

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA  
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA APLICADA MESTRADO EM  
QUÍMICA APLICADA

ELISABETH CUERVO LUMBAQUE

ESTUDO DA DEGRADAÇÃO DE CORANTE PRETO REATIVO 5 UTILIZANDO-SE  
FERRO DE VALÊNCIA ZERO.

Orientadora: Profa. Dra. Elaine Regina Lopes Tiburtius

PONTA GROSSA

2016

ELISABETH CUERVO LUMBAQUE

ESTUDO DA DEGRADAÇÃO DE CORANTE PRETO REATIVO 5 UTILIZANDO-SE  
FERRO DE VALÊNCIA ZERO.

Trabalho de defesa apresentada como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Química Aplicada para a obtenção do título de Mestre. Universidade Estadual de Ponta Grossa

Orientadora: Profa. Dra. Elaine Regina Lopes Tiburtius

PONTA GROSSA

2016

**Ficha Catalográfica**  
**Elaborada pelo Setor de Tratamento da Informação BICEN/UEPG**

L961 Lumbaque, Elisabeth Cuervo  
Estudo da degradação de corante preto reativo 5 utilizando-se ferro de valência zero/ Elisabeth Cuervo Lumbaque. Ponta Grossa, 2016.  
94f.

Dissertação (Mestrado em Química Aplicada - Área de Concentração: Química), Universidade Estadual de Ponta Grossa.

Orientadora: Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Elaine Regina Lopes Tiburtius.

1.Degradação. 2.Corante. 3.Ferro de valência zero. 4.Toxicidade. I.Tiburtius, Elaine Regina Lopes. II. Universidade Estadual de Ponta Grossa. Mestrado em Química Aplicada. III. T.

CDD: 628.54

## TERMO DE APROVAÇÃO

ELISABETH CUERVO LUMBAQUE


**“ESTUDO DA DEGRADAÇÃO DE CORANTE PRETO REATIVO 5  
UTILIZANDO-SE DE FERRO DE VALÊNCIA ZERO.”**

Dissertação aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre no Programa de Pós-Graduação em Química Aplicada da Universidade Estadual de Ponta Grossa, pela seguinte banca examinadora.


Orientador:



Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Elaine Lopes Tiburtius  
UEPG/PR



Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Carla Sirtori  
UFRSG/RS



Prof. Dr. Sérgio Toshio Fujiwara  
UEPG/PR

Ponta Grossa, 05 de fevereiro de 2016.

## AGRADECIMENTOS

Meus sinceros agradecimentos a todas as pessoas que estiveram presentes nesta etapa da minha vida, família, amigos, colegas, professores e demais pessoas que com sua ajuda, conselhos e apoio fizeram destes dois anos uma experiência inesquecível cheia de aprendizagens profissionais e pessoais.

Agradecimento especial á minha orientadora a Dra. Elaine Tiburtius por sua confiança, apoio e acompanhamento em cada etapa do mestrado, além de ser uma excelente profissional é um ser humano único e valioso, sempre procurando o bem-estar de cada um de nós, as palavras não conseguem expressar toda a gratidão que eu tenho com a senhora.

Gratidão infinita para meus amigos brasileiros como Leticia, Andressa, Ariane, Vitor, Daniele, Carol, Giuliano, Silvane, Bianca que a vida me deu a oportunidade de conhecer e meus amigos Colombianos em especial Anita que junto com minha família sempre estiveram comigo apesar da distância.

Agradeço aos membros da banca que gentilmente aceitaram ser parte deste processo avaliativo.

Hoje está por concluir um ciclo importante na minha vida, mas se abrem novas portas com novos desafios e expectativas que vão me permitir contribuir mais à sociedade, sendo parte de uma mudança que permita a proteção do meio ambiente, a formação de mais e melhores profissionais e o respeito pelas ideias e ideais das outras pessoas.

*Muito obrigada .....*

*"Um fato precioso para o ser humano é a disposição de estudar e aprender, este muito mais importante do que obter fama e riqueza. Por mais que uma pessoa seja famosa, ela não é digna de respeito se não possui essa disposição. Continuar estudando ao longo do curso da vida é a atitude de uma pessoa respeitável."*

Daisaku Ikeda  
Líder budista japonês

## RESUMO

Nos últimos anos tem-se apresentado inumeráveis casos de contaminação em corpos de águas naturais causados por diferentes tipos de indústrias, em destaque a poluição de água decorrente do lançamento de efluentes têxteis que são lançados diretamente em corpos receptores após tratamento inadequado e ou sem tratamento prévio. Dentro deste contexto, surge a necessidade de desenvolver tecnologias mais eficientes e do ponto de vista dos processos químicos aplicados ao tratamento de efluentes da indústria têxtil, a oxidação e ou a redução de poluentes apresentam uma alternativa atraente por sua eficiência de degradação em comparação aos processos convencionais. Neste sentido, o emprego de  $\text{Fe}^0$  como agente redutor de poluentes ambientais vem sendo estudado, tendo como principais vantagens a baixa toxicidade, menor custo e alto potencial redutor ( $E^0 \text{Fe}^0/\text{Fe}^{2+} -0,440 \text{ V}$ ). Assim, este trabalho teve como principal objetivo estudar a degradação do corante preto reativo 5 utilizando-se o  $\text{Fe}^0$  em três diferentes matrizes (pó, lã de aço e nanopartículas imobilizadas em alginato) como fonte para que ocorra um processo redutivo e associar este processo ao sistema Fenton e Fenton avançado. Os estudos de degradação do corante via sistema redutivo utilizando lã de aço em pH 3,0 demonstraram alta eficiência do processo obtendo-se  $98\% \pm 1,0$  de remoção da cor e quando associado ao processo de Fenton a degradação dos intermediários aromáticos formados foi de  $93,55\% \pm 1,0$  em um tempo de reação total de 120 minutos. A diminuição do carbono orgânico total (COT) foi significativa apresentando  $82,78\% \pm 1,0$  de remoção, além disso, estudos de ecotoxicidade utilizando indicadores biológicos como *Lactuca sativa* e *Daphnia magna* demonstraram que combinando os dois processos o efluente não apresenta toxicidade. O sistema de Fenton avançado demonstrou alta eficiência na degradação do corante com índices de descoloração de  $98\% \pm 1,0$  em tempos de reação de 45 minutos. A síntese e imobilização das nanopartículas de ferro zero no alginato foi eficiente, o ferro metálico apresentou-se distribuído uniformemente dentro esferas de alginato possibilitando estudos de degradação em pH 5,0 com  $\text{H}_2\text{O}_2$ , obtendo  $70,3\% \pm 1,0$  de degradação do corante e diminuição de COT de  $44,7\% \pm 1,0$  em 60 minutos. O tratamento Fenton avançado com lã de aço foi aplicado ao efluente oriundo da indústria têxtil obtendo  $78,67\%$  de descoloração e uma diminuição de  $69,57\%$  do COT. Os resultados obtidos neste trabalho são satisfatórios para possível reuso da água na indústria, além diminuir a poluição e a toxicidade em caso de lançamento direto em águas naturais.

Palavras chaves: Degradação; corante; ferro de valência zero; toxicidade.

## ABSTRACT

In recent years have been generated innumerable cases of contamination in natural water bodies caused by different types of industry, highlighted water pollution from the textile effluents that are discharged directly into receiving bodies after inadequate treatment and or without treatment. In this context, there is a need to develop more efficient technologies and within of chemical processes applied to the treatment of textile effluents, oxidation and or reduction of pollutants present an attractive alternative for degradation efficiency compared to processes conventional. This way, the use of  $\text{Fe}^0$  as reducing agent of environmental pollutants has been studied and its main advantages are low toxicity, lower cost and high potential reductant ( $E^0 \text{Fe}^0/\text{Fe}^{2+} -0.440 \text{ V}$ ). This work studied the degradation of reactive black dye 5 using the  $\text{Fe}^0$  in three different matrices (powder, steel wool and nanoparticles immobilized in alginate) as a source for the occurrence of a reductive process and associating this process to Fenton and Fenton advanced system. The dye degradation studies using steel wool at pH 3.0 showed a high efficiency of the process  $98 \pm 1.0 \%$  of removal color in dye solution, when associated with Fenton process the degradation of aromatic intermediates formed was  $93.55 \pm 1.0 \%$  in 120 minutes of total reaction time. The removal of total organic carbon (TOC) was significant with  $82.78\% \pm 1.0$  furthermore ecotoxicity studies using biological indicators such as *Lactuca sativa* and *Daphnia magna* demonstrated that two processes combination do not present toxicity. The Fenton advanced system showed high degradation efficiency of the dye with 98% of discoloration at reaction times of 45 minutes. The synthesis and immobilization of the zero iron nanoparticles in alginate was efficient, metallic iron evenly distributed was within alginate beads and degradation studies with  $\text{H}_2\text{O}_2$  at pH 5.0, obtain  $70.3 \pm 1.0 \%$  of dye degradation and TOC reduction of  $44.7 \pm 1.0 \%$  in 60 minutes. The Fenton advanced with steel wool was applied to the effluent from the textile industry obtaining 78.67% discoloration and a decrease of 69.57% in TOC. The results of this work are suitable for possible reuse of water in industry, besides reducing pollution and toxicity in the event of direct release into natural waters.

Keywords: Degradation; dye; valent iron zero; toxicity.



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Estrutura química característica de um grupo cromóforo de um azocorante.....	19
Figura 2	Estrutura de Corante reativo preto 5. ....	20
Figura 3	Esquema de redução das ligações azo em a estrutura de um corante tipo azo.....	27
Figura 4	Sistema de degradação utilizando-se ferro de valência zero ( $Fe^0$ ).....	36
Figura 5	Ácido sulfanílico. ....	38
Figura 6	Imobilização de Ferro de valência zero em alginato.....	40
Figura 7	Difratograma de raios X para o ferro em pó. ....	41
Figura 8	Difratograma de raios X para lã de aço comercial. ....	42
Figura 9	Estrutura de lã de aço antes do processo redutivo por MEV. ....	42
Figura 10	Estrutura de lã de aço depois do processo redutivo por MEV. ....	43
Figura 11	Caracterização de lã de aço por EDS-FEG. ....	44
Figura 12	Variação da absorbância durante a reação de degradação do corante preto reativo 5 em diferentes pH.....	47
Figura 13	Representação gráfica da otimização do processo através de planejamento fatorial $2^3$ .....	50
Figura 14	Espectros de absorção obtidos durante a da reação de degradação do corante preto reativo 5 a pH ácido com diferentes tempos de tratamento.....	52
Figura 15	Ordem de reação de segunda ordem para a degradação de corante reativo preto 5.....	54
Figura 16	Comportamento do espectro de absorção do processo Fenton após do tratamento redutivo com $Fe^0$ do corante preto reativo 5.....	58
Figura 17	Reação de pseudo primeira ordem para o processo Fenton.....	60
Figura 18	Evolução da área espectral do teor de carbono orgânico total (COT) durante a degradação do corante e remoção de intermediários.....	62
Figura 19	Germinação e crescimento de <i>Lactuca sativa</i> .....	63
Figura 20	Reutilização da lã de aço no processo redutivo.....	66
Figura 21	Fenton avançado utilizando lã de aço.....	67
Figura 22	Cinética de segunda ordem para Fenton avançado usando lã de aço.....	68
Figura 23	Caraterização por raios X das nanoparticulas de $Fe^0$ .....	70
Figura 24	EDS-FEG de nanoparticulas de $Fe^0$ .....	71
Figura 25	Estrutura da esfera do $Fe^0$ por EDS.....	72
Figura 26	Distribuição de elementos nas esferas de $Fe^0$ imobilizadas em alginato. ....	73

Figura 27 Espectros de absorção obtidos durante a da reação de degradação do corante preto reativo 5.....	74
Figura 28 Comportamento cinético de primer e segunda ordem para Fenton avançado com Fe <sup>0</sup> imobilizado em alginato.....	76
Figura 29 Evolução do teor de carbono orgânico total (COT) durante a degradação do corante Reativo preto 5 .....	77
Figura 30. Degradação de efluente têxtil mediante Fenton avançado usando lã de aço como fonte de Fe <sup>0</sup> .....	78

## LISTAS DE TABELAS

Tabela 1 Principais estudos realizados para corantes utilizando-se Fe <sup>0</sup> .....	29
Tabela 2 Porcentagem de elementos representativos na lã de aço comercial por EDS-FEG.....	45
Tabela 3 Valores médios de Ferro em lã de aço por absorção atômica.....	45
Tabela 4 Comparação EDS-FEG e absorção atômica. ....	46
Tabela 5 Desenho planejamento fatorial 2 <sup>3</sup> .....	48
Tabela 6 Resultados da otimização obtidos através de planejamento fatorial 2 <sup>3</sup> .....	48
Tabela 7 Resumo dos resultados dos efeitos principais e de interação. ....	51
Tabela 8 Valores da concentração de ferro total dissolvido durante a reação de degradação.....	56
Tabela 9 Bioensaios com <i>Lactuca sativa</i> antes e depois do tratamento.....	64
Tabela 10 Toxicidade aquática com <i>Daphnia magna</i> .....	65
Tabela 11. Resumo das condições e principais resultados nos três tratamentos desenvolvidos. .	82

## SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO .....	14
2	REFERENCIAL TEÓRICO .....	16
2.1	Importância da água nos processos têxteis e seu impacto no ambiente .....	16
2.2	Corantes.....	18
2.2.1	Biodegradabilidade de corantes .....	20
2.3	Produtos intermediários.....	21
2.3.1	Aminas como produtos intermediários de corantes .....	21
2.3.2	Fenóis.....	22
2.4	Legislação no Brasil: Resolução 430, 2011. ....	23
2.5	Métodos de tratamento para águas residuais.....	24
2.6	Processo reductivo .....	25
2.6.1	Encapsulamento de Ferro Zero .....	30
2.7	Processo oxidativo.....	31
2.7.1	Processo Fenton .....	31
2.8	Indicadores biológicos de toxicidade .....	32
2.8.1	Teste de toxicidade com sementes de alface ( <i>Lactuca Sativa</i> ).....	32
2.8.2	Teste de toxicidade com <i>Daphnia magna</i> ( <i>D. magna</i> ). ....	32
3	OBJETIVOS .....	34
3.1	Objetivo principal.....	34
3.2	Objetivos específicos.....	34
4	METODOLOGIA.....	35
4.1	Reagentes .....	35
4.2	Tratamento envolvendo Fe reduzido e lã de aço.....	36
4.3	Caraterização das fontes de ferro. ....	36
4.3.1	Difração de raios-X.....	36

4.3.2	Microscopia Eletrônica (MEV).....	36
4.3.3	Espectroscopia de energia dispersiva acoplado a microscópio Eletrônico de Varredura por Efeito de Campo (EDS-FEG).....	36
4.3.4	Absorção atômica .....	37
4.4	Planejamento de experimentos.....	37
4.5	Controle analítico .....	37
4.5.1	Espectroscopia UV-visível.....	37
4.5.2	Determinação de ferro total dissolvido.....	37
4.5.3	Determinação de fenóis totais.....	38
4.5.4	Determinação de ácido sulfanílico.....	38
4.5.5	Ensaio oxidativo e determinação de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> residual.....	39
4.5.6	Carbono orgânico total (COT).....	39
4.5.7	Ensaio de toxicidade ( <i>Lactuca sativa</i> ).....	39
4.5.8	Teste de toxicidade ( <i>Daphnia magna</i> ).....	39
4.6	Imobilização de Ferro zero.....	40
4.7	Tratamento e descarte dos resíduos gerados .....	40
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	41
5.1	Caracterização das fontes de ferro em pó e lã de aço-carbono .....	41
5.1.1	Quantificação do ferro em lã de aço comercial por EDS-FEG.....	43
5.1.2	Quantificação por absorção atômica.....	45
5.2	Estudo preliminar para determinar o tempo de reação para o estudo dos fatores por planejamento fatorial .....	46
5.3	Planejamento de experimentos.....	47
5.3.1	Cálculo dos efeitos.....	50
5.4	Estudos de degradação do corante modelo .....	52
5.4.1	Estudo da cinética de degradação .....	54
5.4.2	Determinação de ferro total dissolvido.....	56

5.4.3	Estudos oxidativos .....	57
5.4.4	Determinação de fenóis totais.....	60
5.4.5	Determinação de ácido sulfanílico.....	61
5.4.6	Determinação do carbono orgânico total (COT) .....	62
5.4.7	Determinação da fitotoxicidade: teste de sementes de <i>Lactuca sativa</i> .....	63
5.4.8	Teste de toxicidade aquática com <i>Daphnia magna</i> .....	64
5.4.9	Reutilização da lã de aço.....	66
5.5	Fenton avançado utilizando lã de aço .....	66
5.6	Cinética de degradação Fenton avançado usando lã de aço.....	68
5.7	Imobilização de ferro .....	70
5.7.1	Caracterização por raios X.....	70
5.7.2	EDS-FEG nanopartículas de Fe <sup>0</sup> .....	71
5.7.3	Imobilização de Ferro de valência zero em alginato. ....	72
5.7.4	Degradação do corante por meio de Fenton avançado utilizando Fe <sup>0</sup> imobilizado em alginato. ....	74
5.7.5	Cinética de Fenton avançado por meio de Fe <sup>0</sup> imobilizado em alginato.....	76
5.7.6	Análise de Carbono orgânico total (COT).....	77
5.8	Fenton avançado no efluente têxtil.....	77
6	CONCLUSÕES .....	80
	BIBLIOGRAFIA .....	83

## 1 INTRODUÇÃO

Do ponto de vista ambiental, a presença de corantes em corpos de águas devido ao lançamento de resíduos sem um tratamento prévio oriundos do tingimento de fibras têxteis, apresenta uma grave problemática ecológica (De Costa & Rodrigues, 2010). Estes resíduos do tingimento frequentemente contêm altas concentrações de corantes não fixados (cerca de 20%) (Bae & Freeman, 2007b), tornando-se uma importante fonte de poluição da água nos países em desenvolvimento, sendo prejudicial para a vida dos organismos aquáticos e à saúde humana por causa de suas características tóxicas, mutagênicas e carcinogênicas (Wang et al., 2014). Por conseguinte, estudos de remediação de efluentes contaminados com corantes tem despertado interesse em todo o mundo.

Técnicas físico-químicas como adsorção e coagulação tem sido usadas para remover corantes em águas residuais, mas sua elevada produção de lodos dificulta o tratamento. Nos últimos anos tratamentos como oxidação química, eletroquímica, processos avançados oxidativos são estudados para degradar o corante, no entanto, em alguns processos também se apresenta a geração de lodos ou custos elevados que limitam sua aplicação (Nawaz & Ahsan, 2014).

Os processos de tratamento mais usados atualmente são os biológicos (processos de tratamento que usa microrganismos, geralmente bactérias, cujo metabolismo aceita elétrons dos processos de oxidação da matéria orgânica), mas por causa da diversidade de produtos químicos e estrutura dos corantes os efluentes apresentam baixa biodegradabilidade, além outras desvantagens como a produção de grandes quantidades de lodo, alta demanda de energia e necessidade de manutenção frequente (Lima, 2006).

Proporcionando uma alternativa ao tratamento biológico, apresentam-se os processos de oxidação avançada e eletroquímica como técnicas eficazes, rápidas e compactas, mas geralmente não são empregada devido às dificuldades operacionais e custos associados, bem como a geração de lodo complexo (Ballesteros Martín, Casas López, Oller, Malato, & Sánchez Pérez, 2010).

Tentando solucionar as desvantagens anteriormente mencionadas, numerosos estudos têm surgido utilizando Ferro de valência zero ( $\text{Fe}^0$ ) (Huang, Zhou, Jin, Huang, & Bao, 2014; Lin,

Weng, & Chen, 2008; Taha & Ibrahim, 2014; Xie, Fang, Qiu, Tsang, & Liang, 2014) como fonte para um tratamento redutivo que permita remover diferentes tipos de poluentes presentes em água. Wang et al., (2010), descreve este tipo de tratamento como altamente viável devido a seu baixo custo e alto potencial redutor do ferro reduzindo as espécies contaminantes, sendo estas degradadas em tempos de horas ou minutos. Além do processo redutivo, o processo Fenton ( $\text{Fe}^{2+3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ ) é uma alternativa oxidativa de compostos intermediários oriundos da redução que diminuiria a toxicidade que estes representam (Baêta, Lima, Silva, & Aquino, 2015; Florenza et al., 2014), desta forma, trabalhar com  $\text{Fe}^0/\text{H}_2\text{O}_2$  de forma simultânea originando o que se conhece como processo Fenton avançado, transformando-se em outra alternativa de tratamento atualmente pouco estudada, mas com promissórios resultados (Weng & Huang, 2015).

Tomando como referência este tipo de pesquisas, este trabalho teve como principal objetivo estudar a degradação do corante reativo preto 5 ( $100 \text{ mg L}^{-1}$ ) utilizando-se o  $\text{Fe}^0$  em três diferentes matrizes (pó, lã de aço e nanopartículas imobilizadas em alginato de sódio) como fonte para que ocorra um processo redutivo e associar este processo ao Fenton e Fenton avançado, avaliando porcentagem de degradação do corante e seus intermediários, diminuição de COT, toxicidade frente sementes de alface *Lactuca sativa* e crustáceo de água doce como *Daphnia magna* e a valores máximos permissíveis segundo a resolução CONAMA 430 de 2011 do Brasil.



## 2 REFERENCIAL TEÓRICO

*A água de boa qualidade é como a saúde ou a liberdade: só tem valor quando acaba.*

*Guimarães Rosa, escritor.*

### 2.1 Importância da água nos processos têxteis e seu impacto no ambiente

O setor têxtil, tinturaria e acabamento industrial é um dos mais poderosos consumidores de água produzindo de 50 a 100 L de águas residuais/kg de produto final (Arslan-Alaton, GURSOY, & SCHMIDT, 2008), uma das etapas mais importantes nas indústrias têxteis é a fixação do corante nas fibras dos tecidos utilizando corantes orgânicos, processo conhecido como tingimento, mas o emprego destas substâncias estão acompanhadas com outros produtos químicos como ácidos, sais e bases (Esteves, Rodrigues, Boaventura, Maldonado-Hódar, & Madeira, 2016).

A fixação do corante à fibra é feita por insolubilização do corante ou reações de derivatização, seguido de uma etapa de lavagem a qual retira o excesso de corante não fixado nas fibras, sejam estas naturais (baseadas em celulose e proteína) ou sintéticas (xantato de celulose e triacetato de celulose obtidas da madeira) (Guaratini & Zanoni, 2000). De acordo com o processo de fixação do corante à fibra é comum usar sais de alumínio, cromo ou ferro, neste caso o corante está em posição de formar um quelato com os íons de metal, formando um grande complexo molecular, o qual pode ser menos solúvel em água (que é responsável pela melhoria das propriedades de resistência à lavagem). Além disso, o complexo formado pode ser fotoliticamente mais estável do que o corante original (Bae & Freeman, 2007a).

Geralmente, os efluentes oriundos de tingimento são caracterizados pelos sólidos totais em suspensão (STS), altas temperaturas, pH alcalino (na maioria dos casos), alta demanda química de oxigênio elevada (DQO) e a presença de compostos orgânicos clorados (Rodrigues, Madeira, & Boaventura, 2009), além disso, os diferentes produtos químicos utilizados no transcurso do processo e sua interação com os corantes representam substâncias tóxicas (Dave & Aspegren, 2010), representando perigo para a saúde humana sendo a assim uma ameaça ecológica, (Duić, Urbaniec, & Huisinigh, 2014) afetando atividades como a

fotossínteses, já que pela mudança da cor se apresenta uma obstrução da luz sendo mais difícil a captação da energia luminosa pelos seres vivos clorofilados e interferindo na cadeia alimentar (Arslan-Alaton et al., 2008; Vilar, Pinho, Pintor, & Boaventura, 2011).

Neste contexto, a gestão sustentável da água é muito importante para reduzir a poluição e escassez deste valioso líquido. Dentro do marco da sustentabilidade, um dos principais desafios para a conservação da água é o desenvolvimento de métodos de purificação com baixo custo energético e baixa demanda de produtos químicos que permitam submeter os efluentes tratados a uma reutilização e reciclagem (Lu, Liu, Liu, & Chen, 2010), diminuindo assim a quantidade de água usada favorecendo a população.

De acordo com a oitava conferência acerca de Desenvolvimento Sustentável de Energia, Água e Sistemas Ambientais, na Croácia de 22 a 27 de setembro de 2013, os trabalhos apresentados ressaltaram a importância da água utilizada na indústria têxtil enquanto a produção de fibra e subsequente tingimento, enfocando a implementação de melhores tecnologias de tratamento e a reutilização das águas residuais tendo como objetivo uma redução de 35 a 65 % de consumo total de água.

Estes antecedentes, enquadram-se com o conceito internacional de regulação ambiental (Ribeiro & Kruglianskas, 2014), o qual pretende proporcionar alternativas de controle e prevenção para os desafios ambientais contemporâneos, sendo o reuso da água um tópico de vital importância, uma vez que proporciona viabilidade econômica para o setor têxtil, diminuição do impacto ambiental e benefícios sobre a saúde e qualidade de vida da população.

Segundo Guenter (2004), à medida que a disponibilidade de água de qualidade se reduz e a legislação dos países industrializados tornam-se mais restritivas no tocante a efluentes, torna-se cada vez mais necessário o uso racional da água.

## 2.2 Corantes

Os corantes são moléculas orgânicas que possuem estruturas aromáticas, podem ser divididos em duas partes principais, o grupo cromóforo e a estrutura responsável pela fixação á fibra. Existem atualmente várias classes de corantes classificados como: ácido, direto, básico, de enxofre e reativos, sendo este último o mais utilizado em nível mundial por seu alto grau de fixação (Immich, Ulson de Souza, & Ulson de Souza, 2009; Kunz, Peralta-Zamora, de Moraes, & Durán, 2002). A forma de fixação da molécula do corante a essas fibras geralmente é feita em solução aquosa e pode envolver quatro tipos de interações: iônica, de hidrogênio, de Van der Waals e covalente.

Na literatura podem-se encontrar diversas classificações dos corantes, mas a classificação adotada por esta pesquisa é de acordo como o corante se fixa ao tecido, tendo 5 tipos diferentes:

Ácido: Corantes aniônicos que interagem por meio de troca iônica principalmente com fibras protéicas.

Básico: Corantes catiônicos com interação de troca iônica.

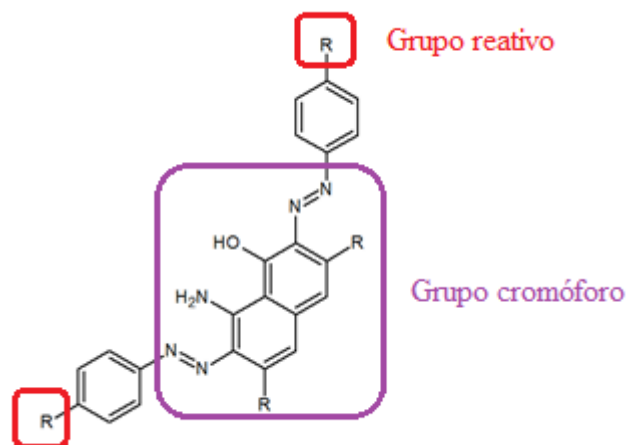
Direto: Interações de tipo Van der Waals com as fibras.

Enxofre: Formação de pontes de polisulfetos ( $-S_n^-$ ) que apresentam características hidrofóbicas.

Reativo: Ligações covalentes principalmente com  $OH^-$  e aminos.

Os corantes reativos tem um grupo eletrofílico (reativo) capaz de formar ligação covalente com grupos hidroxila das fibras da celulose, com grupos amino, hidroxila e tióis das fibras proteicas e também com grupos amino das poliamidas. A reação química ocorre diretamente através da substituição do grupo eletrófilo pelo grupo hidroxila da celulosa.

Existem numerosos tipos de corantes reativos, sua estrutura principal apresenta duplas ligações nitrogênio ( $-N=N-$ ), ligados a sistemas aromáticos derivados da antroquinona (de Souza, Zamora, & Zawadzki, 2010; Sohrabi, Amiri, Masoumi, & Moghri, 2014) os quais representam o grupo cromóforo, além disso, existem os grupos clorotriazinila e sulfatoetilsufonila como grupos reativos (Figura 1).

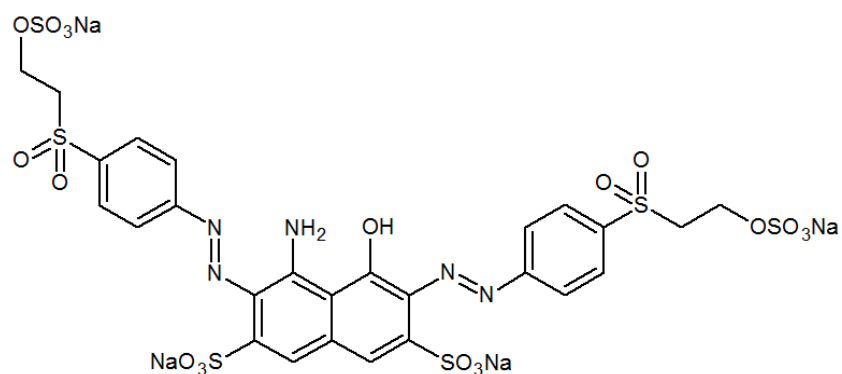


**Figura 1** Estrutura química característica de um corante reativo.

**Fonte:** Autor (2016).

Uma característica importante é sua alta solubilidade em água, alto grau de estabilidade na cor do tecido (Guaratini & Zanoni, 2000), além de apresentar uma taxa de fixação de 60 – 90% (Kumar, Agnihotri, & Mondal, 2013), uniformidade na coloração, resistência aos diversos agentes e de preferencia por ser viável economicamente (Kunz et al., 2002), sendo amplamente utilizados na indústria têxtil. Aproximadamente 7 milhões de toneladas são produzidos mundialmente e correspondem a cerca de 10 a 15% da produção total de corantes (Wang et al., 2014; H. Zhang, Duan, Zhang, & Wu, 2005), mas devido a sua poliaromaticidade mostram alta resistência a tratamentos baseados em processos biológicos que utilizam microrganismos para a degradação (C. Zhang, Zhu, Zhang, & Hu, 2012).

Apresenta em sua estrutura o grupo cromóforo característico dos corantes reativo (anéis aromáticos e ligações azo (-N=N-)) e como grupo reativo a sulfatoetilsufonila em suas extremidades (Figura 2).



**Figura 2** Estrutura de Corante reativo preto 5.

**Fonte:** Autor (2016).

Como a maior parte dos corantes, o corante preto reativo 5 apresenta uma elevada solubilidade em água, mas é de difícil degradação biológica por causa de sua poliaromaticidade (De Costa & Rodrigues, 2010; Fan, Yanhui, Jianji, & Maohong, 2009), além da possibilidade de produção de aminas aromáticas por degradação de corantes com ligações azo (ligações dupla nitrogênio-nitrogênio N=N), que são considerados altamente cancerígenos (Arslan-Alaton et al., 2008; Vilar et al., 2011), tornando-se uma ameaça para os ecossistemas aquáticos.

Entre os estudos referentes ao corante preto reativo 5, pode-se mencionar o tratamento por eletrocoagulação (Şengil & Özacar, 2009), foto-Fenton (Weng, Lin, & Yuan, 2013) (Satapanajaru, Chompuchan, Suntornchot, & Pengthamkeerati, 2011) e por ferro reduzido (Epolito, Yang, Bottomley, & Pavlostathis, 2008; Fan et al., 2009; H. Fang et al., 2009; Peron, Ransolin, & Tiburtius, 2013), todos apresentando porcentagens de remoção superiores ao 90%.

### 2.2.1 Biodegradabilidade de corantes

Os corantes reativos com as ligações azo características e seus intermediários, aminas aromáticas, são tóxicos, cancerígenos, mutagênicos e, portanto, potencialmente perigosos para a saúde humana. Recentemente, tem sido evidenciado que fatores tais como: diversidade de substâncias presentes nas águas residuais, tipo de substrato primário, concentração e estrutura

de corante afeta tanto à descoloração e remoção de aminas aromáticas. Além disso, a liberação de unidades aromáticas é uma questão importante ecologicamente, porque eles são considerados como substâncias altamente recalcitrantes, tóxicas e mutagênicas para várias espécies aquáticas (Satuf, Pierrestegui, Rossini, Brandi, & Alfano, 2011; Vedrenne et al., 2012).

Geralmente, o tratamento de degradação mais utilizado é por meio de processos biológicos, embora este tipo de processo tenha baixa porcentagem de rendimento, devido ao fato que em altas concentrações ocorre a inibição da atividade microbiana dificultando o processo de remediação (Sun, Chen, Tian, Wang, & He, 2013).

Devido a este problema evidenciado em diversas pesquisas, alguns autores propõem uma complementação de processos onde se melhore a compatibilidade ecológica do efluente, a baixos custos (Satuf et al., 2011). Desta forma, para uma otimização econômica de processos combinados é necessário ter um limite de tempo de tratamento, incluindo especial atenção no grau de toxicidade dos intermediários do processo.

## **2.3 Produtos intermediários**

### **2.3.1 Aminas como produtos intermediários de corantes**

Desde o final do século XIX é estudado a exposição humana a aminas aromáticas nas indústrias que fabricam corantes. Recentemente, agências internacionais para a pesquisa sobre câncer e melhora da saúde ocupacional como *United Nations Environment Programme* (UNEP), *Pollutant Release and Transfer Register* (PRTR) e *Toxics Release Inventory* (TRI), incluem os corantes com ligações azo como o perigo para a saúde pública devido à geração de aminas aromáticas no processo (Pinheiro, Touraud, & Thomas, 2004). Aproximadamente, determinou-se que 130 de 3200 corantes azo em uso têm produzido aminas aromáticas carcinogênicas, após degradação redutora (Bae & Freeman, 2007a).

As aminas aromáticas são identificadas geralmente como compostos que tem em sua estrutura molecular um ou mais anéis aromáticos ligados a um o mais substituintes amino. As maiores fontes deste tipo de amina a nível industrial são: refinaria de óleos, polímeros sintéticos,

corantes, adesivos, farmacêuticos, pesticidas e explosivos (Karim & Husain, 2009). Por outro lado, as aminas secundárias e terciárias alifáticas, bem como sais de aminas quaternárias, também podem atuar como potenciais precursores para a formação de vários compostos tóxicos como nitrosaminas através das reações entre aminas precursoras e oxidantes como nitrito ( $\text{NO}^{2-}$ ) ou nitraminas (Poste, Grung, & Wright, 2014). Todas estas espécies apresentando baixa biodegradabilidade, já que o tratamento por microrganismos é complexo sendo fatores determinantes tais como o tipo de população microbiana e suas condições de adaptação e da possibilidade de oxigênio (Ramos, Vaal, & Hermens, 2002).

### 2.3.2 Fenóis

O fenol é uma substância nociva que pode ser considerado como um indicador ou precursor de outros compostos tóxicos que contém anéis fenólicos, o limite de concentração destes compostos em água ou efluentes de descarga deve ser baixo, já que segundo organizações mundiais de saúde esses compostos são substâncias nocivas para a saúde humana (Teixeira, Vieira Junior, Yokoyama, & da Fonseca, 2015).

Os fenóis estão presentes em águas residuais de origem industrial como corantes e pigmentos, principalmente derivados fenólicos como antroquinona (Magario, García Einschlag, Rueda, Zygadlo, & Ferreira, 2012). Em sua maioria, o tratamento de fenóis presentes em águas industriais é fundamentado em processos biológicos, mas quando estão presentes em baixas concentrações para que a remoção seja mais eficiente atualmente utiliza-se processos oxidativos utilizando ferro e peróxido de hidrogênio para gerar radicais  $\text{HO}\cdot$ , o que se conhece como processo Fenton (Teixeira et al., 2015).

Segundo Teixeira et al., (2015), o uso de lã de aço e  $\text{H}_2\text{O}_2$  em pH inicial de 5, da uma porcentagem de degradação de fenóis (concentração inicial:  $200 \text{ mg L}^{-1}$ ) de 99% em duas horas de tratamento. Em estudos feitos por Wang et al., (2015), onde se estudou a remoção de fenóis ( $20 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $40 \text{ mg L}^{-1}$  e  $60 \text{ mg L}^{-1}$ ) com  $\text{Fe}^0$  encapsulado em esferas de carbono, encontrou-se uma remoção de 100% de fenóis em 10, 15 e 20 min respectivamente a  $25^\circ\text{C}$ , seguindo uma cinética de primeira ordem, podendo-se reutilizar o material eficientemente uma segunda vez.

Estudos utilizando-se  $Fe^0/H_2O_2$  para a degradação de fenol em meio aquoso propôs um processo via hidroxilação-oxidação produzindo inicialmente catecol e hidroxiquinona, os quais são compostos mais degradáveis, além de se produzir um complexo catecol-Fe o qual pode ser sensível à degradação oxidativa (Bremner, Burgess, Houlemare, & Namkung, 2006).

#### **2.4 Legislação no Brasil: Resolução CONAMA 430, 2011.**

Referente a legislação do Brasil e sua relação com o controle ambiental de efluentes podemos citar a resolução 430 do ano 2011 expedida pelo Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA 430/2011), o qual dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes em corpos de água receptores. Os aspectos mais importantes nesta resolução são quatro:

- 1) Exigência do devido tratamento do efluente antes de ser lançado ao corpo de água receptor.

**Parágrafo único. Art. 3:** *Os efluentes de qualquer fonte poluidora somente poderão ser lançados diretamente nos corpos receptores após o devido tratamento e desde que obedeçam às condições, padrões e exigências dispostos nesta Resolução e em outras normas aplicáveis.*

- 2) Desenvolvimento de tecnologias adequadas, ambiental e economicamente viáveis.

**Parágrafo único. II:** *Exigir tecnologia ambientalmente adequada e economicamente viável para o tratamento dos efluentes, compatível com as condições do respectivo corpo receptor.*

- 3) Condições e padrões de lançamento dos efluentes.

**Seção II. Art. 16.** *Os efluentes de qualquer fonte poluidora somente poderão ser lançados diretamente no corpo receptor desde que obedeçam as condições e padrões previstos neste artigo, resguardadas outras exigências cabíveis:*

*I- condições de lançamento de efluentes:*

*a) pH entre 5 a 9;*

*b) temperatura: inferior a 40°C.*

*g) Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO 5 dias a 20°C): remoção mínima de 60% de DBO sendo que este limite só poderá ser reduzido no caso de existência de estudo de*



*autodepuração do corpo hídrico que comprove atendimento às metas do enquadramento do corpo receptor.*

*II - Padrões de lançamento de efluentes:*

*Ferro dissolvido: Valor máximo 15,0 mg L<sup>-1</sup> Fe.*

- 4) Possibilidade de reutilização do efluente tratado.

**Capítulo 3. Art. 27:** *As fontes potencial ou efetivamente poluidoras dos recursos hídricos deverão buscar práticas de gestão de efluentes com vistas ao uso eficiente da água, à aplicação de técnicas para redução da geração e melhoria da qualidade de efluentes gerados e, sempre que possível e adequado, proceder à reutilização.*

## **2.5 Métodos de tratamento para águas residuais**

Muitos tratamentos são empregados na remoção de corantes nos efluentes, segundo Chatterjee, Lim, & Woo (2010), os métodos de tratamento podem ser divididos em três categorias:

- a) Métodos físico-químicos como: adsorção, filtração e troca iônica.
- b) Métodos químicos como: oxidação, eletroquímica e ozonização.
- c) Degradação biológica.

Estes tipos de tratamentos tem uma série de desvantagens às quais não permitem remoção total dos contaminantes a nível industrial; no caso dos métodos físico-químicos a transferência do contaminante a outra fase ainda mais complexa representa um grave problema, devido que sua remoção requer procedimentos adicionais com maior demanda de reagentes. Por outro lado, os métodos químicos são em sua maioria custosos e alguns como os eletroquímicos geram lodos que requerem um tratamento posterior, esta mesma característica associada a degradação biológica o que em alguns casos apresentam baixas porcentagens de degradação.

Dentro dos tipos convencionais de tratamento de águas residuais contendo corantes, encontram-se em sua maioria processos de coagulação, sistemas biológicos, e adsorção.

A coagulação durante anos têm sido uma técnica efetiva para remoção de corantes, mas é pouco eficiente frente às moléculas de baixo peso molecular (Lai, Zhao, Wang, & Ni, 2007), além da geração de lodo químico, transferência do contaminante da fase líquida para uma fase sólido e necessidade da disposição adequada do lodo gerado (Ghanbari, Moradi, & Manshour, 2014).

Tratamentos biológicos também são utilizados como uma opção devido ao baixo custo e economia energética (Nawaz & Ahsan, 2014). Este tratamento pode tratar eficazmente águas residuais com alta taxa de biodegradabilidade ( $DBO_5/DQO > 0,4$ ). No entanto, na maioria das indústrias, este tratamento não pode produzir efluentes que atendam a critérios de qualidade das águas residuais (exemplo: geração de lodo) e limites de concentração de poluentes recalcitrantes, além de ser de difícil controle (Rahim, Abdul, & Wan, 2015).

No método de adsorção, é amplamente usado o carvão ativado, devido a sua estrutura porosa possui grande área superficial, sendo um adsorvente ideal para corantes. A adição deste adsorvente para melhorar a eficiência de remoção da cor pode ser uma boa opção para o tratamento da indústria têxtil, mas a contaminação do carvão ativado pelo efluente, a perda deste com descarga da água residual após do tratamento, diminuição da capacidade de absorção com o transcorrer do processo (Chaari et al., 2009) e o tempo são algumas das sérias preocupações associadas com este sistema (Nawaz & Ahsan, 2014).

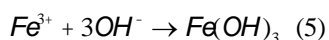
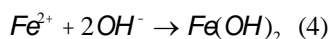
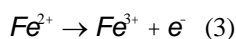
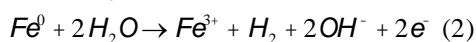
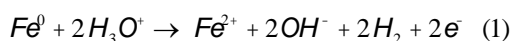
## **2.6 Processo redutivo**

Segundo Nawaz & Ahsan (2014), nenhuma técnica única de tratamento biológico ou físico-químico é capaz de remover DQO, STS e a cor até 80% do afluente a partir das águas residuais do processo têxtil. Partindo-se deste pressuposto, diversos autores (Lai et al., 2007; Lin et al., 2008; Şengil & Özacar, 2009; X. Wang et al., 2014; Xie et al., 2014) estudaram a potencialidade dos processos redutivos usando ferro de valência zero ( $Fe^0$ ) no tratamento de efluentes gerados durante a etapa de tingimento.

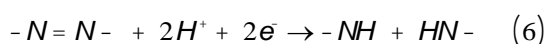
Nos últimos anos o uso de Ferro de valência zero ( $Fe^0$ ) para o tratamento de substâncias tóxicas em água tem recebido uma importante atenção. Este tipo de Ferro é um forte agente redutor ( $E^0 Fe^0/Fe^{2+} -0,440V$ ; eletrodo padrão de referencia  $E^0 2H^+/H_2 0,000$ ), capaz de

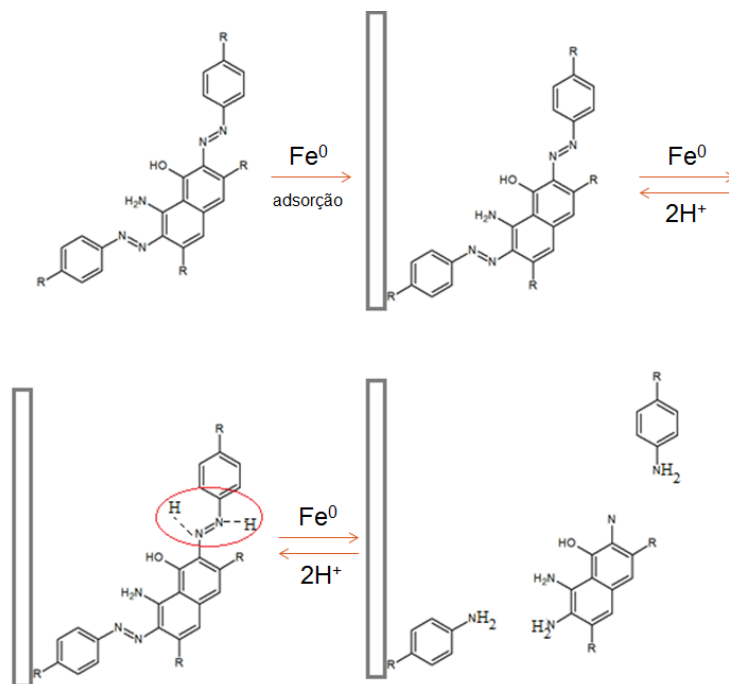
degradar o poluente orgânico via processo redutivo (Fua, Dionysiou, & Liu, 2014; Wang et al., 2014), reciclável (Chatterjee, Lim, & Woo, 2010), além de ser barato e de fácil obtenção (Lin et al., 2008). Pode reduzir compostos halogenados (Fang, Qiu, Chen, & Qiu, 2011; Shen et al., 2012), nitro aromáticos (Dong, Zhao, Zhao, & Zhou, 2010; Sun, Wang, Li, & Wang, 2014), pesticidas, nitratos (Shi, Yi, He, Long, & Li, 2013), fármacos (Bautitz, Velosa, & Nogueira, 2012; Zha et al., 2014), óleos em efluentes (Taha & Ibrahim, 2014), efluentes de refinarias (Lai et al., 2007), íons metálicos, por exemplo, Cr (VI) (Huang et al., 2014) e Hg (II) (Liu, Wang, Yan, & Zhang, 2014).

No sistema Fe<sup>0</sup>/H<sub>2</sub>O o Fe oxida (equação 1 e 2) e gera produtos de corrosão como Fe(OH)<sub>2</sub>, Fe(OH)<sub>3</sub> (equações 3 e 4), além de FeOOH, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (Şengil & Özacar, 2009; Wang et al., 2014).



De acordo a equação (1), a liberação de 2 elétrons reduz as ligações azo, quebrando o grupo cromóforo (Lima, 2006) obtendo como resultado a descoloração de corante (equação 6) o que também pode-se esquematizar como se amostra na Figura 3.





**Figura 3** Esquema de redução das ligações azo em a estrutura de um corante tipo azo.

**Fonte:** (Lima, 2006)

Há estudos onde se registram a redução de corantes por a ação de  $Fe^0$  em conjunto com outras substâncias como radical sulfato ( $SO_4^{\cdot-}$ ) aumentando à porcentagem da degradação devido ao alto potencial redox (Wang et al., 2014). Chatterjee, Lim, & Woo (2010), compararam a eficiência de diferentes tipos de surfactantes com  $Fe^0$  e só  $Fe^0$ , para a remoção de corante preto reativo 5, determinando que a presença de surfactantes na interfase sólido-líquido pode beneficiar a interação do contaminante com metal e por outro lado pode bloquear os sítios ativos diminuindo as porcentagens de redução. Além disso, ressalta que uma grande vantagem da utilização do  $Fe^0$  no tratamento de corantes do tipo azo é que estes podem ser transformados em outros produtos mais susceptíveis a degradação biológica.

Também, têm-se avaliado a efetividade do  $Fe^0$  associado a outros sistemas de tratamentos, por exemplo, processos anaeróbicos. De acordo com os estudos realizados por Liu et al., (2014) a combinação do sistema  $Fe^0$ -anaeróbio mais campo elétrico proporciona uma redução nos valores da demanda química de oxigênio (95%) e um aumento no nível de descoloração nos efluentes que contém altas quantidades de corantes azo (90-95%). Segundo Wang et al. (2010), também ocorre a remoção de corantes em condições anóxicas (reações biológicas as quais decorrem somente na presença de oxigênio combinado), mas estes tem baixa redução de

DQO, sendo mais efetivo as condições onde há presença de oxigênio livre diminuindo os níveis de DQO pelo aumento dos produtos de corrosão de Ferro formados por causa do oxigênio dissolvido (OD) (Wang et al., 2010).

Zhang et al.(2005) utilizaram  $Fe^0$  combinado com ultrassom para a descoloração de corante ácido laranja 7, devido a cavitação acústica os óxidos e hidróxidos de ferro formados no tempo de reação são removidos possibilitando uma ativação contínua da superfície, aumentando assim a capacidade de remoção de corante o que resulta aumento dos sítios ativos, proporcionando excelentes resultados a baixos pH.

A maioria de estudos (Chatterjee et al., 2010; He et al., 2013; Lin et al., 2008; Wang et al., 2010; Zhang et al., 2012; Zhang et al., 2005) afirmam que em valores de pH menores que seis (6) a eficiência na remoção de corantes em reações de redução é maior. He et al. (2013), afirmam que em condições ácidas e na presença de oxigênio a formação de peróxido de hidrogênio é favorecida, conseqüentemente o radical hidroxila pode conduzir reações de Fenton, sendo estas conhecidas como parte dos processos avançados oxidativos. Com relação a estes processos Zha et al. (2014), usaram  $Fe^0$  como catalizador em tratamentos de catálise heterogênea demonstrando alta efetividade. Alguns resultados das pesquisas relacionadas com corantes de tipo reativo utilizando ferro de valência zero são sumarizados na Tabela 1.

**Tabela 1** Principais estudos realizados para corantes utilizando-se Fe<sup>0</sup>.

Processos	Caraterísticas	Concentração Fe <sup>0</sup> (mg L <sup>-1</sup> )	pH	Concentração corante (mg L <sup>-1</sup> )	Descoloração (%)	Observações adicionais	Referencias
Eficiência Fe <sup>0</sup> e surfactantes com corante preto 5	Triton X-100	2500	3,0	500	82,8	Tempo de tratamento: 3 horas.	(Chatterjee et al., 2010)
	Cetil-trimetil-bromuro de amônio (CTAB)				84,1		
	Dodecil-sulfato de sódio (SDS)				Baixo (N.R)		
Sistema Fe <sup>0</sup> /O <sub>2</sub>	Corante ácido Laranja 2	100	3,0	1000	> 95	Tempo de tratamento 3 horas.	(He et al., 2013)
Degradação com Fe <sup>0</sup>	Corante AB24	> 1000	3,0	20 – 50	Nano é mais eficiente que micro	Tempo de tratamento: 1 hora	(Lin et al., 2008)
Comparação dos processos redutivos com corante preto 5	ferro em pó	> 2000	6,3	25	85 ± 5	Tempo de tratamento: 45 min	(Peron et al., 2013)
	lã de aço	> 6000	--	--	90 ± 5	Tempo de tratamento: 15 min	
Remoção com Fe <sup>0</sup>	Corante amarelo 12	0,31% m/m	5,23	40	90,02	Tempo de tratamento 105,35 seg	(Sohrabi et al., 2014)
Remoção com Fe <sup>0</sup>	Ácido Laranja 7	30 g L <sup>-1</sup>	3,0	100	97	Remoção DQO 90 Tempo de tratamento 12 min.	(Wang et al., 2010)
	Reativo vermelho 120				87		
	Ácido azul 9				93		
Degradação por persulfato ativado (Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> ) + Fe <sup>0</sup> + ultrassom	Corante ácido Laranja 7	0,5	5,8	30	96,4	Ultrassom a 60 W Concentração Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> (0,3 g L <sup>-1</sup> )	(Wang et al., 2014)
Degradação utilizando-se Fe <sup>0</sup> -anaerobico e campo elétrico	Corante vermelho X-3B	200	6,5	200	90-95	40 dias de tratamento. Voltagem (1,4 V)	(Yiwen et al., 2011)
Degradação com Fe <sup>0</sup> -Si-B	Corante ácido Laranja 2	0,083 m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>	6,0	100	100	Tempo de tratamento 30 min.	(Zhang et al., 2012)
Uso de ultrassom com Fe <sup>0</sup>	Corante ácido Laranja 7	2,0 g L <sup>-1</sup>	3,0	50	91	Tempo de tratamento 30 min.	(Zhang et al., 2005)

### 2.6.1 Encapsulamento de Ferro Zero

Desde o final dos anos de 1990, as nanopartículas de  $\text{Fe}^0$  tem atraído interesse em pesquisas devido a sua maior redução e alta capacidade de sorção graças às suas dimensões de partículas muito pequenas (Kim, Ahn, Kim, Lee, & Hwang, 2014), procedimentos semelhantes a estes são realizados motivados a avaliar a vantagem e a eficácia frente a outros poluentes de relevância ambiental. (Kim et al., 2014), já que estas representam a geração de uma nova tecnologia de remediação ambiental que poderiam fornecer soluções de baixo custo (Zhang, 2003).

As partículas de ferro de valência zero em tamanho nano (NZVI) têm sido utilizadas para tratar uma ampla gama de contaminantes presentes em água como tricloroetileno (Bezbaruah, Shanbhogue, Simsek, & Khan, 2011), sendo altamente reativos. O modo de degradação na qual o NZVI atua nos contaminantes é sorção redutora. O pequeno tamanho (<100 nm), faz com que estas partículas tenham grande área superficial ( $25\text{-}24 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) tornando mais eficiente a remediação dos corpos de água.

Comparando o uso de grandes quantidades de  $\text{Fe}^0$  e quantidades nanométricas, esta última mostra uma atividade superior em reações de redução, devido a sua grande área superficial e reatividade, no entanto, NZVI tem baixa estabilidade com ar devido a sua elevada energia superficial (Tang et al., 2015), para melhorar esta estabilidade as partículas são encapsuladas em esferas porosas como, por exemplo, o carbono (Yuxian Wang et al., 2015) ou em matérias biodegradáveis, como biopolímeros.

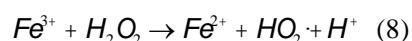
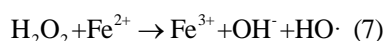
Com este propósito, estudos têm sido realizados utilizando alginato de sódio, polímero biodegradável, extraído de algas, não tóxico e pouco solúvel na água (Pawar & Edgar, 2012). No encapsulamento, as partículas são colocadas no interior do polímero Ca-alginato de natureza poroso permitindo que a matriz contaminada entre em contato com o NZVI aprisionado (Bezbaruah et al., 2011). Estudos anteriores (Chen, Jin, Chen, Megharaj, & Naidu, 2011; Sohrabi et al., 2014; Zhang, 2003) indicam que as nanopartículas aprisionadas comparadas com as livres não mudam sua reatividade, sendo uma alternativa importante no tratamento de amostras ambientais.

## 2.7 Processo oxidativo

Para tratar eficazmente efluente recalcitrante, a degradação deve englobar uma mineralização de contaminantes, convertendo a molécula em seu mais alto estado de oxidação estável: água, dióxido de carbono, e a forma oxidada de ânions inorgânicos de heteroátomos presentes, principalmente para ácidos inorgânicos ou para molécula de mais fácil degradação que podem ser removidas biologicamente. Conseqüentemente, os processos oxidativos são considerados como métodos poderosos para a degradação destes poluentes devido à sua capacidade para remover quase todos os contaminantes orgânicos (Rahim et al., 2015).

### 2.7.1 Processo Fenton

Processo de oxidação de Fenton é uma reação catalítica de  $H_2O_2$  com íons de ferro, que produz predominantemente  $\cdot OH$  radicais (equação 7-8) como principal espécie oxidante (Marković et al., 2015; Rahim et al., 2015), sendo a sua vez um oxidante forte ( $E = 3,06$  V; eletrodo padrão de referencia  $E^0 2H^+/H_2$  0,000), gerando espécies de oxigênio ativo que oxidam compostos inorgânicos ou orgânicos (Babuponnusami & Muthukumar, 2014), tendo uma limitação de pH (3-4) para degradar eficazmente os compostos aromáticos (Bremner et al., 2006). Este processo tem características como baixo custo, baixa toxicidade, eficiência e simplicidade do controle (Sun et al., 2009; Wang et al., 2014).

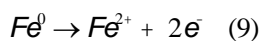


Segundo estudos (Rizzo, 2011), a eficiência na diminuição de toxicidade da reação Fenton em comparação a os processos avançados de oxidação é maior, tendo esses últimos na fase inicial do tratamento um aumento de toxicidade provavelmente devido à formação de produtos oxidados ou hidroxilados mais tóxicos que a substância original. Além disso, também reporta-se o processo Fenton capaz da descoloração de efluentes têxteis no tempo de 20 a 40 minutos e com uma remoção de 85% de COT de 40 a 120 min (Kang, Liao, & Chen, 2002).

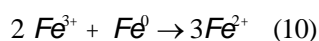
A utilização do ferro de valência zero ( $Fe^0$ ) para manter a atividade da reação Fenton é conhecida como um processo Fenton avançado ( $Fe^0/H_2O_2$ ), degradando de maneira eficaz



muitos compostos orgânicos persistentes usando nanopartículas de  $Fe^0$ , ferro em pó ou agregado, fornecendo suficiente  $Fe^{2+}$  para as reações (equação 9), mas de difícil otimização devido às variações em concentrações dos contaminantes (Weng & Huang, 2015).



O processo Fenton avançado possui várias vantagens sobre processo de Fenton convencional. Em primeiro lugar, a aplicação de  $Fe^0$  em vez de sais de ferro resulta na evasão de carga desnecessária em sistema aquático onde estão presentes ânions como cloretos, sulfatos, etc. Em segundo lugar, a concentração de íons ferrosos e férricos em águas residuais é significativamente menor em comparação com ao clássico Processo de Fenton que utiliza sais de ferro. Em terceiro lugar, ocorre uma reciclagem de ferro férrico ( $Fe^{3+}$ ) na superfície do ferro de valência zero (equação 10) (Fu, Wang, & Tang, 2010).



## 2.8 Indicadores biológicos de toxicidade

### 2.8.1 Teste de toxicidade com sementes de alface (*Lactuca sativa*)

Como os organismos sedentários, sistemas de plantas superiores são excelentes indicadores de efeitos genotóxicos, proporcionando vantagens únicas para a monitorização *in situ* além de detectar possíveis danos genéticos resultantes da exposição a produtos químicos no seu ambiente com uma alta sensibilidade num curto período de tempo (Monteiro, Santos, Mann, Soares, & Lopes, 2007).

Alguns estudos utilizam a *Lactuca sativa* como bioindicador genotóxico de Cádmio (Monteiro et al., 2007; Monteiro et al., 2009), após de um processo de electrocoagulação em efluentes têxteis (Palácio et al., 2009).

### 2.8.2 Teste de toxicidade com *Daphnia magna* (*D. magna*).

*Daphnia magna* (Crustácea, Cladocera) é uma importante espécie invertebrada de água doce e tem sido usada como um organismo teste padrão para o estudo das toxicidades de diversos

poluentes (Liu et al., 2015), estando entre os mais sensíveis organismos utilizados em ecotoxicologia e um organismo de teste padrão para os protocolos padronizados da Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (EPA), Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Econômico (OCDE) e Organização Internacional de Normalização (ISO) (Li et al., 2015), enfatizando a importância deste teste de genotoxicidade para fazer um controle da qualidade de água, permitindo com a exposição *in vivo* uma avaliação do impacto real das substâncias genotóxicas em organismos (Pellegrini, Gorbi, & Buschini, 2014). Entre as avaliações de riscos ecológicos que utilizam a *Daphnia magna* são mais comumente realizados a nível quantitativo de resposta do organismo (Adoteye, Banks, Flores, & LeBlanc, 2015).

Estudos feitos por Liu et al., 2015, demonstraram a sensibilidade da *D. magna* a compostos aromáticos com grupos hidroxila, metóxi, sulfônico ou Cloro. Pellegrini et al., 2014, confirmam a sensibilidade da *D. magna* a Cádmio e peróxido de hidrogênio, sensibilidade aos derivados de antroquinona (Ying Wang et al., 2009), da mesma forma que aos metais presentes em corantes como parte da estrutura proveniente do processo de fixação (Bae & Freeman, 2007a).

Bae & Freeman, 2007b, exploram as implicações toxicológicas que podem resultar da presença dos corantes no ambiente aquático, mas ressaltam que esses resultados não são suficientes para avaliar o risco à saúde para um receptor do ecossistema aquático.

Junto com isto, se ressalta o estudo feito por Dave & Aspegren (2010), onde fazem a comparação toxicológica de lixiviados de 52 indústrias têxteis, determinando uma faixa de  $EC_{50}$  1-180 g L<sup>-1</sup>, mencionando que não só as concentrações dos aditivos químicos e as taxas de lixiviação diferem entre os têxteis testados, mas também que a solubilidades em água de diferentes produtos químicos influencia a proporção de  $EC_{50}$  24-48-h.

### **3 OBJETIVOS**

#### **3.1 Objetivo principal**

O principal objetivo deste projeto está relacionado ao estudo de degradação do corante reativo preto 5, utilizando-se processo redutivo, Fenton e Fenton avançado, frente a três fontes diferentes de ferro de valência zero a seguir, ferro em pó, lã de aço comercial e nanopartículas de ferro imobilizada em alginato.

#### **3.2 Objetivos específicos**

- ✓ Avaliação das variáveis importantes para a degradação do corante modelo via sistema redutivo utilizando-se planejamento fatorial de experimentos.
- ✓ Estudar a capacidade do processo redutivo na degradação do corante modelo, nas condições previamente avaliadas de maior eficiência da remoção da cor.
- ✓ Analisar o comportamento da degradação do corante no processo redutivo seguido de processo Fenton.
- ✓ Avaliar toxicidade antes, durante e depois da degradação via processo redutivo-Fenton mediante indicadores biológicos.
- ✓ Comparar a capacidade de degradação do corante frente a processo Fenton avançado e Redutivo-Fenton.
- ✓ Produzir e imobilizar nanopartículas de ferro de valência zero em alginato.
- ✓ Estudar a capacidade das nanopartículas na degradação do corante modelo.
- ✓ Aplicar o sistema de melhor desempenho no tratamento de efluente oriundo do processo de tingimento.

## 4 METODOLOGIA

Para o desenvolvimento da parte experimental deste trabalho, foram realizadas três etapas as quais permitiram encontrar as condições ótimas de tratamento do corante modelo e avaliação da eficiência na remoção da cor da água tratada.

### **Etapa I.** *Estudos preliminares e planejamento fatorial de experimentos.*

Variáveis operacionais de relevância foram otimizadas por sistemas de planejamento fatorial de experimentos, utilizando-se o corante preto reativo 5 como substrato modelo.

### **Etapa II.** *Estudo de degradação do corante modelo*

A degradação do substrato em estudo foi avaliado monitorando o comprimento de onda de máxima absorvância do corante por espectroscopia UV-vis. Avaliação da eficiência do sistema por meio de determinação de carbono orgânico total (COT), ferro total, aminas aromáticas, fenóis, peróxido de hidrogênio residual e toxicidade.

### **Etapa III.** *Proposta de imobilização de Ferro zero.*

Para evitar a geração de hidróxido e óxidos de ferro via sistema redutivo, além de ter a possibilidade de trabalhar em um pH mais próximo a do corante, foi imobilizado ferro em alginato para sua posterior aplicação na degradação do corante.

## 4.1 Reagentes

Soluções de corante preto reativo 5 (Merck) em concentração de 100 mg L<sup>-1</sup>. Ferro metálico em pó (Synth), lã de aço-carbono (Bombril®) e Alginato de sódio (Sigma Aldrich). O efluente têxtil utilizado neste trabalho foi gentilmente cedido por uma indústria de pequeno porte situada na região de Curitiba-PR. Outros reagentes tais como soluções de sais, ácidos e bases de grau analítico P. A.

## 4.2 Tratamento envolvendo Fe reduzido e lã de aço.

Os estudos de degradação foram conduzidos utilizando-se um sistema de agitação mecânica e um recipiente de 500 mL de capacidade (Figura 4).



**Figura 4** Sistema de degradação utilizando-se ferro de valência zero ( $\text{Fe}^0$ ).

## 4.3 Caracterização das fontes de ferro.

### 4.3.1 Difração de raios-X

Os difratogramas de raios-X foram obtidos em um difractometro (Rigaku) modelo ultime IV no C-LABMU/PROPESP da Universidade Estadual de Ponta Grossa.

### 4.3.2 Microscopia Eletrônica (MEV)

As imagens por microscopia eletrônica foram feitas por o MEV (Microscopia de varredura) TESCAN modelo VEGA3 no C-LABMU/PROPESP da Universidade Estadual de Ponta Grossa.

### 4.3.3 Espectroscopia de energia dispersiva acoplado a microscópio Eletrônico de Varredura por Efeito de Campo (EDS-FEG)

Determinou-se a porcentagem de ferro, cobre, manganês, cromo, carbono e oxigênio presentes nas amostras por meio de espectroscopia de energia dispersiva acoplado a microscópio eletrônico de varredura por efeito de campo (EDS-FEG), marca TESCAN modelo MIRA 3 no C-LABMU/PROPESP da Universidade Estadual de Ponta Grossa.

#### **4.3.4 Absorção atômica**

Determinou-se a quantidade média de ferro, cobre e manganês por absorção atômica marca VARIAN modelo 240FS, sendo a amostra digerida previamente em uma diluição 1:4 de ácido nítrico concentrado (0,1 g de lã de aço em 60 mL de HNO<sub>3</sub>), filtrando e posteriormente tomando 10 mL e diluindo até 100 mL num balão volumétrico. As concentrações foram determinadas a partir de uma curva analítica elaborado com padrão de ferro para absorção atômica, na faixa de concentração compreendida entre 12,5-50 Fe mg L<sup>-1</sup> e 1,0-0,12 mg L<sup>-1</sup> de Cu, Mn e Cr com coeficiente de correlação de 0,9865, limite de detecção de 0,032 mg L<sup>-1</sup> e quantificação 0,32 mg L<sup>-1</sup>.

#### **4.4 Planejamento de experimentos**

Para verificar as variáveis principais na degradação do corante modelo utilizando-se dois diferentes tipos de ferro (lã de aço e Fe em pó) realizou-se um estudo preliminar por planejamento fatorial 2<sup>3</sup> que corresponde um planejamento em dois níveis onde três fatores foram avaliados, a saber pH, massa e tipo de ferro tendo como resposta a porcentagem de descoloração do corante modelo preto reativo 5. Todos os experimentos foram realizados em temperatura ambiente, sob agitação mecânica, utilizando-se 500 mL de corante em concentração de 100 mg L<sup>-1</sup>. Monitorando-se a descoloração em 599 nm (comprimento de onda de máxima absorbância do corante).

#### **4.5 Controle analítico**

##### **4.5.1 Espectroscopia UV-visível**

Os espectros de absorção na região do ultravioleta-visível (190-820 nm) foram obtidos em espectrofotômetro (Varian - Cary 50), utilizando cubetas de quartzo de 1 cm de caminho ótico.

##### **4.5.2 Determinação de ferro total dissolvido.**

A determinação de ferro total na solução foi realizada utilizando-se a metodologia fundamentada na reação de complexação entre íons de Fe<sup>2+</sup> e a o-fenantrolina. Este composto pode ser medido por espectroscopia na região do visível (508 nm).

As concentrações foram determinadas a partir de uma curva analítica elaborado com sulfato ferroso amoniacal, na faixa de concentração compreendida entre 0,399-3,99 Fe mg L<sup>-1</sup>, com

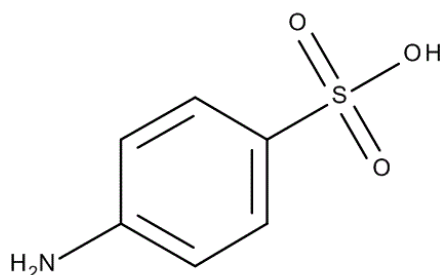
coeficiente de correlação de 0,997, limite de detecção de 0,015 mg L<sup>-1</sup> e quantificação 0,068 mg L<sup>-1</sup>.

#### 4.5.3 Determinação de fenóis totais

As concentrações foram determinadas a partir de uma curva analítica elaborada com uma solução estoque de fenol (100 mg L<sup>-1</sup>), solução tampão (carbonato de sódio e tartarato de sódio) e reativo Folin & Ciocalteu (Merck) seguindo o procedimento descrito pelo Standard Methods (APHA 5550B, 1995). As absorvâncias foram medidas espectrofotometricamente num comprimento de onda de  $\lambda=700\text{nm}$  na faixa de concentração compreendida entre 1,0-10,0 mg L<sup>-1</sup>, com coeficiente de correlação de 0,974, limite de detecção de  $3,02 \times 10^{-6}$  mg L<sup>-1</sup> e quantificação  $3,02 \times 10^{-5}$  mg L<sup>-1</sup>.

#### 4.5.4 Determinação de acido sulfanílico

A determinação de aminas aromáticas foi feita usando ácido sulfanílico como molécula padrão (Figura 5), de acordo com a literatura (Pinheiro et al., 2004), esse é um dos principais intermediários produzidos do corante quando submetidos a degradação pelo processo redutivo. O método espectroscópico desenvolvido foi baseado em (Pielesz, Baranowska, Rybak, & Włochowicz, 2002), a reação é fundamentada na reação de diazotização da amina com  $\alpha$ -naftol.



**Figura 5** Ácido sulfanílico.

**Fonte:** Autor (2016).

As absorvâncias foram medidas num comprimento de onda de  $\lambda=520$  nm na faixa de concentração compreendida entre 1,0-10,0 mg L<sup>-1</sup>, com coeficiente de correlação de 0,999, limite de detecção de  $6,68 \times 10^{-4}$  mg L<sup>-1</sup> e quantificação  $6,68 \times 10^{-3}$  mg L<sup>-1</sup>.

#### 4.5.5 Ensaio oxidativo e determinação de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> residual.

Para processo Fenton e Fenton avançado, foi adicionado peróxido de hidrogênio previamente padronizado com permanganato de potássio. A determinação de peróxido de hidrogênio residual foi realizada de acordo com a literatura (Oliveira, Nogueira, Neto, Jardim, & Rohwedder, 2001), sendo a faixa linear da curva analítica compreendida entre 50-400 mg L<sup>-1</sup>, com coeficiente de correlação 0,9995, limite de quantificação de 21,2 mg L<sup>-1</sup> e limite de detecção de 6,996 mg L<sup>-1</sup>.

#### 4.5.6 Carbono orgânico total (COT)

As determinações de carbono orgânico total foram realizadas em um analisador de Carbono Orgânico Total (COT) marca SHIMADZU modelo TOC-L CSH, a curva de calibração foi realizada na faixa de concentração compreendida entre 0-200 mg L<sup>-1</sup>, com coeficiente de correlação de 0,9999.

#### 4.5.7 Ensaio de toxicidade (*Lactuca sativa*)

Sementes de alface são cultivadas no escuro em temperatura de 25 °C por 5 dias, utilizando como controle água destilada. Em cada uma das placas foram colocadas 20 sementes e 30 mL de corante e após o tempo determinado foi quantificado o número de sementes germinadas e medido o comprimento das raízes germinadas, para assim determinar o índice de germinação. Estes análises foram feitas em colaboração com o grupo de pesquisa em Química Ambiental da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR).

Para tratar os dados obtidos nos estudos de toxicidade, determinou-se índice de crescimento e índice de germinação (equação 11-12).

$$\text{Índice de crescimento} = \frac{\text{Meia crescimento tratamento}}{\text{Meia crescimento controle}} \quad (11)$$

$$\text{Índice de germinação} = \frac{\text{Sementes germinadas tratamento}}{\text{Sementes germinadas controle}} \quad (12)$$

#### 4.5.8 Teste de toxicidade (*Daphnia magna*)

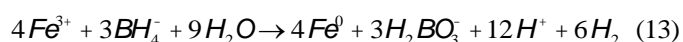
*D. magna* foi obtida em colaboração com o grupo de pesquisa em Química Ambiental da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR) e cultivadas em um meio nutritivo



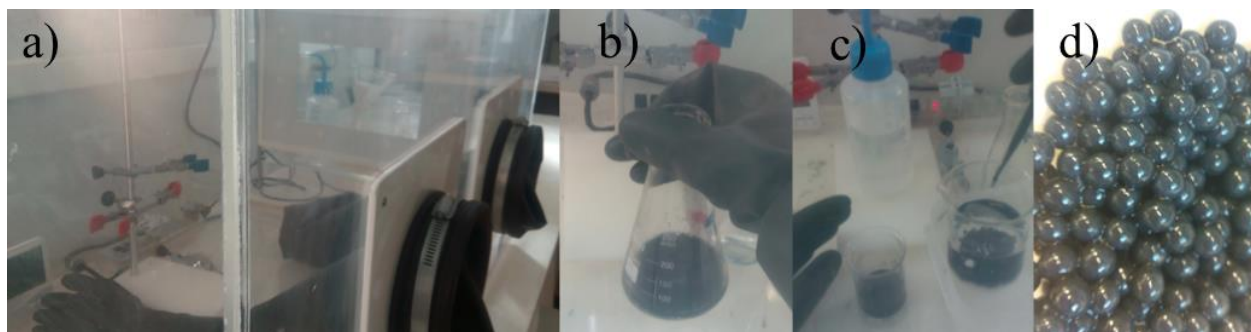
aqueoso numa câmara climática artificial a  $22 \pm 1$  °C por 12 h luz e 12 h fotoperíodo escuro, trocando todos os dias a água. Depois de três gerações de partenogênese, indivíduos jovens (6-24 h de idade) foram usados para os experimentos de toxicidade. Dez recém-nascidos foram utilizados para estudar em cada solução de ensaio (corante, solução após processo redutivo, solução após do processo oxidativo), e todos os estudos foram realizados com a solução original e suas diluições (1:2, 1:4, 1:8 e 1:16), 20 mL destas diluições foram utilizados em cada teste, e não houve nenhuma alimentação durante o período experimental, depois de um período de exposição de 48 h, o número de indivíduos móveis foi contada para determinar  $C_{50}$ .

#### 4.6 Imobilização de ferro zero.

As nanopartículas de ferro foram sintetizadas usando 50 mL de  $\text{NaBH}_4$  1 mol  $\text{L}^{-1}$  para reduzir 35 mL de  $\text{FeCl}_3$  0,5 mol  $\text{L}^{-1}$  (equação 13) em atmosfera inerte de nitrogênio.



O Ferro obtido foi encapsulado em alginato por meio de gotejamento numa solução de  $\text{CaCl}_2$  0,1 M (Figura 5), as esferas obtidas foram lavadas com água milliQ.



**Figura 6** Imobilização de ferro de valência zero em alginato.

a) atmosfera de nitrogênio; b) redução do ferro; c) encapsulamento em alginato; d) esferas de alginato com  $\text{Fe}^0$

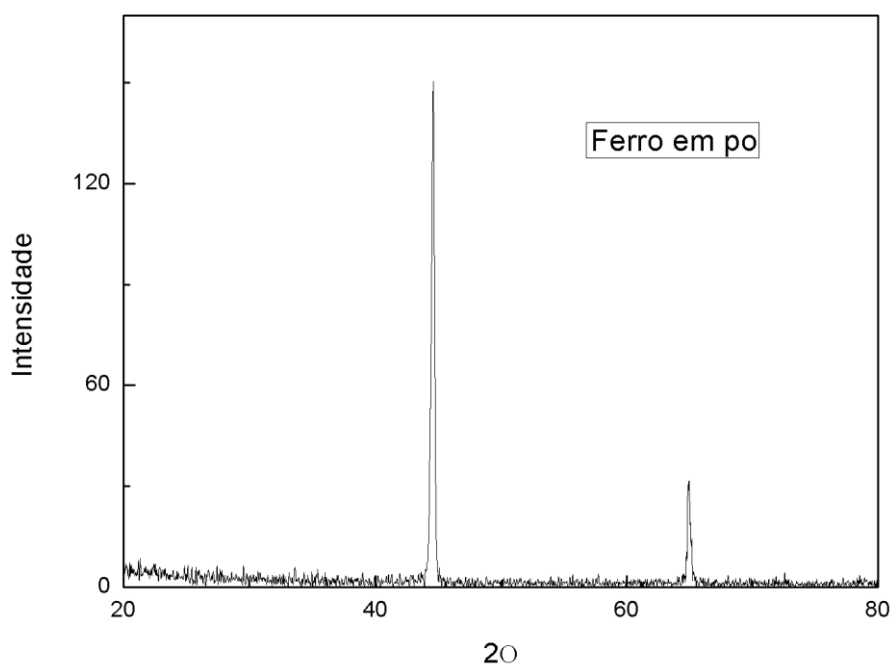
#### 4.7 Tratamento e descarte dos resíduos gerados

Os resíduos gerados durante a realização deste trabalho serão segregados e reservados para serem tratados convenientemente, a fim de garantir um descarte seguro.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

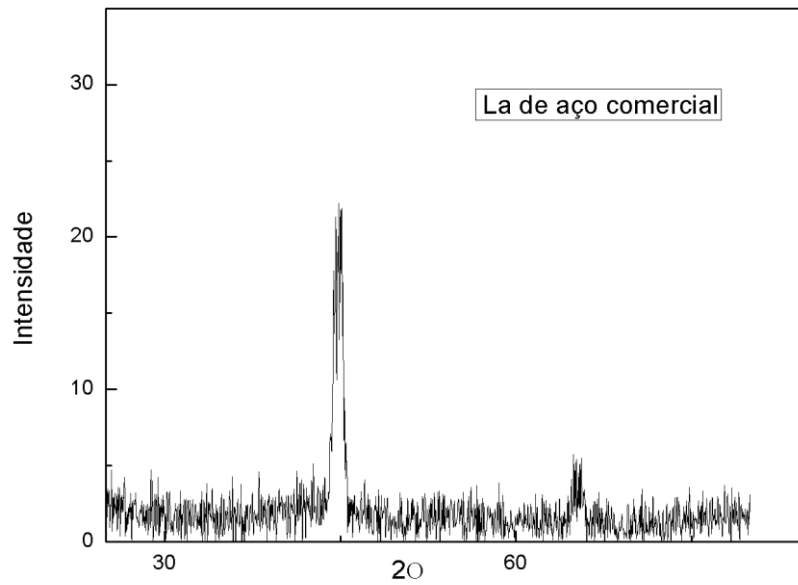
### 5.1 Caracterização das fontes de ferro em pó e lã de aço-carbono

A composição de ferro em pó e fibras de aço carbono comercialmente disponíveis como lã de aço (BomBril®), foram avaliadas por difração de raios-X para determinar a composição dos materiais a serem utilizados nos ensaios posteriores. Os resultados obtidos indicam que o Fe em pó (Figura 7) tem características de um sistema cúbico e a lã de aço (Figura 8) apresenta uma estrutura cristalina principalmente de FeC com padrão cristalino cúbico, característica importante porque possivelmente aumenta sua capacidade de adsorção devido a presença de carbono em sua estrutura (Chaari et al., 2009; Huang et al., 2014). Também a observação do pico de  $2\theta$  em torno de 45 e 65 corresponde a presença de ferro de valência zero na amostra e está em concordância com a literatura (Sohrabi et al., 2014).



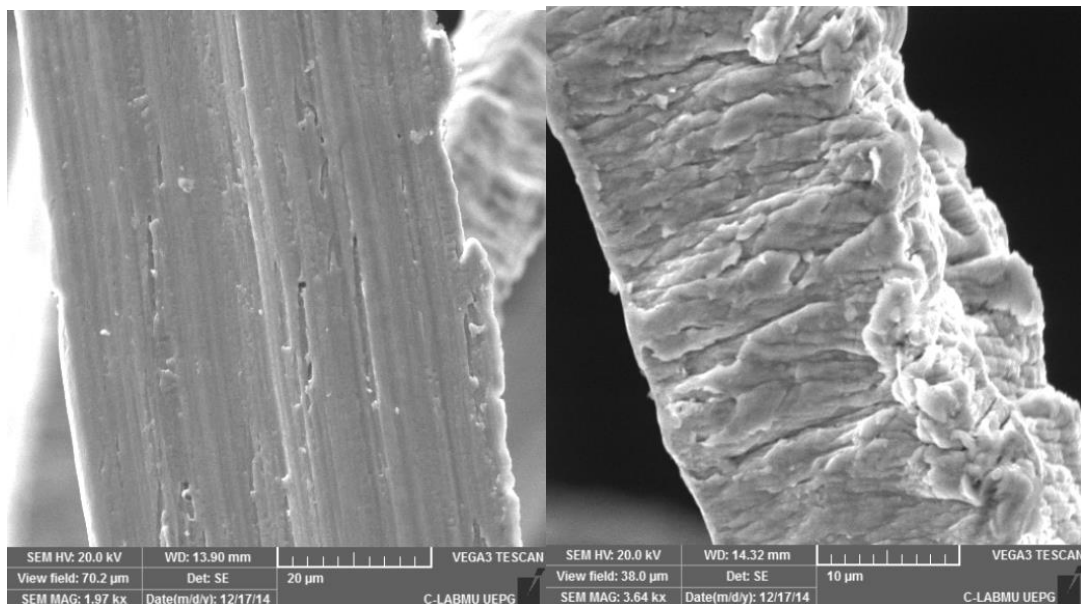
**Figura 7** Difratograma de raios X para o ferro em pó.

CB-LABMUB. UEPG.

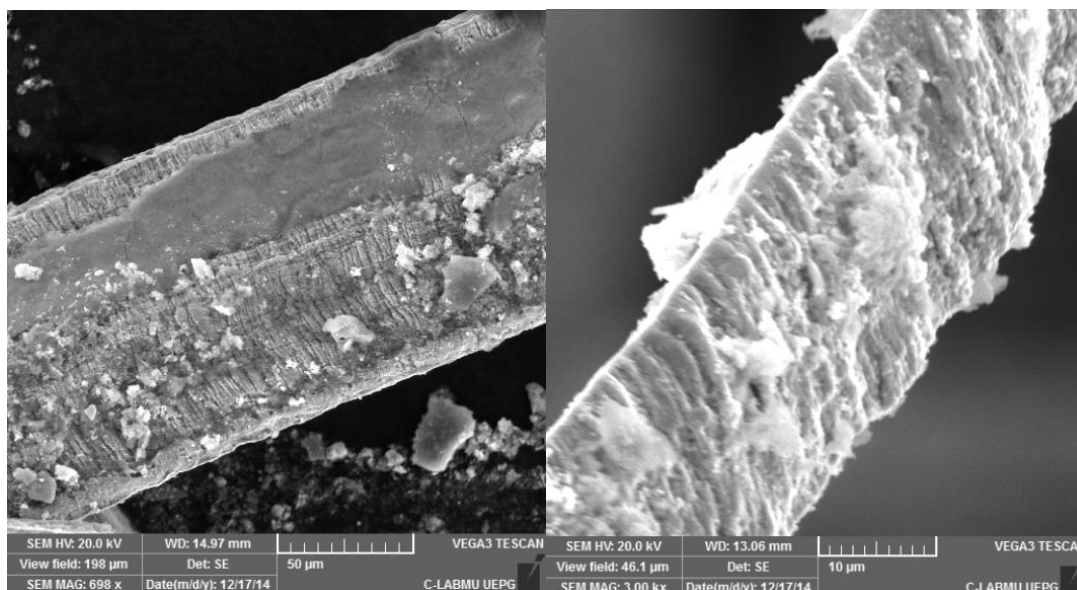


**Figura 8** Difratoograma de raios X para lã de aço comercial.  
CB-LABMUB. UEPG.

Micrografias eletrônicas da superfície das fibras foram realizadas antes e depois do tratamento redutivo do corante, com o objetivo de verificar mudanças estruturais ocasionadas pela sua utilização. Os resultados são apresentados nas Figuras 9 e 10.



**Figura 9** Estrutura de lã de aço antes do processo redutivo por MEV.  
Micrografias ampliadas a 1.97 Kx e 3.64 Kx. C-LABMU UEPG.

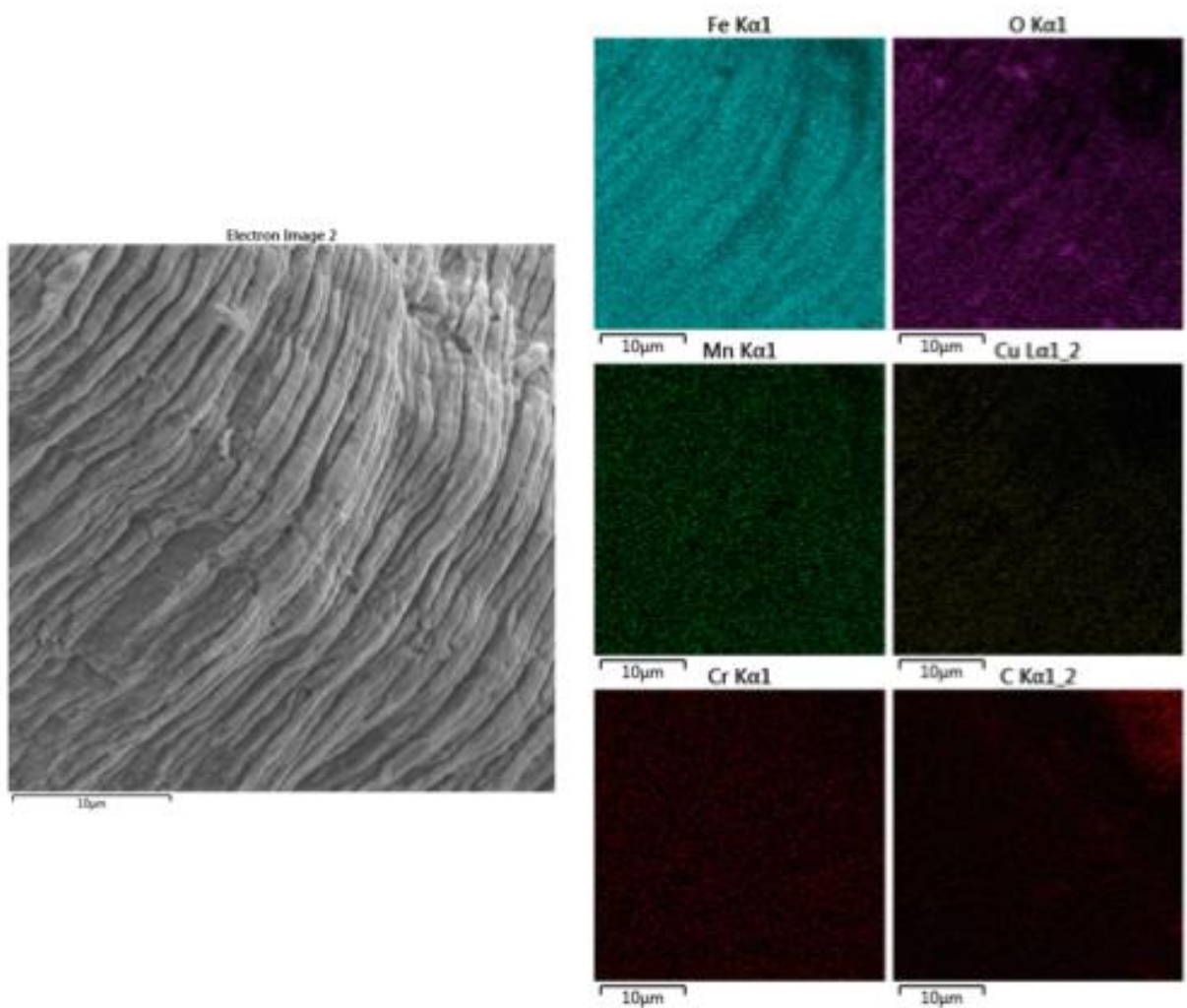


**Figura 10** Estrutura de lã de aço depois do processo redutivo por MEV. Micrografias ampliadas a 1.97 Kx e 3.64 Kx. C-LABMU UEPG.

Neste estudo, um alto grau de heterogeneidade foi observado nas fibras originais (Figura 9), enquanto que significativa corrosão foi verificada nas fibras utilizadas no tratamento do corante em pH ácido (Figura 10). Nestas últimas imagens é possível também observar a formação de depósitos e que de acordo com a literatura são óxidos decorrentes da oxidação de ferro metálico (Chatterjee et al., 2010). Isto evidencia a participação da fibra em um processo de transferência de elétrons, condição fundamental para redução do composto orgânicos estudado. Por outro lado, a formação destes depósitos dificulta o prosseguimento do processo (de Souza, 2006; Zhang et al., 2005).

### 5.1.1 Quantificação do ferro em lã de aço comercial por EDS-FEG.

Com a finalidade de prever algum tipo de lixiviação do metal altamente perigoso para o ambiente, realizou-se medidas em 5 pontos diferentes de uma esponja de lã de aço para determinar a porcentagem de ferro, cobre, manganês, cromo, carbono e oxigênio presentes. Obtendo os dados descritos na Figura 11 e Tabela 2.



**Figura 11** Caracterização de lã de aço por EDS-FEG.

Referente à Figura 11, pode-se observar que existe uma distribuição uniforme de ferro e os demais metais analisados na lã de aço, além disso, existe uma significativa presença de ferro em comparação aos outros elementos estudados, o qual pode confirmar-se com os dados de porcentagem presentes na Tabela 2.

**Tabela 2** Porcentagem de elementos representativos na lâ de aço comercial por EDS-FEG.

Elemento	Porcentagem (%)					
	Fe	95,16	95,9	96,21	95,98	95,14
C	2,66	3,41	3,99	2,55	0	3,15 ± 1,5
O	2,2	1,37	2,73	2,14	4,48	2,58 ± 1,0
Mn	0,9	0,86	0,9	0,86	0,95	0,89 ± 0,9
Cu	0,03	0,01	0	0	0,17	0,04 ± 0,07
Cr	0,01	0,04	0,05	0,01	0,03	0,03 ± 0,06

Com os dados observados na Tabela 2 pode-se evidenciar que o ferro está presente em uma maior quantidade na lâ de aço (aproximadamente num 95,81%), a presença do carbono confirma os dados obtidos nos análises de raios X onde se apresentava uma estrutura FeC e a presença do oxigênio é dada pela fácil oxidação do ferro. Referente aos outros metais analisados, pode-se observar uma baixa porcentagem o qual em princípio não representam uma poluição adicional pela lixiviação à solução de corante durante o processo de degradação.

### 5.1.2 Quantificação por absorção atômica

Com objetivo de corroborar os dados obtidos por EDS-FEG, realizou-se quantificação do ferro, manganês e cobre por absorção atômica na lâ de aço (Tabela 3).

**Tabela 3** Valores médios de Ferro em lâ de aço por absorção atômica

Lâ de aço (g)	Concentração mg L <sup>-1</sup>			Porcentagem (%)		
	Fe	Mn	Cu	Fe	Mn	Cu
0,1237	183,63	1,08	0,02	89,07	0,52	0,01
0,1398	183,43	1,23	0,02	78,73	0,53	0,01
0,109	144,83	0,97	0,01	79,72	0,53	0,01
media	170,63	1,09	0,02	82,51 ± 6	0,53 ± 0,01	0,01

$$* \text{Porcentagem}(\%) = \left( \frac{\text{Concentração}(\text{mgL}^{-1}) \times \text{volume}(\text{L})}{1000} \right) \times \left( \frac{100}{\text{peso amostra}} \right)$$

Encontrou-se uma concordância dos dados obtidos por EDS-FEG com os dados por absorção atômica (Tabela 4) onde tem maior predominância o ferro em comparação com os outros metais.

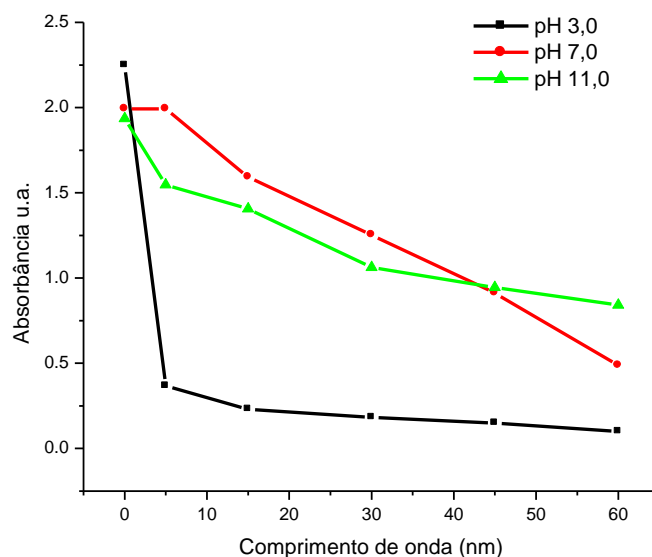
**Tabela 4** Comparação EDS-FEG e absorção atômica.

Metais	EDS-FEG (%)	Absorção atômica (%)
Fe	95,68 ± 0,5	82,51 ± 6
Mn	0,89 ± 0,9	0,53 ± 0,01
Cu	0,04 ± 0,07	0,01
Cr	0,03 ± 0,06	< LQ

Finalmente os resultados de EDS-FEG e absorção atômica concordam com os estudos de (Lima, 2006) onde por espectrometria de fluorescência de raios X determinou uma porcentagem de ferro de 98,53% seguida de 0,8% de manganês, 0,11% de cromo e 0,04% de cobre em lã de aço comercial.

## **5.2 Estudo preliminar para determinar o tempo de reação para o estudo dos fatores por planejamento fatorial**

Tomando como base antecedentes da literatura, mencionados anteriormente, e estudos já realizados pelo grupo de pesquisa. Realizou-se três ensaios prévios para a degradação do corante utilizando-se lã de aço em pH ácido (pH= 3), pH próximo a neutro (pH= 6,5) e pH básico (pH= 11) para determinar o tempo no que o corante apresenta uma menor absorbância (Figura 12) e conseqüentemente maior porcentagem de remoção da cor do corante.



**Figura 12** Variação da absorbância durante a reação de degradação do corante preto reativo 5 em diferentes pH.

(volume corante: 500 mL; 100 mg L<sup>-1</sup>; lâ de aço, massa: 3g)

Pode-se observar na Figura 12 que em um tempo de 60 minutos de reação a degradação mais efetiva foi em pH ácido, seguido pelo pH neutro e por último a degradação menos efetiva em condições básicas. Alcançando porcentagens de descoloração de 99,4%, 75,5 e 56,5 % respectivamente. É importante destacar que no tempo de 60 minutos é possível observar diferenças significativas de eficiência no processo mudando as condições de reação (neste caso pH), já que aumentando o valor de pH, aumenta a produção de hidróxido de ferro formado, sendo este um interferente para o processo, diminuindo a capacidade de troca de elétrons, etapa fundamental para a redução.

Diante destes resultados estabeleceu-se o tempo de 60 minutos para realizar o estudos dos fatores por meio de planejamento fatorial.

### 5.3 Planejamento de experimentos

Parâmetros experimentais relevantes (pH, massa e tipo de ferro) foram avaliados utilizando-se o sistema de planejamento fatorial (Tabela 5). Neste estudo, o efeito das variáveis no processo de remoção da cor via sistema redutivo foi investigado em dois níveis, o que configura um



planejamento fatorial de 2<sup>3</sup>. É importante ressaltar que a variável pH de novo vai ser estudada porque no planejamento se analisara a influencia deste parâmetro para a degradação.

**Tabela 5** Planejamento fatorial 2<sup>3</sup>.

VARIÁVEL	NÍVEL (-)	NÍVEL (+)
<b>Tipo de Fe</b>	Ferro em pó	Lã de aço
<b>Massa (g)</b>	1,0	3,0
<b>pH</b>	3,0	11,0

A matriz do planejamento é mostrada na Tabela 6, totalizando com uma triplicata um total de 11 experimentos necessários para determinar as condições apropriadas do processo redutivo para degradação do corante preto reativo 5. As absorvâncias iniciais e finais foram medidas a 599 nm no espectrofotômetro UV-visível e tomando como resposta a porcentagem de remoção da cor. A triplicata foi realizada para estimar os erros associados ao experimento e avaliar se existe ou não efeitos significativos que possamos atribuir à ação dos fatores (Sauer, Neto, & Jose, 2002), o desvio padrão obtido foi de 1%.

**Tabela 6** Resultados da otimização obtidos através de planejamento fatorial 2<sup>3</sup>.

Experimento	Variáveis			Respostas		
	Tipo de Fe	Massa	pH	Absorbância		Remoção (%)
				A <sub>0</sub>	A <sub>final</sub>	
1	Pó	1	3	2,16494	1,34252	38 ± 1
2	Lã de aço	1	3	2,00819	0,1975	90 ± 1
3	Pó	3	3	2,16494	1,48125	32 ± 1
4	Lã de aço	3	3	1,98354	0,01187	99 ± 1
5	Pó	1	11	2,2793	2,21060	3 ± 1
6	Lã de aço	1	11	3,53244	3,10927	12 ± 1
7	Pó	3	11	2,23122	2,17653	2 ± 1
8	Lã de aço	3	11	1,93541	0,84185	57 ± 1
Triplicata em pH ácido	Lã de aço	2	3	2,29232	0,02348	99 ± 1
Triplicata em pH ácido	Lã de aço	2	3	2,40093	0,03372	99 ± 1
Triplicata em pH ácido	Lã de aço	2	3	2,45247	0,07111	97 ± 1

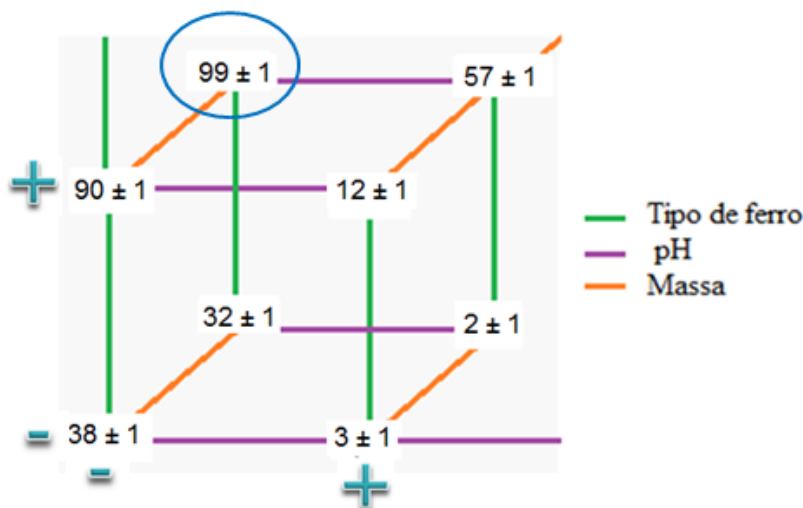
Os dados apresentados na Tabela 6 mostram em primeiro lugar que um elevado índice de degradação pode ser obtido quando utilizamos como fonte de ferro a lâ de aço, por exemplo, 90% e 99% de degradação (experimento 2 e 4). Este resultado pode estar relacionado com a estrutura da lâ de aço constituída principalmente de FeC, que por sua vez pode aumentar a capacidade de adsorção devido a presença de carbono em sua estrutura, esta característica muito importante devido a que as altas porcentagens de remoção são favorecidas pela adsorção de material sem importar que a quantidade de Fe<sup>0</sup> seja menor em comparação a ferro em pó, além disso fica demonstrado que 2 gramas de lâ de aço corresponde á capacidade máxima de degradação de corante, já que valores acima desta quantidade conseguem a mesma porcentagem de remoção.

A remoção da cor significa a possibilidade de reuso da água no processo de tingimento, mas não significa que com o processo redutivo tenha-se eliminado a toxicidade, esta afirmação deve-se estar fundamentada em análises toxicológicas. Por outro lado, a possibilidade de reuso da água oferece vantagens como diminuição do seu uso, diminuição da quantidade de efluentes gerados, além de benefícios econômicos.

É importante também destacar que estes resultados estão em concordância com estudos realizados (Peron et al., 2013), onde propuseram uma comparação do processo redutivo na degradação do corante preto reativo 5 (25 mg L<sup>-1</sup>) utilizando duas diferentes fontes de ferro (Fe em pó e lâ de aço), o qual obtiveram uma porcentagem de descoloração de 90% com 6 gramas da lâ de aço em comparação ao 85% de ferro em pó. De acordo com os dados apresentados nesta pesquisa (Tabela 2), os resultados foram ainda melhores, isto é, 99±1 % de descoloração foi alcançada empregando-se a metade da fonte de ferro zero (3 gramas de lâ de aço) utilizando uma concentração de corante 100 mg L<sup>-1</sup> em tempos de 60 minutos de reação.

Outra maneira de avaliar os resultados é por meio da representação geométrica dos dados obtidos da matriz de planejamento que neste caso corresponde à figura geométrica de um cubo. Novamente, na análise dos resultados (Figura 10), é visível que em pH ácido a reação é bastante favorecida. Isto se deve ao fato que em condições de reação onde o pH é baixo a degradação do corante é favorecida uma vez que o meio ácido inibe a deposição de ferro em solução (Pereira, 2005), já que dissolve os íons Fe presentes em superfícies minerais, disponibilizando o metal em forma de aquocomplexos (Teixeira et al., 2015).

Por outro lado, o aumento da eficiência quando aumentamos a massa já era esperado porque aumenta o número de sítios disponíveis para a reação com o corante melhorando a eficiência do sistema (de Souza & Peralta, 2006). Resumindo, a melhor resposta foi encontrada quando utilizamos 3 g de lã de aço em pH 3, ou seja,  $99\% \pm 1$  de remoção da cor do corante em tempos de 60 minutos de reação.



**Figura 13** Representação gráfica da otimização através de planejamento fatorial  $2^3$  (Volume do corante:  $100\text{mg L}^{-1}$ ; 500 mL da solução; Tempo de reação: 60 min).  
Resposta:  $\lambda_{\text{máx}}$ . 599 nm.

Na Tabela 2 pode-se também observar que não existe diferencia significativa entre as porcentagens de degradação em condições de pH ácido utilizando-se 2 e 3 g de lã de aço, portanto, pode-se afirmar que em 2 g o material tem sua capacidade máxima para degradar corante, por tal motivo para continuar com o estudo de degradação serão utilizados as seguintes condições: 2g de lã de aço em pH 3,0. Estas condições permite trabalhar com menor quantidade de ferro de valência zero e conseqüentemente, possibilita o consumo de quantidades menores de reagentes e redução na geração de íons férricos e ferrosos como subprodutos.

### 5.3.1 Cálculo dos efeitos

A partir da matriz de planejamento podemos estudar os efeitos de cada uma das variáveis e as interações entre elas, considerando o método proposto por Bruns (2001), foi calculado os efeitos das variáveis e os resultados obtidos podem ser visto na Tabela 7.

Para decidir se os efeitos calculados são significativamente diferentes de zero pode-se empregar o teste t usando as tabelas estatísticas existentes (Montgomery, 2003). No nível de confiança a 95% o valor de t que correspondente a 8 graus de liberdade é 2,306, isso significa que só consideraremos estatisticamente significativo um efeito cujo valor absoluto exceder  $(2,306 \times 1,0) = 2,306$ . Então, fazendo uma análise de significância estatística dos dados na Tabela 6, podemos concluir que todos os efeitos principais (tipo de ferro, massa (g) e pH) são estatisticamente significativos assim como os efeitos de interação entre os fatores.

**Tabela 7** Resumo dos resultados dos efeitos principais e de interação.

Efeitos principais	
Tipo de ferro	$45,75 \pm 1$
Massa de ferro	$11,75 \pm 1$
pH	$-46,25 \pm 1$
Efeitos de interação de dois fatores	
Tipo de ferro – massa	$15,25 \pm 1$
Tipo de ferro - pH	$-13,75 \pm 1$
Massa – pH	$10,25 \pm 1$
Efeitos de interação de três fatores	
Tipo – Massa – pH	$7,75 \pm 1$

Os efeitos mais significativos foram pH e tipo de ferro (Tabela 7). O efeito correspondente ao tipo de ferro foi de  $45,75 \pm 1$ , ao mudar de Fe em pó para lã de aço a porcentagem média de rendimento aumenta 45,75 %, ou seja, praticamente dobra a capacidade de remoção da cor do sistema.

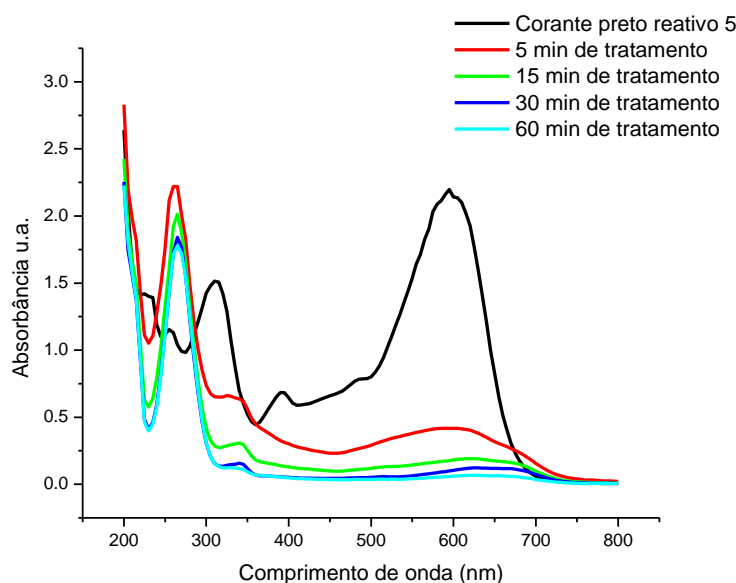
O valor negativo do efeito principal do pH indica que em condições de baixos valores de pH a reação é bastante favorecida, desta forma quando a reação ocorre em  $\text{pH} = 3,0$  há um aumento médio de 46,25 % no rendimento da degradação do corante reativo preto 5. Resultado concordante com antecedentes da literatura, segundo Wang et al., 2010, a remoção da cor é mais efetiva em pH ácido do que em pH básico porque em meio básico os produtos da corrosão do ferro se depositam na superfície da lã de aço, limitando da transferência de massa provocando a diminuição da força de redução de  $\text{Fe}^0$ .

Embora os valores dos efeitos de interação tenham sido mais baixos quando comparado aos valores do efeito principal do tipo de ferro e pH, a existência de uma interação significativa estatisticamente implica, portanto, que estes efeitos devem ser interpretados conjuntamente.

#### 5.4 Estudos de degradação do corante modelo

Uma vez que as melhores condições foram determinadas, a próxima etapa foi fazer um estudo de degradação para avaliar o processo de remoção da cor em intervalos de tempo de reação pré estabelecidos.

A solução do corante modelo foi tratada de acordo as condições estabelecidas na primeira etapa monitorando os espectros de absorção na região do UV-visível em tempos de 5, 15, 30, 45 e 60 minutos (Figura 14).



**Figura 14** Espectros de absorção obtidos durante a reação de degradação do corante preto reativo 5 a pH ácido com diferentes tempos de tratamento.

(corante:  $100\text{mg L}^{-1}$ ; lã de aço, massa: 2g; pH 3,0)

É possível observar a partir dos espectros que nos primeiros 5 minutos de reação (Figura 14) há uma diminuição significativa das bandas centradas em 599 nm (81 %) e 310nm (48 %), fato este que indica a degradação do corante. No entanto, ao mesmo tempo surge uma nova

banda centrada em 270 nm sugerindo que a degradação do azo corante leva a formação de intermediários aromáticos. Resultados semelhantes foram obtidos por Meifang et al. (2007), estes autores investigaram o efeito de grupos substituintes na degradação redutiva de três azo corantes utilizando ferro de valência zero, atribuindo à formação de uma banda em 247nm a p-dimetil-amino-anilina, o qual é um indicio da formação de aminas de caráter aromático no processo redutivo estudado.

A banda principal na região visível localizada a 599 nm é atribuída ao grupo do cromóforo do corante e este é composto de dois anéis aromáticos conectados através da ligação azo (He et al., 2013; C. Zhang et al., 2012). Esta banda se deve á transferência de carga causada pela transição  $n \rightarrow \pi^*$  pelos elétrons não ligados dos grupos aminos com o cromóforo (Hou et al., 2011) levando seu desvio para a região do laranja (590-620 nm).

Enquanto isso, a absorção de 310 nm na região do ultravioleta é associada com o anel do naftaleno (He et al., 2013; Wang et al., 2014). Conforme ao seguimento da reação (Figura 14), os picos de absorção característicos a 599 nm diminuem drasticamente (97,35 %) em 60 minutos de reação, indicando que as ligações que correspondem ao grupamento azo são quase que completamente destruídas e conseqüentemente a cor da solução é removida.

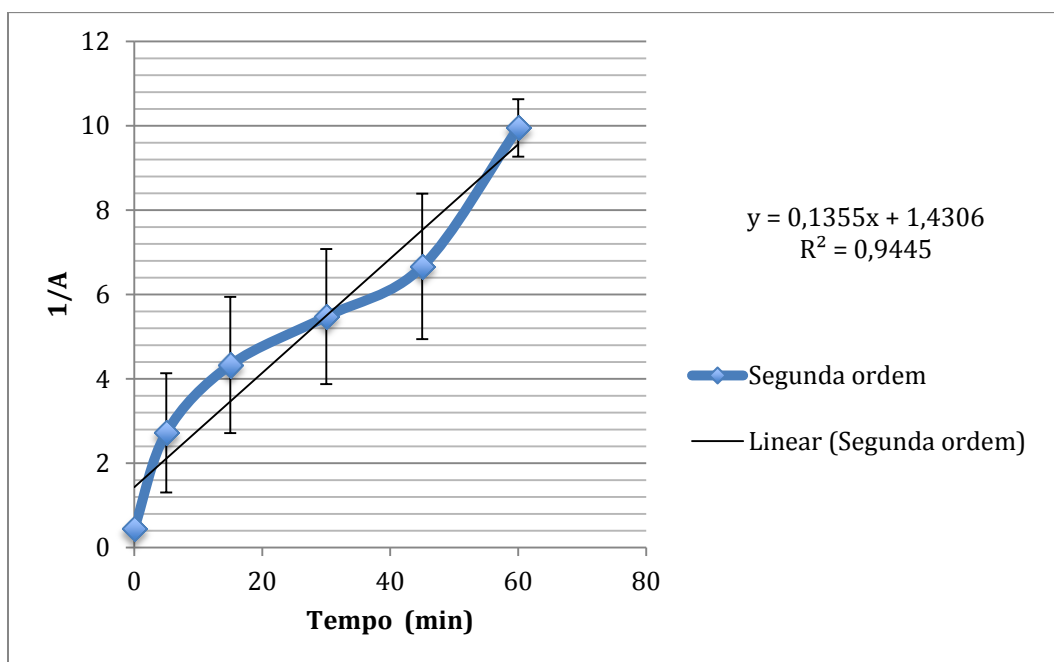
Estes resultados demonstram uma elevada eficiência do processo redutivo na remoção da cor da solução, concordando com o reportado por Moon et al., (2011), onde afirmam que o sistema de ferro de valência zero é eficiente para descoloração em águas residuais, assim, o processo de degradação mediado por ferro de valência zero poderia ser uma alternativa simples e barata para eliminar a cor de efluentes têxteis o que a princípio permite o reaproveitamento da água na etapa de tingimento de fibras têxteis possibilitando desta forma a preservação de recursos hídricos. De acordo com Epolito et al., (2008,) o uso de ferro de valência zero é uma tecnologia promissora para a descoloração, o qual pode ser aplicado para o reuso da água diminuindo desta forma o volume de efluentes, o custo do tratamento e também minimiza o uso da água, sais e a descarga de poluentes têxteis.

Também podemos observar, que juntamente com a clivagem das ligações azo caracterizado pela diminuição da intensidade da absorbância na região do visível, pode ser verificado o aumento da intensidade do pico de absorbância próxima a 270 nm, o qual de acordo com

literatura (Chen et al., 2011; Zhang et al., 2012) são atribuídos a grupos  $-NH_2$ . Segundo o estudo feito por Pinheiro et al., (2013), a região observada de 270 a 310 nm pode ser atribuída a presença de subprodutos tais como derivados de anilina, aminas bifenílicas ou derivados de naftolaminas, o que confirmam os estudos anteriores e paralelos de Karim & Husain, 2009; Satuf et al., 2011; Sun et al., 2013; Vedrenne et al., 2012, onde identificaram a geração de derivados de aminas na remediação de efluentes têxteis.

#### 5.4.1 Estudo da cinética de degradação

A cinética da reação de descoloração foi estudada mediante o monitoramento da diminuição da absorbância (A). Se a reação é de ordem zero, a representação de A versus t deve apresentar uma correlação linear; se assumir que a reação é de primeira ordem com relação á concentração de corante, a representação do  $\ln A$  versus t deve obter uma regressão linear e se for de segunda ordem, deve-se obter também uma correlação linear ao representar  $1/A$  com respeito a tempo.



**Figura 15** Ordem de reação de segunda ordem para a degradação de corante reativo preto 5 (corante:  $100\text{mg L}^{-1}$ ; 500 mL; lã de aço, massa: 2g; pH 3,0)

Avaliando os parâmetros cinéticos observou-se que o comportamento cinético da remoção da cor do corante reativo preto 5, utilizando-se o sistema redutivo proposto neste trabalho, segue

o modelo de segunda ordem é o mais adequado, já que é o modelo que apresenta o maior coeficiente de correlação ( $R^2$ ) de 0,9449 com uma inclinação da reta de 0,1355, isto é, constante de velocidade da reação  $k = 0,1355 \text{ min}^{-1}$ . Para calcular o tempo de vida médio empregou-se a seguinte fórmula:

$$t_{1/2} = 1 / (k \cdot A_0)$$

Tendo como resultado que o tempo de meia vida é de 3,24 min, tempo no qual a concentração do corante se reduz a metade da sua concentração.

Normalmente os processos oxidativos/reduativos seguem uma cinética de pseudo primeira ordem em relação ao desaparecimento do substrato de interesse (Chatterjee et al., 2010; Zhang et al., 2012; He et al., 2013; Lin et al., 2008; Şengil & Özacar, 2009; Zhang et al., 2012). Desta forma, admite-se que a cinética de reação só depende da taxa de remoção do contaminante de interesse. Em contraste com a literatura, neste trabalho verificou-se uma reação de 2ª ordem, fato que provavelmente está relacionado com dois fatores, em primeiro lugar a concentração do corante e segundo a passivação do metal (estado sólido). Por exemplo, nos primeiros minutos, a reação depende apenas da transferência dos elétrons do metal para o corante e como resultado em instantes iniciais há um decresce muito rápido da concentração do corante. Por outro lado, com o passar do tempo o índice de degradação vai diminuindo devido a baixa taxa de transferência de massa que é possivelmente limitada pelo aumento da concentração de íons férricos e ferrosos formados no decorrer da reação.

De acordo com Fang et al., 2009, os sistemas de degradação via ferro de valência zero são tratados como uma cinética de pseudo-primeira ordem em relação a concentração do contaminante, mas outros autores tem descrito a degradação de nitrato, por exemplo, não ser uma reação de primeira ordem. Provavelmente, isso é devido ao processo ser mediado na superfície ferro, portanto, a degradação do contaminante não pode ser somente relacionada com a concentração da espécie de interesse, mas também com os sítios ativos na superfície do  $\text{Fe}^0$ . Desta maneira, o desvio da reação de primeira ordem pode ser consequência da diminuição da atividade da superfície do metal durante a reação, ou seja, o efeito da diminuição da adsorção do contaminante em sítios não ativos da superfície do ferro não é considerado.



Ainda, para a reação heterogênea que ocorre na superfície do catalisador a etapa de adsorção tem um papel importante na cinética de degradação de azo corantes, uma vez que o catalisador pode aumentar a taxa da energia de ativação determinada através da quimissorção dos reagentes na superfície. Do mesmo modo, depende dos reagentes derivados da corrosão tais como  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{H}_2$ , etc. Em contrapartida, é difícil determinar a adsorção de azo corantes na superfície do  $\text{Fe}^0$  porque a adsorção e a reação de redução ocorre simultaneamente. Conseqüentemente, o modelo de reação de pseudo primeira ordem tem sido aplicado para descrever a cinética e investigar os experimentos de degradação (Meifang, Fangbai, Xinming, Xugang, & Hongfu, 2007).

#### 5.4.2 Determinação de ferro total dissolvido

De acordo com a resolução CONAMA 430 apresentada no referencial teórico, deve-se determinar a concentração de ferro dissolvido presente na solução após o tratamento a fim de enquadrar o efluente nos limites estabelecidos pela legislação. Para tal, tomou-se alíquotas em tempos determinados do tratamento medindo absorvância, pH e complexando segundo o método baseado na complexação do ferro com a orto fenantrolina o qual foi medida a absorvância em 508 nm. Os dados obtidos são apresentados na Tabela 8.

**Tabela 8** Valores da concentração de ferro total dissolvido durante a reação de degradação

Tempo	Absorvância	pH	Fe total dissolvido $\text{mg L}^{-1}$
1 min	0,12455	3,63	65,58
60 min	0,03783	6,90	17,40

De acordo com os resultados apresentados na tabela anterior, em 60 minutos de tratamento evidencia-se uma diminuição da concentração do ferro total dissolvido no sistema  $\text{Fe}^0/\text{H}_2\text{O}$  ficando o pH próximo aos valores determinados segundo a legislação e a concentração de Fe dissolvido em torno de  $15 \text{ mg L}^{-1}$ , o qual corresponde ao valor máximo permitido. A diminuição de ferro dissolvido na solução acontece em decorrência da reação de redução onde o Fe de valência zero oxida-se e gera produtos da corrosão, principalmente hidróxidos como  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  e  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  e misturas de óxidos de Fe(II) e Fe(III), que vão aumentando o pH da solução do corante tratado (Zha et al., 2014), pode-se evidenciar isto com a formação de

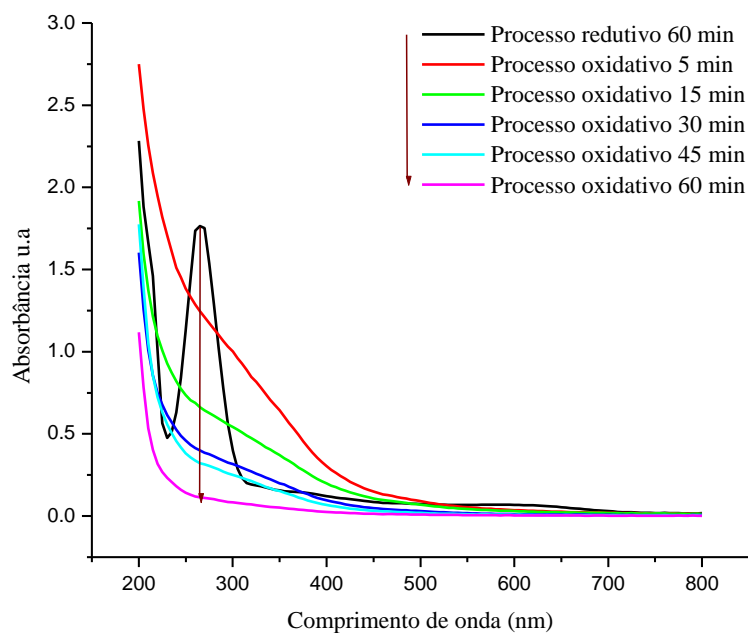
precipitado, mas em menor quantidade em comparação com os testes preliminares realizados em pH básico.

### **5.4.3 Estudos oxidativos**

Por meio dos resultados obtidos da degradação do corante via processo redutivo, o uso do ferro de valência zero é ótimo para a remoção da cor, mas apresenta uma limitação como a geração de intermediários os quais precisam um sistema de mineralização para alcançar padrões de lançamento de efluentes (Moon et al., 2011).

Segundo Fu et al., (2014), a associação do sistema redutivo como pré tratamento via ferro de valência zero seguida de uma reação Fenton pode ser interessante e significativamente melhor quando é comparada ao processo convencional de Fenton, uma vez que sistemas integrados podem aumentar a biodegradabilidade e diminuir a toxicidade aguda de efluentes (Arslan-Alaton et al., 2008).

Com base nesta afirmação, foi adicionado peróxido de hidrogênio a solução após o tratamento redutivo para obter uma concentração de  $150 \text{ mg L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (10 vezes a concentração de ferro total dissolvido), a eficiência do sistema foi monitorado por espectroscopia UV-vis durante o intervalo de 60 minutos (figura 16).



**Figura 16** Comportamento do espectro de absorção do processo Fenton após do tratamento redutivo com  $\text{Fe}^0$  do corante preto reativo 5 ( $\text{H}_2\text{O}_2$  150  $\text{mg L}^{-1}$ ;  $\pm$  15  $\text{mg L}^{-1}$  de  $\text{Fe}^{2+/\text{Fe}^{3+}}$ ; pH= 3,0)

Os resultados demonstraram (Figura 16) que a combinação de  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^0$  é bastante promissória para a remoção dos subprodutos aromáticos gerados durante o processo redutivo, o efeito da associação da reação de Fenton é evidente, principalmente pela significativa diminuição da intensidade de absorbância centrada na região próxima de 270 nm no ultravioleta, o que configura a quase total degradação dos intermediários (93,55% em 60 minutos de reação). Isto deve-se a produção de radicais  $\text{HO}\cdot$  que são os principais agentes oxidantes da reação de Fenton e que são capazes de degradar diferentes tipos de contaminantes (El-Dein, Libra, & Wiesmann, 2003), no caso dos anéis aromáticos, primeiramente acontece a hidroxilação do anel, formação de intermediários fenólicos e posterior clivagem do anel levando a formação de compostos mais simples como  $\text{CO}_2$ , água e íons inorgânicos (Arslan-Alaton et al., 2008).

Além do monitoramento da reação por UV-vis verificou-se nos 60 minutos de tratamento Fenton ausência  $\text{H}_2\text{O}_2$  residual o qual indica em primeiro lugar o fim da reação e uma vantagem a nível ecológico, já que a presença de peróxido de hidrogênio pode ser prejudicial

para muitos dos organismos afetando a eficiência global de degradação significativamente (Babuponnusami & Muthukumar, 2014).

O processo oxidativo (Fenton), aplicou-se diretamente sobre a solução de corante ( $100 \text{ mg L}^{-1}$ ) com as mesmas características especificadas na figura 16, isto com o objetivo de comparar a eficiência do Fenton acoplado à redução e atuando como único processo. Os resultados do processo Fenton aplicado de maneira independente em 60 minutos apresentam uma porcentagem de remoção de 99% na região de 590 nm e diminuição de 49,9% na região perto de 270 nm, ditos resultados indicam a alta eficiência do processo Fenton em degradação dos corantes.

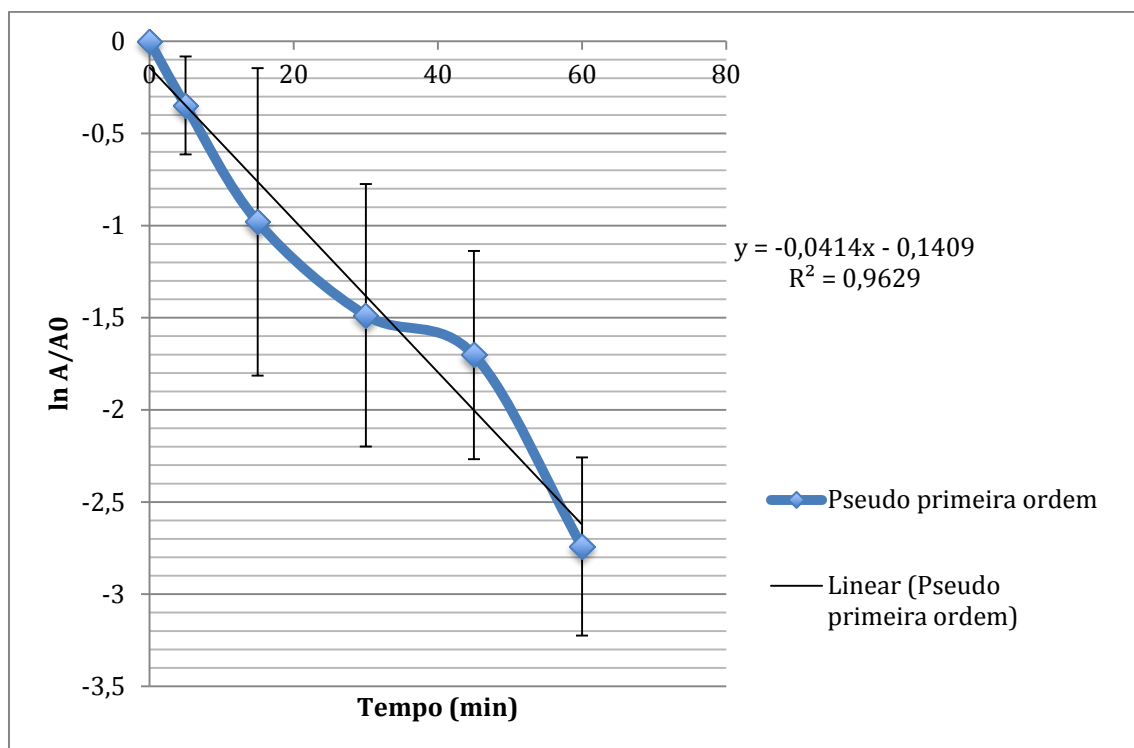
#### 5.4.3.1 Estudo cinético de oxidação

Levando em consideração os antecedentes da literatura (Chatterjee et al., 2010; Zhang et al., 2012), o estudo cinético foi realizado para avaliar o comportamento da reação de Fenton na degradação dos compostos presentes na solução e caracterizados pela absorvância centrada na região do ultravioleta (270 nm), assumindo que a reação de degradação segue uma cinética de pseudo primeira ordem. Segundo Zheng, et al., (2011) a constante de pseudo primeira ordem pode ser calculada a partir da inclinação da reta, traçando  $\ln(C/C_0)$  em função de  $t$  (min) (Figura 17).

Os valores obtidos da regressão linear são apresentados na Figura 17 e o valor da constante de velocidade da reação determinado foi de  $k = 0,0414 \text{ min}^{-1}$  com um coeficiente de correlação ( $R^2$ ) de 0,96289. Para calcular o tempo de vida médio utilizou-se a seguinte fórmula:

$$t_{1/2} = -\ln(0,5) / k$$

Tendo como resultado que o tempo de meia vida é 16,74 min, ou seja, é o tempo onde a concentração do intermediário formado na etapa do processo redutivo reduz-se à metade da sua concentração.



**Figura 17** Reação de pseudo primeira ordem para o processo Fenton ( $H_2O_2$ :  $150 \text{ mg L}^{-1}$ ; 500 mL; lã de aço, massa: 2g).

Estudos reportados em outros trabalhos (El-Dein et al., 2003; Weng et al., 2013), concordam com os resultados obtidos nesta pesquisa, já que os autores citados fizeram um estudo cinético da descoloração de reativo preto 5 com  $H_2O_2/UV$ , concluindo que a degradação segue uma cinética de pseudo primeira ordem com respeito a concentração do corante.

#### 5.4.4 Determinação de fenóis totais

Após o processo redutivo determinou-se a concentração de fenóis totais presentes na solução com o método de folin & Ciocalteu citado na metodologia, o valor obtido foi  $3,06 \text{ mg L}^{-1}$ , esse valor excede com o máximo permissível pela resolução 430 (2011), o qual é  $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ .

A quantificação de fenóis após reação tipo Fenton não foi possível, já que se encontrava abaixo do limite de quantificação estabelecido pelo método, desta forma o valor é inferior a  $0,5 \text{ mg L}^{-1}$  significando que em princípio não existe risco ambiental após do processo oxidativo. Esses dados estão em concordância com o trabalho de Teixeira et al., (2015), onde

utilizaram peróxido de hidrogênio e ferro metálico na forma de lã de aço para degradar fenóis conseguindo uma remoção de 99%.

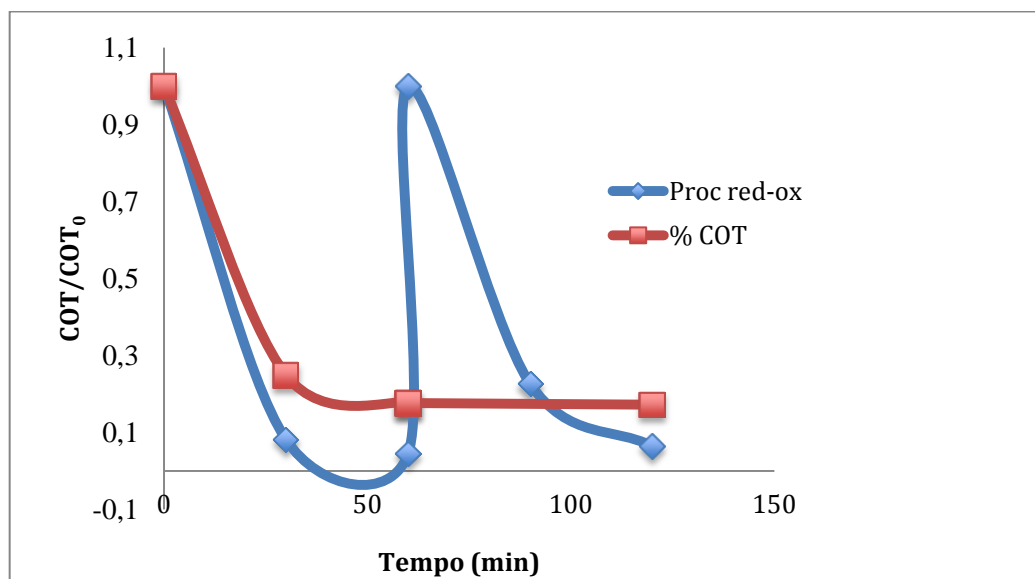
Segundo Teixeira et al., (2015), as espécies de ferro que são formadas em solução como resultado da dissolução da superfície da lã de aço é mais rápida a pH baixos e são estas espécies as que reagem com o peróxido de hidrogênio como reação Fenton, dando como resultado a degradação de fenóis. Os radicais HO• imediatamente reagem com o fenol, originando outros compostos que são produtos da oxidação como ácidos de baixo peso molecular, dióxido de carbono e água (Bremner et al., 2006). A reação continua até quando as espécies H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e Fe<sup>2+3+</sup> aquoso estiverem presentes na solução, a precipitação de hidróxidos depende tanto do pH final como dos produtos finais gerados pela mineralização do fenol (Teixeira et al., 2015).

#### **5.4.5 Determinação de ácido sulfanílico**

Junto com a determinação de fenóis determinou-se a concentração de ácido para sulfanílico como modelo de uma amina aromática originada como subproduto da quebra de ligações azo do corante (Pinheiro et al., 2004). A concentração determinada foi 4,54 mg L<sup>-1</sup> após o processo redutivo, esta concentração diminuiu após a reação tipo Fenton ficando abaixo do limite de quantificação do método desenvolvido. Desta forma, tendo como referência que as aminas aromáticas são o principal subproduto de degradação do corante e potencialmente tóxicas (Poste et al., 2014), este resultado pressupõe uma diminuição de toxicidade.

Este resultado juntamente com o obtido dos fenóis totais concorda com estudos de degradação de corante tipo reativo, onde com a degradação do corante são gerados subprodutos às vezes com maior potencial de toxicidade do corante original (Bae & Freeman, 2007b; Florenza et al., 2014), mas seguido de um processo tipo Fenton promove a degradação de compostos aromáticos altamente recalcitrantes como fenóis e aminas, diminuindo a toxicidade aguda (Arslan-Alaton et al., 2008).

#### 5.4.6 Determinação do carbono orgânico total (COT)



**Figura 18** Evolução da área espectral do teor de carbono orgânico total (COT) durante a degradação do corante e remoção de intermediários.  
Corante ( $100 \text{ mg L}^{-1}$ ); volume  $500 \text{ mL}$ ; pH  $3,0$ .

Referente ao COT presente durante o processo redutivo-Fenton, os resultados (Figura 18) demonstraram que o processo redutivo além de diminuir a cor pela quebra de ligações também contribui á mineralização permitindo uma diminuição de COT de 82,35% em os primeiros 60 minutos de reação, após o processo Fenton o COT foi de 82,78% o qual não representa uma variação significativa, assim pode-se propor que o sistema Fenton como processo complementar ao redutivo não corrobora para a redução do carbono orgânico total. A diminuição de COT indica uma oxidação dos compostos o qual gera produtos como  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  e outros compostos inorgânicos. Por outro lado, como descrito anteriormente há diferenças significativas quando avaliamos o espectro de UV-vis durante as diferentes etapas do processo combinado, resultados estes que não são observáveis pelo monitoramento do COT.

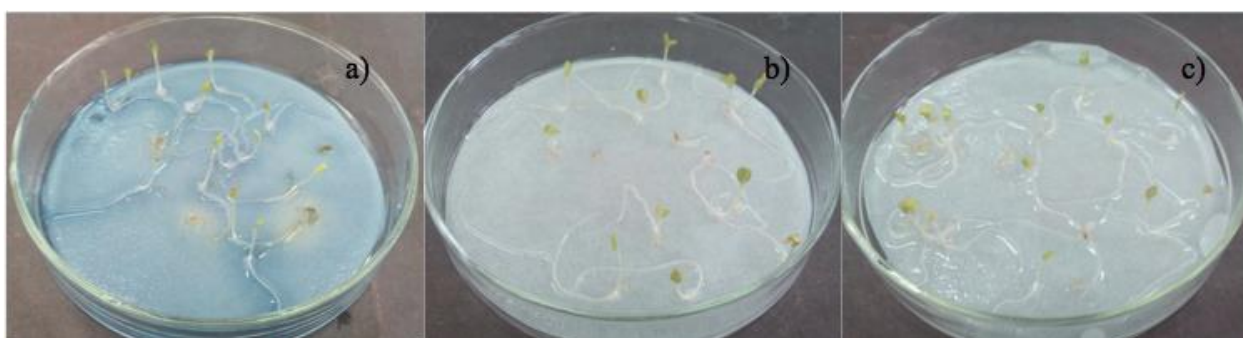
Estudos feitos por Wang et al., (2014), utilizando a degradação via sistema redutivo de um corante com  $\text{Fe}^0$ , obteve como máxima remoção de COT 64% em 60 minutos. É importante destacar que este valor reportado na literatura foi inferior ao reportado neste trabalho (82,78%).

Os resultados indicaram uma estreita relação entre descoloração, produtos intermediários e mineralização. A descoloração rápida devida á clivagem da ligação azo e o surgimento dos intermediários aromáticos sugerem um maior caráter recalcitrante dos intermediários, uma vez que utilizando apenas o processo redutivo compostos de caráter aromáticos não são degradados. Ao submeter os subprodutos da reação ao processo oxidativo como o Fenton a degradação destes intermediários é mais eficiente devido ao ataque do radical hidroxila ( $\text{HO}\cdot$ ). Com base na reação de Fenton, a potente ação de  $\text{HO}\cdot$  favorece tanto a descolorização como a mineralização nas etapas iniciais (Florenza et al., 2014), portanto, observa-se a diminuição da concentração de intermediários nos primeiros minutos de processo. Segundo Florenza et al., (2014), o enxofre presente no corante é convertido a íons  $\text{SO}_4^{2-}$  e os compostos com nitrogênio são mineralizados para  $\text{NO}_3^-$  e  $\text{NH}_4^+$ .

#### 5.4.7 Determinação da fitotoxicidade: teste de sementes de *Lactuca sativa*

O teste de toxicidade é uma ferramenta importante para avaliar o impacto que o efluente ou neste caso a solução tratada por meio de processo redutivo tem no ambiente, já que estudos realizados neste trabalho sugere a geração de aminas aromáticas e os quais são compostos altamente tóxicos de acordo com a literatura (Karim & Husain, 2009).

Desta forma para complementar este trabalho, bioensaios orientados a avaliar a toxicidade após o sistema redutivo e oxidativo foram realizados, utilizando-se a germinação e crescimento de sementes de alface (*Lactuca sativa*) com parâmetro de medição (Figura 19).



**Figura 19** Germinação e crescimento de *Lactuca sativa* em a) corante, b) após processo redutivo e c) após reação tipo Fenton.



Após 5 dias do início do teste, mediou-se o comprimento das sementes germinadas e os resultados com seu respectivo desvio padrão são mostrados na Tabela 9.

**Tabela 9** Bioensaios com *Lactuca sativa* antes e depois do tratamento

Amostra	Crescimento de raízes (cm)	Índice de crescimento	Índice de germinação (%)
Controle	5,1 ±0,7		
Corante	4,1 ±1,3	0,8	100
Processo reductivo	5,0 ±0,9	1,0	100
Processo oxidativo	4,7 ±1,0	0,9	100

Para a análise da fitotoxicidade em sementes de *Lactuca sativa*, foram determinados o índice de germinação e o alongamento da raiz, os quais são usados para calcular o índice de crescimento relativo (ICR). Os valores ICR foram divididos em três categorias, de acordo com os efeitos observados de toxicidade: (a) inibição da raiz alongamento:  $0 \leq \text{ICR} \leq 0,8$ ; (b) não há efeitos significativos:  $0,8 < \text{ICR} < 1,2$  e (c) estimulação do alongamento da raiz:  $\text{ICR} \geq 1,2$  (Young et al., 2012). O ICR calculado indicou uma resposta semelhante nos diferentes tratamentos, uma vez que tiveram valores semelhantes (Tabela 9). Os resultados obtidos no presente estudo são similares a outros estudos reportados (Oberholster, Botha, & Cloete, 2008), estes autores descreveram uma baixa sensibilidade (5% de inibição na germinação) de sementes *L. sativa* em efluentes.

Embora *L. sativa* não seja uma espécie representativa dos ecossistemas aquáticos, as informações geradas a partir deste teste de fitotoxicidade fornecem dados sobre o possível efeito dos poluentes sobre as comunidades de plantas que se encontram perto de corpos de água contaminados, sendo também uma espécie interessante (Almeida & Corso, 2014; Young et al., 2012), considerando a sua importância do ponto de vista da horticultura e reuso de água (Sobrero & Ronco, 2004).

#### 5.4.8 Teste de toxicidade aquática com *Daphnia magna*

Efeitos encontrados com toxicidade aguda (toxicidade provocada imediatamente após a exposição por um curto período de tempo para um produto químico) geralmente consistem de mortalidade ou morbidade (Bae & Freeman, 2007b). Do ponto de vista quantitativo estes

efeitos são apresentados como valores de EC<sub>50</sub> o que representam a concentração do material à qual os organismos foram expostos e que provocaram uma mortalidade em 50% de uma população exposta (Bae & Freeman, 2007a). A seguir são descritos os valores de EC<sub>50</sub> durante o processo redutivo-oxidativo (Tabela 10).

**Tabela 10** Toxicidade aquática com *Daphnia magna*

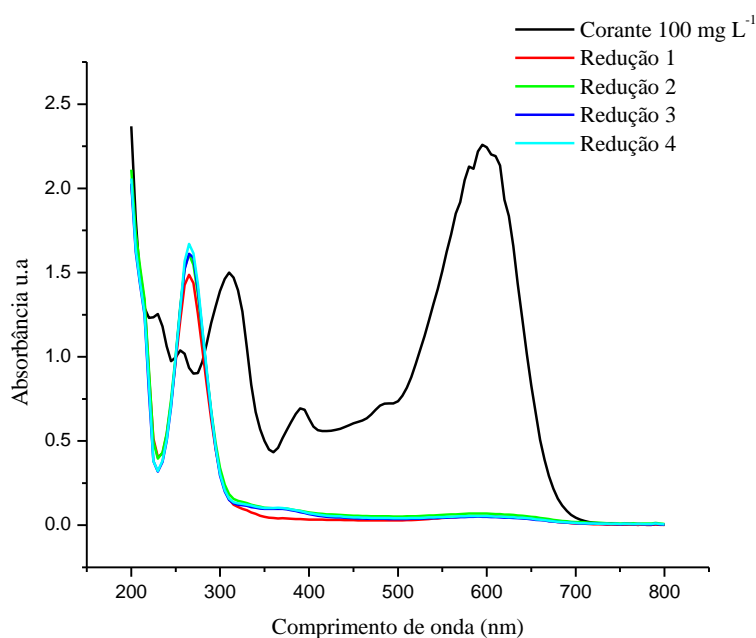
Amostra	EC <sub>50</sub> (%)	Inibição (%)
Controle		
Corante	74,1	80
Processo redutivo	63,5	90
Processo oxidativo	>100	10

Os valores de EC<sub>50</sub> (%) calculados e as taxas de inibição revelaram que após do processo redutivo a toxicidade de *D. magna* aumenta. Este fato pode ser relacionado com a formação de produtos de transformação como compostos fenólicos ou amins aromáticas, por exemplo, o ácido sulfanílico, caracterizado por o sinal resultante a 270 nm. Por outro lado, após a reação de Fenton a toxicidade da solução diminuiu consideravelmente, em resultado consistente com a diminuição na banda de 270 nm, previamente citados. Estes resultados são muito promissores porque demonstram que o processo redutivo associado com a reação de Fenton promove a remoção da cor do corante, a degradação dos intermediários formados durante o processo de redução e a diminuição da toxicidade aguda frente a *D. magna*. Assim, considerando os resultados obtidos podemos assumir que após o processo combinado o efluente tratado apresenta potencial de risco ambiental baixo.

Comparando com os resultados da *Lactuca sativa*, é evidente que *D. magna* foi mais sensível para os produtos gerados após o tratamento do processo redutivo do corante, concordando esses resultados com recentes trabalhos descritos na literatura (Puentes et al., 2012; Sponza & Kuscu, 2011).

#### 5.4.9 Reutilização da lã de aço

Sabendo da eficiência da lã de aço como fonte de ferro zero no processo redutivo, realizou-se 4 cinéticas de degradação do corante com a mesma lã de aço. Os resultados podem ser observados na Figura 20. Podemos observar a diminuição da intensidade da absorbância na região de 590 nm e que esta porcentagem não varia com o número de vezes que a fonte de ferro zero foi utilizada, obtendo um percentual de degradação de  $98\% \pm 1$  para cada ensaio realizado não perdendo assim sua capacidade. Além disso, tal resultado indica a possibilidade do reaproveitamento da lã de aço como fonte de ferro de valência zero em sistemas de tratamento redutivo.

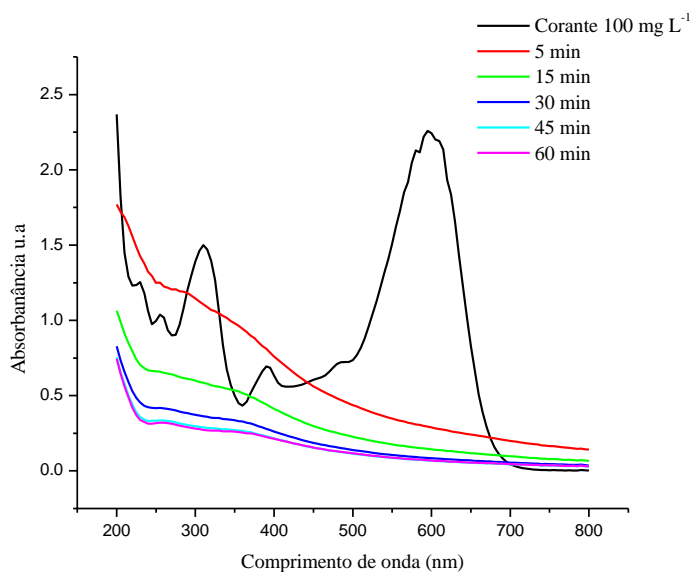


**Figura 20** Reutilização da lã de aço no processo redutivo (corante: 100 mg L<sup>-1</sup>; 500 mL; lã de aço, massa: 2g; pH 3,0)

#### 5.5 Fenton avançado utilizando lã de aço

De acordo com os resultados anteriormente mencionados na degradação do corante preto reativo 5, o processo redutivo quebra as ligações azo da molécula, fazendo que ocorra uma descoloração da solução. Além disso, diminui a porcentagem de COT presente e associado ao sistema Fenton diminui a toxicidade aguda o que provavelmente está associado com a

degradação dos fenóis e aminas aromáticas. Os excelentes resultados descritos neste trabalho corroboram para a possibilidade do reuso da água, o que favorece a redução pela demanda por recursos hídricos, além disso, menor impacto ambiental gerado quando estes são lançados no meio ambiente após tratamento. Comparou-se estes resultados com o processo Fenton avançado onde os tratamentos redutivo e Fenton não trabalham separadamente, ao contrário trabalham associados, com as mesmas condições anteriormente estabelecidas para processo redutivo-Fenton (Figura 21).



**Figura 21** Fenton avançado utilizando lã de aço  
(corante: 100mg L<sup>-1</sup>; 500 mL; lã de aço, massa: 2g; pH 3,0; H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 150 mgL<sup>-1</sup>)

De acordo com os dados obtidos, pode-se observar um comportamento similar ao processo redutivo-Fenton com uma diminuição da intensidade em  $\lambda=590$  nm de  $98\% \pm 1$  e em  $\lambda=270$  nm de  $81,86\% \pm 1$ ; sendo a mais importante diferença o tempo de reação, ou seja, diferenças do ponto de vista cinético, já que em 45 minutos com Fenton avançado obteve-se os mesmos resultado que o obtido em 120 minutos de tratamento com redutivo-Fenton.

Em 45 minutos de reação consumiu-se todo o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, as concentrações dos fenóis totais e ácido sulfanílico encontram-se abaixo dos limites de quantificação, o valor de pH final é 5,51 e o ferro total dissolvido 10,5 mg L<sup>-1</sup>, os quais estão dentro da faixa permitida pela legislação e evidencia-se uma diminuição de COT de 64,63%. Estes resultados concordam com o

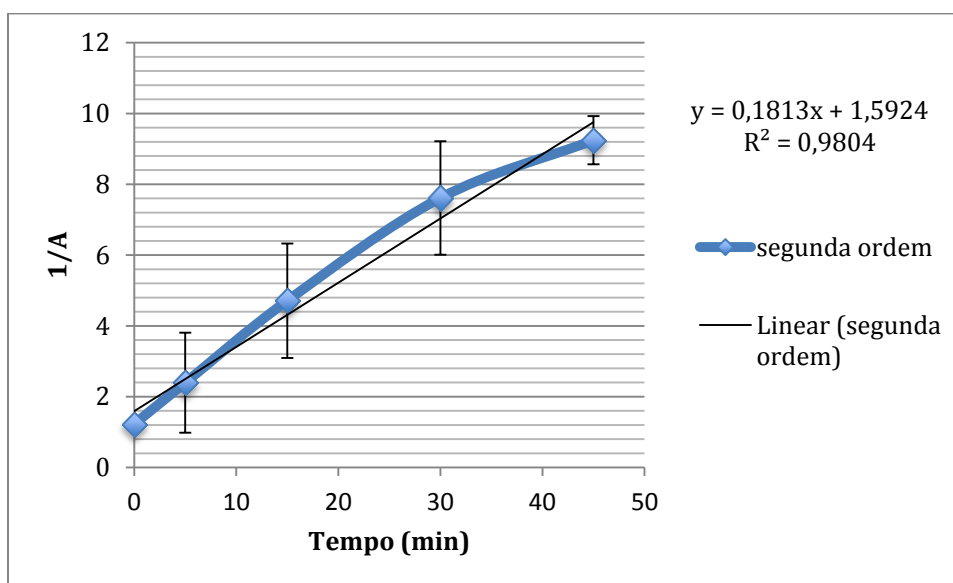
reportando com Weng & Huang, (2015), onde descrevem que o processo Fenton avançado é eficaz para muitos compostos orgânicos persistentes.

Em trabalhos realizados por Weng et al., (2013), com o corante reativo preto 5 em similares condições do trabalho, eles estabeleceram que o Fenton avançado em conjunto com ultrassom tem uma degradação de 99% em 30 minutos, mas sem agitação esta degradação diminui 10%, o qual explica porque a agitação do sistema é importante para manter as moléculas de corante e HO• em contato permanente.

Tais resultados descrevem uma maior eficiência do processo Fenton avançado em comparação com redutivo-Fenton já que se pode obter os mesmos resultados em tempos menores de reação.

## 5.6 Cinética de degradação Fenton avançado usando lã de aço.

Utilizando as diferentes absorbâncias obtidas durante o processo Fenton avançado e avaliando os parâmetros cinéticos, observou-se que o comportamento cinético da remoção da cor do corante reativo preto 5, segue o modelo de segunda ordem, já que é o modelo que apresenta o maior coeficiente de correlação ( $R^2$ ) de 0,9804 com uma constante de velocidade de reação  $k=0,1813 \text{ min}^{-1}$  e um tempo de vida meio de 6,75 min.



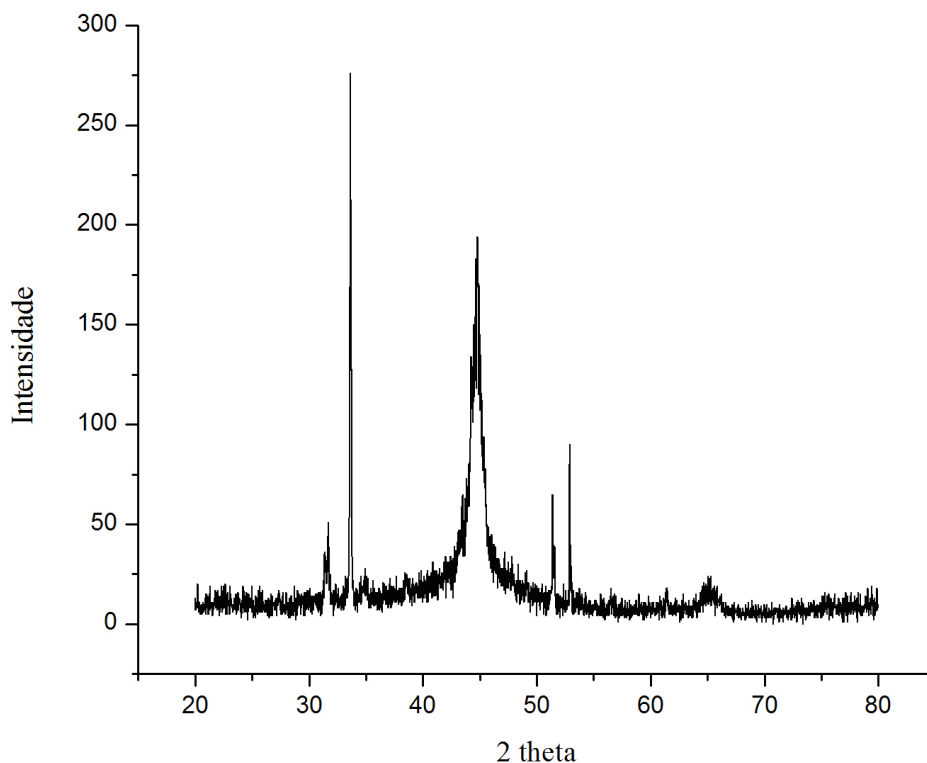
**Figura 22** Cinética de segunda ordem para Fenton avançado usando lã de aço. (corante:  $100 \text{ mg L}^{-1}$ ; 500 mL; lã de aço, massa: 2g; pH 3,0;  $\text{H}_2\text{O}_2$   $150 \text{ mgL}^{-1}$ )

Geralmente, o tratamento com Fenton avançado tem um comportamento cinético de pseudo-primeira ordem (Hou et al., 2011), mas a cinética do processo redutivo pode-se explicar este comportamento similar á redução, onde nos primeiros minutos a reação depende da transferência dos elétrons para o corante, neste caso por ser um tratamento oxidativo, vai depender também dos HO•, tendo como resultado uma diminuição significativa da intensidade nos primeiros minutos de tratamento. Portanto, a degradação do contaminante não pode ser somente relacionada com a concentração da espécie de interesse, mas também com os radicais HO• quando consideramos uma cinética de segunda ordem.

Por outro lado, com o passar do tempo o índice de degradação do corante vai diminuindo, principalmente pela diminuição de formação de radicais HO• devida ao consumo do peróxido de hidrogênio durante a reação, o qual de certa maneira é bom já que se diminui a possibilidade de serem liberados resíduos de reagentes potencialmente perigosos (peróxido de hidrogênio) para o meio ambiente que são utilizados durante o tratamento, além disso, ressalta-se que o Fe<sup>0</sup> ao fornecer os cátions á solução não é um parâmetro que vai limitar o processo de Fenton avançado (Hou et al., 2011).

## 5.7 Imobilização de ferro

### 5.7.1 Caraterização por raios X.

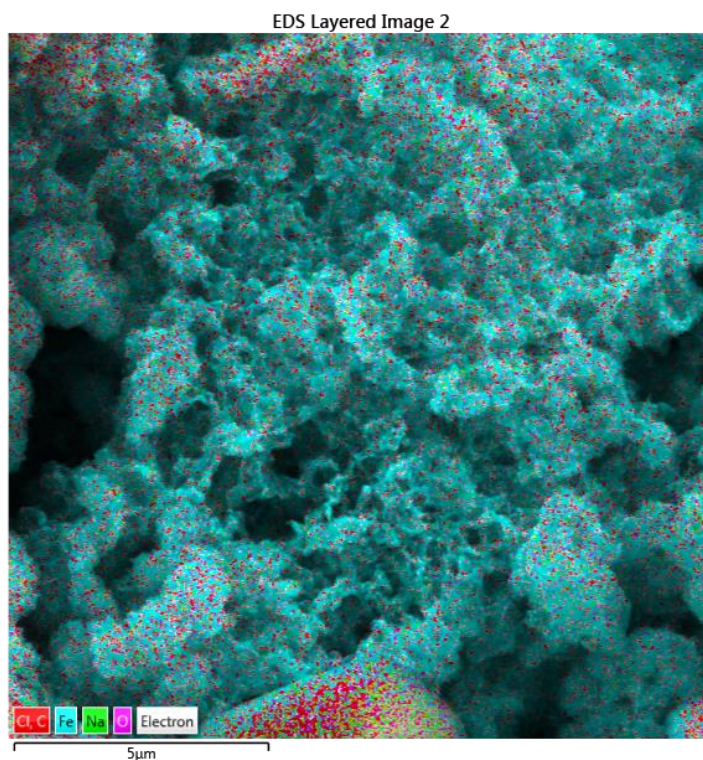


**Figura 23** Caraterização por raios X das nanoparticulas de  $\text{Fe}^0$ .

Segundo a Figura 23, o ferro obtido pela reação de  $\text{FeCl}_3$  com  $\text{NaBH}_4$  corresponde a Ferro de valência zero, confirmando o pico forte de  $2\theta$  em torno de 45 e um de menor intensidade em torno de 65 característico deste tipo de material (Sohrabi et al., 2014), estes picos são concordantes com os análises de raios X feitos nas amostras de ferro em pó e lã de aço anteriormente citadas. Além disso, pode-se observar intensidades no eixo  $2\theta$  em 31 pela presença de cloreto de sódio e cloreto de cálcio ( $\text{NaCl}$  e  $\text{CaCl}_2$ ); o pico em 34 é próprio de óxido de cálcio e ferro ( $\text{CaFe}_2\text{O}_4$ ); finalmente, as sinais em 51 e 53 possivelmente também são indicadores de óxidos formados.

### 5.7.2 EDS-FEG nanopartículas de Fe<sup>0</sup>.

Devido à sua maior área de superfície e locais reativos, as nanopartículas de Fe<sup>0</sup> ganharam destaque em remediação ambiental (Babuponnusami & Muthukumar, 2014), com base nesta referência pretendeu-se medir o tamanho do Fe<sup>0</sup> obtido pela redução de FeCl<sub>3</sub> com NaBH<sub>4</sub> mediante análise por EDS-FEG (Figura 24).



**Figura 24** EDS-FEG de nanopartículas de Fe<sup>0</sup>.

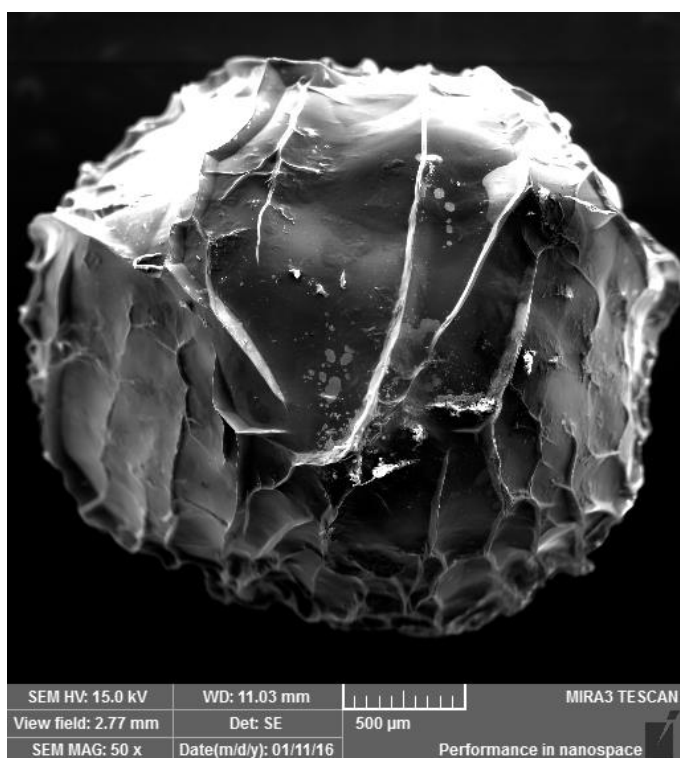
Na Figura 24, pode-se observar aglomeração das partículas de ferro, o qual impede a confirmação de nanopartículas devido a que não pode-se medir o diâmetro das partículas obtidas. De acordo com os resultados da análise FEG, a porcentagem de ferro na amostra é 78,66% (cor azul na Figura) com presença de Carbono (13,23%), Sódio (1,59 %), Oxigênio (5,91 %) e Cloro (0,61), a característica da aglomeração pode ser um índice do pequeno tamanho das partículas de ferro o qual é reportado em outros estudos (Yirsaw, Megharaj, Chen, & Naidu, 2015).



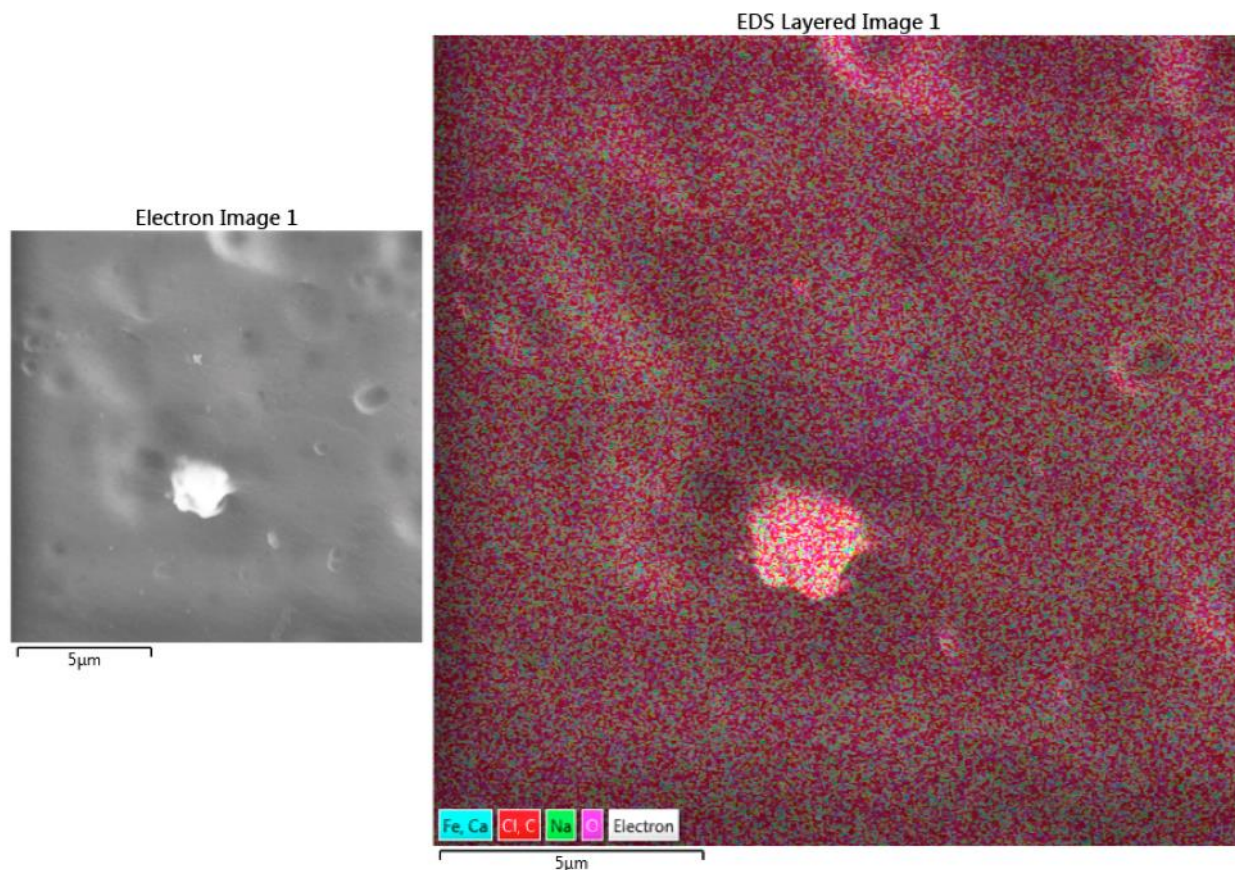
### 5.7.3 Imobilização de ferro de valência zero em alginato.

De fato, a imobilização do  $\text{Fe}^0$  reduz os problemas associados com a liberação de ferro na solução, neste caso o alginato é uma boa opção para imobilizar apresentando maior durabilidade e resistência (Babuponnusami & Muthukumar, 2014).

Tomando como referência o estudo feito por de Souza et al., (2010), onde estabeleceram um planejamento de experimento para a degradação de um corante usando esferas de alginato, encontrando 1 g de alginato como a quantidade ótima para utilizar na degradação de  $50 \text{ mg L}^{-1}$  de corante num volume de 250 mL. Estas quantidades foram fixadas a fim de comparar os dados obtidos com este estudo. Inicialmente, foram tomadas imagens das esferas de alginato de tamanho médio de 3,5 mm contendo  $\text{Fe}^0$  mediante MEV e EDS-FEG, permitindo verificar a forma e a distribuição do ferro na esfera (Figuras 25 e 26).



**Figura 25** Estrutura da esfera do  $\text{Fe}^0$  por MEV.

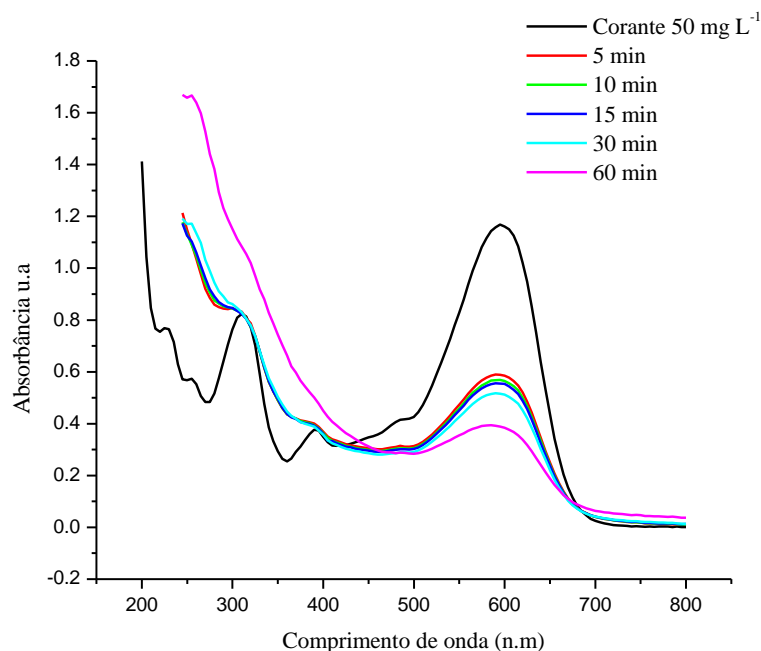


**Figura 26** Distribuição de elementos nas esferas de  $\text{Fe}^0$  imobilizadas em alginato por EDS-FEG.

As Figuras 25 e 26 são complementares, a primeira possibilita uma visão geral da esfera e a segunda estabelece o grau de distribuição dos elementos dentro dela. Com base nestas imagens, encontrou-se uma distribuição homogênea de ferro dentro da esfera de alginato, além disto também há presença de Ca, Cl, C, Na e oxigênio; Na, C e O próprios da estrutura de Na-alginato e o Cl e Ca presentes na solução de  $\text{CaCl}_2$  na qual ocorreu a reticulação, onde os íons  $\text{Ca}^{2+}$  se distribuem no alginato para formar o hidrogel (Pawar & Edgar, 2012; Yirsaw et al., 2015). Isto também pode ser observado na Figura 25 com a presença de pequenas zonas brancas cristalinas próprias de íons  $\text{Na}^+$ , produto desse intercâmbio de íons.

Uma característica importante do ferro obtivo por redução com  $\text{NaBH}_4$  é seu magnetismo, já que é favorável para sua posterior remoção em efluentes.

#### 5.7.4 Degradação do corante por meio de Fenton avançado utilizando Fe<sup>0</sup> imobilizado em alginato.



**Figura 27** Espectros de absorção obtidos durante a reação de degradação do corante preto reativo 5 por Fenton avançado.

(corante: 50mg L<sup>-1</sup>; pH 5,0; 1 g de alginato; H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 300 mg L<sup>-1</sup>)

De acordo com a Figura 27, nos primeiros 5 min de tratamento ocorre uma diminuição da intensidade da banda  $\lambda=590\text{nm}$  própria do cromóforo de  $49,67\% \pm 1$  e no tempo final (60 minutos) foi alcançada uma degradação do  $70,3\% \pm 1$ . Estes resultados são similares aos apresentados por Weng & Huang (2015), estes autores trabalharam com processo Fenton avançado na degradação do corante, evidenciando nos primeiros 10 min a maior porcentagem de degradação e depois deste tempo a degradação torna-se mais lenta.

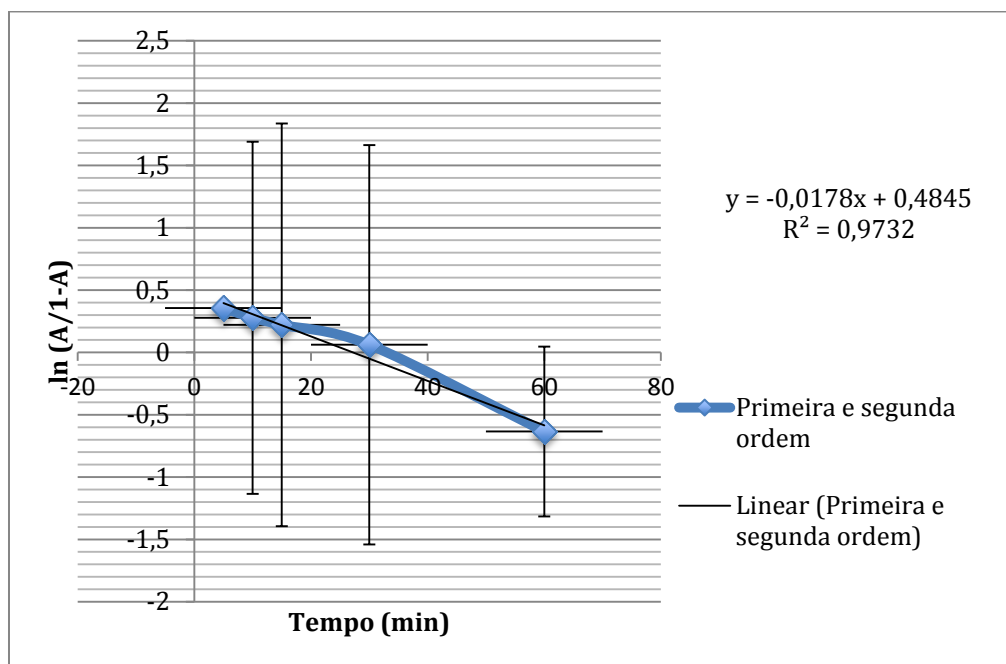
A diminuição da velocidade pode ser pela exposição do ferro ao oxigênio provocando passivação (isto é, a perda de reatividade redox) limitando a transferência, resultando uma redução na taxa do tratamento de contaminantes (Yirsaw et al., 2015).

Referente a porcentagem de degradação (70,3%), cabe ressaltar que este dado foi alcançado com um pH 5,0, um valor mais perto ao pH do corante o qual é 6,89, sabendo-se que uma limitação dos processos Fenton é a necessidade dos pH baixos (Gomathi Devi, Girish Kumar, Mohan Reddy, & Munikrishnappa, 2009; Hou et al., 2011).

Além disso, a quantificação do ferro total dissolvido foi realizado mediante o método baseado na o-fenantrolina. A partir dos dados obtidos não foi possível quantificar a presença de íons férricos ou ferrosos, assim a possível lixiviação de ferro para a solução deve provavelmente se encontrar abaixo dos limites de quantificação do método espectrofotométrico. Também, a menor capacidade de degradação comparada ao sistema livre pode estar também associada ao fato que a reação esteja acontecendo apenas na superfície das esferas de alginato e também ao consumo do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> em 60 minutos de reação o que em princípio para a reação de Fenton.

Por outro lado, não pode-se observar o comportamento na região perto de  $\lambda=270\text{nm}$  própria dos intermediários aromáticos, possivelmente pela solubilização de alguns cátions e ânions presentes na esfera de alginato como Ca<sup>2+</sup>, Na<sup>+</sup> e Cl<sup>-</sup> determinados pelo análise EDS-FEG, mas a partir da determinação da concentração de fenóis totais e ácido sulfanílico verificou-se que estas encontram-se abaixo dos limites de quantificação, o qual indica a degradação também destes compostos recalcitrantes.

### 5.7.5 Cinética de Fenton avançado por meio de $\text{Fe}^0$ imobilizado em alginato.



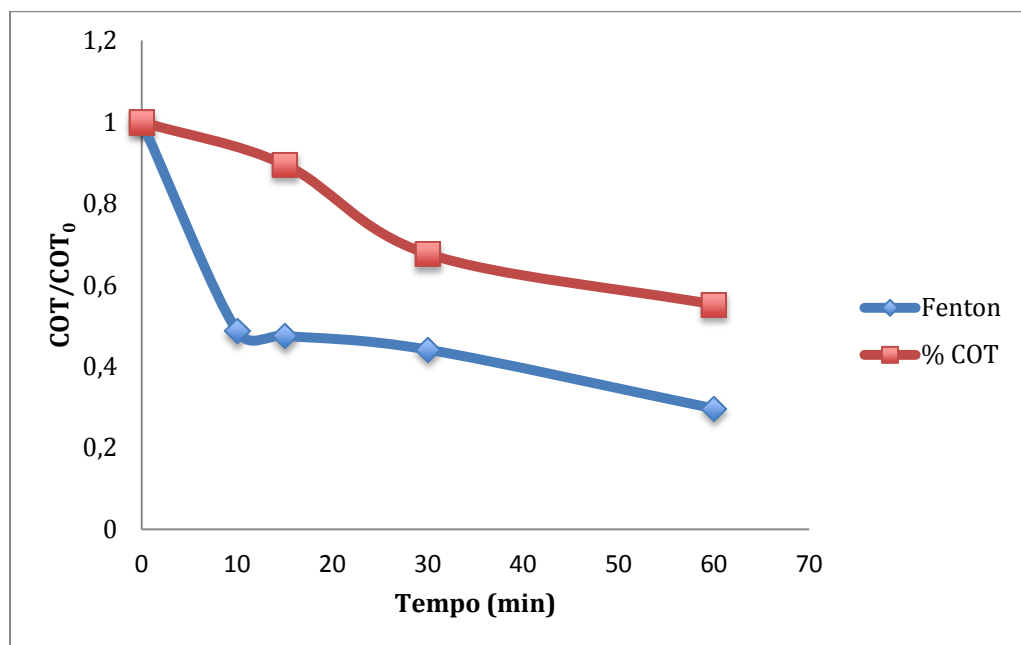
**Figura 28** Comportamento cinético de primeira e segunda ordem para Fenton avançado com  $\text{Fe}^0$  imobilizado em alginato.

(corante:  $50\text{mg L}^{-1}$ ; pH 5,0; 1 g de alginato;  $\text{H}_2\text{O}_2$ :  $300\text{mg L}^{-1}$ )

De acordo com a cinética de remoção, tomou-se como base o modelo de primeira e segunda ordem no processo Fenton para verificar o comportamento cinético da reação (Emami, Tehrani-Bagha, Gharanjig, & Menger, 2010; Ertugay & Acar, 2013), os coeficientes de correlação obtidos foram para a cinética de primeira ordem ( $R^2=0,83786$ ), pseudo primeira ordem ( $R^2=0,66959$ ), segunda ( $R^2=0,66959$ ) e pseudo segunda ordem ( $R^2=0,82219$ ) e estes não representavam um coeficiente de correlação considerável.

Segundo Emami et al. (2010), a primeira e segunda ordem podem-se apresentar simultaneamente no processo Fenton ( $A \xrightarrow{k/k_2} B$ ) o qual é representado por  $\ln(A/(1-A))$  vs tempo, obtendo-se uma maior linearidade em comparação as cinéticas anteriormente citadas ( $R^2=0,97319$ ), obtendo  $k=0,0178\text{ min}^{-1}$  e um tempo de meia vida de 11,12 min.

### 5.7.6 Análise de Carbono orgânico total (COT)



**Figura 29** Evolução do teor de carbono orgânico total (COT) durante a degradação do corante Reativo preto 5 (corante: 50mg L<sup>-1</sup>; pH 5,0; 1 g de alginato)

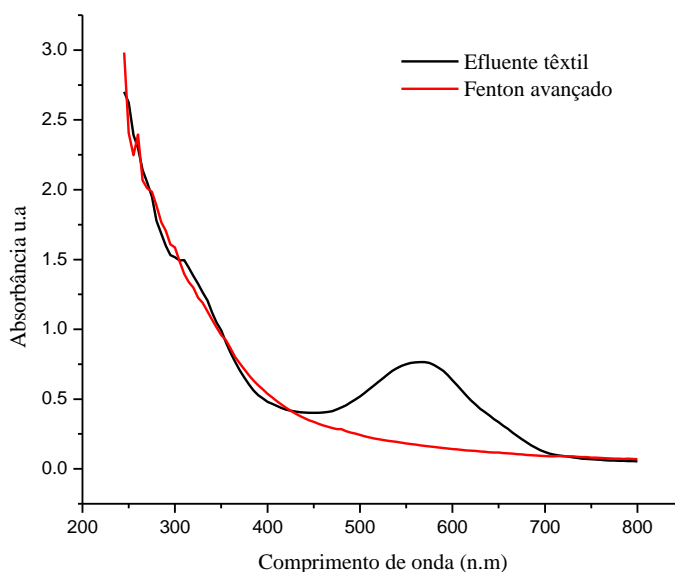
Comparando o comportamento da remoção da cor (linha em azul) e da diminuição de COT (linha em vermelho), os resultados obtidos concordam com a literatura (Kang et al., 2002), uma vez que dados reportados descrevem uma maior diminuição da cor em os primeiros minutos em comparação com a diminuição de COT que ocorre de forma mais lenta.

Após 60 minutos de tratamento, o sistema de Fenton avançado conseguiu remover cerca de 44,7 % do COT, o qual é um resultado bastante relevante considerando as condições de reação frente a dados já descritos na literatura.

### 5.8 Fenton avançado no tratamento de efluente têxtil

De acordo com os resultados de degradação dos processos redutivo-Fenton e Fenton avançado descritos neste trabalho, o melhor tratamento para remoção de corante e de intermediários aromáticos é a reação de Fenton avançado usando lã de aço como fonte de Fe<sup>0</sup>. Para avaliar a

capacidade do sistema na degradação da amostra de efluente oriunda de uma indústria têxtil utilizou-se as mesmas condições já estabelecidas nos estudos de degradação utilizando o corante preto reativo 5 (Figura 30). As principais características do efluente são pH= 6,65, alto teor de DQO (3446,49 mg L<sup>-1</sup> de O<sub>2</sub>), turbidez (35,4 UNT), carbono orgânico total de 103,74 mg L<sup>-1</sup>, e cloretos de 276 mg L<sup>-1</sup>.



**Figura 30.** Degradação de efluente têxtil mediante Fenton avançado usando lã de aço como fonte de Fe<sup>0</sup>.

(efluente têxtil; 500 mL; lã de aço, massa: 2g; pH 3,0; H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 150 mg L<sup>-1</sup>; 45 minutos de tratamento)

Com base ao espectro obtido, pode-se determinar uma degradação do corante presente no efluente têxtil  $\lambda = 590$  nm de 78,67%  $\pm 1$ , este valor de degradação foi menor que o estabelecido na degradação do corante modelo (98%  $\pm 1$ ), isto deve-se possivelmente á presença de outras substâncias presentes no efluente como compostos orgânicos clorados (Rodrigues et al., 2009) e ânions como H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> que podem diminuir a eficiência por efeito de inibição (Weng et al., 2013).

Referentes aos intermediários de reação caracterizados em  $\lambda = 270$  nm, pelo espectro obtido não foi possível determinar já que ao se tratar de uma amostra mais complexa, outros componentes presentes que poderiam estar no efluente possivelmente podem estar absorvendo

nesta mesma região. Com o propósito de complementar os estudos, determinou-se a presença de fenóis totais e ácido sulfanílico, os resultados obtidos demonstraram que estes compostos encontram-se em concentrações inferiores aos limites de quantificação e detecção do método. Também foi realizada a determinação do carbono orgânico total obtendo uma redução de 69,57% em 45 minutos de reação.

Tendo em vista a complexidade da amostra estudada, estes resultados são bastante promissores e demonstram a alta capacidade deste sistema para a degradação de corantes e outras substâncias altamente recalcitrantes presentes em efluentes têxteis.



## 6 CONCLUSÕES

O estudo realizado por planejamento fatorial de experimentos para avaliar as variáveis que poderiam influenciar no sistema redutivo permitiu verificar as melhores condições para alcançar a máxima remoção da cor em uma solução de corante reativo preto 5 ( $100\text{mg L}^{-1}$ ), a saber 2g de lã de aço em  $\text{pH} = 3,0$  e estudar os efeitos principais e de interação entre os fatores.

A redução de  $98\% \pm 1$  do sinal da absorbância do corante modelo na região do visível entre 400 e 600nm sugere uma eficiente remoção da cor, principalmente levando-se em consideração a resistência dos corantes frente aos processos de remediação convencionais. Fato de grande importância visto que a escassez dos recursos hídricos enfrentada pela nossa sociedade atualmente tem levado a ações no sentido da reutilização da água. Teoricamente, 100% da água utilizada em um processo industrial pode ser recuperada em um circuito fechado, desta forma, o sistema de tratamento mediado por  $\text{Fe}^0$  apresenta-se promissor no tratamento de água de reuso.

Um aporte importante nesta pesquisa é a utilização de quantidades menores de lã de aço no tratamento da solução de corante preto reativo 5 em comparação a outros estudos, obtendo similares porcentagens de remoção, o que contribui para a menor geração de resíduos, isto é, menor quantidade de ferro dissolvido e utilização de menos reagentes o que melhora a viabilidade econômica do processo de tratamento.

O estudo cinético da reação via ferro de valência zero permitiu o estudo da velocidade da reação, verificar como ela varia em função do tempo e também possibilitou avaliar o mecanismo envolvido na reação. O desvio da reação de segunda ordem, provavelmente está associado à passivação do metal pela formação de óxidos de ferro, fator limitante no processo de degradação.

A adição do peróxido de hidrogênio a solução do corante após o tratamento redutivo para promoção da reação de Fenton objetivando a degradação dos intermediários de caráter aromáticos mostrou-se bastante eficiente, com taxas de degradação de 98% em 60 minutos de

tratamento (cinética de pseudo primeira ordem), o qual também foi confirmado pela baixa concentração de fenóis totais e ácido para sulfanílico (modelo de amina aromática).

O estudo de toxicidade indica que a solução do corante preto reativo 5 utilizada neste trabalho ( $100 \text{ mg L}^{-1}$ ) não é tóxica frente *Lactuca sativa*, apresentando uma maior toxicidade o processo redutivo para *Daphnia magna* e diminuindo seu impacto após o processo Fenton. Portanto, a combinação do reagente de Fenton sequencialmente ao processo redutivo possibilita a quase total degradação do corante, fato que a priori permite o descarte do efluente em corpos receptores.

Conhecendo os resultados obtidos no tratamento redutivo-Fenton, foram estudados dois métodos adicionais: Fenton avançado com lã de aço e Fenton avançado com  $\text{Fe}^0$  imobilizado em alginato, ambos apresentaram boas porcentagens de remoção da cor 98% e 70,3% respectivamente, além de apresentar baixas concentrações de ácido sulfanílico e fenóis totais, e menores concentrações de ferro total dissolvido  $10,5 \text{ mg L}^{-1}$  para o primeiro e a ausência deste metal dissolvido para o tratamento imobilizado, este último sistema trabalhando com pH 5,0. Aplicando-se o processo Fenton avançado utilizando lã de aço como fonte de  $\text{Fe}^0$  no tratamento de efluentes têxteis obteve-se uma redução da cor de 78,67% e cerca de 69,57% de remoção do COT em tempos de reação de 45 minutos, além das baixas concentrações de fenóis totais e ácido sulfanílico. As principais características de os processos foram resumidas na Tabela 11.

Tais resultados obtidos neste trabalho de pesquisa são de grande importância e atestam a eficiência e potencial dos processos estudados, somando-se a isso este sistema pode ser associado a outros processos e alcançar resultados ainda melhores de porcentagem de degradação tanto para descarte e ou com a finalidade de reutilização da água utilizada em indústrias têxteis.

**Tabela 11.** Resumo das condições e principais resultados nos três tratamentos desenvolvidos.

	<b>Redutivo – Fenton</b>	<b>Fenton avançado com lã de aço</b>	<b>Fenton avançado com Fe<sup>0</sup> imobilizado</b>
<b>Concentração do corante</b>	100 mg L <sup>-1</sup>	100 mg L <sup>-1</sup>	50 mg L <sup>-1</sup>
<b>pH de trabalho</b>	3,0	3,0	5,0
<b>Quantidade de Ferro</b>	2 g	2 g	4,388 g
<b>Concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></b>	150 mg L <sup>-1</sup>	150 mg L <sup>-1</sup>	300 mg L <sup>-1</sup>
<b>Tempo total de tratamento</b>	120 min	45 min	60 min
<b>Descoloração λ= 590nm</b>	98% ±1	98% ±1	70,3% ±1
<b>Intermediários λ= 270nm</b>	93,55% ±1	81,86% ±1	Não determinável
<b>Ferro total dissolvido</b>	15 mg L <sup>-1</sup>	10,5 mg L <sup>-1</sup>	0 mg L <sup>-1</sup>
<b>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> residual</b>	< LQ	< LQ	< LQ
<b>Fenóis totais</b>	Redutivo: 3,06 mg L <sup>-1</sup> Oxidativo: < LQ	< LQ	< LQ
<b>Ácido para sulfanílico</b>	Redutivo: 4,54 mg L <sup>-1</sup> Oxidativo: < LQ	< LQ	< LQ
<b>COT</b>	82,78%	64,63%	44,7%
<b>Toxicidade <i>Lactuca sativa</i></b>	Redutivo: não apresenta toxicidade Oxidativo: não apresenta toxicidade	Não realizado	Não realizado
<b>Toxicidade <i>Daphnia magna</i></b>	Redutivo: Tóxico Oxidativo: não apresenta toxicidade	Não realizado	Não realizado

LQ=limite de quantificação

## BIBLIOGRAFIA

- Adoteye, K., Banks, H. T., Flores, K. B., & LeBlanc, G. A. (2015). Estimation of time-varying mortality rates using continuous models for *Daphnia magna*. *Applied Mathematics Letters*, 44, 12-16. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.aml.2014.12.014>
- Almeida, E. J. R., & Corso, C. R. (2014). Comparative study of toxicity of azo dye Procion Red MX-5B following biosorption and biodegradation treatments with the fungi *Aspergillus niger* and *Aspergillus terreus*. *Chemosphere*, 112, 317-322. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.04.060>
- APHA, D., & APHA, D. (1995). Standard methods for examination of water and waste water,(19th). *American Health Association, Washington*.
- Arslan-Alaton, I., Gursoy, B. H., & Schmidt, J.-E. (2008). Advanced oxidation of acid and reactive dyes: Effect of Fenton treatment on aerobic, anoxic and anaerobic processes. *Dyes and Pigments*, 78(2), 117-130.
- Babuponnusami, A., & Muthukumar, K. (2014). A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2(1), 557-572. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.jece.2013.10.011>
- Bae, J.-S., & Freeman, H. S. (2007a). Aquatic toxicity evaluation of copper-complexed direct dyes to the *Daphnia magna*. *Dyes and Pigments*, 73(1), 126-132. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.dyepig.2005.10.019>
- Bae, J.-S., & Freeman, H. S. (2007b). Aquatic toxicity evaluation of new direct dyes to the *Daphnia magna*. *Dyes and Pigments*, 73(1), 81-85. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.dyepig.2005.10.015>
- Baêta, B. E. L., Lima, D. R. S., Silva, S. Q., & Aquino, S. F. (2015). Evaluation of soluble microbial products and aromatic amines accumulation during a combined anaerobic/aerobic treatment of a model azo dye. *Chemical Engineering Journal*, 259, 936-944. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2014.08.050>
- Ballesteros Martín, M. M., Casas López, J. L., Oller, I., Malato, S., & Sánchez Pérez, J. A. (2010). A comparative study of different tests for biodegradability enhancement determination during AOP treatment of recalcitrant toxic aqueous solutions.

- Ecotoxicology and Environmental Safety*, 73(6), 1189-1195.  
doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.ecoenv.2010.07.021>
- Bautitz, I. R., Velosa, A. C., & Nogueira, R. F. P. (2012). Zero valent iron mediated degradation of the pharmaceutical diazepam. *Chemosphere*, 88(6), 688-692.  
doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.03.077>
- Bezbaruah, A. N., Shanbhogue, S. S., Simsek, S., & Khan, E. (2011). Encapsulation of iron nanoparticles in alginate biopolymer for trichloroethylene remediation. *Journal of Nanoparticle Research*, 13(12), 6673-6681.
- Bremner, D. H., Burgess, A. E., Houlemare, D., & Namkung, K.-C. (2006). Phenol degradation using hydroxyl radicals generated from zero-valent iron and hydrogen peroxide. *Applied Catalysis B: Environmental*, 63(1-2), 15-19.  
doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2005.09.005>
- Bruns, R. E, de Barros Neto, B., Scarminio, I. S., & Bruns, R. E (2001). *Planejamento e otimização de experimentos*. Editora da UNICAMP.
- Chaari, I., Feki, M., Medhioub, M., Bouzid, J., Fakhfakh, E., & Jamoussi, F. (2009). Adsorption of a textile dye “Indanthrene Blue RS (C.I. Vat Blue 4)” from aqueous solutions onto smectite-rich clayey rock. *Hazardous materials*, 172, 1623-1628.
- Chatterjee, S., Lim, S.-R., & Woo, S. H. (2010). Removal of Reactive Black 5 by zero-valent iron modified with various surfactants. *Chemical Engineering Journal*, 160(1), 27-32.  
doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2010.02.045>
- Chen, Z.-x., Jin, X.-y., Chen, Z., Megharaj, M., & Naidu, R. (2011). Removal of methyl orange from aqueous solution using bentonite-supported nanoscale zero-valent iron. *Journal of Colloid and Interface Science*, 363(2), 601-607.  
doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2011.07.057>
- CONAMA. (2011). Resolução 430. Condições e disposições de lançamento de efluentes. Conselho Nacional de Meio Ambiente. Brasil.
- Dave, G., & Aspegren, P. (2010). Comparative toxicity of leachates from 52 textiles to *Daphnia magna*. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 73(7), 1629-1632.  
doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.ecoenv.2010.06.010>
- De Costa, A., & Rodrigues, M. (2010). *Textile dyes degradation using advanced oxidation processes in continuous flow reactor with a fixed bed of metallic iron (in Portuguese)*.

- de Souza, K. V., Zamora, P. G., & Zawadzki, S. F. (2010). Spheres of chitosan / Fe in the degradation of Blue QR-19 dye by photo-Fenton processes using artificial or sunlight. *Polímeros*, 20(3), 210-214 (in Portuguese).
- Dong, J., Zhao, Y., Zhao, R., & Zhou, R. (2010). Effects of pH and particle size on kinetics of nitrobenzene reduction by zero-valent iron. *Journal of Environmental Sciences*, 22(11), 1741-1747.
- Duić, N., Urbaniec, K., & Huisingh, D. (2014). Components and structures of the pillars of sustainability. *Journal of Cleaner Production*. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2014.11.030>
- El-Dein, A. M., Libra, J., & Wiesmann, U. (2003). Mechanism and kinetic model for the decolorization of the azo dye Reactive Black 5 by hydrogen peroxide and UV radiation. *Chemosphere*, 52(6), 1069-1077.
- Emami, F., Tehrani-Bagha, A. R., Gharanjig, K., & Menger, F. M. (2010). Kinetic study of the factors controlling Fenton-promoted destruction of a non-biodegradable dye. *Desalination*, 257(1), 124-128.
- Epolito, W. J., Yang, H., Bottomley, L. A., & Pavlostathis, S. G. (2008). Kinetics of zero-valent iron reductive transformation of the anthraquinone dye Reactive Blue 4. *Journal of Hazardous Materials*, 160(2), 594-600.
- Ertugay, N., & Acar, F. N. (2013). Removal of COD and color from Direct Blue 71 azo dye wastewater by Fenton's oxidation: Kinetic study. *Arabian Journal of Chemistry*. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.arabjc.2013.02.009>
- Esteves, B. M., Rodrigues, C. S. D., Boaventura, R. A. R., Maldonado-Hódar, F. J., & Madeira, L. M. (2016). Coupling of acrylic dyeing wastewater treatment by heterogeneous Fenton oxidation in a continuous stirred tank reactor with biological degradation in a sequential batch reactor. *Journal of Environmental Management*, 166, 193-203. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2015.10.008>
- Fan, J., Yanhui, G., Jianji, W., & Maohong, F. (2009). Rapid decolorization of azo dye methyl orange in aqueous solution by nanoscale zerovalent iron particles. *Journal of Hazardous Materials*, 166(2), 904-910.
- Fang, H., Venkata, S., Rao, K., Madapusi, S., Dharmarajan, R., & Ravi, N. (2009). Tailored titanium dioxide photocatalysts for the degradation of organic dyes in wastewater treatment: a review. *Applied Catalysis A: General*, 359(1), 25-44.

- Fang, Z., Qiu, X., Chen, J., & Qiu, X. (2011). Degradation of the polybrominated diphenyl ethers by nanoscale zero-valent metallic particles prepared from steel pickling waste liquor. *Desalination*, 267(1), 34-41. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2010.09.003>
- Filho, RC, Aquino, JM, GF Pereira, N Bocchi and SR Biaggio (2011). "Electrochemical degradation of a real textile effluent using boron-doped diamond or  $\beta$ -PbO<sub>2</sub> as anode." *Journal of Hazardous Materials* **192**(3): 1275-1282.
- Florenza, X., Solano, A. M. S., Centellas, F., Martínez-Huitle, C. A., Brillas, E., & Garcia-Segura, S. (2014). Degradation of the azo dye Acid Red 1 by anodic oxidation and indirect electrochemical processes based on Fenton's reaction chemistry. Relationship between decolorization, mineralization and products. *Electrochimica Acta*, 142, 276-288. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2014.07.117>
- Fu, F., Wang, Q., & Tang, B. (2010). Effective degradation of C.I. Acid Red 73 by advanced Fenton process. *Journal of Hazardous Materials*, 174(1-3), 17-22. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.09.009>
- Fua, F., Dionysiou, D., & Liu, H. (2014). The use of zero-valent iron for groundwater remediation and wastewater treatment: A review. *Journal of Hazardous Materials*, 207, 194-205.
- Ghanbari, F., Moradi, M., & Manshouri, M. (2014). Textile wastewater decolorization by zero valent iron activated peroxymonosulfate: Compared with zero valent copper. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2(3), 1846-1851. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.jece.2014.08.003>
- Gomathi Devi, L., Girish Kumar, S., Mohan Reddy, K., & Munikrishnappa, C. (2009). Photo degradation of Methyl Orange an azo dye by Advanced Fenton Process using zero valent metallic iron: Influence of various reaction parameters and its degradation mechanism. *Journal of Hazardous Materials*, 164(2-3), 459-467. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.08.017>
- Guaratini, C. C., & Zanoni, M. V. B. (2000). Corantes têxteis. *Química nova*, 23(1), 71-78.
- Guenther, K., Gabriel, F. L., Giger, W., & Kohler, H. P. E. (2004). Differential degradation of nonylphenol isomers by *Sphingomonas xenophaga* Bayram. *Applied and environmental microbiology*, 71(3), 1123-1129.
- He, C., Yang, J., Zhu, L., Zhang, Q., Liao, W., Liu, S., . . . Shu, D. (2013). pH-dependent degradation of acid orange II by zero-valent iron in presence of oxygen. *Separation*

- and *Purification Technology*, 117(0), 59-68.  
doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2013.04.028>
- Hou, M.-F., Liao, L., Zhang, W.-D., Tang, X.-Y., Wan, H.-F., & Yin, G.-C. (2011). Degradation of rhodamine B by Fe(0)-based Fenton process with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. *Chemosphere*, 83(9), 1279-1283.  
doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2011.03.005>
- Huang, L., Zhou, S., Jin, F., Huang, J., & Bao, N. (2014). Characterization and mechanism analysis of activated carbon fiber felt-stabilized nanoscale zero-valent iron for the removal of Cr(VI) from aqueous solution. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 447(0), 59-66.  
doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.colsurfa.2014.01.037>
- Immich, A. P. S., Ulson de Souza, A. A., & Ulson de Souza, S. M. d. A. G. (2009). Removal of Remazol Blue RR dye from aqueous solutions with Neem leaves and evaluation of their acute toxicity with *Daphnia magna*. *Journal of Hazardous Materials*, 164(2-3), 1580-1585. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.09.019>
- Kang, S.-F., Liao, C.-H., & Chen, M.-C. (2002). Pre-oxidation and coagulation of textile wastewater by the Fenton process. *Chemosphere*, 46(6), 923-928.  
doi:[http://dx.doi.org/10.1016/S0045-6535\(01\)00159-X](http://dx.doi.org/10.1016/S0045-6535(01)00159-X)
- Karim, Z., & Husain, Q. (2009). Redox-mediated oxidation and removal of aromatic amines from polluted water by partially purified bitter melon (Momordica charantia) peroxidase. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 63(5), 587-593.  
doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.ibiod.2009.04.001>
- Kim, H.-S., Ahn, J.-Y., Kim, C., Lee, S., & Hwang, I. (2014). Effect of anions and humic acid on the performance of nanoscale zero-valent iron particles coated with polyacrylic acid. *Chemosphere*, 113(0), 93-100.  
doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.04.047>
- Kumar, P., Agnihotri, R., & Mondal, M. K. (2013). Catalytic treatment of synthetic dye wastewater: COD and color reduction. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 1(3), 440-447. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.jece.2013.06.008>
- Kunz, A., Peralta-Zamora, P., de Moraes, S. G., & Durán, N. (2002). Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. *Química nova*, 25(1), 78-82.



- Lai, P., Zhao, H.-z., Wang, C., & Ni, J.-r. (2007). Advanced treatment of coking wastewater by coagulation and zero-valent iron processes. *Journal of Hazardous Materials*, 147(1–2), 232-239. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.12.075>
- Li, L., Wu, H., Ji, C., van Gestel, C. A. M., Allen, H. E., & Peijnenburg, W. J. G. M. (2015). A metabolomic study on the responses of daphnia magna exposed to silver nitrate and coated silver nanoparticles. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 119, 66-73. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.ecoenv.2015.05.005>
- Lima, C. (2006). *Degradação de corantes reativos e remediação de efluentes têxteis por processos avançados envolvendo ferro metálico*. Universidade Federal do Parana (Brasil).
- Lin, Y.-T., Weng, C.-H., & Chen, F.-Y. (2008). Effective removal of AB24 dye by nano/micro-size zero-valent iron. *Separation and Purification Technology*, 64(1), 26-30. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2008.08.012>
- Liu, H., Sun, P., Liu, H., Yang, S., Wang, L., & Wang, Z. (2015). Acute toxicity of benzophenone-type UV filters for *Photobacterium phosphoreum* and *Daphnia magna*: QSAR analysis, interspecies relationship and integrated assessment. *Chemosphere*, 135, 182-188. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.04.036>
- Liu, T., Wang, Z.-L., Yan, X., & Zhang, B. (2014). Removal of mercury (II) and chromium (VI) from wastewater using a new and effective composite: Pumice-supported nanoscale zero-valent iron. *Chemical Engineering Journal*, 245(0), 34-40. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2014.02.011>
- Lu, X., Liu, L., Liu, R., & Chen, J. (2010). Textile wastewater reuse as an alternative water source for dyeing and finishing processes: A case study. *Desalination*, 258(1–3), 229-232. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2010.04.002>
- Magario, I., García Einschlag, F. S., Rueda, E. H., Zygodlo, J., & Ferreira, M. L. (2012). Mechanisms of radical generation in the removal of phenol derivatives and pigments using different Fe-based catalytic systems. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 352(0), 1-20. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.molcata.2011.10.006>
- Marković, M., Jović, M., Stanković, D., Kovačević, V., Roglić, G., Gojgić-Cvijović, G., & Manojlović, D. (2015). Application of non-thermal plasma reactor and Fenton reaction for degradation of ibuprofen. *Science of The Total Environment*, 505, 1148-1155.

- Meifang, H., Fangbai, L., Xinming, L., Xugang, W., & Hongfu, W. (2007). The effect of substituent groups on the reductive degradation of azo dyes by zerovalent iron. *Journal of Hazardous Materials*, 145(1), 305-314.
- Monteiro, M., Santos, C., Mann, R. M., Soares, A. M. V. M., & Lopes, T. (2007). Evaluation of cadmium genotoxicity in *Lactuca sativa* L. using nuclear microsatellites. *Environmental and Experimental Botany*, 60(3), 421-427. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.envexpbot.2006.12.018>
- Monteiro, M. S., Lopes, T., Mann, R. M., Paiva, C., Soares, A. M. V. M., & Santos, C. (2009). Microsatellite instability in *Lactuca sativa* chronically exposed to cadmium. *Mutation Research/Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis*, 672(2), 90-94. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.mrgentox.2008.10.012>
- Montgomery, D. C., & Runger, G. C. (2003). *Estatística aplicada e probabilidade para engenheiros*. Livros Técnicos e Científicos.
- Moon, S.-J., Baranoff, E., Zakeeruddin, S. M., Yeh, C.-Y., Diau, W.-G., Grätzel, M., & Sivula, K. (2011). Enhanced light harvesting in mesoporous TiO<sub>2</sub>/P3HT hybrid solar cells using a porphyrin dye. *Chemical Communications*, 47(29), 8244-8246.
- Nawaz, M. S., & Ahsan, M. (2014). Comparison of physico-chemical, advanced oxidation and biological techniques for the textile wastewater treatment. *Alexandria Engineering Journal*, 53(3), 717-722. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.aej.2014.06.007>
- Oberholster, P., Botha, A.-M., & Cloete, T. (2008). Biological and chemical evaluation of sewage water pollution in the Rietvlei nature reserve wetland area, South Africa. *Environmental Pollution*, 156(1), 184-192.
- Oliveira, M. C., Nogueira, R. F. P., Neto, J. A. G., Jardim, W. F., & Rohwedder, J. J. (2001). Sistema de injeção em fluxo espectrofotométrico para monitorar peróxido de hidrogênio em processo de fotodegradação por reação foto-Fenton. *Química nova*, 24(2), 188-190.
- Palácio, S. M., Espinoza-Quñones, F. R., Módenes, A. N., Oliveira, C. C., Borba, F. H., & Silva Jr, F. G. (2009). Toxicity assessment from electro-coagulation treated-textile dye wastewaters by bioassays. *Journal of Hazardous Materials*, 172(1), 330-337. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.07.015>
- Pawar, S. N., & Edgar, K. J. (2012). Alginate derivatization: A review of chemistry, properties and applications. *Biomaterials*, 33(11), 3279-3305. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.biomaterials.2012.01.007>

- Pellegrini, V., Gorbi, G., & Buschini, A. (2014). Comet Assay on *Daphnia magna* in ecogenotoxicity testing. *Aquatic Toxicology*, 155, 261-268. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.aquatox.2014.07.002>
- Peron, A. P., Ransolin, V. M., & Tiburtius, E. R. (2013). Estudo da potencialidade dos processos redutivos na degradação de corantes oriundos da indústria têxtil *Publicatio UEPG-Ciências Exatas e da Terra, Agrárias e Engenharias*, 18(1), 23-28.
- Pielesz, A., Baranowska, I., Rybak, A., & Włochowicz, A. (2002). Detection and Determination of Aromatic Amines as Products of Reductive Splitting from Selected Azo Dyes. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 53(1), 42-47. doi:<http://dx.doi.org/10.1006/eesa.2002.2191>
- Pinheiro, H. M., Touraud, E., & Thomas, O. (2004). Aromatic amines from azo dye reduction: status review with emphasis on direct UV spectrophotometric detection in textile industry wastewaters. *Dyes and Pigments*, 61(2), 121-139. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.dyepig.2003.10.009>
- Poste, A. E., Grung, M., & Wright, R. F. (2014). Amines and amine-related compounds in surface waters: A review of sources, concentrations and aquatic toxicity. *Science of The Total Environment*, 481(0), 274-279. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.02.066>
- Puentes, J., Florido, A., Cardona, J., Bohorquez, P., Campos, C., Gutiérrez, V., & Pedroza, A. (2012). Simultaneous decolorization and detoxification of black reactive 5 using TiO<sub>2</sub> deposited over borosilicate glass. *Universitas Scientiarum*, 17(1), 53-63.
- Rahim, S., Abdul, A. R., & Wan, W. M. A. (2015). Review on the main advances in photo-Fenton oxidation system for recalcitrant wastewaters. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 21, 53-69. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.jiec.2014.05.005>
- Ramos, E. U., Vaal, M. A., & Hermens, J. L. M. (2002). Interspecies sensitivity in the aquatic toxicity of aromatic amines. *Environmental Toxicology and Pharmacology*, 11(3-4), 149-158. doi:[http://dx.doi.org/10.1016/S1382-6689\(02\)00004-2](http://dx.doi.org/10.1016/S1382-6689(02)00004-2)
- Ribeiro, F. d. M., & Kruglianskas, I. (2014). Principles of environmental regulatory quality: a synthesis from literature review. *Journal of Cleaner Production*(0). doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2014.03.047>
- Rizzo, L. (2011). Bioassays as a tool for evaluating advanced oxidation processes in water and wastewater treatment. *Water Research*, 45(15), 4311-4340.

- Rodrigues, C. S., Madeira, L. M., & Boaventura, R. A. (2009). Treatment of textile effluent by chemical (Fenton's Reagent) and biological (sequencing batch reactor) oxidation. *Journal of Hazardous Materials*, *172*(2), 1551-1559.
- Satapannajaru, T., Chompuchan, C., Suntornchot, P., & Pengthamkeerati, P. (2011). Enhancing decolorization of Reactive Black 5 and Reactive Red 198 during nano zerovalent iron treatment. *Desalination*, *266*(1-3), 218-230. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2010.08.030>
- Satuf, M. L., Pierrestegui, M. J., Rossini, L., Brandi, R. J., & Alfano, O. M. (2011). Kinetic modeling of azo dyes photocatalytic degradation in aqueous TiO<sub>2</sub> suspensions. Toxicity and biodegradability evaluation. *Catalysis Today*, *161*(1), 121-126. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2010.11.018>
- Sauer, T., Neto, G. C., & Jose, H. J. (2002). Kinetics of photocatalytic degradation of reactive dyes in a TiO<sub>2</sub> slurry reactor. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, *149*(1), 147-154.
- Şengil, İ. A., & Özacar, M. (2009). The decolorization of C.I. Reactive Black 5 in aqueous solution by electrocoagulation using sacrificial iron electrodes. *Journal of Hazardous Materials*, *161*(2-3), 1369-1376. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.04.100>
- Shen, J., Zhou, Z., Ou, C., Sun, X., Li, J., Han, W., . . . Wang, L. (2012). Reductive transformation and detoxification mechanism of 2,4-dinitrochlorobenzene in combined zero valent iron and anaerobic-aerobic process. *Journal of Environmental Sciences*, *24*(11), 1900-1907. doi:[http://dx.doi.org/10.1016/S1001-0742\(11\)61054-1](http://dx.doi.org/10.1016/S1001-0742(11)61054-1)
- Shi, J., Yi, S., He, H., Long, C., & Li, A. (2013). Preparation of nanoscale zero-valent iron supported on chelating resin with nitrogen donor atoms for simultaneous reduction of Pb<sup>2+</sup> and . . . *Chemical Engineering Journal*, *230*(0), 166-171. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2013.06.088>
- Sobrero, M. C., & Ronco, A. (2004). Acute toxicity test with lettuce seeds (*Lactuca sativa* L.). *Toxicological Testing and Methods for Quality of Water Evaluation*, *4*, 71-79 (in Spanish).
- Sohrabi, M. R., Amiri, S., Masoumi, H. R. F., & Moghri, M. (2014). Optimization of Direct Yellow 12 dye removal by nanoscale zero-valent iron using response surface methodology. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, *20*(4), 2535-2542. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.jiec.2013.10.037>

- Sponza, D. T., & Kuscu, Ö. S. (2011). Relationships between acute toxicities of para nitrophenol (p-NP) and nitrobenzene (NB) to *Daphnia magna* and *Photobacterium phosphoreum*: Physicochemical properties and metabolites under anaerobic/aerobic sequential. *Journal of Hazardous Materials*, 185(2–3), 1187-1197. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.10.030>
- Sun, S.-P., Li, C.-J., Sun, J.-H., Shi, S.-H., Fan, M.-H., & Zhou, Q. (2009). Decolorization of an azo dye Orange G in aqueous solution by Fenton oxidation process: Effect of system parameters and kinetic study. *Journal of Hazardous Materials*, 161(2–3), 1052-1057. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.04.080>
- Sun, W., Chen, L., Tian, J., Wang, J., & He, S. (2013). Degradation of a monoazo dye Alizarin Yellow GG in aqueous solutions by gamma irradiation: Decolorization and biodegradability enhancement. *Radiation Physics and Chemistry*, 83(0), 86-89. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.radphyschem.2012.10.014>
- Sun, X., Wang, X., Li, J., & Wang, L. (2014). Degradation of nitrobenzene in groundwater by nanoscale zero-valent iron particles incorporated inside the channels of SBA-15 rods. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 45(3), 996-1000. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.jtice.2013.09.026>
- Taha, M. R., & Ibrahim, A. H. (2014). Characterization of nano zero-valent iron (nZVI) and its application in sono-Fenton process to remove COD in palm oil mill effluent. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2(1), 1-8. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.jece.2013.11.021>
- Tang, L., Tang, J., Zeng, G., Yang, G., Xie, X., Zhou, Y., . . . Xiong, W. (2015). Rapid reductive degradation of aqueous p-nitrophenol using nanoscale zero-valent iron particles immobilized on mesoporous silica with enhanced antioxidation effect. *Applied Surface Science*, 333, 220-228. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.02.025>
- Teixeira, L. A. C., Vieira Junior, N. d. A., Yokoyama, L., & da Fonseca, F. V. (2015). Degradation of phenol in mine waters using hydrogen peroxide and commercial steel wool. *International Journal of Mineral Processing*, 138(0), 15-19. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.minpro.2015.03.006>
- Vedrenne, M., Vasquez-Medrano, R., Prato-Garcia, D., Frontana-Uribe, B. A., Hernandez-Esparza, M., & de Andrés, J. M. (2012). A ferrous oxalate mediated photo-Fenton system: Toward an increased biodegradability of indigo dyed wastewaters. *Journal of*

- Hazardous Materials*, 243(0), 292-301.  
doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.10.032>
- Vilar, V. J., Pinho, L. X., Pintor, A., & Boaventura, R. A. (2011). Treatment of textile wastewaters by solar-driven advanced oxidation processes. *Solar Energy*, 85(9), 1927-1934.
- Wang, K.-S., Lin, C.-L., Wei, M.-C., Liang, H.-H., Li, H.-C., Chang, C.-H., . . . Chang, S.-H. (2010). Effects of dissolved oxygen on dye removal by zero-valent iron. *Journal of Hazardous Materials*, 182(1-3), 886-895.  
doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.07.002>
- Wang, L., Yao, Y., Zhang, Z., Sun, L., Lu, W., Chen, W., & Chen, H. (2014). Activated carbon fibers as an excellent partner of Fenton catalyst for dyes decolorization by combination of adsorption and oxidation. *Chemical Engineering Journal*, 251, 348-354. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2014.04.088>
- Wang, X., Wang, L., Li, J., Qiu, J., Cai, C., & Zhang, H. (2014). Degradation of Acid Orange 7 by persulfate activated with zero valent iron in the presence of ultrasonic irradiation. *Separation and Purification Technology*, 122(0), 41-46.  
doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2013.10.037>
- Wang, Y., Chen, J., Ge, L., Wang, D., Cai, X., Huang, L., & Hao, C. (2009). Experimental and theoretical studies on the photoinduced acute toxicity of a series of anthraquinone derivatives towards the water flea (*Daphnia magna*). *Dyes and Pigments*, 83(3), 276-280. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.dyepig.2009.04.015>
- Wang, Y., Sun, H., Duan, X., Ang, H. M., Tadé, M. O., & Wang, S. (2015). A new magnetic nano zero-valent iron encapsulated in carbon spheres for oxidative degradation of phenol. *Applied Catalysis B: Environmental*, 172-173(0), 73-81.  
doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.02.016>
- Weng, C.-H., & Huang, V. (2015). Application of Fe<sup>0</sup> aggregate in ultrasound enhanced advanced Fenton process for decolorization of methylene blue. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 28, 153-160.  
doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.jiec.2015.02.010>
- Weng, C.-H., Lin, Y.-T., & Yuan, H.-M. (2013). Rapid decoloration of Reactive Black 5 by an advanced Fenton process in conjunction with ultrasound. *Separation and Purification Technology*, 117, 75-82.  
doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2013.03.047>

- Xie, Y., Fang, Z., Qiu, X., Tsang, E. P., & Liang, B. (2014). Comparisons of the reactivity, reusability and stability of four different zero-valent iron-based nanoparticles. *Chemosphere*, 108(0), 433-436. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.01.076>
- Yirsaw, B. D., Megharaj, M., Chen, Z., & Naidu, R. (2015). Environmental application and ecological significance of nano-zero valent iron. *Journal of Environmental Sciences*. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.jes.2015.07.016>
- Yiwen, L., Zhang, Y., Quan, X., Zhang, J., Zhao, H., & Chen, S. (2011). Effects of an electric field and zero valent iron on anaerobic treatment of azo dye wastewater and microbial community structures. *Bioresource Technology*, 102(3), 2578-2584. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2010.11.109>
- Young, B. J., Riera, N. I., Beily, M. E., Bres, P. A., Crespo, D. C., & Ronco, A. E. (2012). Toxicity of the effluent from an anaerobic bioreactor treating cereal residues on *Lactuca sativa*. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 76, 182-186. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.ecoenv.2011.09.019>
- Zha, S., Cheng, Y., Gao, Y., Chen, Z., Megharaj, M., & Naidu, R. (2014). Nanoscale zero-valent iron as a catalyst for heterogeneous Fenton oxidation of amoxicillin. *Chemical Engineering Journal*, 255(0), 141-148. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2014.06.057>
- Zhang, C., Zhu, Z., Zhang, H., & Hu, Z. (2012). Rapid decolorization of Acid Orange II aqueous solution by amorphous zero-valent iron. *Journal of Environmental Sciences*, 24(6), 1021-1026. doi:[http://dx.doi.org/10.1016/S1001-0742\(11\)60894-2](http://dx.doi.org/10.1016/S1001-0742(11)60894-2)
- Zhang, H., Duan, L., Zhang, Y., & Wu, F. (2005). The use of ultrasound to enhance the decolorization of the C.I. Acid Orange 7 by zero-valent iron. *Dyes and Pigments*, 65(1), 39-43. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.dyepig.2004.06.015>
- Zhang, W.-x. (2003). Nanoscale iron particles for environmental remediation: an overview. *Journal of nanoparticle Research*, 5(3-4), 323-332.