.3.2. Reagente Fenton

Durante os ensaios a leitura do pH e temperatura foram feitas com um pHmetro (HANNA - modelo HI 8424). Também foi utilizado um reator encamisado com capacidade de 1.250 ml, o controle de temperatura foi feito utilizando um banho termostatzado (Quimis – modelo 0214M2) e a agitação foi realizada por um agitador magnético (Fisatom – Modelo 752). O espectrofotômetro que foi utilizado para as leituras de absorbância das amostras foi da marca Bel Photonics SP1105. Para o sistema de filtração das amostras após a floculação do material em suspensão foi utilizado uma bomba a vácuo e filtro de membranas de acetato de celulose da marca Sartorius Stedim (0,45 μm de porosidade). A Figura 9 ilustra alguns equipamentos utilizados no processo.

Figura 9 – Equipamento de filtração e Espectrofotômetro Bel Photonics SP1105



Fonte: própria do autor. 2018.

3.1.3.3. Fenton heterogêneo

Durante os ensaios a leitura do pH foram feitas com um pHmetro (HANNA - modelo HI 9811 5). Foi utilizado uma coluna de vidro com capacidade para 1 litro preenchida com os cavacos metálicos. Utilizou-se uma bomba com ajuste de pulsos para transportar o efluente sintético pelo sistema de acordo com o tempo de detenção desejado. Foi preparado 20 L de efluente sintético e junto com o mesmo foi acrescentado 52,6 ml de H_2O_2 , na proporção de 1:1. O pH foi ajustado para 3 no recipiente em que se encontrava o efluente sintético antes de entrar na coluna de oxidação. O sistema está sendo ilustrado na Figura 10 abaixo.

Figura 10 – (A) bancada de execução do processo Fenton Heterogêneo. (B) detalhe dos cavacos na coluna.



Fonte: Própria do autor. 2018.

Os cavacos utilizados no processo no Processo Fenton Heterogêneo, (Figura 11) são oriundos de uma empresa de usinagem localizada na cidade de Gravataí no estado do Rio Grande do Sul. Estes cavacos são de origem de ferro fundido nodular 45012.

A Tabela 12 apresenta a composição química do Ferro Fundido FE 45012. Entre os elementos que o compõe, exceto o ferro, no máximo temos 7,53%, ou seja, este material tem disponíveis 92,47% de ferro em sua composição.

Tabela 11 – Composição química do FE 45012.

Elementos (%)	C*	Si	Mn máx.	S máx.	P máx.	Mg
FE 45012	3,30-4,00	2,20-3,10	0,25	0,020	0,10	0,03-0,06

Fonte: <http://www.favorit.com.br>

Figura 11 - Cavacos utilizados no processo Fenton Heterogêneo.



Fonte: Própria do autor. 2018.

3.2. PROCEDIMENTOS ANALÍTICOS

Os métodos utilizados em todos os POAS estão sendo descritos nos itens a seguir.

3.2.1. Procedimento Analítico

Os procedimentos analíticos dos POAS estão sendo descritos nos itens a seguir de acordo com seu processo.

3.2.1.1. UV/H_2O_2

As concentrações de corante nas soluções foram determinadas em um espectrofotômetro de absorção molecular modelo UV340G-Visível, marca GEHAKA. Para determinação das concentrações foi montada uma curva de calibração a partir de padrões com concentrações conhecidas. A curva de calibração relaciona a concentração do corante com a área (integrada) obtida abaixo do espectro de absorção. As determinações das áreas dos espectros de absorção foram realizadas com o auxílio do software Origin 6.0.

3.2.1.2. *Reagente Fenton*

A degradação foi analisada através de espectrofotômetro de feixe simples, no comprimento de onda de 600 nm após a preparação de cada amostra coletada. A preparação ocorreu após período de submissão ao processo, elevando-se o pH do meio reacional para 8, acrescentando-se CaOH. Após o ajuste do pH o sistema era mantido em repouso por 1 hora para que ocorresse a etapa de coagulação/floculação. No final desta etapa alíquotas eram retiradas, filtradas e analisadas.

3.2.1.3. *Fenton Heterogêneo*

A análise da degradação do Fenton Heterogêneo foi analisada da mesma forma que o processo descrito no item anterior – Reagente Fenton.

3.2.2. Planejamento Experimental

O Planejamento Experimental é uma técnica utilizada para se projetar e planejar experimentos. Permite estimar uma resposta que é influenciada por uma ou mais variáveis, chamadas de fatores, e se esses fatores, por sua vez, se afetam. Inicialmente, os níveis de cada fator selecionados devem ser especificados, onde as variações dos mesmos ocasionam mudanças na resposta.

Esta técnica é de extrema relevância, pois além de ser mais confiáveis, economiza recursos financeiros e tempo. O método que será aplicado nos processos descritos abaixo é o chamado de Método da Superfície de Resposta, pois permite saber a otimização dos processos e a influência dos fatores definidos.

3.2.2.1. Tipo Box-Behnken

O Planejamento *Box-Behnken* é um planejamento que trabalha com três fatores e três níveis (BOX e BEHNKEN, 1960; BOX et al, 1978). Este planejamento permite a construção de um modelo polinomial de segunda ordem para caracterizar e/ou otimizar um processo com um menor número de experimentos. Este modelo inclui pelo menos um nível intermediário (0), estabelecido para cada combinação de fatores. O modelo apresenta a seguinte forma:

$$Y_i = a_0 + a_1X_1 + a_2X_2 + a_3X_3 + a_4X_1:X_2 + a_5X_2:X_3 + a_6X_1:X_3 + a_7X_1^2 + a_8X_2^2 + a_9X_3^2 + E$$

Onde, $a_0 - a_9$ são os coeficientes de regressão, X_1 a X_3 denotam os fatores, Y é a resposta medida associada com as combinações dos fatores e E representa o erro experimental. A Tabela 12 mostra os fatores e seus níveis para o desenvolvimento de Box-Behnken e a Tabela 13 o planejamento experimental tipo Box-Behnken.

Tabela 12 - Fatores e seus níveis para o desenvolvimento de Box-Behnken.

FATORES		NÍVEIS		
Fator A	X1	-1	0	1
Fator B	X2	-1	0	1
Fator C	X3	-1	0	1

Fonte: (BOX e BEHNKEN, 1960).

Tabela 13 - Planejamento experimental tipo Box-Behnken.

EXPERIMENTO N.º	VARIÁVEIS CODIFICADAS		
	X1	X2	X3
1	-1	-1	0
2	1	-1	0
3	-1	1	0
4	1	1	0
5	-1	0	1
6	1	0	1
7	-1	0	-1
8	1	0	-1
9	0	-1	1
10	0	1	1
11	0	-1	-1
12	0	1	-1
13	0	0	0
14	0	0	0
15	0	0	0

Fonte: (BOX e BEHNKEN, 1960).

3.2.3. Experimentos de degradação

Os experimentos propostos neste trabalho serão realizados nos sistemas e procedimentos descritos a seguir.

3.2.3.1. Procedimento de degradação pelo processo Fotoquímico

UV/H₂O₂

Em um reator encamisado com temperatura controlada (20°C) por banho termostatizado, sob agitação magnética foi colocado 1 Litro de efluente sintetizado e seu pH ajustado de acordo com o planejamento experimental. Em seguida, foi adicionado o peróxido de hidrogênio nas concentrações estabelecidas para cada ensaio, instante no qual a fonte da radiação UVC foi acionada e o tempo começou a ser cronometrado. As amostras foram coletadas apenas após o final do experimento. As amostras coletadas foram de 30 ml utilizando uma seringa e adicionadas em um frasco contendo 0,15 g de sulfito de sódio, para neutralização de residuais de peróxido

(as amostras serão coletadas apenas no final do tempo do experimento). Na sequência foram realizadas análises de absorbância no espectrofotômetro. A Tabela 14 e Tabela 15 mostram os fatores e seus níveis para o desenvolvimento de Box-Behnken.

Tabela 14 - Fatores e seus níveis para o processo Fotoquímico UV/H₂O₂

FATORES		NÍVEIS		
Tempo (min)	X1	60	90	120
pH	X2	3	7	11
H ₂ O ₂ (mg L ⁻¹)	X3	500	1000	1500

Fonte: (BOX e BEHNKEN, 1960).

Tabela 15 - Planejamento Box Behnken com matriz das variáveis

Ensaios	Tempo (min)	pH	H ₂ O ₂ (mg L ⁻¹)
1	60	3	1000
2	120	3	1000
3	60	11	1000
4	120	11	1000
5	60	11	1500
6	120	7	1500
7	60	7	500
8	120	7	500
9	90	3	1500
10	90	11	1500
11	90	3	500
12	90	11	500
13	90	7	1000
14	90	7	1000
15	90	7	1000

Fonte: (BOX e BEHNKEN, 1960).

3.2.3.2. Procedimento de degradação pelo processo Reagente Fenton

Em um reator encamisado com temperatura controlada a 20°C por banho termostatizado e sob agitação magnética foi colocado 500 ml de efluentes sintético e seu pH ajustado (H₂SO₄ e/ou CaOH) de acordo com o planejamento do experimento. Em seguida, adicionou-se o peróxido de hidrogênio e o sulfato ferroso nas concentrações estabelecidas, instante no qual, o tempo começou a ser cronometrado.

No final de cada ensaio (30 minutos) foram coletadas amostras de 30 ml e tiveram seu pH ajustado para 8 para que a reação fosse interrompida. Manteve-se as amostras em repouso por 1 hora para que o material em suspensão floculasse/coagulasse. No final desta etapa alíquotas serão retiradas, filtradas e analisadas. A Tabela 16 e Tabela 17 mostram os fatores e seus níveis.

Tabela 16 - Fatores e seus níveis para o Reagente Fenton

FATORES		NÍVEIS		
Razão $\text{H}_2\text{O}_2:\text{Fe}^{2+}$	X1	45:1	30:1	15:1
C. H_2O_2	X2	0,9862	1,3149	1,6436
pH	X3	2	3	4

Fonte: (BOX e BEHNKEN, 1960).

Tabela 17 - Planejamento Box Benhnken com matriz das variáveis.

Ensaio	Razão $\text{H}_2\text{O}_2:\text{Fe}^{2+}$	C. H_2O_2 (mg L^{-1})	pH
1	45:1	0,9862	3
2	15:1	0,9862	3
3	45:1	1,6436	3
4	15:1	1,6436	3
5	45:1	1,3149	2
6	15:1	1,3149	2
7	45:1	1,3149	4
8	15:1	1,3149	4
9	30:1	0,9862	2
10	30:1	1,6436	2
11	30:1	0,9862	4
12	30:1	1,6436	4
13	30:1	1,3149	3
14	30:1	1,3149	3
15	30:1	1,3149	3

Fonte: (BOX e BEHNKEN, 1960).

A quantificação da massa de sulfato ferroso utilizado e a concentração de H_2O_2 foi baseada na relação de eficiência $\text{H}_2\text{O}_2:\text{DQO}$ demonstrada em ANEXO.

A preparação das amostras para submissão aos ensaios de ecotoxicidade do efluente tratado do Reagente Fenton, após todas as etapas descritas acima, ainda foi submetido ao processo de coagulação, utilizando PAC (Policloreto de Alumínio) e pelo processo de floculação através do floculante FXCS7.

3.2.3.3. Procedimento de degradação pelo processo Fenton Heterogêneo – Cavacos

Os procedimentos relacionados com o Processo Fenton Heterogêneo, que utilizou o rejeito de usinagem – cavacos metálicos, não foi aplicado a técnica de planejamento de experimentos, pois realizou-se apenas ensaios preliminares, afim de investigar o potencial e a capacidade de degradação para que em estudos futuros possamos aplicar a técnica de modo eficiente. Esse processo foi realizado afim de verificar o potencial de degradação do material utilizado para fornecimento de ferro para o processo. Na Tabela 18 abaixo demonstra-se os tempos de detenção calculados e utilizados de acordo com a capacidade da coluna. Utilizou-se uma coluna com o volume de 785,4, cm³ e foi preenchida com cerca de 650 g de cavacos formando um leito com porosidade de 33%. Todos os ensaios foram realizados em fluxo ascendente, sendo evitada a expansão do leito

Tabela 18 – Tempos de detenção utilizados no processo de degradação Fenton Heterogêneo.

Tempo de detenção (minutos)	Q (mL/min)	Pulso/min
3	178,80	208
10	53,64	63
20	26,82	32
30	17,88	22
40	13,41	17
50	10,73	14
60	8,94	11
90	5,96	8

Fonte: própria do autor. 2018.

O efluente foi preparado da mesma forma que os demais processos, contudo, a quantidade de H₂O₂ utilizada foi colocada diretamente de recipiente em que estava disponível o efluente a ser tratado, ou seja, antes de entrar na coluna. O pH também foi ajustado neste recipiente para pH 3. O processo foi realizado a temperatura ambiente, aproximadamente 20° C. A seguir está sendo apresentado na Tabela 19 quantidade de H₂O₂ testadas e utilizadas no processo Fenton Heterogêneo.

Tabela 19 - Concentrações de H_2O_2 testadas do processo Fenton Heterogêneo.

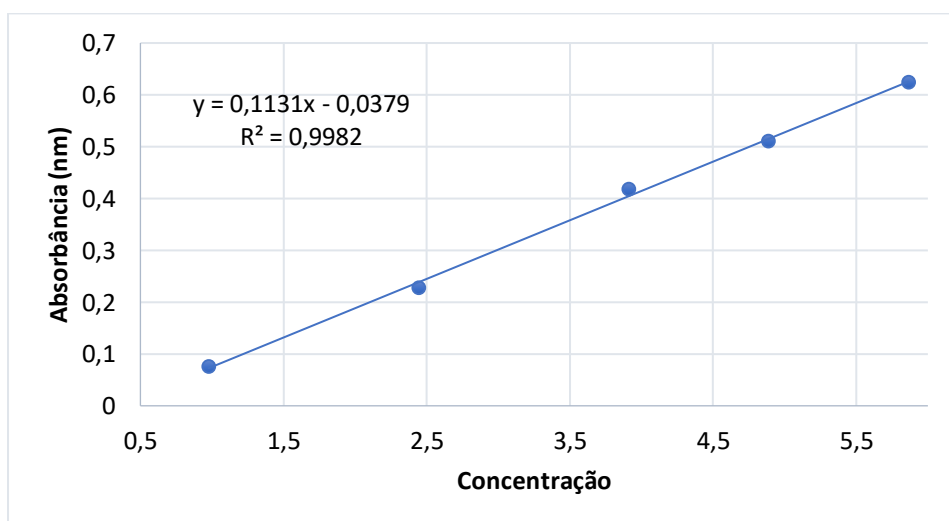
$[\text{H}_2\text{O}_2]:[\text{DQO}]$	Volume de H_2O_2 (mL/L)
0,5	1,3149
1	2,6298
1,5	3,9446

Fonte: Própria do autor. 2018.

A cada etapa do experimento, após os 90 minutos, todo o sistema foi lavado com solução ácida para remover o ferro oxidado para que uma nova concentração de H_2O_2 fosse testada.

3.2.4. Determinação da concentração residual de H_2O_2

O residual de Peróxido de Hidrogênio (H_2O_2) foi determinado na amostra em que se obteve o melhor resultado de degradação nos processos de tratamentos utilizados. Para determinação utilizou-se um método espectrométrico, baseado na formação do cátion peroxovanádio após reação com metavanadato (NH_4VO_3) em meio ácido. Nesse método é realizado as leituras de absorvância em comprimento de onda de 450 nm. (NOGUEIRA, OLIVEIRA, PATERLINI, 2005). Uma curva de calibração para o método metavanadato foi confeccionada para avaliar a confiabilidade dos resultados apresentados pelo método de análise de H_2O_2 (Figura 13).

Figura 12 - Curva de Calibração para verificação do residual de H_2O_2 .

Fonte: Própria do autor. 2018.

3.2.5. Determinação da Concentração Residual de Ferro

O residual de ferro total foi realizado através do método colorimétrico o-fenantrolina (APHA, 1995).

3.2.6. DQO

As análises de Demanda Química de Oxigênio (DQO) do Efluente Bruto Sintético foram realizadas através do método colorimétrico de Refluxo Fechado, segundo metodologia padrão (APHA, 1995).

3.2.7. Testes de Toxicidade

Os experimentos e as análises laboratoriais relacionados aos ensaios toxicológicos foram realizados utilizando uma população experimental de peixes da espécie *Danio rerio*, conhecido como zebrafish, que foram adquiridos a partir de um fornecedor comercial.

3.2.7.1. Aspectos Éticos

O projeto de pesquisa foi aprovado pela Comissão de Ética do Uso Animal da Universidade La Salle Canoas/RS (CEUA) em reunião no dia 03/08/2017 registrado com nº 002/2017 sob responsabilidade da Doutora Alessandra Marqueze.

3.2.7.2. Tempo de Exposição

Os animais foram submetidos a uma exposição aguda ao contaminante. O tempo considerado como exposição aguda é de 48 horas conforme recomenda a norma de Ecotoxicologia aquática da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), NBR 15088:2011, para método estático com peixes.

3.2.7.3. Procedimentos com *Danio rerio*

Os peixes foram acondicionados em um aquário com as medidas (50x50x50cm) – (Figura 13), com 120 litros de água de abastecimento sem cloro por um período de 7 dias, para aclimação e a fim de eliminar possíveis agentes contaminantes que possam interferir em sua sobrevivência. A partir deste estoque os peixes são transferidos e distribuídos nas unidades experimentais, 24 horas antes do experimento para aclimação.

Figura 13 - Aquário (50x50x50cm) de aclimação.



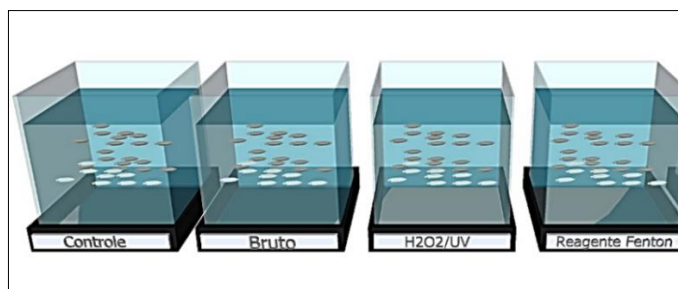
Fonte: Própria do autor. 2018.

No presente projeto, o foco com relação aos ensaios de toxicidade foi a pesquisa em exposição aguda do efluente têxtil sintético contendo o azo corante Preto de Amido 10B bruto e dos efluentes que receberam os tratamentos pelos métodos propostos.

Os peixes Zebrafish (*Danio rerio*) foram divididos em grupos e colocados em aquários de abastecimento e bomba de oxigenação sem o carvão ativado, 24 horas antes da contaminação para minimizar o estresse.

Um aquário foi do grupo controle, este, sem a presença de efluente têxtil utilizado. Nos demais aquários, total de 3, foram divididos em: 1 com o Efluente Bruto e nos outros 2 os efluentes oriundos das amostras que obtiveram os melhores resultados dos tratamentos propostos (oriundo do planejamento de experimentos): o Efluente UV/H₂O₂ e o Efluente Fenton. A ilustração dos aquários pode ser visualizada na Figura 14 abaixo.

Figura 14 – Ilustração dos aquários.



Fonte: própria do autor. 2017.

Durante o período da exposição aguda, às 48 horas, foi analisado o pH, que deve ser de 6,5 a 7,5, o oxigênio dissolvido, que deve permanecer acima de 5 mg/L, e a temperatura que deve estar entre 23°C a 27°C, estas análises foram feitas nos 4 aquários. Após o período de exposição aguda de 48 horas os peixes foram capturados com rede e serão crio anestesiados (WILSON et al., 2009), consequentemente eutanasiados. Até o dia da análise o material foi preservado sob congelamento em equipamento refrigerado.

3.2.7.4. Análises bioquímicas dos peixes

Nas análises bioquímicas dos peixes, foram separados os peixes de cada tratamento. Posteriormente foram pesados e retiraram-se as nadadeiras caudais e a cabeça e usou-se o restante como amostra, e logo após foi feito o processamento do tecido para ser utilizado nas análises bioquímicas.

Para o processamento foi usado uma solução aquosa de KOH 30%, a 100 °C em banho-maria por 1 hora. Após a digestão das amostras, os tubos foram resfriados e adicionados 5 gotas de solução saturada de sulfato de sódio (Na_2SO_4) e agitados em Vortex até a eliminação das bolhas de gás carbônico (CO_2). Em seguida foram adicionados 4 ml de álcool etílico, sendo as amostras novamente agitadas e levadas para centrifugação durante 10 minutos a 3.000 rpm. Imediatamente, o sobrenadante foi descartado e o *pelet* lavado com 2 ml de água quente, sendo adicionado novamente 4 ml de álcool etílico e agitado, retornando para a centrifugação nas mesmas condições anteriores, repetindo este procedimento 2 vezes seguidas.

No próximo passo, o *pelet* foi ressuspenso com 2 ml de água quente, e desta solução retira-se para outros tubos, uma amostra de 500 µl e é adicionado a ela 500 µl de ácido clorídrico (HCl) 4M e novamente levados para o banho-maria por 1 hora a

100 °C em tubos tampados. Após resfriados, são novamente retiradas as bolhas com Na_2CO_3 3M (VAN HANDEL, 1965). Após este procedimento as amostras foram usadas para as determinações de glicogênio, glicose e lactato conforme descrito abaixo.

- Glicogênio

Para a determinação do glicogênio foi utilizado o método de Van Handel (1965) conforme descrito acima e quantificado como glicose, após hidrólise ácida e neutralização.

- Glicose

Dando continuidade às análises a glicose foi determinada por meio do kit de glicose, referência 133 da marca Labtest Diagnóstica S.A. para as quantidades amostrais, sendo utilizados 80 µl de amostra e 100 µl de reagente em cada tubo. A Glicose Liquiform tem a finalidade de ser um sistema enzimático para a determinação da glicose no sangue. Deve-se misturar vigorosamente e incubar em banho-maria a 37°C durante 15 minutos, sendo que o nível de água deve ser superior ao nível dos reagentes nos tubos de ensaio. Determinar as absorbâncias do teste e padrão em 505 nm, acertando o zero com o branco e a cor é estável por 30 minutos.

- Lactato

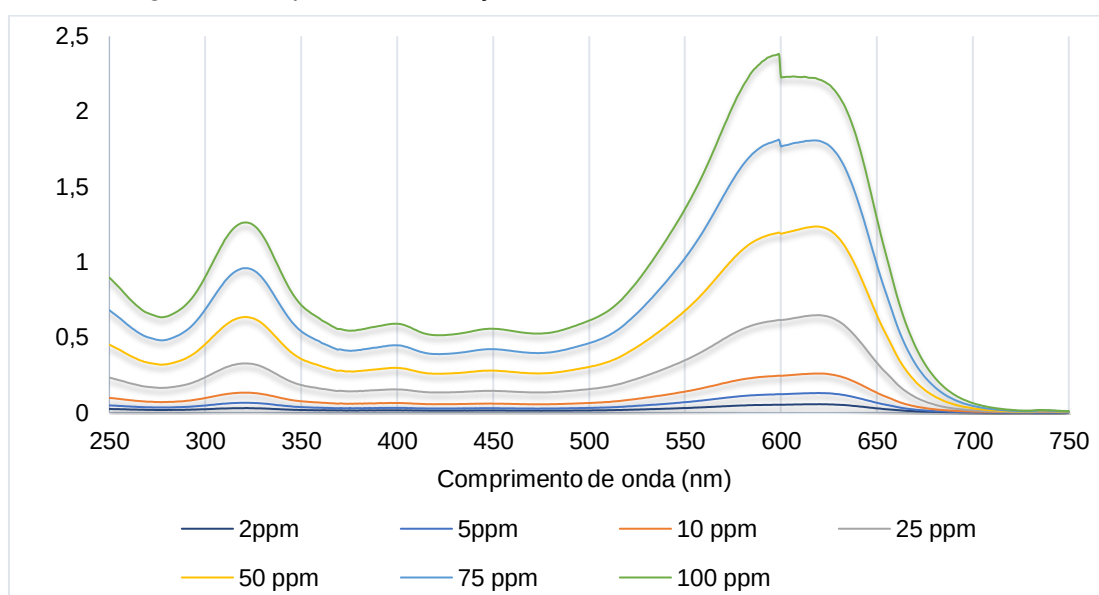
Após a digestão das amostras, como foi citado no item 4.2.2, o lactato foi determinado através do Kit da Katal Biotecnológica Ind. Com. Ltda, sendo utilizados 80 µl de amostra e 100 µl de reagente em cada tubo de ensaio. Este kit tem um sistema que se destina à determinação do lactato no plasma. Para dar continuidade ao procedimento deve-se homogeneizar bem e incubar durante 5 minutos a 37°C, e determinar as absorbâncias do teste e do padrão em 540 nm acertando o zero com o branco, a cor formada é estável por 30 minutos.

4. RESULTADO E DISCUSSÃO

4.1. CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE

Com o objetivo de identificar o comprimento de onda de máxima absorção do efluente têxtil sintético utilizado nos experimentos foi obtido o espectro de absorção UV/Vis de 250 nm à 750 nm, conforme ilustrado na Figura 15 abaixo.

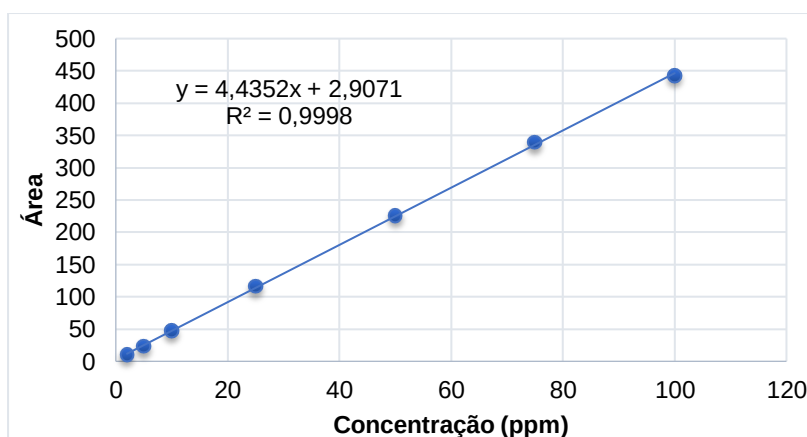
Figura 15 - Espectro de absorção molar UV/Vis do efluente têxtil sintético.



Fonte: Própria do autor, 2017.

Com esta informação foi possível determinar uma curva de calibração para padronização e análise da concentração de corante apresentado na Figura 16.

Figura 16 - Curva de calibração do efluente sintético.



Fonte: Própria do autor, 2017.

O espectro de absorção molar UV/Vis do efluente têxtil sintético apresentou dois picos de absorção máximos, 321 nm e 600 nm. O pico localizado em 600 nm corresponde ao grupo cromóforo (responsável por sua cor) do corante enquanto que o pico presentes em 321 nm é atribuído aos anéis aromáticos do corante. Com relação a DQO o Efluente Bruto Sintético apresentou 737,2 mg/L que foi utilizado para cálculos das proporções de $\text{H}_2\text{O}_2:\text{Fe}^{2+}$.

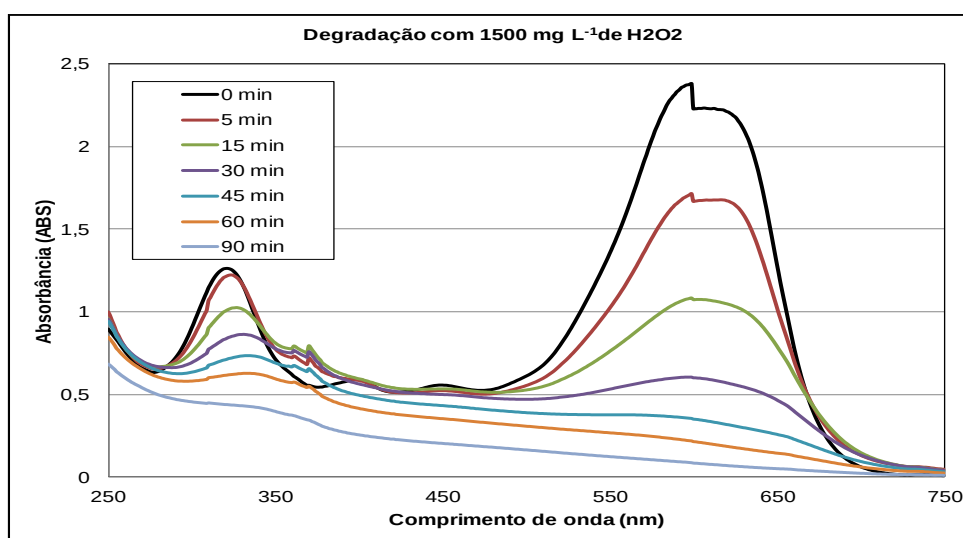
4.2. PROCESSO OXIDATIVO AVANÇADO $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$

Este item dos resultados e discussões se dedica aos dados obtidos nos ensaios relacionados com o estudo do Processo Oxidativo Avançado $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$.

4.2.1. Resultados do Estudo Preliminar

A Figura 17 demonstra o gráfico dos resultados dos espectros de absorção do corante para os tempos de degradação para a concentração de $1500 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. Pode-se observar que na medida em que o tempo de degradação aumenta as áreas dos espectros diminui. A taxa de remoção de cor é de 13,03% para os 5 min iniciais, 26,78% para 15 min, 41,48% para 30 min, 53,30% para 45 min, 62,7% para 60 min e 77,1% para 90 min de reação.

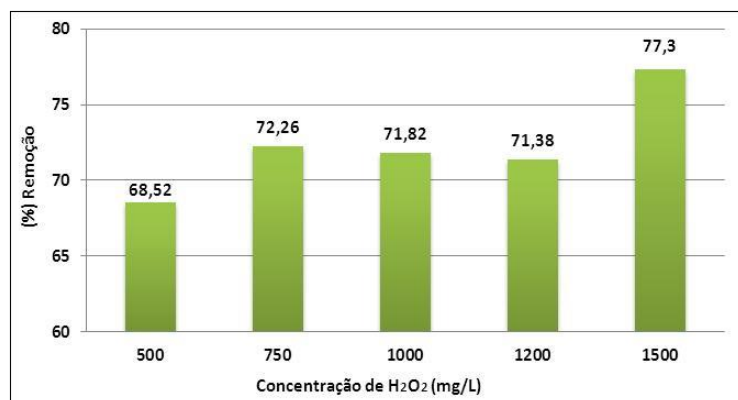
Figura 17 - Gráfico do resultado da absorbância com a aplicação de $1500 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{O}_2$ no processo.



Fonte: Própria do autor. 2017.

A Figura 18 ilustra o percentual de degradação em função das concentrações de H_2O_2 , utilizados nos experimentos.

Figura 18 - % de Remoção em cada concentração de H_2O_2 utilizados nos ensaios.



Fonte: Própria do autor. 2017.

Observa-se pelos resultados apresentados no gráfico acima que o percentual de remoção variou entre 68,52% a 77,3% não apresentando uma considerada diferença, inclusive entre as concentrações de 750 mg L^{-1} e 1200 mg L^{-1} . O maior % de remoção foi apresentado na concentração de 1500 mg L^{-1} de H_2O_2 mas não sendo um valor expressivo variando apenas 8,78 com relação a aplicação de 500 mg L^{-1} .

4.2.2. Análise dos ensaios de eficácia do processo de tratamento de $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ através do planejamento experimental

A análise dos resultados obtidos para o tempo de reação, pH do meio reacional e concentração de peróxido, tendo como resposta o percentual de remoção de cor, foi realizada através de métodos estatísticos, utilizando-se o programa “Action” versão 3.5 de acordo com o planejamento fatorial Box Behnken com três repetições no ponto central, cuja a matriz do planejamento é apresentada na Figura 19.

Figura 19 - Planejamento Box Benhnken com matriz das variáveis independentes reais e a variável resposta para os ensaios de degradação.

Ensaio	Tempo (min)	pH	H ₂ O ₂ (mg L ⁻¹)	% Remoção de cor
1	60	3	1000	34,05
2	120	3	1000	49,08
3	60	11	1000	23,01
4	120	11	1000	55,66
5	60	11	1500	35,32
6	120	7	1500	33,21
7	60	7	500	20,68
8	120	7	500	38,08
9	90	3	1500	43,22
10	90	11	1500	52,31
11	90	3	500	23,52
12	90	11	500	45,97
13	90	7	1000	32,56
14	90	7	1000	30,63
15	90	7	1000	33,16

Fonte: própria do autor. 2018.

4.2.3. Análise dos Resultados do Planejamento Experimental

A Tabela 20 apresenta o resultado do teste de variância realizado para o experimento.

Tabela 20 - Efeitos estimados do planejamento Box-Behnken.

Tabela da ANOVA					
Fatores	G.L.	Soma de Quadrados	Quadrado Médio	Estat. F	P-valor
Tempo	1	495,653	495,653	7,516	0,041
pH	1	91,666	91,666	1,390	0,291
C__H ₂ O ₂	1	160,295	160,295	2,431	0,180
I(Tempo^2)	1	5,397	5,397	0,082	0,786
I(pH^2)	1	291,785	291,785	4,425	0,089
I(C__H ₂ O ₂ ^2)	1	0,241	0,241	0,004	0,954
Tempo:pH	1	77,616	77,616	1,177	0,327
Tempo:C__H ₂ O ₂	1	95,160	95,160	1,443	0,283
pH:C__H ₂ O ₂	1	44,622	44,622	0,677	0,448
Resíduos	5	329,723	65,945		

Fonte: própria do autor.

Pode-se observar pela análise da ANOVA que a variável tempo apresentou um efeito significativo (p-valor <0,05). Embora as variáveis pH e concentração de peróxido não terem apresentado um efeito significativo pode-se observar em termos comparativos que a variável concentração de peróxido exerce maior influência, seguido pela variável pH e tempo.

4.2.4. Modelagem (Análise dos Coeficientes do Modelo)

A Tabela 21 apresenta os coeficientes principais e de interação das variáveis independentes, tendo como resposta à remoção de Cor (%), para um modelo quadrático, considerando as interações entre as variáveis com um limite de confiança de 95%. Conforme mostra a Tabela 21 que envolve as variáveis estudadas e a interação entre elas, os coeficientes dados pelo intercepto e Tempo foram estatisticamente significativos sobre a variável resposta, remoção de Cor (%).

Tabela 21 - Coeficientes estimados pelo planejamento Box-Behnken.

<i>Coeficientes</i>				
<i>Preditor</i>	<i>Estimativa</i>	<i>Desvio Padrão</i>	<i>Estat.t</i>	<i>P-valor</i>
Intercepto	32,117	4,688	6,850	0,001
Tempo	7,871	2,871	2,742	0,041
pH	3,385	2,871	1,179	0,291
C__H ₂ O ₂	-4,476	2,871	-1,559	0,180
I(Tempo^2)	-0,550	4,226	-0,130	0,902
I(pH^2)	8,883	4,226	2,102	0,090
I(C__H ₂ O ₂ ^2)	0,255	4,226	0,060	0,954
Tempo:pH	4,405	4,060	1,085	0,327
Tempo:C__H ₂ O ₂	4,878	4,060	1,201	0,283
pH:C__H ₂ O ₂	3,340	4,060	0,823	0,448

Fonte: própria do autor. 2018.

De acordo com a Tabela 6 e partindo-se dos efeitos significativos propõe-se o modelo:

$$Y = 32,117 + 7,871 \cdot X_1$$

- Medida Descritiva da Qualidade do Ajuste

Para avaliar os ajustes realizados pelo modelo e sua qualidade utilizamos os resultados encontrados para o coeficiente de determinação R^2 e o R^2 Ajustado, permitindo ter ideia da qualidade do ajuste do modelo de regressão. Como obtemos um R^2 de 0,793, indicando que um modelo quadrático representa bem a relação entre os efeitos e a resposta.

Tabela 22 - Tabela de Coeficientes de Determinação para o modelo proposto pelo Planejamento Box-Behnken.

Medida Descritiva da Qualidade do Ajuste			
Desvio Padrão dos Resíduos	Graus de Liberdade	R^2	R^2 Ajustado
8,121	5	0,793	0,420

Fonte: própria do autor. 2018.

Entretanto, para conhecer o modelo quadrático proposto possui significância estatística e se é útil para fazer previsão deve-se fazer uma análise de variância (ANOVA), para o modelo proposto.

Para avaliar a falta de ajuste no modelo de regressão aplica-se o teste de falta de ajuste. O teste assume que a normalidade, independência e homocedasticidade da variância dos resíduos sejam válidos. Assim, após o ajuste, é importante verificar se o modelo proposto é adequado. A síntese dos resultados da análise de regressão para todas as variáveis respostas analisadas é mostrada na Tabela 23.

Tabela 23 - Resultados da análise de regressão para tempo, pH e concentração de peróxido.

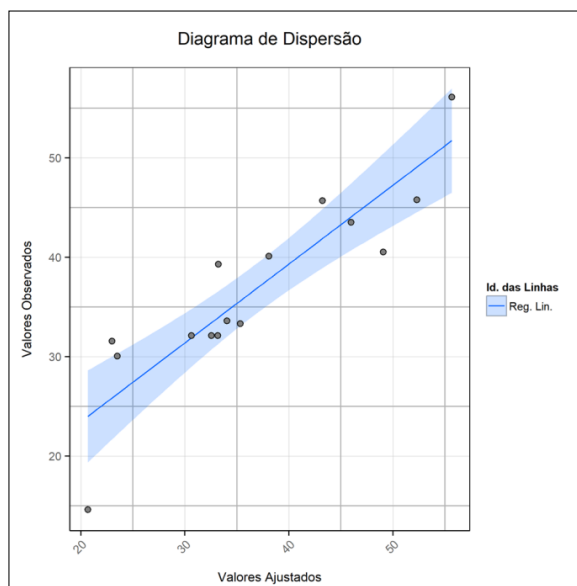
Teste de Falta de Ajuste					
	GL	Soma de Quadrados	Quadrado Médio	F. cálc.	F. tab.
Regressão	9	1262,434	140,27	2,12	4,77
Resíduos	5	329,723	65,945		
Falta de Ajuste	3	326,228	108,743	62,21	19,16
Erro Puro	2	3,495	1,748		

Fonte: própria do autor. 2018.

A análise da ANOVA mostra que o modelo proposto não possui significância estatística, ao nível de 95% de confiança, uma vez que o valor de $F_{\text{calculado}}$ (MQ_R/MQ_r = 2,12) é menor F_{tabelado} ($F_{9,5} = 4,77$). Ou seja, o fator resultado da análise ($F_{\text{calculado}}$) é maior que o F_{tabelado} , considerando os graus de liberdade referentes aos parâmetros significativos (regressão) e aos resíduos. A avaliação do modelo também pode ser

feita através da observação do gráfico dos valores preditos versus os valores observados que são mostrados na Figura 20 abaixo.

Figura 20 – Gráfico dos valores observados versus valores preditos para remoção de Cor.



Fonte: própria do autor. 2018.

Os valores preditos pelo modelo são representados pela reta, enquanto que os valores observados se representam pelos pontos. Salienta-se que, como o modelo não é preditivo pois existe muitos valores preditos pouco próximo dos valores observados.

4.2.5. Análise dos Ajustes Obtidos (Análise dos Resíduos)

- Teste de Normalidade dos Resíduos

Para testar as suposições do modelo proposto pelo planejamento Box-Behnken, foi realizada a análise de resíduos. Sendo assim, a primeira análise de resíduos é o teste de normalidade. A Tabela 24 apresenta os resultados dos testes estatísticos de Anderson-Darling, Shapiro-Wilk, Kolmogorov-Smirnov e Ryan-Joiner obtidos a partir do software Action 3.5.

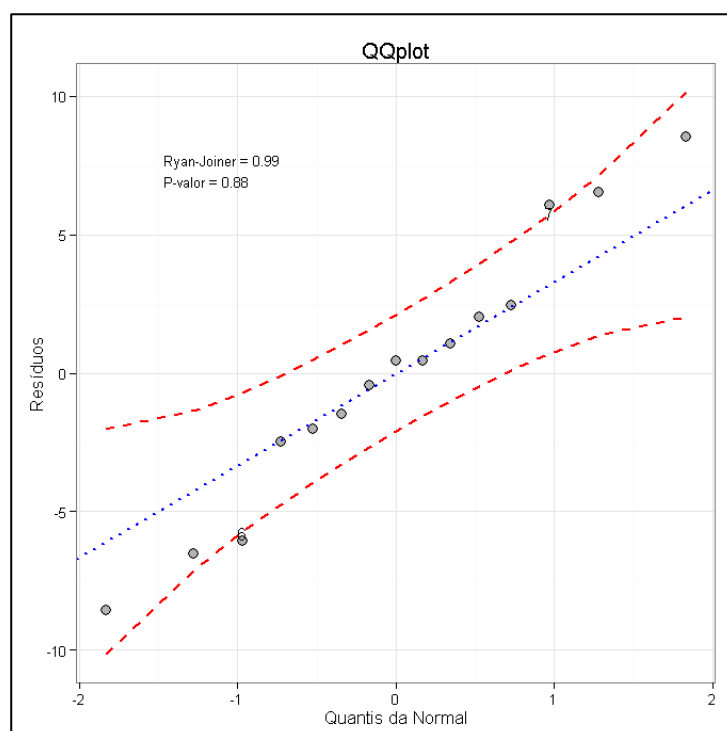
Tabela 24 - Teste de normalidade dos resíduos para o modelo do planejamento Box-Behnken.

<i>Teste de Normalidade</i>		
	<i>Estatística</i>	<i>P-valor</i>
Anderson-Darling	0,219	0,802
Shapiro-Wilk	0,971	0,872
Kolmogorov-Smirnov	0,105	0,923
Ryan-Joiner	0,988	0,868

Fonte: própria do autor. 2018.

Como pode ser observado os p-valores obtidos para ambos os testes foram maiores que 5%. Sendo assim, pelos resultados obtidos temos que para qualquer estatística escolhida temos que os resíduos são normais. A Figura 21 abaixo demonstrada pelo Gráfico QQplot da análise de Ryan-Joiner apresenta os Resíduos versus Quantis da Normal.

Figura 21 - Gráfico dos Resíduos versus Quantis da Normal.



Fonte: própria do autor.

Verifica-se que existem dois pontos fora da área da Normal, o ponto 6 (-0,97) e o ponto 7 (0,97). Contudo, temos que o $p\text{-valor} > 0,05\%$, não rejeitamos a H_0 ($p\text{-valor} = 0,88$) e assim podemos afirmar que com nível de confiança de 95% os resíduos tendem a uma distribuição normal.

- Teste de Independência

Para verificar se os resíduos são independentes, podemos utilizar técnicas gráficas e testes estatísticos. A seguir, se tem o diagnóstico de independência avaliado pelo teste de Durbin-Watson. O teste de Durbin-Watson é utilizado para detectar a presença de autocorrelação (dependência), nos resíduos de uma análise de regressão. Teste como esse são fundamentais para investigar a adequabilidade de um modelo com base nos resíduos. A Tabela 25 mostra os resultados do teste de independência dos resíduos.

Tabela 25 - Teste de independência dos resíduos.

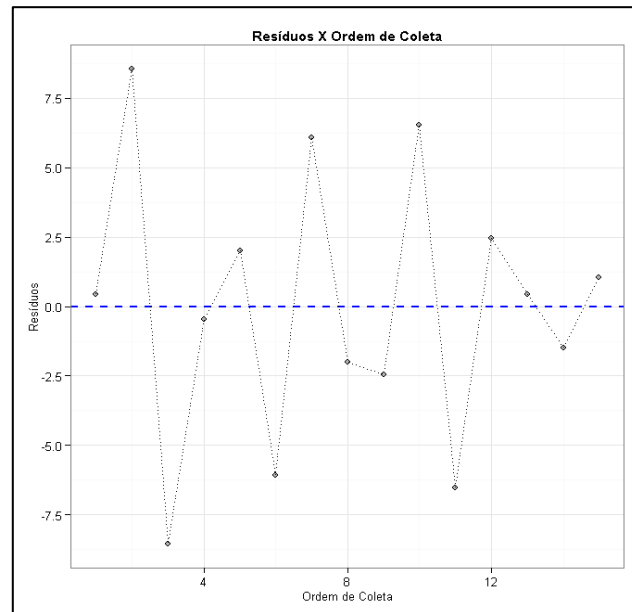
<i>Teste de Independência - Durbin-Watson</i>	
<i>Estatística</i>	<i>P-valor</i>
3,202	0,98

Fonte: própria do autor.

Como podemos observar pela estatística de Durbin-Watson, para nível de significância $\alpha = 0,05$ não se rejeita a hipótese de independência dos resíduos (p-valor 0,98). Portanto, podemos afirmar que com um nível de confiança de 95%, que os resíduos são independentes.

Uma análise gráfica para verificar a hipótese de independência dos resíduos pode ser feita por meio do gráfico dos resíduos versus a ordem da coleta dos dados. Se ao avaliar o gráfico, percebemos uma tendência dos pontos, ou seja, se os pontos tiverem um comportamento que se repete em determinado ponto do gráfico, temos indícios de dependência dos resíduos. Verifica-se na Figura 22 que os pontos não parecem ter uma tendência e por isso temos indícios de independência dos erros.

Figura 22 - Gráfico dos resíduos versus a ordem da coleta



Fonte: própria do autor.

- Testes de Homocedasticidade

Homoscedasticidade é o termo para designar variância constante dos erros ϵ_i para observações diferentes. O teste de Breusch-Pagan está baseado no teste multiplicador de Lagrange, o teste de Breusch-Pagan é bastante utilizado para testar a hipótese nula de que as variâncias dos erros são iguais (homoscedasticidade), versus a hipótese alternativa de que as variâncias dos erros são uma função multiplicativa de uma ou mais variáveis, sendo que esta(s) variável(eis), pode(m), pertencer ou não ao modelo em questão. É indicado para grandes amostras e quando a suposição de normalidade nos erros é assumida. A Tabela 26 mostra os resultados do teste de homocedasticidade obtidos através do software Action 3.5 Figura 23 gráfico que ilustra os resultados.

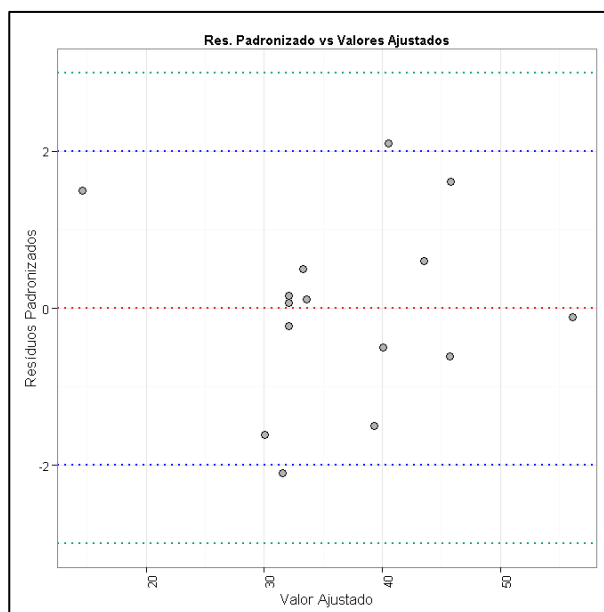
Tabela 26 - Teste de homoscedasticidade pela estatística de Breusch-Pagan.

Teste de Homocedasticidade - Breusch Pagan

Estatística	GL	P-valor
0,325	1	0,57

Fonte: própria do autor.

Figura 23 - Gráfico de homoscedasticidade – Resíduos Padronizados vs Valores Ajustados.



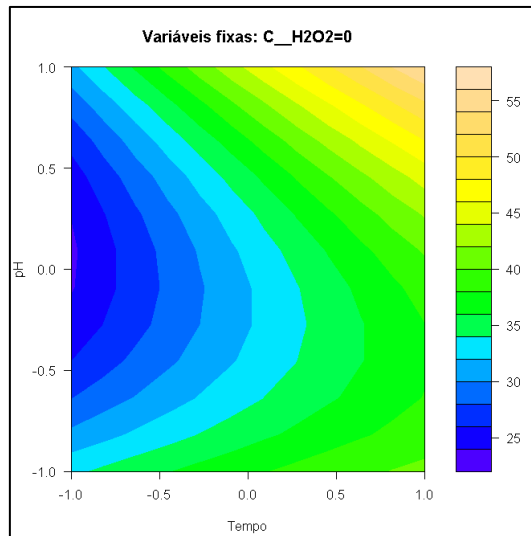
Fonte: própria do autor.

Através dos resultados pode-se observar que para nível de significância $\alpha = 0,05$, conclui-se que, com 95% de confiança, que não se rejeita a hipótese de variância constante, ou seja, os resíduos são homoscedásticos para o teste de Breusch-Pagan, portanto, podemos concluir que existe homoscedasticidade dos resíduos (variância constante). Desta forma pelos testes apresentados anteriormente, temos que os ajustes obtidos para o modelo quadrático de regressão, atendem as suposições com um nível de confiança de 95%.

4.2.6. Análise via Método de Superfície de Resposta (MSR)

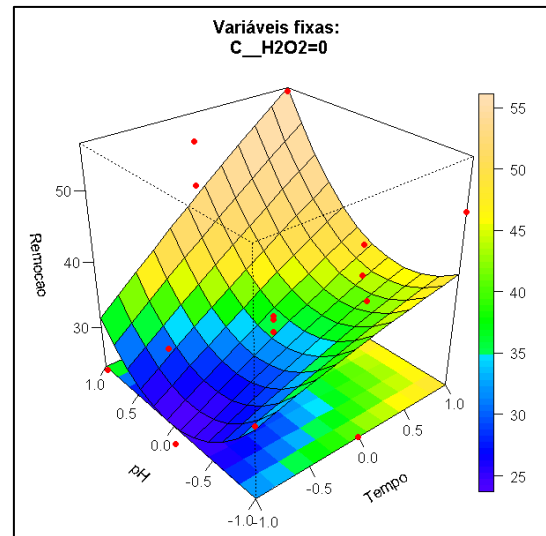
Observando as figuras de contorno de área e as superfícies de respostas obtêm-se também indícios que um modelo polinomial de segunda ordem parece representar bem a relação entre a resposta (porcentagem de Remoção de cor) e os fatores estudados. A Figura 24 e Figura 25 mostram a superfície de resposta para porcentagem de remoção de cor em função do tempo (X1) e pH (X2). Observa-se que a degradação é mais efetiva nos extremos da variável pH e possui um rendimento em destaque no meio básico (pH 11). A degradação aumenta com o decorrer do tempo chegando ao seu grau máximo nos 120 minutos, onde o percentual de remoção aproxima-se de 60%.

Figura 24 – Contorno de tempo (X1) versus pH (X2).



Fonte: Própria do autor, 2018.

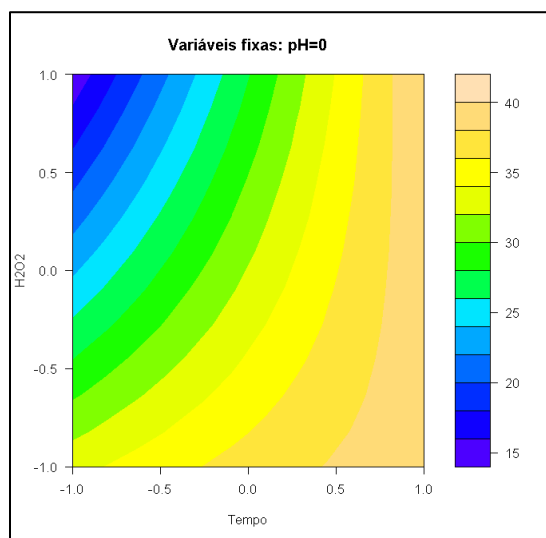
Figura 25 – Superfície de tempo (X1) versus pH (X2).



Fonte: Própria do autor, 2018.

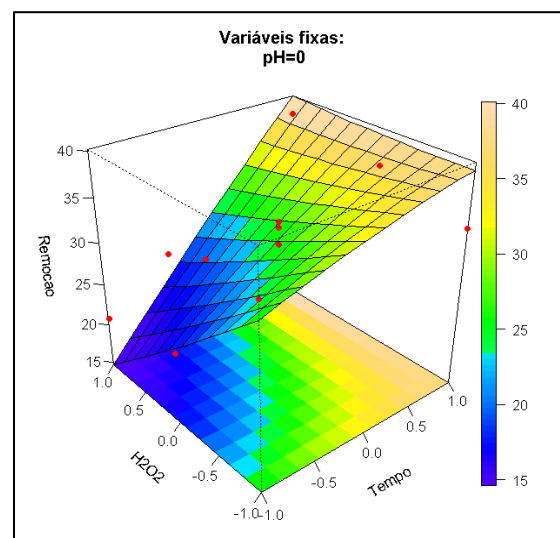
A Figura 25 e Figura 27 mostram a porcentagem de remoção de cor em função do tempo (X1) e $C.H_2O_2$ (X3). Podemos observar que neste caso a variável tempo tem maior relevância, pois em ambas as concentrações de H_2O_2 apresentaram valores parecidos no final do processo de degradação, onde o percentual de remoção aproxima-se de 40%.

Figura 26 - Contorno de H_2O_2 (X3) versus tempo (X1).



Fonte: Própria do autor, 2018.

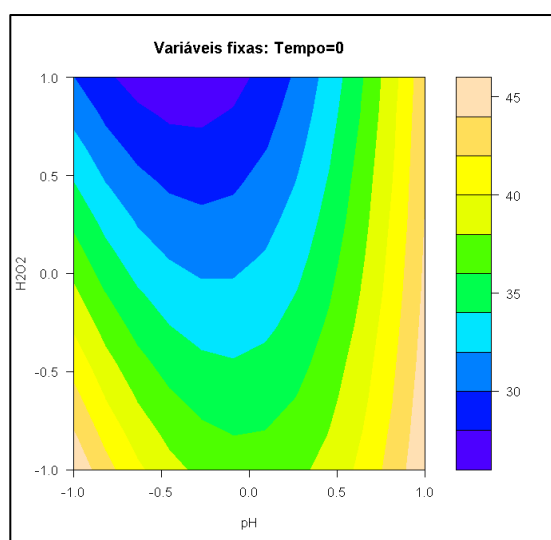
Figura 27 - Superfície de H_2O_2 (X3) versus tempo (X1).



Fonte: Própria do autor, 2018.

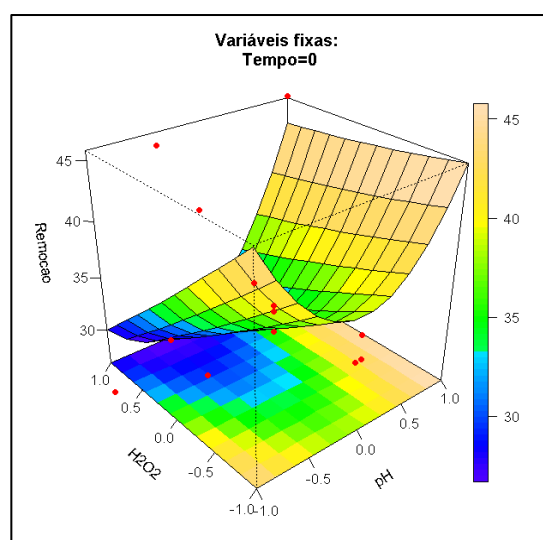
A Figura 28 e Figura 29 mostram a porcentagem de remoção de cor em função do pH (X2) e C.H₂O₂ (X3). Assim podemos observar que neste caso o pH de reação sempre deverá ser aplicado nos extremos onde a degradação é mais efetiva. A melhor situação de trabalho que pode ser visualizada nos gráficos foi a aplicação do pH em meio básico, e em concentrações de H₂O₂ mais elevada apresentou uma degradação mais eficiente, onde o percentual de remoção aproxima-se de 45%.

Figura 28 - Contorno de pH (X2) versus H₂O₂ (X3).



Fonte: Própria do autor, 2018.

Figura 29 - Superfície de pH (X2) versus H₂O₂ (X3).

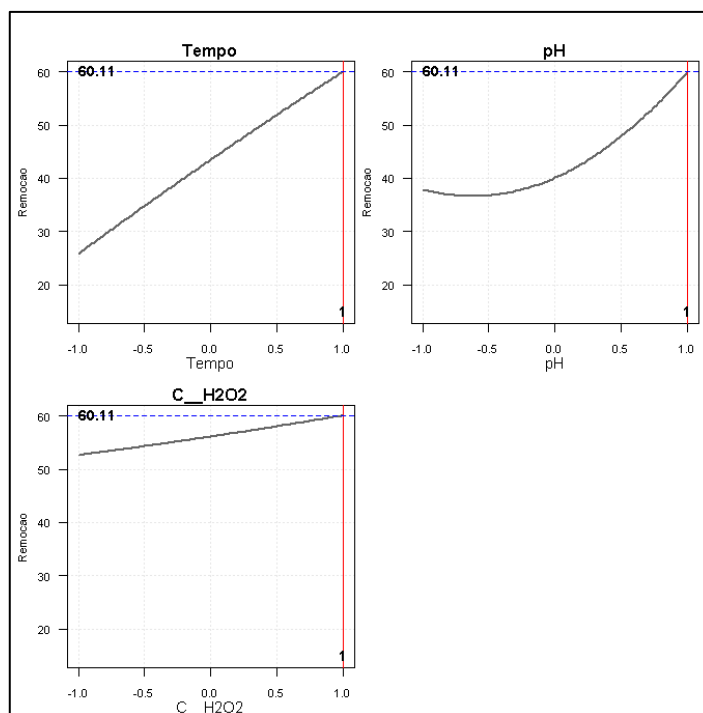


Fonte: Própria do autor, 2018.

- Processo de Otimização

Segundo Hassamer (2006), a velocidade de oxidação do poluente é limitada pela velocidade da formação do radical hidroxila, portanto, a chave para promover a eficiência do processo é otimizar as condições no sentido da aceleração do processo. Assim, a concentração do H₂O₂, pH e o tempo são parâmetros críticos que interferem na cinética e na eficiência da degradação. A Figura 30 apresenta os resultados do processo de otimização realizado a partir dos experimentos realizados. O processo de otimização foi realizado por meio do Método de Superfície de Resposta (MSR).

Figura 30 – Otimização no Planejamento Experimental proposto.



Fonte: Própria do autor, 2018.

De acordo a figura acima em todos os parâmetros foi indicado à utilização das condições em altos níveis (tempo de 120 min, $\text{pH} = 11$ e $\text{C.H}_2\text{O}_2$ de 1500 mg L^{-1}) onde provavelmente obteríamos um percentual de remoção de 60,1%. MARTINS LM et al. (2011) já havia indicado em seus estudos que há proporcionalidade direta entre o aumento da concentração de H_2O_2 e a remoção de cor, ou seja, quanto maior a concentração do H_2O_2 , maior eficiência. Contudo, ARAÚJO et al. (2006) observaram que, aumentando-se abusivamente a quantidade de H_2O_2 , o processo terá uma menor eficiência. Isso acontece, provavelmente, pela captura do $\cdot\text{OH}$ pelo H_2O_2 , formando um radical menos reativo HO_2 .

4.3. PROCESSO OXIDATIVO AVANÇADO REAGENTE FENTON

Este item se dedica aos dados obtidos nos ensaios relacionados com o estudo do Processo Oxidativo Avançado proposto tipo Reagente Fenton.

4.3.1. Análise dos ensaios de eficácia do processo de tratamento de Reagente Fenton através do planejamento experimental

A análise dos resultados obtidos para a Razão $\text{H}_2\text{O}_2:\text{Fe}^{2+}$, C. H_2O_2 e pH do meio reacional, tendo como resposta o percentual de remoção de Cor, ou seja, a degradação do corante, foi realizada através de métodos estatísticos, utilizando-se o programa “Action” versão 3.5. de acordo com o planejamento fatorial Box Behnken com três repetições no ponto central (Tabela 27). O ensaio que apresentou maior % de remoção foi o de número 1, 99,55 % de degradação, onde se trabalhou com nível baixo de $\text{H}_2\text{O}_2:\text{Fe}^{2+}$, a concentração de H_2O_2 em nível baixo e o pH do meio em nível intermediário.

Tabela 27 - Planejamento Box Behnken com matriz das variáveis independentes reais e a variável resposta para os ensaios de degradação.

Ensaio	Razão $\text{H}_2\text{O}_2:\text{Fe}^{2+}$	C. H_2O_2 (mg L ⁻¹)	pH	% Remoção de cor
1	45:1	0,9862	3	99,55
2	15:1	0,9862	3	98,51
3	45:1	1,6436	3	99,41
4	15:1	1,6436	3	99,38
5	45:1	1,3149	2	99,06
6	15:1	1,3149	2	99,32
7	45:1	1,3149	4	94,76
8	15:1	1,3149	4	97,38
9	30:1	0,9862	2	97,98
10	30:1	1,6436	2	98,11
11	30:1	0,9862	4	95,16
12	30:1	1,6436	4	92,74
13	30:1	1,3149	3	96,85
14	30:1	1,3149	3	97,96
15	30:1	1,3149	3	98,57

Fonte: Própria do autor, 2018.

4.3.2. Análise dos Resultados do Planejamento Experimental

A Tabela 28 apresenta o resultado do teste de variância realizado para o experimento.

Tabela 28 - Efeitos estimados do planejamento Box-Behnken.

Tabela da ANOVA					
Fatores	G.L.	Soma de Quadrados	Quadrado Médio	Estat. F	P-valor
Razão $\text{H}_2\text{O}_2:\text{Fe}^{2+}$	1	0,415	0,415	0,408	0,551
C. H_2O_2	1	0,297	0,297	0,292	0,612
pH	1	25,999	25,999	25,528	0,004
I(Razão $\text{H}_2\text{O}_2:\text{Fe}^{2+^2}$)	1	10,233	10,233	10,047	0,025
I(C. H_2O_2^2)	1	0,002	0,002	0,002	0,967
I(pH ²)	1	10,534	10,534	10,343	0,024
Razão $\text{H}_2\text{O}_2:\text{Fe}^{2+}:\text{C. H}_2\text{O}_2$	1	0,254	0,254	0,249	0,639
Razão $\text{H}_2\text{O}_2:\text{Fe}^{2+}:\text{pH}$	1	1,389	1,389	1,363	0,296
C. $\text{H}_2\text{O}_2:\text{pH}$	1	1,625	1,625	1,595	0,262
Resíduos	5	5,092	1,018		

Fonte: Própria do autor, 2018.

Pode-se observar pela análise da ANOVA que as variáveis pH, pH² e a Razão $\text{H}_2\text{O}_2:\text{Fe}^{2+^2}$ apresentaram um efeito significativo (p-valor <0,05).

4.3.3. Modelagem (Análise dos Coeficientes do Modelo)

A Tabela 29 apresenta os coeficientes principais e de interação das variáveis independentes, tendo como resposta à remoção de Cor (%), para um modelo quadrático, considerando as interações entre as variáveis com um limite de confiança de 95%. As variáveis estudadas e a interação entre elas, os coeficientes dados pelo intercepto, pH e Razão $\text{H}_2\text{O}_2:\text{Fe}^{2+^2}$ foram estatisticamente significativos sobre a variável resposta, remoção de Cor (%).

Tabela 29 - Coeficientes estimados pelo planejamento Box-Behnken.

Coeficientes				
Preditor	Estimativa	Desvio Padrão	Estat.t	P-valor
Intercepto	97,793	0,583	167,841	0,000
Razão $H_2O_2:Fe^{2+}$	0,228	0,357	0,639	0,551
C. H_2O_2	-0,193	0,357	-0,540	0,612
pH	-1,803	0,357	-5,052	0,004
$I(Razão H_2O_2:Fe^{2+})^2$	1,527	0,525	2,908	0,033
$I(C. H_2O_2)^2$	-0,107	0,525	-0,203	0,847
$I(pH)^2$	-1,689	0,525	-3,216	0,024
Razão $H_2O_2:Fe^{2+}$:C. H_2O_2	0,252	0,505	0,499	0,639
Razão $H_2O_2:Fe^{2+}$:pH	0,589	0,505	1,168	0,296
C. H_2O_2 :pH	-0,637	0,505	-1,263	0,262

Fonte: Própria do autor, 2018.

De acordo com a tabela acima partindo-se dos efeitos significativos propõe-se o modelo:

$$Y = 97,793 + -1,803 \cdot X_3 + 1,527 \cdot X_1^2 - 1,689 \cdot X_3^2$$

- Medida Descritiva da Qualidade do Ajuste

Para avaliar os ajustes realizados pelo modelo e sua qualidade utilizamos os resultados encontrados para o coeficiente de determinação R^2 e o R^2 Ajustado (Tabela 30) permitindo ter ideia da qualidade do ajuste do modelo de regressão. Como obtemos um R^2 de 0,91, indicando que um modelo quadrático representa bem a relação entre os efeitos e a resposta.

Tabela 30 - Tabela de Coeficientes de Determinação para o modelo proposto pelo Planejamento Box-Behnken.

Medida Descritiva da Qualidade do Ajuste			
Desvio Padrão dos Resíduos	Graus de Liberdade	R^2	R^2 Ajustado
1,01	5	0,91	0,74

Fonte: Própria do autor, 2018.

Entretanto, para conhecer o modelo quadrático proposto possui significância estatística e se é útil para fazer previsão deve-se fazer uma análise de variância (ANOVA), para o modelo proposto. Para avaliar a falta de ajuste no modelo de

regressão aplica-se o teste de falta de ajuste. O teste assume que a normalidade, independência e homocedasticidade da variância dos resíduos sejam válidos. Assim, após o ajuste, é importante verificar se o modelo proposto é adequado. A síntese dos resultados da análise de regressão para todas as variáveis respostas analisadas é mostrada na Tabela 31.

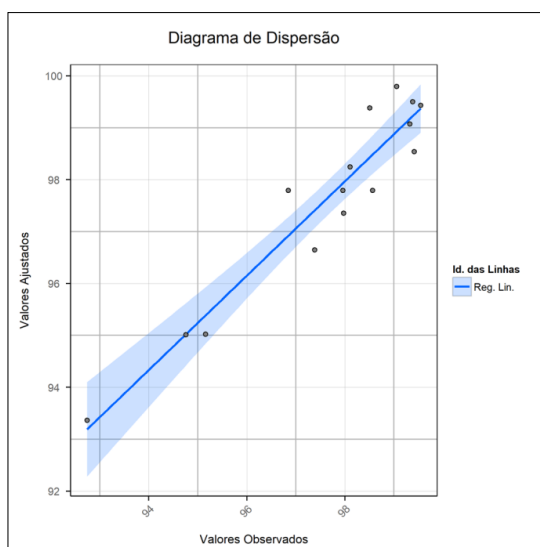
Tabela 31 - Resultados da análise de regressão para tempo, pH e concentração de peróxido.

<i>Teste de Falta de Ajuste</i>					
	<i>GL</i>	<i>Soma de Quadrados</i>	<i>Quadrado Médio</i>	<i>F cálc..</i>	<i>F tab.</i>
Regressão	9	50,747	5,638	5,53	4,77
Resíduos	5	5,092	1,018		
Falta de Ajuste	3	3,572	1,191	1,56	19,16
Erro Puro	2	1,520	0,760		

Fonte: Própria do autor, 2018.

A análise da ANOVA mostra que o modelo proposto possui significância estatística, ao nível de 95% de confiança, uma vez que o valor de Fcalculado ($MQR/MQr = 5,53$) é maior que o Ftabelado ($F_{9,5} = 4,77$) considerando os graus de liberdade referentes aos parâmetros significativos (regressão) e aos resíduos. Outra análise importante é calculada através do Fcalculado ($MQfda/MQep = 1,56$) e do Ftabelado ($F_{3,2} = 19,16$), assim temos que a razão é 12,28 menor que o $F_{3,2}$. Por essas razões podemos dizer que o modelo é válido. A avaliação do modelo também pode ser feita através da observação do gráfico dos valores preditos versus os valores observados que são mostrados na Figura 31.

Figura 31 - Valores observados versus valores preditos para remoção de Cor



Fonte: Própria do autor, 2018.

Os valores preditos pelo modelo são representados pela reta, enquanto que os valores observados se representam pelos pontos. Salienta-se que, como o modelo é preditivo pois existem muitos valores preditos próximo dos valores observados. O coeficiente de determinação R^2 foi de aproximadamente 91%, indicando que o modelo consegue explicar 91% da variação total em torno da média.

4.3.4. Análise dos Ajustes Obtidos (Análise dos Resíduos)

- Teste de Normalidade dos Resíduos

Para testar as suposições do modelo proposto pelo planejamento Box-Behnken, foi realizada a análise de resíduos. Sendo assim, a primeira análise de resíduos é o teste de normalidade. A Tabela 32 apresenta os resultados dos testes estatísticos de Anderson-Darling, Shapiro-Wilk, Kolmogorov-Smirnov e Ryan-Joiner obtidos a partir do software Action 3.5.

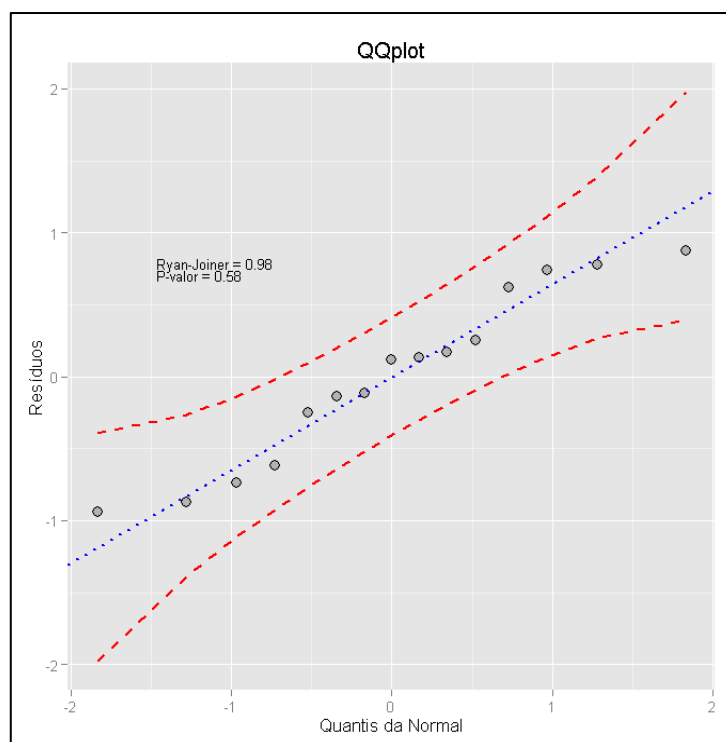
Tabela 32 - Teste de normalidade dos resíduos para o modelo do planejamento Box-Behnken.

Teste de Normalidade		
	Estatística	P-valor
Anderson-Darling	0,306	0,524
Shapiro-Wilk	0,939	0,375
Kolmogorov-Smirnov	0,115	0,857
Ryan-Joiner	0,979	0,586

Fonte: Própria do autor, 2018.

Como pode ser observado os p-valores obtidos para ambos os testes foram maiores que 5%. Sendo assim, pelos resultados obtidos temos que para qualquer estatística escolhida temos que os resíduos são normais. A Figura 32 abaixo demonstrada pelo Gráfico QQplot da análise de Ryan-Joiner apresenta Resíduos versus Quantis da Normal.

Figura 32 - Gráfico dos Resíduos versus Quantis da Normal.



Fonte: Própria do autor, 2018.

Temos que o $p\text{-valor} > 0,05\%$, não rejeitamos a H_0 ($p\text{-valor} = 0,58$) assim podemos afirmar que com nível de confiança de 95% os resíduos tendem a uma distribuição normal.

- Teste de Independência

Para verificar se os resíduos são independentes, podemos utilizar técnicas gráficas e testes estatísticos. A seguir (Tabela 33), se tem o diagnóstico de independência avaliado pelo teste de Durbin-Watson. O teste de Durbin-Watson é utilizado para detectar a presença de autocorrelação (dependência), nos resíduos de uma análise de regressão. Teste como esse são fundamentais para investigar a adequabilidade de um modelo com base nos resíduos. Como podemos observar pela

Tabela 10, pela estatística de Durbin-Watson, para nível de significância $\alpha = 0,05$ não se rejeita a hipótese de independência dos resíduos (p-valor 0,352). Portanto, podemos afirmar que com um nível de confiança de 95%, que os resíduos são independentes.

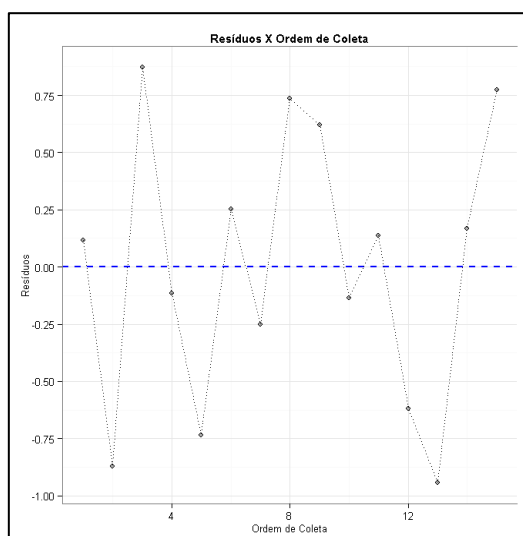
Tabela 33 - Teste de independência dos resíduos.

<i>Teste de Independência - Durbin-Watson</i>	
<i>Estatística</i>	<i>P-valor</i>
2,070	0,352

Fonte: Própria do autor, 2018.

Uma análise gráfica para verificar a hipótese de independência dos resíduos pode ser feita por meio do gráfico dos resíduos versus a ordem da coleta dos dados. Se ao avaliar o gráfico, percebemos uma tendência dos pontos, ou seja, se os pontos tiverem um comportamento que se repete em determinado ponto do gráfico, temos indícios de dependência dos resíduos. Verifica-se na Figura 33 abaixo que os pontos não parecem ter uma tendência e por isso temos indícios de independência dos erros.

Figura 33 - Gráfico dos resíduos versus a ordem da coleta



Fonte: Própria do autor, 2018.

- Testes de Homocedasticidade

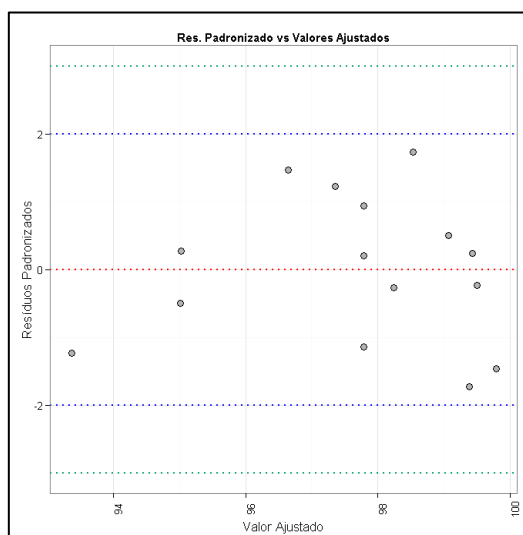
A Tabela 34 mostra os resultados do teste de homocedasticidade obtidos através do software Action 3.5 e a Figura 34 o gráfico que ilustra os resultados.

Tabela 34 - Teste de homocedasticidade

Teste de Homoscedasticidade - Breusch Pagan		
Estatística	GL	P-valor
0,087	1	0,768

Fonte: Própria do autor, 2018.

Figura 34 - Gráfico de homocedasticidade – Resíduos Padronizados vs Valores Ajustados.



Fonte: Própria do autor, 2018.

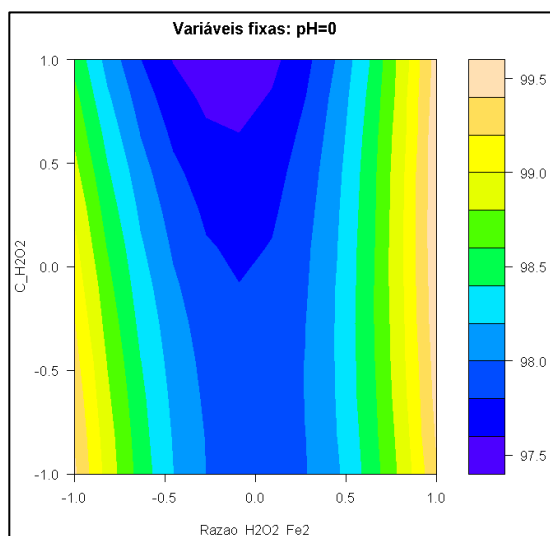
Através da Tabela 34 e da Figura 34 pode-se observar que para nível de significância $\alpha = 0,05$, conclui-se que, com 95% de confiança, não se rejeita a hipótese de variância constante, ou seja, os resíduos são homoscedásticos para o teste de Breusch-Pagan, portanto, podemos concluir que existe homoscedasticidade dos resíduos (variância constante). Dessa forma pelos testes apresentados anteriormente, temos que os ajustes obtidos para o modelo quadrático de regressão, atendem as suposições com um nível de confiança de 95%.

4.3.5. Análise via Método de Superfície de Resposta (MSR)

Observando as superfícies de respostas obtêm-se também indícios que um modelo quadrático parece representar bem a relação entre a resposta (% de remoção de cor), e os fatores estudados. A Figura 35 e a Figura 36 demonstram o contorno de área e a superfície de resposta para a remoção de cor (%), em função da Razão $\text{H}_2\text{O}_2:\text{Fe}^{2+}$ e a $\text{C.H}_2\text{O}_2$, para o pH do meio racional, no ponto central, ou seja, pH 3. Quando se compara a relação entre os fatores Razão $\text{H}_2\text{O}_2:\text{Fe}^{2+}$ e a $\text{C.H}_2\text{O}_2$, pode-se

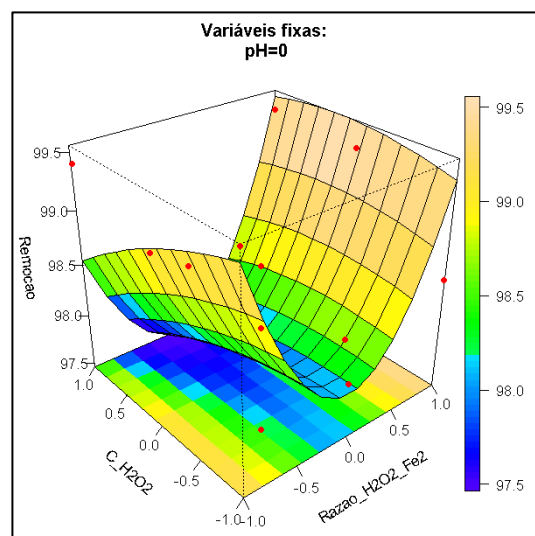
observar que o percentual de remoção da cor é mais efetivo nas extremidades (-1 e 1) para a Razão $\text{H}_2\text{O}_2:\text{Fe}^{2+}$ enquanto para C. H_2O_2 seu potencial de trabalho está em nível baixo (-1). O potencial de relevância dados aos gráficos de superfície é permitir a visualização que se pode obter mais de 99% de remoção de Cor aplicando os fatores em níveis baixos, economizando nos custos do processo.

Figura 35 - Contorno de C. H_2O_2 versus Razão $\text{H}_2\text{O}_2:\text{Fe}^{2+}$.



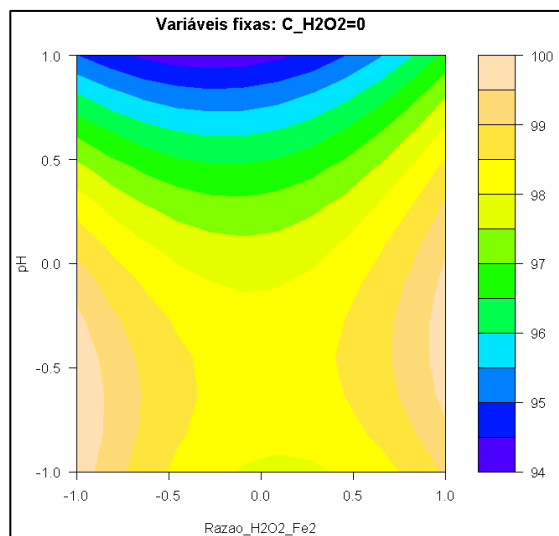
Fonte: Própria do autor, 2018.

Figura 36 – Superfície de C. H_2O_2 versus Razão $\text{H}_2\text{O}_2:\text{Fe}^{2+}$.



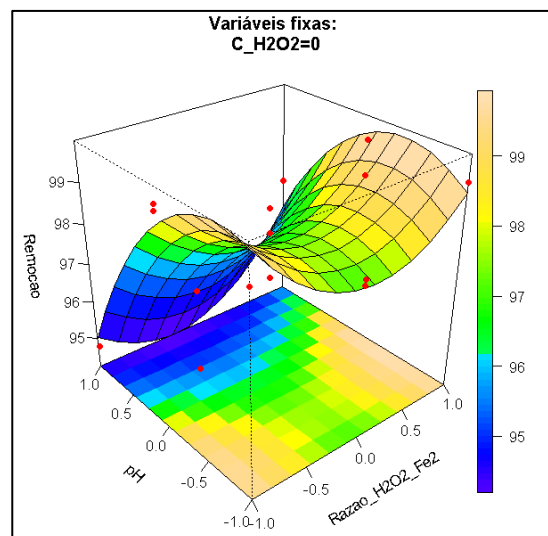
A Figura 37 e Figura 38 demonstram o contorno de área e a superfície de resposta para a remoção de cor (%), em função da Razão $\text{H}_2\text{O}_2:\text{Fe}^{2+}$ e do pH para a C. H_2O_2 no ponto central. Observa-se que o comportamento ilustrado demonstra maior remoção da Cor em pHs baixos (-1) e intermediários (0) ao ponto de que próximo ao nível alto, ou seja, pH 4, o % remoção decresce consideravelmente apresentando a pior área de trabalho. O motivo pela baixa remoção em pH 4 pode ser pelo fato da rápida decomposição do H_2O_2 produzindo oxigênio molecular sem formação apreciável de $\text{HO}^\bullet$, resultando numa insignificante remoção de cor do efluente (RAMIZEZ et al., 2006). Também é demonstrado pelos gráficos de superfície que a Razão de $\text{H}_2\text{O}_2:\text{Fe}^{2+}$ apresenta maior eficiência em seus extremos (1 e -1).

Figura 37 – Contorno de pH versus Razão $\text{H}_2\text{O}_2:\text{Fe}^{2+}$.



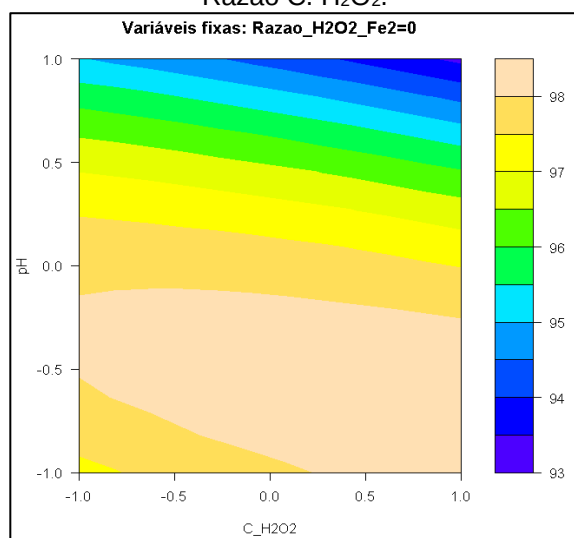
Fonte: Própria do autor, 2018.

Figura 38 – Superfície pH versus Razão $\text{H}_2\text{O}_2:\text{Fe}^{2+}$.



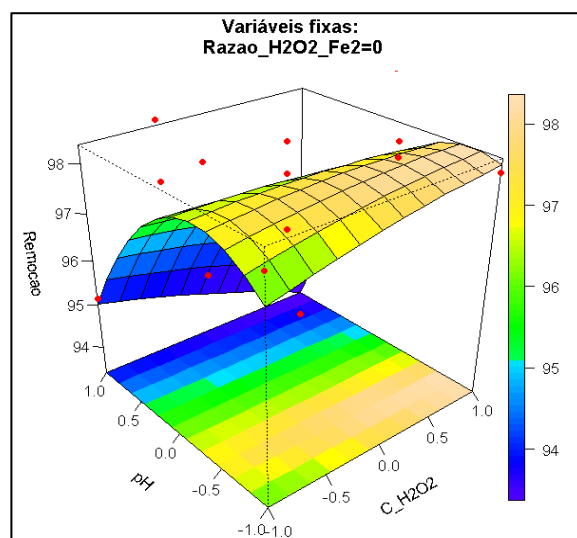
Por fim, com relação a análise de superfícies, a Figura 5 e Figura 6 demonstram o contorno de área e a superfície de resposta para a remoção de cor (%), em função da C. H_2O_2 e o pH, quando a Razão de $\text{H}_2\text{O}_2:\text{Fe}^{2+}$ estiver em seu nível intermediário (0). Observa-se que o pH é novamente fundamental para a eficiência do processo ao modo que se o pH estiver em nível baixo ou próximo ao intermediário e a concentração de H_2O_2 variar o % de remoção de cor não terá grandes variações.

Figura 39 – Contorno (área) de pH versus Razão C. H_2O_2 .



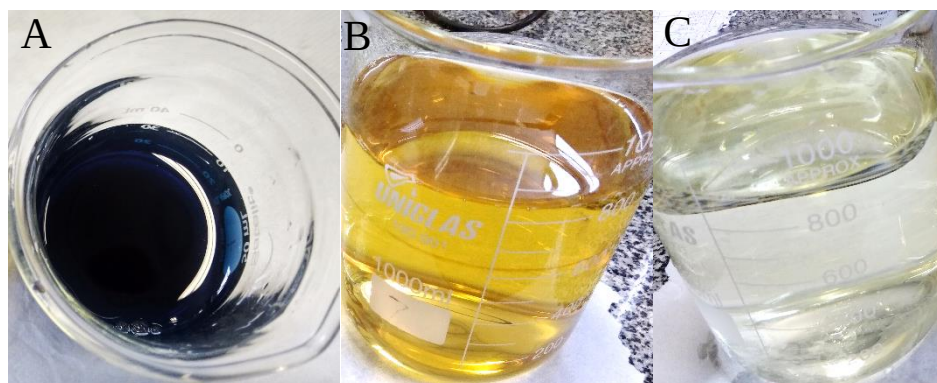
Fonte: Própria do autor, 2018.

Figura 40 - Superfície pH versus Razão C. H_2O_2 .



A Figura 41 abaixo ilustram o efluente bruto (A), após a aplicação do POA Reagente Fenton (B) e por fim após a coagulação/floculação e filtração (C).

Figura 41 - Amostras coletadas do POA Reagente Fenton.



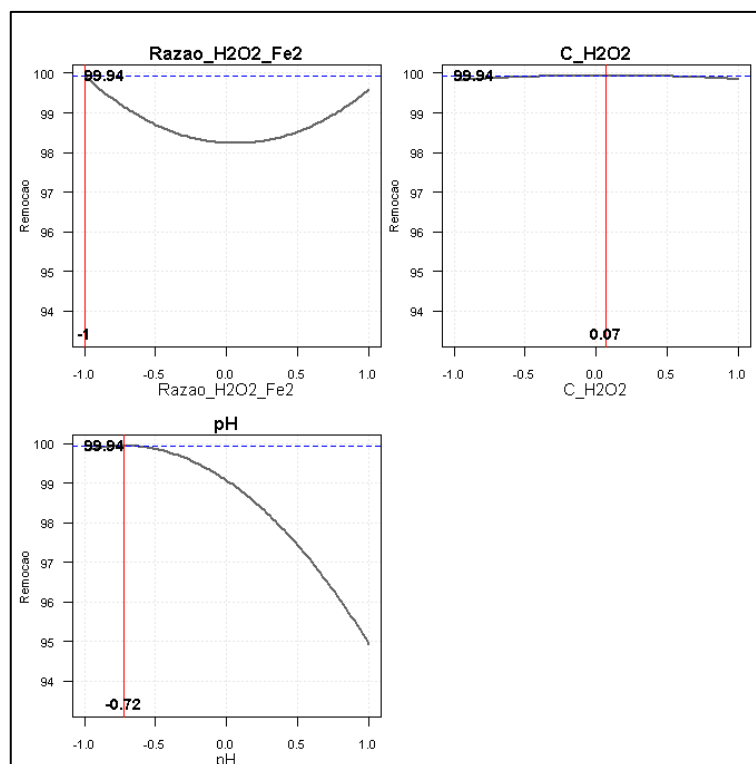
Fonte: própria do autor, 2018.

Apesar do Fenton ser muito visado para o uso da degradação de contaminantes, deve-se ressaltar que após seu uso, os sais de ferro formados devem ser retirados, visto que a legislação ambiental permite que haja de 0,3 a 5 mg/L de ferro, dependendo da classificação do recurso hídrico que será disposto e efluente tratado. (RESOLUÇÃO CONAMA 357). Contudo, o processo aplicado também demonstra eficiência nesse quesito, pois apresentou 0,03 mg/L de residuais pós processo Reagente Fenton.

- Processo de Otimização

A Figura 42 apresenta os resultados do processo de otimização realizado a partir dos experimentos realizados. Para o fato de Razão $H_2O_2:Fe^{2+}$ seu ponto de maior potencial para o modelo é trabalhar em nível baixo, ou seja, na proporção de 1:45. Para o fator de concentração de H_2O_2 pouco é sua variação, contudo o gráfico aponta para que seja utilizado nível baixo, ou seja, 0,9862. Por fim o pH demonstra a extrema relevância de trabalhar em nível baixo ou intermediário variando de 2 a 3 respectivamente, justificando assim a queda na eficiência do processo em pH acima desses valores os quais já foram relatados por (PÉREZ et al, 2002 e TEIXEIRA & JARDIM, 2004). Outro motivo do decréscimo da eficiência a partir do momento em que o pH se torna neutro e alcalino pode estar relacionado com a precipitação dos íons ferrosos.

Figura 42 – Otimização no Planejamento Experimental proposto para o POA Reagente Fenton.

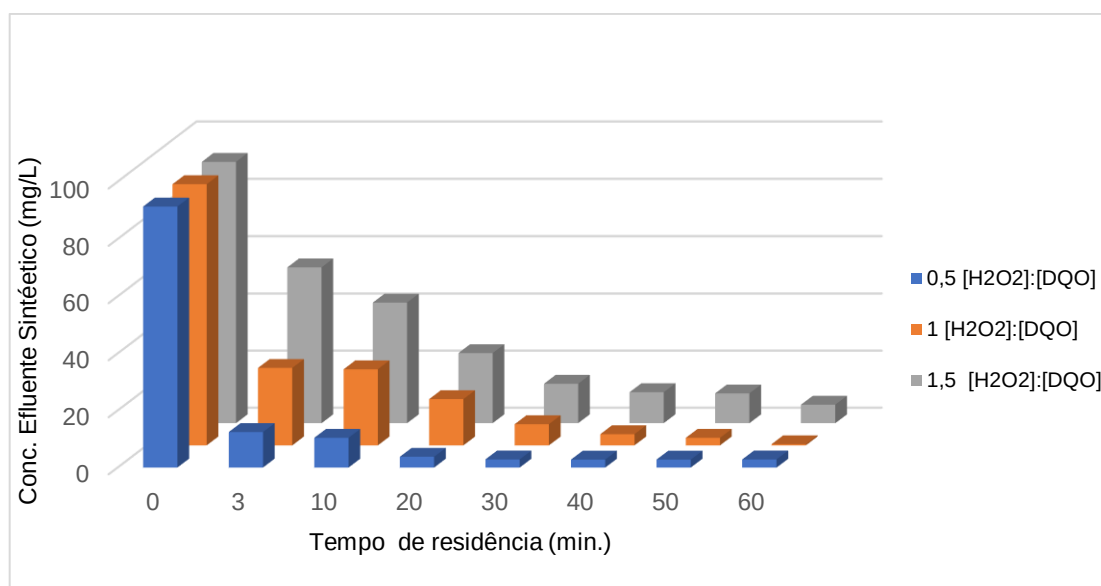


Fonte: Própria do autor, 2018.

4.4. ANÁLISE DOS ENSAIOS DE EFICÁCIA DO PROCESSO DE TRATAMENTO DO FENTON HETEROGÊNEO

A influência da dosagem de peróxido de hidrogênio na degradação do Efluente Têxtil Sintético utilizando o corante Preto de Amido 10B foi investigada variando o tempo de residência do efluente dentro da coluna de vidro nas concentrações de H_2O_2 na faixa de 1,3149, 2,6298 e 3,9446 mg.L^{-1} (quantidades relacionadas com a DQO do efluente) usando dosagem de cavacos fixa dentro da coluna de vidro, a temperatura de aproximadamente 20°C e pH de entrada 3,0.

A mostra que a velocidade inicial de degradação do corante é aproximadamente dependente da concentração inicial de peróxido de hidrogênio e do tempo de residência do efluente dentro da coluna.

Figura 43 - Efeito da concentração de H₂O₂ na remoção de cor do ETS.

Fonte: Própria do autor. 2018.

É de extrema importância avaliarmos a concentração de peróxido de hidrogênio durante a degradação do poluente em questão. Dependendo da concentração da matéria orgânica e de H₂O₂ o processo pode se tornar mais eficiente ou não. Pode ocorrer que o peróxido de hidrogênio não consumido pode agir como sequestrador de HO[•] quando altas concentrações estão presentes, dificultando a reação da degradação devido à menor oxidação formando assim o radical HO₂[•] que possui menor poder de oxidação. Vemos isso nitidamente no gráfico acima onde em concentrações maiores de H₂O₂ aplicado no processo ocorrem menores taxas de degradação. No caso de menor valor de concentração de peróxido, 0,5, o processo de degradação foi mais rápido que os demais, mas se estabilizou em 30 minutos de tempo de residência dentro da coluna e seguiu assim até o final dos demais tempos.

Esse tipo de ocorrência já é bem conhecido na literatura no que diz respeito ao processo Fenton e evidenciado por RAMIRES et al., 2006. Ao elevar as concentrações de H₂O₂ promovem a decomposição dos radicais hidroxil, de acordo com as Equações abaixo.



Esse radical hidroperoxil (HO₂[•]) gerado (Equação 23) é muito menos reativo que o radical hidroxil (HO[•]) e não contribui significativamente para a oxidação dos

compostos orgânicos (RAMIREZ et al., 2006; WU et al., 2000). A Tabela 35 abaixo demonstra os percentuais de degradação nas concentrações estudadas em seus tempos de residência.

Tabela 35 - % de remoção no experimento Fenton Heterogêneo.

0,5 [H ₂ O ₂]:[DQO]		1 [H ₂ O ₂]:[DQO]		1,5 [H ₂ O ₂]:[DQO]	
Tempo de residência	% de remoção	Tempo de residência	% de remoção	Tempo de residência	% de remoção
0	0	0	0	0	0
3	98,45	3	96,62	3	93,21
10	98,70	10	96,68	10	94,74
20	99,53	20	97,98	20	96,94
30	99,65	30	99,08	30	98,28
40	99,65	40	99,51	40	98,65
50	99,65	50	99,67	50	98,70
60	99,65	60	99,95	60	99,19

Fonte: Própria do autor. 2018.

Pode-se visualizar que o experimento que utilizou a razão de 1:1 atingiu no tempo de residência de 60 minutos a maior remoção da matéria orgânica, 99,95%, contudo, o experimento na proporção 0,5 degradou a matéria orgânica em tempo de residências menores, mas após 30 minutos de reação manteve-se constante nos demais tempos, mas são % de degradação altos, 99,65 % sendo assim o experimentos que mais satisfatório em comparação aos demais. As Figura 44 e Figura 45 ilustram o processo de limpeza da coluna de vidro após cada processo aplicado. Foi utilizado uma solução ácida composta por água destilada e ácido sulfúrico.

Figura 44 – Cavacos oxidados após processo.



Figura 45 – Cavacos reconstituídos.



Fonte: Própria do autor. 2018.

4.5. ESTUDO DA ECOTOXICIDADE

Este item se dedica aos dados obtidos nos ensaios relacionados com estudo da ecotoxicidade do efluente bruto e dos efluentes tratados nas melhores condições obtidas. Os estudos de ecotoxicidade foram realizados de acordo com os procedimentos recomendados pela Associação Brasileira de Normas Técnicas NBR 15088 (ABNT, 2011), para estudos de ecotoxicologia aquática pelo método de ensaio com peixes, desta forma o *Danio rerio* foi submetido a uma exposição aguda (48 horas).

4.5.1. Análise Geral

Nos testes de ecotoxicidade ocorreram a mortalidade de todos os animais submetidos ao Efluente Tratado pelo POA H_2O_2 /UV (pH 11, tempo 90 min., H_2O_2 1500 mg. L^{-1}). Isso ocorreu pela formação de intermediários com maior toxicidade para o *Danio rerio* do que o próprio Efluente Bruto, pelo fato das reações não terem sido completas, esta ocorrência também foi detectada por DE LA CRUZ et al., (2013). Fato ocorrido também no estudo realizado por DIAS F.F., et al. (2016), onde apresentou aumento na toxicidade nos primeiros 20 min de reação explicado pela produção de produtos intermediários, que são mais tóxicos que o efluente original contendo o Corante RB5.

A mortalidade também está vinculada pela presença de residual de H_2O_2 , a qual verificou-se a concentração de 35 mg/L. Essa mortalidade também foi apresentada ZHANG W., et al., (2012) quando submeteu o *Danio rerio* ao estudo de ecotoxicidade em diversas etapas do processo produtivo têxtil e apresentou assim a mortalidade de 100 % dos animais após o processo de branqueamento devido a utilização de H_2O_2 na etapa deixando residual no meio.

Já no Efluente Bruto não ocorrerem morte em nenhum animal. No estudo realizado por (ANDRADE R. M., 2004) também não ocorrem mortalidade na espécie *Danio rerio* no efluente têxtil bruto, mesmo assim é importante salientar a dificuldade comparar resultados que envolvam este tipo de efluente, pois ocorre uma variabilidade relevante em sua composição e também a complexidade dos efluentes têxteis.

Para o efluente que recebeu o tratamento via Reagente Fenton não ocorrem a mortalidade de nenhum animal, sendo assim, foram submetidas as análises

metabólicas descritas a seguir. A Figura 46 e Figura 47 ilustram os ensaios ecotoxicológicos. Salienta-se que os ensaios foram realizados em dias diferentes.

Figura 46 - Aquários do ensaio Efluente Bruto x Grupo UV/H₂O₂ x Grupo Controle.



Fonte: Própria do autor, 2018.

Figura 47 – Aquários do ensaio Grupo Controle x Grupo Efluente Fenton.



Fonte: Própria do autor, 2018.

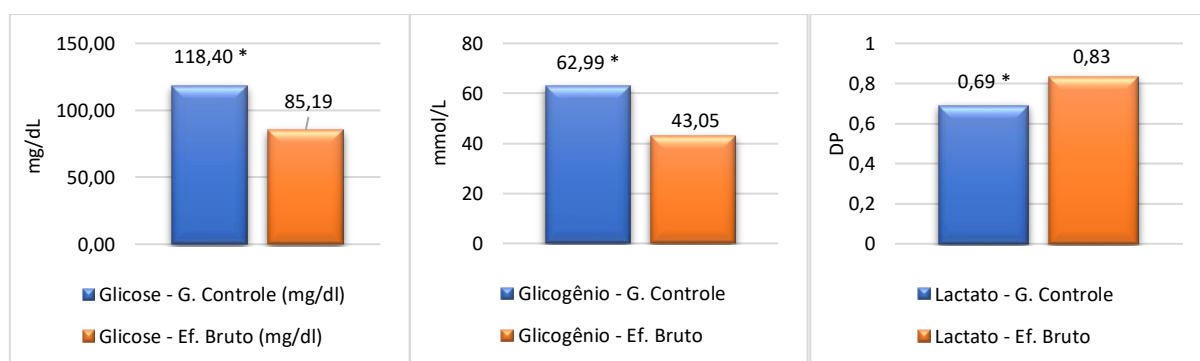
4.5.2. Parâmetros metabólicos – Grupo Controle x Efluente Bruto

De acordo com a Figura 48 pelos dados estatísticos analisados em todos as análises ocorreram diferença significativas entre o Grupo Controle e os parâmetros analisados relacionado com o Efluente Bruto.

Como já relatamos acima, Moreira et al. (2011), relata que o aumento do consumo de glicose demonstra uma resposta metabólica relacionada a situações de estresse, sejam estas de origem química ou física, no caso do experimento de origem química. Podemos analisar que tanto no parâmetro Glicose e Glicogênio ocorreram consumos maiores dos mesmos no Grupo do Efluente Bruto do que com relação aos animais dispostos no Grupo Controle, enfatizando o ambiente de stress proporcionado pelo efluente têxtil sintético. Esse consumo elevado e significativo de glicose e glicogênio faz com haja uma elevação na produção de lactato, afim de satisfazer a carência que está sofrendo este organismo.

Conforme apresentado no gráfico abaixo, o nível de Lactato apresentou diferença significativa entre o Grupo Controle e o Grupo do Efluente Bruto, um aumento de aproximadamente 15%. Esta elevação de Lactato observada (acumulo) pode refletir uma rápida mobilização do metabolismo anaeróbico para manter o suporte energético, esta estratégia pode induzir uma acidose metabólica (HAMMER, 1995). Justificado pelo estresse químico submetido ao organismo do animal. Nessa situação, o metabolismo anaeróbico vai estar ativado, favorecendo a produção de energia, como uma via mais rápida e o metabolismo aeróbico vai estar reduzido como observado no estudo realizado em *Clarias batrachus* e *Cyprinus carpio* (BEGUM, G.; VIJAYARAGHAVAN, S. 1999; ORUÇ; UNER, 1999).

Figura 48 – Níveis de parâmetros metabólicos para *Danio rerio* exposto ao efluente bruto. (* $p < 0,05$).



Fonte: Própria do autor, 2018.

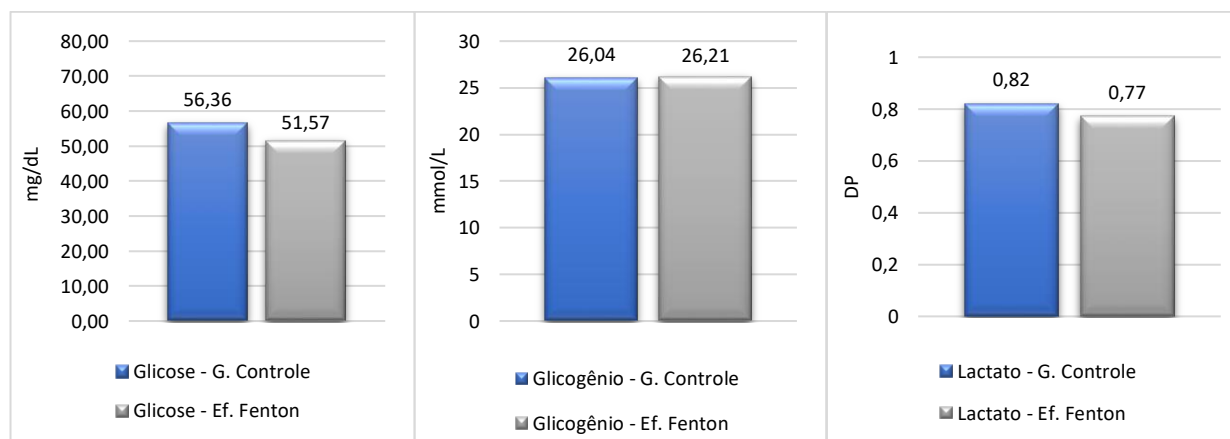
Esse acúmulo possivelmente ocorre nos músculos durante os movimentos natatórios de explosão durante o experimento conforme descrito por Thomas et al. (2013). O aumento da produção de lactato pode sugerir que outras rotas metabólicas estão sendo requisitadas para manter o suporte energético e corresponde a redução do nível de glicose plasmática encontrada, uma vez que a glicose estaria sendo utilizada na via anaeróbica. Em condições de hipóxia, o produto final da glicólise é o lactato e o aumento do lactato pode indicar que o organismo se encontra em uma situação de estresse respiratório, observado em *Clarias batrachus*. (BEGUM, G.; VIJAYARAGHAVAN, S. 1999; CRESTANI et al., 2006).

4.5.3. Parâmetros metabólicos – Grupo Controle x Efluente Fenton

De acordo com a Figura 49 pelos dados estatísticos analisados em todas as análises não ocorreram diferenças significativas entre o Grupo Controle e os

parâmetros analisados. Verifica-se também que as médias se mantiveram próximas demonstrando assim que o tratamento realizado no Efluente Sintético via Reagente Fenton e todo o seu processo que compõe o tratamento já descrito foi satisfatório no âmbito da ecotoxicidade.

Figura 49 – Níveis de parâmetros metabólicos para *Danio rerio* exposto ao Efluente submetido ao tratamento Reagente Fenton.



Fonte: Própria do autor, 2018.

Durante os ensaios de toxicidade aguda não foram observadas alterações no comportamento dos peixes, apesar de não ser um dos objetivos do presente estudo, é de extrema importância deixar registrado todas as observações que foram realizadas durante a exposição do *Danio rerio* ao efluente em questão. Segundo Svobodová *et al.* (1993), os sinais de intoxicação causados por químicos compreendem em desordens respiratórias, o aumento da taxa respiratória e busca por oxigênio na superfície e em seguida a inatividade.

5. CONCLUSÃO

A partir dos resultados gerais pode-se concluir que, entre os POA investigados ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ e Reagente Fenton), o que apresenta maior poder de degradação foi o processo Reagente Fenton com 99,55% de remoção de Cor do Efluente Têxtil Sintético testado.

Os fatores que atingiram o maior percentual de remoção nos processos oxidativos avançados obtidos pelo planejamento de experimentos são: $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ – Tempo = 120 minutos, pH = 11, concentração de H_2O_2 = 1000 mg L^{-1} – Reagente Fenton - Razão $\text{H}_2\text{O}_2:\text{Fe}^{2+}$ = 45:1, concentração de H_2O_2 = $0,9862 \text{ mg L}^{-1}$ e pH 3.

Na otimização dos processos oxidativos avançados obtemos: no $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ - em todos os parâmetros foi indicado à utilização das condições em altos níveis (tempo de 120 min, pH = 11 e C. H_2O_2 de 1500 mg L^{-1}) atingindo um percentual de remoção de 60,1%. Para o processo Reagente Fenton obtemos: Razão $\text{H}_2\text{O}_2:\text{Fe}^{2+}$ em nível baixo, na proporção de 1:45, para o fator de concentração de H_2O_2 indicou-se nível baixo, ou seja, 0,9862, por fim o pH apresentou nível próximo ao baixo, cerca de 2,3.

Com relação aos testes de ecotoxicidade, o Reagente Fenton foi destaque onde o mesmo não apresentou toxicidade ao Zebrafish (*Danio rerio*). Já o efluente oriundo do processo $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ apresentou a mortalidade de todos os animais testados pelo fato da formação de intermediário mais tóxicos do que o efluente bruto e pela concentração de H_2O_2 residual (35 ml).

Com relação ao processo Fenton Heterogêneo que utilizou rejeitos da indústria metalomecânico (cavacos) podemos concluir que esse é um processo promissor devido aos resultados apresentados, onde com a menor concentração de H_2O_2 testado atingiu 99,58 % de degradação do Efluente Têxtil Sintético.

6. Perspectivas de trabalhos futuros

Como sugestões para trabalhos futuros, recomenda-se:

- Analisar os custos envolvidos nos Processo Oxidativos realizados no efluente têxtil sintético;
- Investigar outras condições para o processo H_2O_2/UV para atingir melhores percentuais de remoção/degradação;
- Estudar e submeter os tratamentos e o efluente bruto ao estudo da genotoxicidade;
- Utilizado o Fenton Heterogêneo com os rejeitos – cavacos em uma planta piloto em processo contínuo.

7. REFERÊNCIAS

- ABIT – Associação Brasileira da Indústria Têxtil e de Confecção. 2016. Disponível em: <http://www.abit.org.br/conteudo/links/apresentacoes/2016/app-circuito-para_fernando.pdf> Acesso em: 19 de abril de 2017.
- ALCANTARA M. R.; DALTIN D., **A Química do Processamento Têxtil**. Química Nova. v.19, n.3, pp.320-330, 1996.
- ALMEIDA E.; ASSALIN M. R.; ROSA M. A.; DURÁN N. **Tratamento de efluentes industriais por processos oxidativos na presença de ozônio**. Química Nova. v.27, n.5. pp.818-824. São Paulo. 2004.
- ALMEIDA E, J, R., **Estudo da biorremediação dos azo corantes têxteis Acid Blue 161 e Procion Red MX-5B por fungos filamentosos em solução simples e solução binária associado a testes de toxicidade com Lactuca sativa e Artemia salina**. Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista, Instituto de Biociências de Rio Claro. 2013.
- Andrade, R.M. **Efeitos de exposição do peixe *Danio rerio* a um efluente têxtil**, Faculdade de Ciências da Universidade do Porto, pp. 1-2. 2004.
- ANDRADE, F. **Remoção de Cor de Efluentes Têxteis com Tratamento de Lodos Ativados e um Polieletrólito Orgânico**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Sanitária e Ambiental). Curso de Pós-Graduação em Engenharia sanitária e Ambiental, UFSC, Florianópolis. 2003.
- ARENZON A., NETO T. J. P., GERLER W., **Manual sobre Toxicidade em Efluentes Industriais**. CEP SENAI de Artes Gráficas Henrique d'Ávila Bertoso. Porto Alegre. 2011.
- ABIQUIM - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA QUÍMICA. **Corantes e pigmentos**. São Paulo, 2011. Disponível em: <http://www.abiquim.org.br/corantes/cor_industria.asp>. Acesso em: 03 mar. 2017.
- BADAWY M.I, GHALYB M.Y, GAD-ALLAH T.A. **Advanced oxidation processes for the removal of organophosphorus pesticides from wastewater**. Desalination, v. 194, p. 166-175, jun. 2006.
- BAPTISTA, I.E., **Avaliação da Toxicidade de Efluentes Gerados em uma Indústria Têxtil Catarinense**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Sanitária e Ambiental). Curso de Pós-Graduação em Engenharia sanitária e Ambiental, UFSC, Florianópolis. 2001.
- BORAH, D.; BARUAH, M. K.; GOGOI, P. C. **Model study of pyrite demineralization by hydrogen peroxide oxidation at 30°C in the presence of metal ions (Ni²⁺, Co²⁺ e Sn²⁺)**. Fuel Processing Technology, vol. 86, p. 769–779. 2005. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378382004001559>>. Acesso em: 22 mai. 2017.

CETINKAYA S G., MORCALI M H., AKARSU S., ZIBA C A., DOLAZ M., **Comparison of classic Fenton with ultrasound Fenton processes on industrial textile wastewater. Sustainable Environment Research.** vol. 28, p. 165. 2005.170. July 2018.

CHAMPE, P.C.; HARVEY, R.A; FERRIER, D.R. **Bioquímica Ilustrada.** Porto Alegre: Ed. Artmed, 4 ed., 2009.

CHEN, J.; OLLIS, D. F; RULKENS, W. H; BRUNING, H. Kinetic **Processes of Photocatalytic Mineralization of Alcohols on Metallized Titanium Dioxide.** Water Res. v.33, 1173, 1999.

CISNEIRO R. L.; ESPINOZA A. G.; LITTER M.I., **Photodegradation of an azo dye of the textile industry. Chemosphere.** v.48, pp. 393-399, 2002.

CLARKE E. A., ANLIKER R. **Organic Dyes and Pigments.** O. Hutzinger (Ed.) in Handbook of Environmental chemistry, v. 3A, Springer Berlin. 1995.

CRESTANI, M. et al. **Effects of clomazone herbicide on hematological and some parameters of protein and carbohydrate metabolism of silver catfish *Rhamdia quelen*.** Ecotoxicology and Environmental Safety, v.65, p. 48-55, 2006.

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

DANTAS, T.L.P., **Decomposição de Peróxido de Hidrogênio em um Catalisador Híbrido e Oxidação Avançada de Efluente Têxtil por Reagente Fenton Modificado.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, UFSC, Florianópolis. (2005).

DAMMSKI, A, P., Muller, B.,Gaya, C., Regonato, D., **Zebrafish. Manual de Criação em Biotério.** Universidade Federal do Paraná. 1- 107. 2011.

DEZOTTI, M. **Apostila do Curso da Escola Piloto: Técnicas de controle ambiental em efluentes líquidos – Processos Oxidativos Avançados.** Escola Piloto Virtual, PEQ, COPPE, UFRJ, 2003.

DEZOTTI M., et al. **Processos e Técnicas para o Controle Ambiental de Efluentes Líquidos.** Rio de Janeiro: E-pappers. 360 p.: il. (Série Escola Piloto de Engenharia Química COPPE/UFRJ. v.5). 2008.

DIAS F. F., OLIVEIRA A.A.S., ARCANJO A.P., MOURA F.C.C., PACHECO J.G.A.; **Residue-based iron catalyst for the degradation of textile dye via heterogeneous photoFenton.** Applied Catalysis B: Environmental, Vol.186, pp.136-142. 2016.

DOS SANTOS A.B.; CERVANTES F.J.; VAN LIER, J.B. **A review on current technologies for decolourisation of textile wastewaters: perspectives for anaerobic biotechnology.** Bioresource Technology, v.98, pp.2369-2385, 2007.

EGAN R.J. et al.; **Understanding behavioral and physiological phenotypes of stress and anxiety in zebrafish**. Behav. Brain Res. 205(1):38-44, 2009.

FAWAZ E., SALAM D., KAMAREDDINE L. Valuation of copper toxicity using site specific algae and water chemistry: field validation of laboratory bioassays. **Ecotoxicology and environmental safety**, volume 155, 15 July 2018, 59-65, v. 155, n. 15, p. 59-65, jul. 2018.

FÉLIX, T. **Análise dos Parâmetros Eletrocinéticos Superficiais de Minerais Contaminantes do Carvão Pela Determinação do Potencial Zeta**. Trabalho de Conclusão do Curso de Química Bacharelado. Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis. 2016.

FERRARI, B.; MONS, R.; VOLLAT, B.; FRAYSSE, B.; PAXEUS, N.; LO GIUDICE, R.; POLLIO, A.; GARRIC, J. **Environmental risk assessment of six human pharmaceuticals: are the current environmental risk assessment procedures sufficient for the protection of the aquatic environment?** Environtal Toxicology and Chemistry, 23, 1344–1354, 2004.

FINEP - Financiadora de Estudos e Projetos 2004. Disponível em: <http://www.finep.gov.br/PortalDPP/relatorio_setorial/impressao_relatorio.asp?lst_setor=23> Acessado em 19 de abril 2017.

FONTAINE, E. et al; **Automated visual tracking for studying the ontogeny of zebrafish swimming**. The Journal of Experimental Biology. 211, 1305-1316, 2008.

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

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

GONDIM A. L. N; BARBOSA A. P. A; PAZ M. C. F. **Remoção biológica de corantes têxteis através do consorcio bacteriano entre Pseudomonas aeruginosa e Geobacillus stearothermophilus**. UCP 986. II CONGRESSO DE PESQUISA E INOVAÇÃO DA REDE NORTE NORDESTE DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA, João Pessoa – PB, 2007.

HASSEMER M. E, N., **Oxidação Fotoquímica - UV/H₂O₂ - Para degradação de poluentes em efluentes da indústria têxtil**. 2006. 175. Tese (Doutor em Engenharia Ambiental). Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2006.

HOUK V. S., **The genotoxicity of industrial wastes and effluents: a review**. Mutat Res v.277, pp.91-138, 1992.

HUANG C, P., DONG C., TANG Z. **Advanced chemical oxidation: Its present role and potential future in hazardous waste treatment**. Wast Manage. v.13, pp.361-377, 1993.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. **ISO 3685: Tool life testing with single point turning**. Geneva; 1993.

JUNG R. STEINLE D. ANLIKER R. **A compilation of genotoxicity and carcinogenicity data on aromatic aminosulphonic acids**. v.30, pp. 635-660, 1992. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/027869159290199U#>> Acesso no dia 02/04/2017.

Kwang-Ho, C., Sang-June, C., Eui-Deog, H., **Effect of coagulant types on textile wastewater reclamation in a combined coagulation/ultrafiltration system**. Desalination 202, 262e270. 2007.

Khouni, I., Marrot, B., Moulin, P., Amar, R., **Decolourization of the reconstituted textile effluent by different process treatments: enzymatic catalysis, coagulation/flocculation and nanofiltration processes**. Desalination 268, 27e37. 2011.

KWAN, W.P.. **Kinetics of the Fe(III) initiated decomposition of hydrogen peroxide: Experimental and model results**. PhD Thesis, MIT, USA. 2003.

KUSHWAHA P K., SANGAL J P. **Transformation products and degradation pathway of textile industry wastewater pollutants in Electro-Fenton process**. Chemosphere, vol., 207, 690-698. 2018.

KUO, W.G. **Decolorizing dye wastewater with Fenton's reagent**. Water Research. v. 26, p. 881-886, 1992. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0043135492901927>> Acesso no dia 03/05/2017.

LEÃO, M. D. et al. **Controle ambiental na indústria têxtil: acabamento de malhas**. 1 ed, Belo Horizonte: Projeto Minas Ambiente, Editora Segrac, 2002;

LEHNINGER, A.L.; NELSON, D. L.; COX, M. M.. **Princípios de bioquímica**. 3ª ed. São Paulo, Sarvier, 2002.

MERCK MILLIPORE. Disponível em: <<http://www.merckmillipore.com/BR/pt>> Acesso em: 01 de julho de 2018.

MO J. et al. **Pretreatment of a dyeing wastewater using chemical coagulants**. Science Direct. Dyes and Pigments v. 72. Pp. 240-245, 2007.

MOREIRA, A. G. L. et al. **Glicose plasmática em juvenis de tilápia do Gilo anestesiados com óleo de cravo**. Revista Brasileira de Saúde e Produção Animal, Salvador, v. 12, n. 3, p. 794-804, jul./set. 2011.

NASCIMENTO, M. T. L., SANTOS, A. D. de O. FELIX, L. C., GOMES, G. SÁ, M. de O. E. CUNHA, D. L. da VIEIRA, N. DAVIS, Rachel Ann Hauser; NETO, José Antonio Baptista; BILA, Daniele Maia. **Determination of water quality, toxicity and estrogenic activity in a nearshore marine environment in rio de janeiro**,

southeastern brazil. Ecotoxicology and environmental safety, march 2018, pages 197-202, v. 149, p. 197-202, mar. 2018.

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.

NOGUEIRA M. R. C., **Tratamento de efluentes líquidos através de adsorção e oxidação catalítica utilizando catalisadores mistos de ferro e manganês.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis. 2010.

NORMA TÉCNICA CETESB. **Teste de toxicidade aguda utilizando spirillum volutans: método de ensaio - L5.228.** 1988.

MACHADO L, L. **Utilização de Compósito Carvão/Fe₂O₃ e Pirita como Catalisadores da Peroxidação de Efluentes Têxteis.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis. 2007.

OLIVEIRA-FILHO, E.C.; SISINO, C.L.S. In: **Princípios de Toxicologia Ambiental: conceitos e aplicações.** Cap. 1 e 2, Ed. Interciência, Rio de Janeiro, 2013.

ORUÇ, E.Ö.; ÜNER, N. **Effects of 2,4-Diamin on some parameters of protein and carbohydrate metabolisms in the serum, muscle and liver of Cyprinus carpio.** Environmental Pollution, v. 105, p. 267-272, 1999.

PANDARD, P.; DEVILLERS, J.; CHARISSOU, A-M.; POULSEN, V.; JOURDAIN, M.J.; FÉRARD, J.F.; GRAND, C.; BISPO, A. **Selecting a battery of bioassays for ecotoxicological characterization of wastes.** Sci. Total Environ. v.363, p.114-125, 2006.

PERES, C. S.; ABRAHÃO, A. J. (1998). **Características e sistemas de tratamento de águas residuais das indústrias têxteis.** IPT – São Paulo. Revista Química Têxtil. Setembro. 1998.

PÉREZ, M.; TORRADES, F.; DOMÉNECH, X.; PERAL, J. **Fenton and PhotoFenton oxidation of textile effluents.** Water Reserach.,v. 36, p. 2703-2710, 2002.

PIATO, A.; et. al.; **Unpredictable chronic stress 62 model in zebrafish (Danio rerio): Behavioral and physiological responses.** Progress in Neuro-Psychopharmacology & Biological Psychiatry. 35: 561–567, 2010.

PINHEIRO H. M., TOURAUD E., THOMAZ O. **Aromatic amines from azo dye reduction: status review with emphasis on direct UV spectrophotometric detection in textile industry wastewaters.** Dyes and Pigments. London. Volume 61, Issue 2, pp. 121–139, 2004.

RAMIREZ J.H.; COSTA C.A.; MADEIRA L.M.; MATA G.; VICENTE M.A.; CERVANTES M.L.R.; PEINADO A.J.L.; ARANDA R.M.M. **Fenton like oxidation for**

Orange II solutions using heterogeneous catalyst based on saponite clay. *Applied Catalysis*, v. 71, p. 44-56. 2006.

RAMOS I. R. A. - **Aplicação de Membranas Dinâmicas ao Tratamento de Efluentes na Indústria Têxtil**. Dissertação (Mestrado em Tecnologia do Ambiente). Departamento de Engenharia Têxtil, Universidade do Minho, Portugal (2002).

RAND, G.M.; PETROCELLI, S.R. **Fundamentals of aquatic toxicology**. Washington, 665 p., 1985.

SARASA J.; ROCHE M. P.; ORMAD M. P.; GIMENO E.; PUIG A.; OVELLEIRO J. L. - **Treatment of a Wastewater Resulting from Dyes Manufacturing with Ozone and Chemical Coagulation**. *Water Research*. v.32, n9, pp.2721-2727, 1998.

SCHRANK, S.G., JOSÉ, H.J., MOREIRA, R.F.P.M., SCHÖDER, H. FR. Elucidation of the behavior of tannery wastewater under advanced oxidation conditions. *Chemosphere*, vol. 56, p. 411– 423. 2004.

SCHRECK, C. B. **Stress and fish reproduction: the roles of allostasis and hormesis**. *General and Comparative Endocrinology*, San Diego, v. 165, n. 3, p. 549-556, Feb. 2010.

SEIBT, K.J.; et al.; **Antipsychotic drugs prevent the motor hyperactivity induced by psychotomimetic MK-801 in zebrafish (Danio rerio)**. *Behavioural Brain Research*. Vol. 214, Issue 2, Pages 417–422, 2010.

SILVA FILHO M. N. - **Produtos Químicos Utilizados na Indústria Têxtil e a Questão Ecológica**. *Nova Têxtil*. v.34, pp.35-46, 1994.

SLEIMAN M. et al. **Photocatalytic degradation of azo dye Metanil Yellow: Optimization and kinetic modeling using a chemometric approach**. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 77, n. 1-2, p. 1-11, 2007.

SMITH, C. **Bioquímica medica básica de Marks**. 2. ed. Porto Alegre, RS: Artmed, 2007.

SOWERS A D., **The effect of wastewater effluent on fish and amphibians species**. A Doctoral Dissertation presented to the Graduate School of Clemson University. 2009.

SVOBODOVÁ, Z.; LLOYD, R.; MÁCHOVÁ, J.; VYKUSOVÁ, B. **Food and Agriculture Organization of the United Nations**. Water quality and fish health. EIFAC Technical Paper, n.54, Rome, p.59, 1993.

TAMBOSI J. L., **Remediação de Efluentes da Indústria de Papel e Celulose por Processos Oxidativos Avançados e Coagulação Férrica**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, UFSC, Florianópolis. 2005.

TEIXEIRA, CLÁUDIA P. A. B.; JARDIM, WILSON F. **Processos oxidativos avançados: Conceitos teóricos**. *Caderno Temático*. p.485, 2004

TEKIN, H., BILKAY, O., ATABERK, S. S., BALTA, T. H., CERIBASI, I. H., SANIN, F. D., et al. **Use of Fenton oxidation to improve the biodegradability of a pharmaceutical wastewater.** Journal of Hazardous Materials, 136(2), 258-265. 2006.

THOMAS, J. K. et al. **Effects of chronic dietary selenomethionine exposure on repeat swimming performance, aerobic metabolism and methionine catabolism in adult zebrafish (*Danio rerio*).** Aquatic Toxicology, Amsterdam, v. 130/131, p. 112-122, Apr. 2013.

VANDEVIVERE P. C.; BIANCHI R.; VERSTRAETE W. **Treatment and Reuse of Wastewater from the Textile Wet-Processing Industry: Review of Emerging Technologies.** J. Chem. Technol. Biotechnol. n.72, pp.289-302, 1998.

VOGELPOHL A.; KIM S-M. **Advanced Oxidation Processes (AOPs) in Wastewater Treatment.** Jour. Ind. Chem., v. 10, pp.33-40, 2004.

VOGT C. C., **As Origens da Indústria Gaúcha e o Setor Têxtil no Período do Processo de Substituição de Importações.** Dissertação. UFRGS. (Mestre em Economia - Modalidade Profissionalizante). 2003.

WILSON, J.M., et. al., **Evaluation of Rapid Cooling and Tricaine Methanesulfonate (MS222) as Methods of Euthanasia in Zebrafish (*Danio rerio*).** J. Am. Assoc. Lab. Anim. Sci. 48: 785-789. 2009.

WESTERFIELD M. **The Zebrafish Book: A guide for the laboratory use of the zebrafish (*Danio rerio*).** 4th edition OR: University of Oregon, Institute of Neuroscience, Eugene, 2000.

WU, F.; DENG, N.S.; HUA, H.L. **Degradation mechanism of azo dye C.I. reactive red 2 by iron powder reduction and photooxidation in aqueous solutions.** Chemosphere, v. 41, p. 1233-1238. 2000.

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

ZAGATTO, P. A. **Ecotoxicologia Aquática.** In: VII Congresso Brasileiro de Limnologia. Apostila do Minicurso de ecotoxicologia aquática. UFSC, 19 a 22 de julho. Florianópolis, SC. 1999.

ZHANG, J., CHEN, S., ZHANG, Y., QUAN, X., ZHAO, H., ZHANG Y.: **Reduction of acute toxicity and genotoxicity of dye effluent using Fenton-coagulation process.** J. Hazard. Mater. 274, 198-204. 2014.

ZHANG W., LIU W., ZHANG J., ZHAO H., ZHANG Y., QUAN X., JIN Y, **“Characterisation of acute toxicity, genotoxicity and oxidative stress posed by textile effluent on zebrafish,”** J. Environ. Sci., vol. 24, no. 11, pp. 2019–2027, 2012.

APÊNDICE A - Cálculos massas e concentrações

APÊNDICE B – Bomba dosadora

APÊNDICE C – Curva de calibração Metavanadato