



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ

CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS

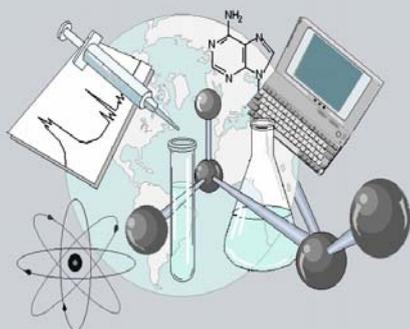
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA ARTIFICIAL E SOLAR DE
EFLUENTES TÊXTEIS POR PROCESSOS OXIDATIVOS
AVANÇADOS UTILIZANDO TiO₂

Tese apresentada por
Juliana Carla Garcia ao Programa
de Pós-Graduação em Química do
Departamento de Química do Centro
de Ciências Exatas da Universidade
Estadual de Maringá como parte dos
requisitos para a obtenção do título de
Doutora em Ciências.

CEE



Centro de
Ciências Exatas

MARINGÁ, AGOSTO/2006



Universidade Estadual de Maringá
Centro de Ciências Exatas
Departamento de Química
Programa de Pós-Graduação em Química

Degradação Fotocatalítica Artificial e Solar de Efluentes Têxteis por Processos Oxidativos Avançados Utilizando TiO_2

Tese apresentada por
Juliana Carla Garcia ao
Programa de Pós-Graduação em
Química do Departamento de
Química do Centro de Ciências
Exatas da Universidade Estadual
de Maringá como parte dos
requisitos necessários para
obtenção do título de Doutor em
Ciências.

Orientadores: **Jorge Nozaki (In Memoriam)**
Nilson Evelázio de Souza

Maringá – Agosto/2006

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)
(Biblioteca Central - UEM, Maringá – PR., Brasil)

G216d Garcia, Juliana Carla
Degradação fotocatalítica artificial e solar de efluentes têxteis por processos oxidativos avançados utilizando TiO₂ / Juliana Carla Garcia. -- Maringá : [s.n.], 2006.
180 f. : il. color., figs., tabs.

Orientadores : Prof. Dr. Jorge Nozaki.
Co-orientador : Nilson Evelázio de Souza
Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Maringá. Programa de Pós-graduação em Química, 2006.

1. Química analítica. 2. Análise quantitativa. 3. Degradação de corantes têxteis. 4. Degradação artificial e solar dos efluentes têxteis. 5. Toxicidade de amostras degradáveis. I. Universidade Estadual de Maringá. Programa de Pós-graduação em Química.

DEDICATÓRIA

Este trabalho é dedicado a todos aqueles que buscam no futuro deixar como herança, um mundo melhor... que essa procura seja na ciência ou no social... com este pensamento, o trabalho é consequentemente dedicado ao Prof. Dr. Jorge Nozaki, que buscou a todo momento melhorar a vida das pessoas, seja com suas pesquisas ou com suas inúmeras qualidades: bom humor, humildade, inteligência...

AGRADECIMENTOS

- Ao meu orientador Prof. Dr. Jorge Nozaki (*in memoriam*), por seu incansável bom humor, mesmo nos momentos preocupantes, por partilhar sempre seus conhecimentos e principalmente por demonstrar diversas vezes a sua vontade em nos ver superar o “mestre”, com uma humildade fascinante;
- Ao Prof. Dr. Nilson Evelázio de Souza que me ensinou muito mais do que os conceitos químicos, ensinou-me a estender a mão e, por aceitar ser meu orientador com tanta dedicação;
- Aos meus amigos de laboratório, os quais eu nem posso citar, sem os quais minha passagem por aqui não teria sido a mesma, nem tão alegre, nem tão proveitosa, nem tão especial. Pelas conversas, pelos desabafos, pelas trocas de conhecimentos e informações;
- Aos professores das disciplinas que cursei e àqueles que me auxiliaram com uma palavra, um ensinamento ou até mesmo um bom dia bem dado num daqueles dias desanimadores que todos os pós-graduandos certamente têm;
- Aos técnicos e secretários do departamento de química pela paciência e auxílio em todas as horas em que eu precisei, porém com ênfase especial ao Edson Marques dos Reis;
- Às amigas mais queridas: Adriana N. de Oliveira, Janaína L. de Oliveira, Marcela Boroski, Ângela C. Rodrigues, Solange Cottica e Alessandra E. C. da Silva porque estiveram comigo sempre, em cada tombo e em cada levantar, lutando junto e nos apoiando mutuamente;
- Aos meus irmãos e cunhados, por cederem seus ouvidos a minhas reclamações todos os finais de semana, por erguerem meu astral e me apoiarem com o maior carinho do mundo;

- Às minhas tias (Iti e Iê) pelo orgulho que sempre demonstraram ter de mim e por agirem sempre como se eu fosse a filha que elas não tiveram;
- Aos meus pais sempre... pela vida, pelo apoio desde financeiro até pela formação religiosa e base familiar que eu possuo hoje, sem eles eu não seria o que sou, e certamente os méritos dos títulos que tenho são deles, que não tiveram as mesmas oportunidades que eu, mas souberam como ninguém oferecê-las da maneira mais honesta e carinhosa aos filhos com a única coisa que podiam nos dar: O estudo;
- Ao meu marido “Leandro”, por ficar sempre ao meu lado, mesmo não sendo em companhia física, porque já se vão quatro anos fora de casa, por não me culpar pelos dias em que não pude cumprir com meus deveres de dona de casa, porque precisei estar fora ou estudando, ou preocupada demais... por me ajudar nos momentos difíceis, por me ouvir mesmo quando não entende nada do que eu estou dizendo, por não permitir que eu desista e por acreditar no meu potencial.
- A Deus, em especial, e grandemente... em cada erro e em cada acerto foi SUA mão poderosa que me guiou, e foi nas dificuldades em que senti mais nítida a SUA força... sem ELE nada disso teria acontecido... sem ELE nem haveria nada a agradecer!!!
- Agradecimentos técnicos a:
 - * CAPES, pela bolsa de estudos;
 - * Embrapa-soja – Londrina, pelos espectros de irradiação solar;
 - * MR-Malharia – Maringá, pelo fornecimento de amostras;
 - * Adonílson dos Reis Freitas - Laboratório de Polímeros, UEM – Maringá, pelos dados computacionais de planejamento fatorial;
 - * Prof. Dr. Wagner José Barreto – Departamento de Química, UEL – Londrina, pelos dados computacionais moleculares;
 - * Profª Ms. Soraya Moreno Palácio – Departamento de Química, Unioeste – Toledo, pelos testes de toxicidade em sementes de alface e *Artemia salina*;

SUMÁRIO

Lista de Tabelas.....	i
Lista de Figuras.....	iv
Lista de Esquemas.....	ix
Lista de símbolos, siglas e grandezas.....	x
Resumo.....	xii
Abstract.....	xiii
1. Introdução.....	1
1.1. A indústria têxtil.....	4
1.1.1. Beneficiamento Têxtil.....	4
1.1.2. Tingimento de Tecidos e Roupas.....	7
1.2. Purificação de efluentes contaminados por corantes.....	13
1.2.1. Adsorção.....	14
1.2.2. Sedimentação.....	14
1.2.3. Filtração.....	14
1.2.4. Degradação biológica.....	15
1.2.5. Degradação Química.....	16
1.3. Fotodegradação.....	16
1.3.1. Fotocatálise Heterogênea.....	17

1.3.2. Utilização do TiO ₂ como semicondutor.....	19
1.3.3. Utilização da radiação solar.....	21
1.3.4. Variáveis envolvidas no processo de fotodegradação de corantes e efluentes têxteis	24
1.3.4.1. Planejamento Fatorial das Condições de Fotodegradação.....	25
1.3.5. Cinética de fotodegradação para obtenção de constantes de velocidade (k) e tempos de meia-vida (t _{1/2}).....	26
1.3.6. Avaliação da Eficiência da Fotodegradação.....	28
1.3.6.1. Velocidade de degradação.....	29
1.3.6.2. Tempo de meia-vida (t_{1/2}).....	29
1.3.6.3. Diminuição de absorvância UV/Vis e/ou coloração.....	30
1.3.6.4. Diminuição de DQO.....	30
1.3.6.5. Diminuição de COT.....	31
1.3.6.6. Formação de íons inorgânicos e gás carbônico.....	31
1.3.6.7. Evolução de condutividade.....	32
1.3.6.8. Diminuição da toxicidade.....	32
1.3.6.8.1. Testes de germinação de sementes de alface – Lactuca sativa – (fitotoxicidade).....	34
1.3.6.8.2. Testes de toxicidade aguda com micro-crustáceos - Artemia salina (Ecotoxicidade).....	35
1.4. Objetivos da pesquisa.....	36
2. Procedimento Experimental.....	37
2.1. Reagentes.....	37

2.2. Preparo de Soluções Padrão, Misturas e Amostras Reais	37
2.3. Procedimentos de adsorção	40
2.3.1. Efeito da variação do tempo de sonicação	40
2.3.2. Efeito da variação de pH	41
2.3.3. Estudo Computacional de Previsão de Cargas Parciais	41
2.4. Procedimentos de irradiação artificial	41
2.4.1. Reator de irradiação artificial	41
2.4.2. Irradiação artificial das soluções de corantes padrão, misturas e efluentes reais em suspensão de TiO ₂ em condições ambiente	44
2.4.2.1. Irradiação de corantes padrão	44
2.4.2.2. Irradiação de misturas dos corantes padrões (planejamento fatorial)	45
2.4.2.3. Irradiação artificial de efluentes têxteis reais	45
2.4.2.4. Experimentos de controle	46
2.4.2.4.1. Fotólise	46
2.4.2.4.2. Degradação térmica	46
2.4.2.4.3. Adsorção de íons na superfície do semicondutor	46
2.5. Procedimento de irradiação solar	47
2.6. Coleta e tratamento das amostras irradiadas	49
2.7. Determinações Analíticas	50
2.7.1. Degradação dos corantes	50

2.7.2. Degradação de misturas e efluentes têxteis reais.....	50
2.7.3. H ₂ O ₂ Residual.....	52
2.7.4. Mineralização.....	53
2.7.4.1. Determinação da Demanda Química de Oxigênio (DQO) pelo Método Titrimétrico em Refluxo Aberto.....	53
2.7.4.2. Determinação de íons sulfato pelo método turbidimétrico.....	55
2.7.4.3. Determinação de nitrato pelo método de redução em coluna de cádmio.....	56
2.7.4.4. Determinação de Nitrogênio Amoniaco.....	57
2.7.4.5. Determinação de Nitrogênio Orgânico.....	59
2.7.4.6. Íons amônio pelo método de Berthelot modificado.....	61
2.8. Testes de toxicidade.....	64
2.8.1. Testes de germinação de sementes de alface – <i>Lactuca</i> <i>sativa</i> – (fitotoxicidade).....	64
2.8.1.1. Preparação das diluições.....	64
2.8.1.2. Protocolo de Ensaio.....	64
2.8.1.2.1. Medidas dos pontos finais da avaliação da fitotoxicidade.....	65
2.8.1.2.2. Expressão dos resultados.....	67
2.8.2. Testes de toxicidade aguda com micro-crustáceos - <i>Artemia</i> <i>salina</i> (Ecotoxicidade).....	68
2.8.2.1. Eclosão dos cistos de artemia salina.....	68
2.8.2.2. Ensaio de toxicidade.....	69

3. Resultados e Discussão.....	70
3.1. Adsorção.....	70
3.2. Degradação fotocatalítica dos padrões de corantes.....	77
3.2.1. Remoção de DQO e Mineralização das soluções de corantes padrão	87
3.2.2. Degradação Solar de Corantes Padrão.....	93
3.3. Planejamento fatorial para a modelagem das condições de fotodegradação de misturas de corantes têxteis por associação de dióxido de titânio e peróxido de hidrogênio.....	95
3.3.1. Efeito do pH.....	95
3.3.2. Modelagem dos experimentos.....	96
3.3.3. Análise da influência das variáveis.....	100
3.3.4. Aplicação da melhor condição de fotodegradação.....	102
3.3.4.1. Mistura de corantes (simulação).....	102
3.3.4.1.1. Estudo evolutivo da degradação das misturas na melhor condição do planejamento fatorial.....	106
3.4. Aplicação das técnicas em efluentes têxteis reais.....	109
3.4.1. Efluentes têxteis reais em reator artificial.....	109

3.4.1.1. Estudo comparativo da degradação de efluentes têxteis reais por reações fotocatalíticas envolvendo sistemas UV/TiO ₂ ; UV/H ₂ O ₂ e UV/TiO ₂ /H ₂ O ₂	114
3.4.2. Tratamento de efluentes têxteis reais com radiação solar...	124
3.4.2.1. Mineralização dos efluentes com radiação solar.....	131
3.4.2.1.1. Evolução dos íons amônio e nitrato.....	133
3.4.2.1.2. Evolução dos íons sulfato.....	135
3.5. Acompanhamento Evolutivo da Degradação dos Efluentes Têxteis e Possível Alteração de Toxicidade.....	136
3.5.1. Evolução da Mineralização.....	140
3.5.2. Evolução da Toxicidade.....	143
3.5.2.1. Ensaio de Toxicidade com sementes de Alface - <i>Lactuca Sativa</i> - (Fitotoxicidade).....	143
3.5.2.2. Ensaio de Toxicidade com <i>Artemia Salina</i> (Ecotoxicidade).....	155
4. Conclusão.....	162
5. Referências Bibliográficas.....	164

LISTA DE TABELAS

Tabela 1:	Condições pré-estabelecidas de concentração de (T) TiO ₂ ; (H) H ₂ O ₂ e (C) Mistura de Corante para o planejamento fatorial 2 ³	45
Tabela 2:	Intensidade de radiação solar medida de 9 às 15 h em intervalos de 1 h nos dias 22, 23 de março e 24 de novembro de 2004 e 08, 09 e 10 de março de 2005.....	48
Tabela 3:	Métodos analíticos.....	53
Tabela 4:	Diluições das amostras para testes de ecotoxicidade com <i>Artemias salinas</i>	69
Tabela 5:	Distribuição das cargas parciais calculadas para o corante PR nas formas moleculares e iônicas.....	73
Tabela 6:	Distribuição das cargas parciais calculadas para o corante AR nas formas moleculares e iônicas.....	74
Tabela 7:	Distribuição das cargas parciais calculadas para o corante AP nas formas moleculares e iônicas.....	74
Tabela 8:	Distribuição das cargas parciais calculadas para o corante VP nas formas moleculares e iônicas.....	74
Tabela 9:	Degradação dos corantes 50,0 mg L ⁻¹ em diferentes condições de irradiação em pH 3,5.....	80
Tabela 10:	Concentrações de íons formados e remoção de DQO após 6 h de irradiação dos corantes em diversas condições experimentais.....	90
Tabela 11:	Constantes de velocidade em relação à descoloração e perda de naftalenos (310 nm) e concentrações de íons mineralizados alcançadas com irradiação solar das suspensões de corantes.....	94
Tabela 12:	Condições pré-estabelecidas de concentração de (T) TiO ₂ ; (H) H ₂ O ₂ e (C) Mistura de Corante para o planejamento fatorial 2 ³	97
Tabela 13:	Condições pré-estabelecidas para oito experimentos realizados para otimização de processos fotoquímicos pelo design fatorial 2 ³ na combinação de níveis altos e baixos de corante, H ₂ O ₂ e TiO ₂	99

Tabela 14: Análise de variância (ANOVA) obtida pelo design fatorial de 2^3 e seu respectivo modelo para a resposta de formação de íons sulfato.....	101
Tabela 15: Cinética de pseudo-primeira ordem para os desaparecimentos das bandas do espectro.....	105
Tabela 16: Características do efluente têxtil real (EFA) antes da irradiação....	110
Tabela 17: Caracterização dos Efluentes Testados (EFB, EFC, EFD) antes das irradiações.....	116
Tabela 18: Mecanismos prováveis de geração de radicais hidroxila em diferentes POA's.....	118
Tabela 19: Concentração final dos produtos mineralizados nos efluentes têxteis reais EFB, EFC e EFD nas três condições testadas após 6 h de irradiação em reator de irradiação artificial.....	120
Tabela 20: Porcentagens de degradação e constantes de velocidade (k) dos efluentes testados (EFB e EFC) em todos os comprimentos de onda relevantes.	123
Tabela 21: Caracterização dos efluentes têxteis reais analisados antes das irradiações solares.....	125
Tabela 22: Caracterização do peróxido residual ao final das irradiações solares dos cinco efluentes diferentes.....	127
Tabela 23: Porcentagens de degradação para 1 e 6 h de irradiação solar e suas respectivas constantes de velocidade (k) e regressões lineares (R^2) para os cinco efluentes testados.....	129
Tabela 24: Concentração de íons mineralizados ao final de 6 h de irradiação solar dos efluentes reais na presença de TiO_2 ($0,25 \text{ g L}^{-1}$) e H_2O_2 ($1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$).....	132
Tabela 25: Características do efluente têxtil EF_{EV} antes das irradiações.....	137
Tabela 26: % de germinação absoluta (média) de sementes de alface em diferentes condições de tratamento de efluentes têxteis (apenas TiO_2 ou associação TiO_2/H_2O_2) em diferentes momentos de irradiação.....	145

Tabela 27: Valores dos comprimentos das raízes em cm para as três placas de Petri, em testes utilizando apenas TiO_2 ($0,25 \text{ g L}^{-1}$).....	148
Tabela 28: Valores dos comprimentos das raízes em cm para as três placas de Petri, em testes utilizando TiO_2 $0,25 \text{ g L}^{-1}$ e H_2O_2 $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$	149
Tabela 29: % inibição do crescimento da raiz para tratamentos aplicados utilizando apenas TiO_2 ou associação $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$, em relação ao controle negativo.....	150
Tabela 30: Valores dos comprimentos das radículas em cm para as três placas de Petri, em testes utilizando apenas TiO_2	152
Tabela 31: Valores dos comprimentos das radículas em cm para as três placas de Petri, em testes utilizando associação $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$	153
Tabela 32: % inibição do crescimento da radícula para tratamentos aplicados utilizando apenas TiO_2 ou associação $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$, em relação ao controle negativo.....	154
Tabela 33: Porcentagem de <i>Artemias salinas</i> vivas ao final da exposição a diferentes diluições de efluentes bruto e tratado.....	157
Tabela 34: Correlações estatísticas entre todos os efluentes tratados em diferentes tempos de irradiação em relação à sobrevivência de <i>Artemias salinas</i>	160

LISTA DE FIGURAS

Figura 1:	Perfil do Ribeirão Cleópatra (cidade de Maringá) a jusante de um descarte de efluente de uma tinturaria têxtil (Março/2006).....	3
Figura 2:	Efluente gerado em uma empresa de tinturaria têxtil de Maringá.....	6
Figura 3:	Etapas de tingimento:.....	7
Figura 4:	Estruturas químicas dos principais grupos presentes em fibras têxteis naturais e sintéticas.....	8
Figura 5:	Estrutura química característica de um grupamento cromóforo de um azocorante.....	9
Figura 6:	Estrutura geral de um corantes reativo.....	10
Figura 7:	Interação de corantes reativos com a fibra têxtil.....	11
Figura 8:	Estrutura do corante azul brilhante remazol RN [®]	11
Figura 9:	Estrutura do corante Preto Remazol 5 [®]	12
Figura 10:	Estrutura do corante vermelho procion HE7B [®]	12
Figura 11:	Estrutura do corante amarelo procion HE4R [®]	12
Figura 12:	Característica visual de um efluente têxtil antes de qualquer tipo de tratamento.....	13
Figura 13:	Processos de oxidação e de redução em uma partícula de TiO ₂ decorrentes da incidência de radiação com energia de aproximadamente 3,2 eV.....	18
Figura 14:	Número de publicações anuais na Science Direct na última década, referente à utilização de TiO ₂ como catalisador em reações de degradação de poluentes orgânicos.....	20
Figura 15:	Porcentagem de publicações anuais na Science Direct, referente à utilização de TiO ₂ como catalisador em reações de degradação de corantes.....	21
Figura 16:	Radiação solar direta, difusa e absorvida.....	22
Figura 17:	Variação diurna do fluxo radiante.....	24
Figura 18:	Perfil visual das soluções de corantes têxteis padrão 50,0 mg L ⁻¹ ...	38

Figura 19: Perfil visual de alguns efluentes têxteis reais obtidos em diferentes coletas.....	39
Figura 20: Local de coleta das amostras.....	39
Figura 21: Espectro de absorção do vidro de borossilicato utilizado no reator.....	42
Figura 22: Espectro de emissão da lâmpada de vapor de mercúrio.....	43
Figura 23: Reator de radiação artificial.....	43
Figura 24: Reator solar.....	47
Figura 25: Espectros diários das intensidades de radiação solar (MJ m^{-2}), abrangendo comprimentos de onda na faixa de 300 a 700 nm, medidas em intervalos de 1 h, durante 24 h por 7 dias (19 a 24 de novembro de 2004 – Primavera e 06 a 12 de março de 2005 - Verão).....	49
Figura 26: Aquário utilizado para a eclosão dos cistos de <i>Artemia salina</i>	68
Figura 27: Adsorção dos corantes, notada pela porcentagem de descoloração em diferentes pH.....	71
Figura 28: Distribuição das densidades de carga na molécula aniônica do corante PR.....	73
Figura 29: Espectros de FTIR obtidos a partir do TiO_2 puro e pós-adsorção dos corantes.....	76
Figura 30: Imagem da superfície do TiO_2 P-25 geradas por MEV antes da adsorção com aumento de 1000 e vezes.....	77
Figura 31: Imagens da superfície do TiO_2 P-25 geradas por MEV depois da adsorção dos corantes com aumento de 1000 vezes.....	77
Figura 32: Perfil visual do TiO_2 filtrado após contato com os quatro corantes estudados: (A) após adsorção (20 min de sonicação) e (B) após 6h de fotodegradação.....	79
Figura 33: Decaimento dos picos em: (A) 590nm e (B) 310 nm para o corante AR durante 6 h de irradiação em diferentes condições.....	82
Figura 34: Decaimento dos picos: (A) em 596 nm e (B) 310 nm para o corante PR durante 6 h de irradiação em diferentes condições.....	82

Figura 35: Decaimento dos picos: (A) 543 nm e (B) 310nm para o corante VP durante 6 h de irradiação em diferentes condições.....	83
Figura 36: Decaimento dos picos em: (A) 393 nm e (B) 310 nm para o corante AP durante 6 h de irradiação em diferentes condições.....	83
Figura 37: Efeito da variação da massa de TiO ₂ na degradação dos corantes padrão.....	84
Figura 38: Corantes 50,0 mg L ⁻¹ : (A) in natura; (B) após adsorção com 0,50 g L ⁻¹ de TiO ₂ ; (C) após 1 h de irradiação e antes de serem filtrados; (D) após 1 h de irradiação e depois de filtrados.....	86
Figura 39: Remoção de DQO das soluções de corantes em diversas condições experimentais.....	88
Figura 40: Esquema de adsorção de íons sulfato na superfície do TiO ₂ em pH ácido.....	92
Figura 41: Esquema de adsorção de íons nitrato na superfície do TiO ₂ em pH ácido.....	92
Figura 42: Efeito do pH na constante de velocidade de degradação da mistura de corantes.....	96
Figura 43: Variação no perfil do espectro da mistura de corantes (40,0 mg L ⁻¹) na melhor condição de degradação (H ₂ O ₂ 1,0x10 ⁻² mol L ⁻¹ e TiO ₂ 0,25 g L ⁻¹).....	103
Figura 44: Curvas de pseudo-primeira ordem para os picos 228, 254, 310 e 393 nm da mistura de corantes 40,0 mg L ⁻¹	104
Figura 45: Cromatograma da mistura de corantes 40,0 mg L ⁻¹ durante o processo de degradação na presença de 0,25 g L ⁻¹ de TiO ₂ e 1,0x10 ⁻² mol L ⁻¹ de H ₂ O ₂	106
Figura 46: RMN de próton da suspensão composta por mistura de corantes 40 mg L ⁻¹ , H ₂ O ₂ 2,0x10 ⁻² mol L ⁻¹ e TiO ₂ 0,50 g L ⁻¹ em diferentes tempos de irradiação em reator de irradiação artificial.....	107
Figura 47: Evolução da mineralização da mistura de corantes (40 mg L ⁻¹) na presença de TiO ₂ 0,50 g L ⁻¹ e H ₂ O ₂ 2,0x10 ⁻² mol L ⁻¹ , em termos da formação de íons SO ₄ ²⁻ , NO ₃ ⁻ , NH ₄ ⁺ e, conseqüente aumento da condutividade, durante 6 h de irradiação em reator artificial.....	108

Figura 48: Redução da concentração de DQO durante o processo de fotodegradação da mistura de corantes (40,0 mg L ⁻¹).....	109
Figura 49: Cromatograma do efluente têxtil real (EFA) durante o processo de degradação na presença de 0,25 g L ⁻¹ de TiO ₂ e 1,0x10 ⁻² mol L ⁻¹ de H ₂ O ₂	111
Figura 50: Redução da absorvância do efluente real para os comprimentos de onda mais relevantes do espectro em 1, 2 e 6 h de irradiação em reator de radiação artificial.....	112
Figura 51: Efluente têxtil (EFA) em diferentes estágios de irradiação na presença de 0,25 g de TiO ₂ e 1,0x10 ⁻² mol L ⁻¹ de H ₂ O ₂ , pós-filtração.....	113
Figura 52: Decaimento das absorvâncias em diferentes λ (nm) do espectro UV/Vis do efluente real (EFA).....	114
Figura 53: Local de coleta das amostras de efluentes têxteis reais em dias distintos.....	115
Figura 54: Espectro UV/Vis dos efluentes têxteis reais analisados.....	116
Figura 55: Comparação da diminuição de absorvância nos espectros do EFB e EFC para as diferentes condições testadas após 6 h de irradiação.....	117
Figura 56: Decaimento das absorvâncias durante 6 h de irradiação do EFC para o sistema UV/TiO ₂ /H ₂ O ₂	122
Figura 57: Perfis dos efluentes coletados na indústria têxtil em cinco dias diferentes.....	124
Figura 58: (A) Decaimento da absorvância do efluente têxtil (EF1) em função do tempo de irradiação; (B) Percentagem de degradação do efluente (EF5) em função do tempo de irradiação para os diferentes comprimentos de onda analisados.....	126
Figura 59: Regressões lineares do decaimento de pseudo-primeira-ordem seguido pelo efluente EF4 durante o processo de fotodegradação solar.....	128

Figura 60: Remoção de DQO dos cinco efluentes analisados após 6 h de irradiação solar em presença de TiO_2 ($0,25 \text{ g L}^{-1}$) e H_2O_2 ($1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$).....	130
Figura 61: Decaimento do espectro de absorvância do efluente têxtil EF_{EV} nas condições: (A) TiO_2 $0,25 \text{ g L}^{-1}$ / H_2O_2 $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$; (B) TiO_2 $0,25 \text{ g L}^{-1}$	137
Figura 62: Porcentagem de decaimento de absorvância do efluente têxtil EF_{EV} nas condições: (A) TiO_2 $0,25 \text{ g L}^{-1}$ / H_2O_2 $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$; (B) TiO_2 $0,25 \text{ g L}^{-1}$	138
Figura 63: Evolução da: (A) diminuição de carbono orgânico total (COT), e (B) Demanda Química de Oxigênio (DQO), durante 6 h de irradiação em reator de radiação artificial.....	139
Figura 64: Evolução da condutividade durante 6 h de irradiação em reator de radiação artificial.....	140
Figura 65: Evolução das espécies provenientes do Nitrogênio durante 6 h de irradiação em reator de radiação artificial.....	141
Figura 66: Evolução de íons sulfato durante o tempo de irradiação do efluente têxtil com TiO_2 ou $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ em reator de radiação artificial.....	142
Figura 67: Morfologia da semente e plântula de alface - <i>Lactuca sativa</i>	143
Figura 68: Efeito das diluições dos efluentes tratados no crescimento das raízes de alface durante todos os períodos de irradiação.....	147
Figura 69: Efeito das diluições dos efluentes tratados no crescimento das radículas de alface durante todos os períodos de irradiação.....	151
Figura 70: Efeito das amostras de efluentes têxteis tratados por diferentes técnicas oxidativas na porcentagem de inibição do crescimento: (A) das raízes e (B) das radículas de alface.....	155
Figura 71: Evolução da mortalidade de acordo com o aumento da concentração do efluente bruto ou tratado.....	159

LISTA DE ESQUEMAS

Esquema 1:	Resíduos provenientes do beneficiamento têxtil de algodão e sintéticos.....	5
Esquema 2:	Formação de espécies oxidativas originada pela adsorção de H ₂ O na superfície de TiO ₂ irradiada.....	18
Esquema 3:	Seqüência de reações utilizadas para caracterização do íon amônio através da formação do complexo azul de indofenol.....	62
Esquema 4:	Resumo da técnica de bioensaio com sementes de alface	66
Esquema 5:	Equações químicas de equilíbrio ácido-base na superfície do TiO ₂	72
Esquema 6:	Ciclo do O ₂ no meio reacional.....	78
Esquema 7:	Formação de radicais hidroxila a partir de H ₂ O ₂	87
Esquema 8:	Equações teóricas de mineralização dos corantes estudados	89
Esquema 9:	Nitrogênio no meio reacional antes e depois do processo de irradiação.....	134
Esquema 10:	Formação de N ₂ nos processos oxidativos a partir de radicais hidroxila.....	134
Esquema 11:	Reações responsáveis pela formação de íons SO ₄ ²⁻	135
Esquema 12:	Planta de alface ao finalizar o período de exposição: (a) folhas; (b) radícula; (c) raiz.....	144

LISTA DE SÍMBOLOS, SIGLAS E GRANDEZAS

ABS: Absorvância;

AP: Corante Amarelo Procion HE4R;

AR: Corante Azul Brilhante Remazol RN;

CLAE: Cromatografia Líquida de Alta Eficiência;

COT: Carbono Orgânico Total;

DQO: Matéria orgânica oxidável pelo dicromato de potássio é designada como demanda química de oxigênio e, quando citado porcentagem de remoção de DQO entende-se $(DQO_{\text{final}}/DQO_{\text{inicial}} \cdot 100)$;

e_{bc}^- : Elétron foto gerado na banda de condução;

eV: Elétrons-Volt;

FTIR: Infravermelho com Transformada Fourier;

h: hora (s);

h_{bv}^+ : Buraco foto gerado na banda de valência;

hv: Luz incidente;

HO_2^\bullet : Radical hidroperoxila;

k: Constante de velocidade de degradação;

L-H: Langmuir-Hinshelhood;

$MJ m^{-2}$: Megajoule por metro quadrado;

min: Minuto (s);

mg: 10^{-3} g;

mL: 10^{-3} L;

MVE: Microscopia de Varredura Eletrônica;

NH_4^+ : Íon amônio;

nm: 10^{-9} m;

NO₃⁻: Íon nitrato;

OH[•]: Radical hidroxila;

OH⁻: Íon hidróxido;

O₂[•]: Radical superóxido;

pH_{cz}: Ponto de carga zero;

PR: Corante Preto Remazol 5;

r: Coeficiente de correlação;

RMN¹H: Ressonância Magnética Nuclear de Próton;

s: Desvio padrão;

SO₄²⁻: Íon sulfato;

t_{1/2}: Tempo de meia-vida;

UV: Radiação ultra-violeta;

UV/Vis: Região ultra-violeta-visível;

VP: Corante Vermelho Procion HE7B.

GARCIA, Juliana Carla. **Fotodegradação Artificial e Solar de Efluentes Têxteis Através de Processos Oxidativos Avançados Utilizando TiO₂**. 2006. Tese (Programa de Mestrado e Doutorado em Química) – Universidade Estadual de Maringá.

Resumo

O presente trabalho teve por objetivo planejar a degradação de efluentes têxteis reais através da degradação preliminar de 4 corantes empregados na indústria têxtil (Azul Brillhante Remazol RN, Preto Remazol 5, Vermelho Procion HE7B e Amarelo Procion HE4R) e, posteriormente, caracterizar a evolução da degradação destes efluentes em termos de mineralização e diminuição de toxicidade. Os resultados obtidos revelaram que os corantes testados adsorveram melhor em pH ácido (aproximadamente 3) e mineralizaram tanto na presença de luz artificial (vapor de Hg) como na presença de luz solar, outros fatos importantes foram: a incapacidade de mineralização do H₂O₂, e a alta eficiência e rapidez da associação de catalisador mais oxidante na mineralização dos corantes. Misturas destes corantes foram utilizadas no estudo fatorial para modelagem das condições de fotodegradação e a faixa de trabalho selecionada foi 0,25 g L⁻¹ de TiO₂ e 1.10⁻² mol L⁻¹ de H₂O₂, por apresentar melhor desempenho para todas as respostas analisadas (decaimento de ABS, diminuição de DQO e mineralização em termos de formação de íons SO₄²⁻, NO₃⁻ e NH₄⁺). Com estas condições foram degradados vários efluentes têxteis reais coletados em diferentes dias para verificação da susceptibilidade à degradação e mineralização. Os resultados obtidos para amostras reais indicaram que todos os efluentes foram satisfatoriamente degradados, atingindo grandes porcentagens de remoção de matéria orgânica (cerca de 90%) e formação de íons mineralizados (até 93,56 mg L⁻¹ de íons sulfato e 9,42 mg L⁻¹ de íons nitrato). A cinética do processo tanto para corantes como para efluentes foi de pseudo-primeira ordem e as constantes de velocidade de degradação em termos de redução de cor e desaparecimento das bandas de maior relevância (254, 284 e 310 nm) puderam ser facilmente calculadas. Durante o processo fotocatalítico o peróxido de hidrogênio adicionado fora consumido, restando pequena ou nenhuma concentração ao final dos experimentos. Análises de toxicidade utilizando sementes de alface (*Lactuca sativa*) e micro-crustáceos (*Artemia salina*) indicaram que durante o processo oxidativo ocorre também a redução de toxicidade, ou seja, os produtos formados durante o processo não apresentarem-se tóxicos, fato que reafirma os dados químicos de mineralização.

Palavras-chave: TiO₂, H₂O₂, fotodegradação, mineralização, efluentes têxteis e toxicidade.

GARCIA, Juliana Carla. **Artificial and solar photodegradation of textile effluents exploiting the advanced oxidative process by using TiO₂**. 2006. Tese (Programa de Mestrado e Doutorado em Química) – Universidade Estadual de Maringá.

Abstract

The goal of the present work was to plan the degradation of real samples of textile effluents containing 4 textile dyes used in the textile industry (Brilliant Blue Remazol RN, Black Remazol, Red Procion HE7B and Yellow Procion HE4R) and, after to make the characterization of the evolution of the degradation process by using as parameters the sample mineralization and toxicity decreasing. The obtained results show that the dyes absorbed better in pH 3 and the mineralization occurred in the presence of artificial light (Hg vapor light) as well as in the presence of sun light. Others important factors were: the impossibility of dye degradation in the presence of H₂O₂, the high efficiency and fast mineralization of the dyes when the association of the catalyser and oxidant agent is carried out. Mixtures of the four colorant dyes were utilized in a factorial study to model the photodegradation conditions and 0.25 g L⁻¹ and 1.10⁻² mol L⁻¹ of TiO₂ and H₂O₂, respectively, were selected as the work range because presented the better performance to all the analyzed responses (ABS decaying, COD decreasing, and mineralization in terms of SO₄²⁻, NO₃⁻ and NH₄⁺ formation). Under these conditions several textile that were collected in different days were degraded to verify the susceptibility to degradation and mineralization. The obtained results to real samples indicated that all the effluents were satisfactory degraded and, high amount of organic matter was removed (90 %) and high formation of ions (up to 93.56 mg L⁻¹ of sulphate and 9.42 mg L⁻¹ of nitrate). The kinetic of the degradation process was pseudo-first order to colorant dyes as well as to effluents and, the degradation velocity constant in terms of color reduction and relevant bands disappearing (254, 284 and 310 nm) was easy calculated. During the photocatalytic process the added hydrogen peroxide was consumed and in the end of the process its concentration was very low or inexistent. Toxicity analysis by using lettuce seeding (*Lactuca sativa*) and micro-crustaceous (*Artemia salina*) confirmed the reduction of the toxicity during the oxidative process, or in other words, the formed products during the degradation process are not toxics, confirming the mineralization chemical data.

Keywords: TiO₂, H₂O₂, Photodegradation, mineralization, textile effluents and toxicity.

1. INTRODUÇÃO

A utilização substancial de produtos químicos é essencial para alcançar os objetivos sociais e econômicos da comunidade mundial, e as melhores práticas modernas demonstram que eles podem ser amplamente utilizados com boa relação custo-eficiência e com alto grau de segurança. Entretanto, ainda resta muito a fazer para assegurar o manejo ecologicamente saudável das substâncias químicas tóxicas dentro dos princípios de desenvolvimento sustentável e de melhoria da qualidade de vida da humanidade. Dois dos principais problemas, em particular nos países em desenvolvimento, são:

- a) A falta de dados científicos para avaliar os riscos inerentes à utilização de numerosos produtos químicos;
- b) A falta de recursos para avaliar os produtos químicos para os quais existem dados disponíveis.

A contaminação em grande escala por substâncias químicas, com seus graves danos à saúde humana, às estruturas genéticas, à reprodução e ao meio ambiente, prosseguiu nesses últimos anos em algumas das principais zonas industriais do mundo. A recuperação dessas zonas necessitará de grandes investimentos e do desenvolvimento de novas técnicas. Apenas se começa a compreender os efeitos, a longo prazo, da poluição que atinge os processos químicos e físicos fundamentais da atmosfera e do clima, e a reconhecer a importância desses fenômenos.

Um número considerável de organismos internacionais participa dos trabalhos sobre segurança dos produtos químicos. Em muitos países, existem programas de trabalho destinados a promover essa segurança. Esses trabalhos têm

repercussões internacionais, pois os riscos ligados às substâncias químicas ignoram as fronteiras nacionais. No entanto, é preciso redobrar os esforços nacionais e internacionais para conseguir um manejo ambientalmente saudável desses produtos (Agenda 21, cap19)¹.

Nas últimas décadas o desenvolvimento populacional trouxe consigo a crescente demanda de bens de consumo, fato este que causou a explosão industrial de diversos seguimentos comerciais, entre eles o setor têxtil, responsável pela produção de tecidos e roupas, muito bem representado por amplo parque industrial distribuído por todo Brasil, e gerando diariamente grandes volumes de efluente, que quando incorretamente dispostos causam sérios problemas ambientais, contaminando as escassas fontes de água. Os efeitos da contaminação por corantes são diversos, desde a poluição visual causada pela cor que até pequenas concentrações apresentam, ou pior, pois muitos corantes têxteis ou seus subprodutos apresentam-se carcinogênicos e/ou mutagênicos (Pinheiro *et al.*, 2004; Thorgeirsson *et al.*, 1999).

Na região norte e noroeste do Paraná encontra-se o segundo maior pólo têxtil do Brasil, o chamado “corredor da moda”, que envolve principalmente as cidades de Londrina, Apucarana, Maringá e Cianorte. É certo que este setor industrial desenvolve papel de grande relevância, visto que em 2004 dos mais de 146% do aumento de empregos formais no Paraná, cerca de 15% foram devidos ao grande desenvolvimento da indústria têxtil (<http://www.paranashop.com.br/noticias>) 06/2005.

Com o aumento da produção têxtil, estima-se que também haja o aumento da utilização dos corantes e, conseqüentemente, do volume de efluentes

¹ Agenda 21: “Conferência das Nações Unidas sobre o Meio Ambiente e o Desenvolvimento”. Tratado assinado por 178 países na cidade do Rio de Janeiro em 1992, que se baseia em um plano de ação a longo prazo para se alcançar o desenvolvimento sustentável.

gerados pelas indústrias, embora a participação dos corantes na contaminação das águas seja pequena, é preciso diminuir ainda mais o descarte destas substâncias, pois o tratamento feito dentro da planta industrial é mais vantajoso e eficaz do que a remoção de resíduos de baixa concentração (depois que os mesmos já foram diluídos nos rios). A Figura 1 mostra o Ribeirão Cleópatra de Maringá, após receber em suas águas, resíduos de indústrias têxteis, sem nenhum tipo de tratamento, fato que pode estar contribuindo, segundo Esteves, 1998, para a eutrofização² artificial do corpo d'água.



Figura 1: Perfil do Ribeirão Cleópatra (cidade de Maringá) a jusante de um descarte de efluente de uma tinturaria têxtil (Março/2006).

O aumento de matéria orgânica industrial pode tornar o ribeirão inaproveitável para abastecimento e geração de lazer, uma vez que o oxigênio dissolvido pode ser totalmente consumido para degradação da mesma. Pelo fato dos danos da eutrofização serem praticamente irreversíveis, além de despenderem

² Eutrofização: É o aumento da concentração de nutrientes, especialmente P e N nos ecossistemas aquáticos, que têm como consequência o aumento de suas produtividades. Em decorrência deste processo, o ecossistema passa da condição de oligotrófico ou mesotrófico para eutrófico ou hipertrófico (Esteves, 1998).

um alto gasto de energia e capital, é fundamental que se tratem as fontes potenciais de eutrofização para que seus efeitos sejam reduzidos ao máximo e em tempo hábil.

1.1. A indústria têxtil

O Colour Index³ registra hoje mais de oito mil tipos de corantes orgânicos sintéticos associados à indústria têxtil. Tal diversidade se justifica pelo sucesso comercial dos produtos têxteis que passam pelo processo de tintura e pela variedade de cores e padrões variados ditados pela moda (<http://cienciahoje.uol.com.br/materia/resources/files/chmais/pass/ch174/primeira.pdf>)10/2005.

Por isso, encontra-se também uma intensa dificuldade no tratamento final de efluentes que contém estes corantes, já que os mesmos apresentam comportamentos de floculação, adsorção, biodegradação ou degradação química bastante específicos, relacionados às categorias as quais pertencem.

1.1.1. Beneficiamento Têxtil

O processo de beneficiamento têxtil depois da produção do tecido em si, ou seja, a etapa de adição de cor e acabamento engloba diversas etapas como a desengomagem, o cozimento, a mercerização⁴, o alvejamento⁵, o tingimento⁶, a

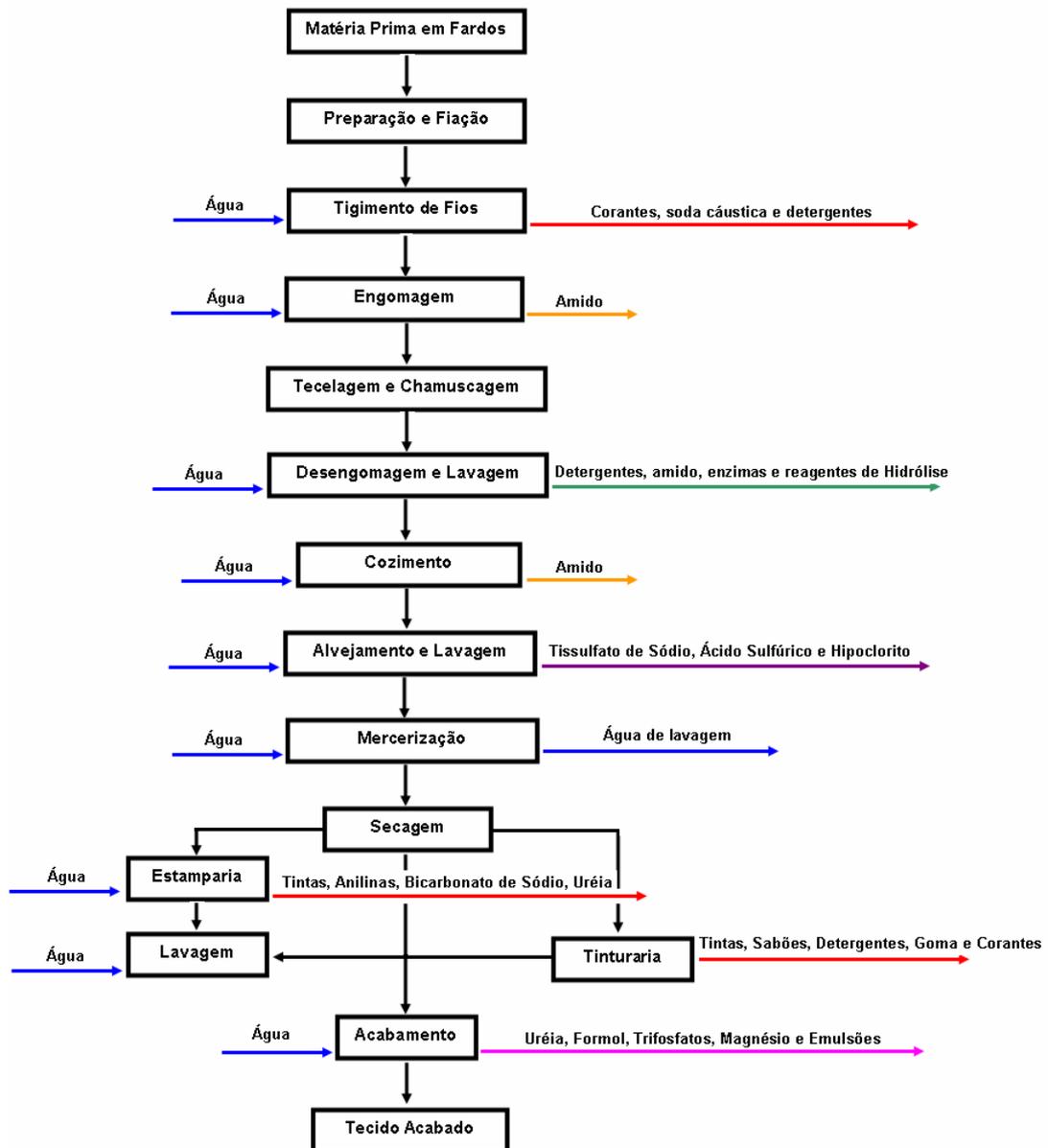
³ Colour Index: Publicação da American Association of Textile Chemists and Colorists e da British Society of Dyers and Colorists, que contém uma lista organizada de nomes e números para designar os diversos tipos de corantes de mesma estrutura, porém, comercializados com diferentes nomes.

⁴ Mercerização: técnica aplicada especificamente em tecidos de algodão e que conferem maior brilho, maciez, resistência e afinidade pelos corantes. A fibra é tratada a frio em solução de soda cáustica concentrada.

⁵ Alvejamento: Retirada de impurezas e coloração amarelada dos tecidos celulósicos através do tratamento com hipoclorito de sódio, peróxido de hidrogênio ou clorito de sódio.

⁶ Tingimento: Técnica que utiliza corantes para impregnar as fibras, reagindo com elas ou não .

estamparia⁷ e o acabamento. Durante estes processos ocorre a emissão de poluentes sólidos, gasosos ou líquidos, porém as emissões líquidas são mais preocupantes, pois são aquelas produzidas em maior volume, como mostra o Esquema 1, além de trazer embutido em sua composição um caráter extremamente tóxico (Guaratini & Zanoni, 2000).



Esquema 1: Despejos provenientes dos processos de beneficiamento têxtil de algodão e sintéticos (Dantas, 2005).

⁷ Estamparia: A base de pigmentos (orgânicos ou inorgânicos), que misturados a vernizes e resinas, fazem uma camada superficial sobre a fibra.

Dentre os processos de beneficiamento citados, a etapa de tingimento é a que mais desperta interesse dos pesquisadores, uma vez que se trata de um processo onde se utiliza enormes quantidades de água para cada quilograma de produto final tingido ($40 - 250 \text{ L kg}^{-1}$) e, como consequência deste consumo, há a grande geração de resíduos com composição bastante variada, incorporando, em geral, substâncias orgânicas (corantes, surfactantes, amaciantes, etc) e inorgânicas (NaCl, NaOH, barrilha, outros sais, etc) com pH variando entre 6 e 13 (MR-Malharia, Catálogo de processos).

Os processos atuais de tingimento envolvem muitas etapas que dependem da natureza das fibras têxteis, porém são três as etapas mais importantes: a montagem, a fixação e o tratamento final. Depois de todas as etapas envolvidas há o banho de lavagem para retirada do excesso de corante original não fixado à fibra. A Figura 2 traz um exemplo de efluente têxtil derivado do processo de tingimento, caracterizado por cores fortes e de difícil eliminação.



Figura 2: Efluente gerado em uma empresa de tinturaria têxtil de Maringá.

Do ponto de vista ambiental, a remoção da cor do banho de lavagem é um dos grandes problemas do setor têxtil. Estima-se que cerca de 15% da produção mundial de corantes é perdida para o meio ambiente durante a síntese, processamento e aplicação destes corantes. Isto é alarmante, pois considera-se que isto represente 1,2 toneladas por dia. A principal fonte desta perda corresponde à incompleta fixação dos corantes (10 – 20%) durante a etapa de tingimento das fibras têxteis (Guaratini & Zanoni, 2000).

1.1.2. Tingimento de Tecidos e Roupas

As técnicas de tingimento têxtil devem basear-se nos tipos de fibras existentes e nos corantes que mais se adequarão às interações físicas e químicas para um melhor resultado final. A Figura 3 mostra um processo real de tingimento realizado em malharia de Maringá.



Figura 3: Etapas de tingimento: (A) preparação da malha; (B) tingimento propriamente dito.

As fibras têxteis podem ser divididas em dois grandes grupos denominados fibras naturais e sintéticas, cujas principais estruturas estão mostradas na Figura 4.

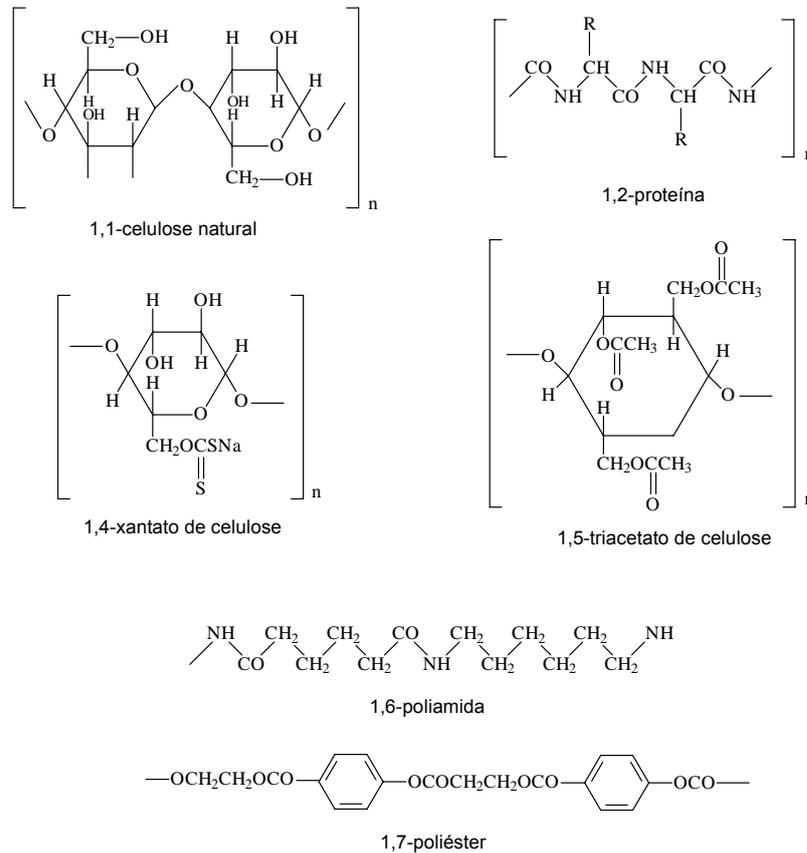


Figura 4: Estruturas químicas dos principais grupos presentes em fibras têxteis naturais e sintéticas.

A molécula do corante utilizada para o tingimento da fibra têxtil pode ser dividida em duas partes principais, o grupo cromóforo e a estrutura responsável pela fixação à fibra. Existem vários grupos cromóforos utilizados atualmente na síntese de corantes. No entanto, o grupo mais representativo e amplamente empregado pertence à família dos azocorantes, que se caracterizam por apresentarem um ou mais grupamentos - N = N - ligados a sistemas aromáticos, como ilustrado na Figura 5.

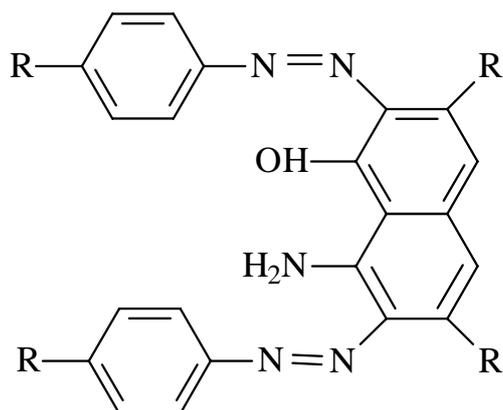


Figura 5: Estrutura química característica de um grupamento cromóforo de um azocorante.

Os azocorantes representam cerca de 60% dos corantes empregados no mundo, sendo extensivamente utilizados no tingimento das fibras têxteis. A outra parte da molécula do corante, ligada ao grupo cromóforo, é responsável pela fixação do corante à fibra. Existem atualmente várias classes de corantes classificados segundo sua fixação, como por exemplo, ácido⁸, direto⁹, dispersivo¹⁰, de enxofre¹¹ e reativos, sendo estes últimos os mais utilizados a nível mundial (Kunz *et al.*, 2002).

Corantes reativos são aqueles que contém um grupamento eletrofílico (reativo) capaz de formar ligação covalente com grupos hidroxila das fibras celulósicas, com grupos amino, hidroxila e tióis das fibras protéicas e, também, com grupos amino das poliamidas.

Cerca de 80% dos corantes reativos são baseados no grupo cromóforo azo e têm a estrutura geral representada na Figura 6.

⁸ Corante Ácido: Corantes aniônicos utilizados para tingir fibras protéicas e poliamidas sintéticas.

⁹ Corante Direto: Corantes utilizados para tingir fibras de celulose por produzirem interações de van der Waals.

¹⁰ Corante Dispersivo: Corantes insolúveis em água, que durante o processo de tingimento alcançam a forma dispersa sobre as fibras hidrofóbicas como nylon, poliéster, poliácridonitrila, etc.

¹¹ Corante de Enxofre: Corantes macromoleculares com pontes de polissulfetos usados para tingir fibras celulósicas com tons escuros.

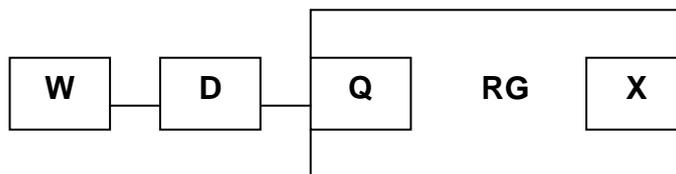


Figura 6: Estrutura geral de um corantes reativo, onde: **(W)** são os grupos que conferem solubilidade em água (Ex.: grupamentos sulfônicos); **(D)** são os grupamentos cromóforos (Ex.: azo, antraquinona); **(Q)** são grupamentos que servem de pontes de ligação (Ex.: - NH -, - N - CH_x -); **(RG)** são os grupos reativos eletrofílicos (Ex.: grupamentos N -heterocíclicos); **(X)** são grupos nucleófilos que servem para dar mais estabilidade à molécula na forma aniônica (Ex.: Cl⁻, Br⁻, F⁻) (Zollinger, 1991).

A Figura 7 exemplifica um tipo de interação entre um corante reativo e a fibra têxtil e ainda como se produz a grande quantidade de resíduos coloridos, uma vez que os corantes são adicionados em excesso para se atingir as padronagens almejadas.

Para o desenvolvimento de parte desta pesquisa foram escolhidos quatro corantes reativos bastante utilizados nas tinturarias de indústrias têxteis, e que contêm os principais grupamentos característicos destes grupos de corantes, sendo eles o azul brilhante remazol¹² RN[®], preto remazol 5[®], amarelo procion¹³ HE4R[®] e vermelho procion HE7B[®], cujas estruturas estão representadas nas Figuras 8, 9, 10 e 11, respectivamente. No decorrer do trabalho foram estudadas misturas destes corantes e efluentes têxteis reais contendo estes e outros corantes.

¹² Remazol: Nome comercial de corantes da classe das sulfatoetilsulfonas.

¹³ Procion: Nome comercial de corantes da classe das bisaminoclorotriazinas.

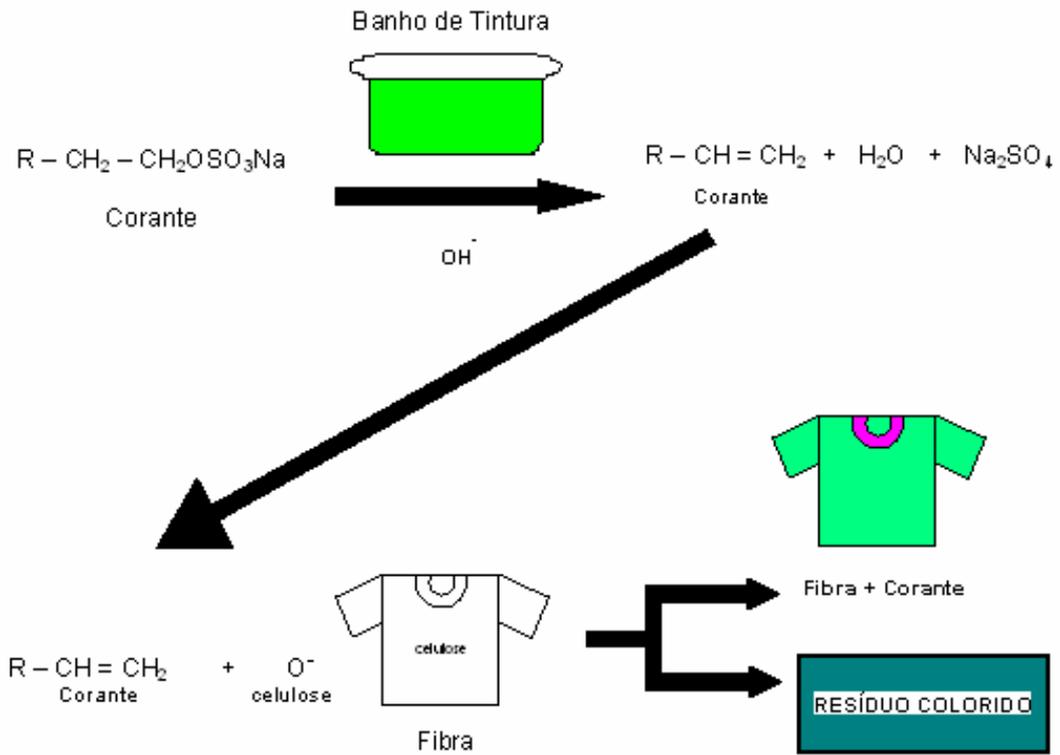


Figura 7: Interação de corantes reativos com a fibra têxtil.

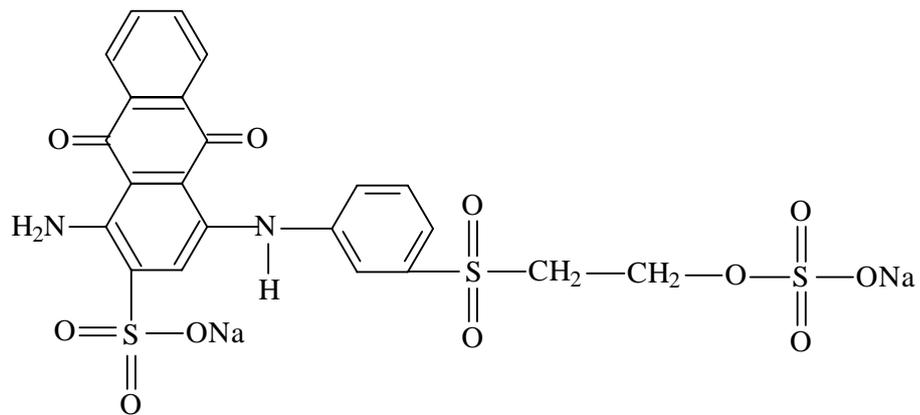


Figura 8: Estrutura do corante azul brilhante remazol RN[®] (AR).

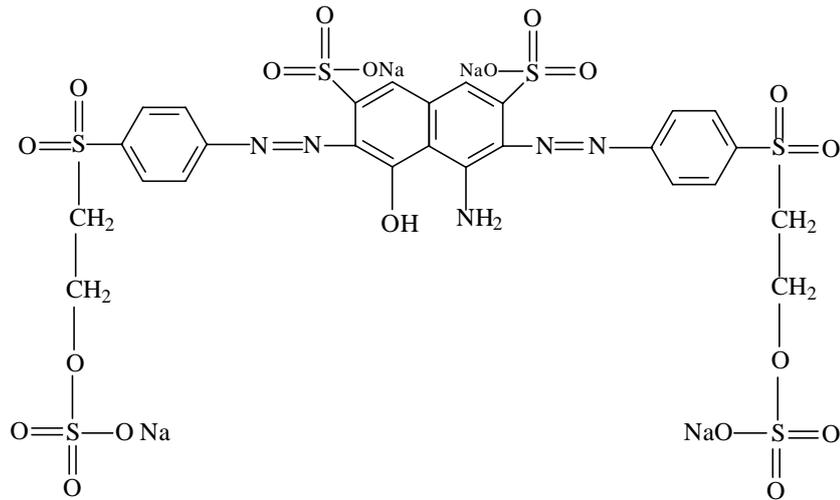


Figura 9: Estrutura do corante preto remazol 5[®] (PR).

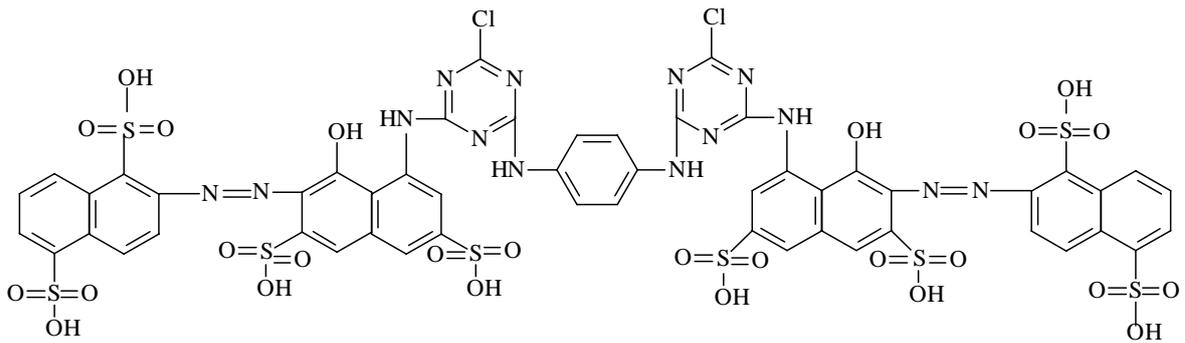


Figura 10: Estrutura do corante vermelho procion HE7B[®] (VP).

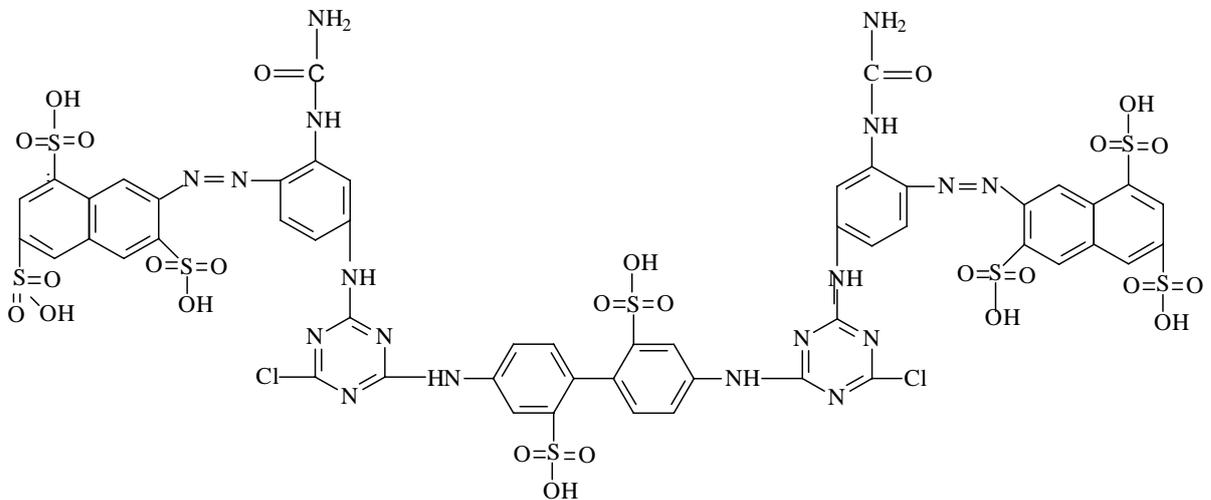


Figura 11: Estrutura do corante amarelo procion HE4R[®] (AP).

1.2. Purificação de efluentes contaminados por corantes

Atualmente, trabalhos sistemáticos sobre remoção de corantes de efluentes têxteis têm sido extensivamente propostos por diversos pesquisadores (Kositzi *et al.*, 2004; Solpan *et al.*, 2003; Arslan & Balcioglu, 1999; Kang *et al.*, 1999), uma vez que se trata de um tipo de resíduo muito visado pelas agências fiscalizadoras, devido às suas características físicas e químicas. A Figura 12 traz um exemplo visual deste tipo de efluente. As técnicas mais comuns de tratamento são: a adsorção, a precipitação, a filtração, e as degradações biológica e química.



Figura 12: Característica visual de um efluente têxtil antes de qualquer tipo de tratamento.

1.2.1. Adsorção

Para a adsorção podem ser utilizados os mais diversos suportes inorgânicos ou orgânicos (Forgacs *et al.*, 2004), sendo que alguns dos materiais utilizados são: o carvão ativado (Al-Degs *et al.*, 2000; Walker & Weatherley, 1997), sílica gel (Wu *et al.*, 2004), derivados de celulose (Simionato *et al.*, 2006; Cestari *et al.*, 2004; Karada *et al.*, 2002), resinas de troca iônica (Yu *et al.*, 2004), etc, na maioria dos casos estes são processos que se mostram economicamente viáveis e apresentam alta eficiência, mas outros fatores como a regeneração das superfícies e, ainda, a eliminação dos corantes devem ser levados em consideração para aplicação destas técnicas em escala industrial (Zollinger, 1991; Robinson *et al.*, 2001).

1.2.2. Sedimentação

Em processos de sedimentação, novos polímeros naturais estão sendo propostos como polieletrólitos para aumentar a remoção dos corantes (Pinotti & Zaritzki, 2001) em associação com os floculantes tradicionais já consagrados, como o sulfato de alumínio ou cloreto de ferro (Poon & Chu, 1999), porém estas tecnologias geram alta quantidade de lodo, o que resulta em um novo problema no gerenciamento de resíduos.

1.2.3. Filtração

As técnicas de filtração como a ultrafiltração (Marcucci *et al.*, 2001), nanofiltração (Chakraborty *et al.*, 2003) e a osmose reversa (Forgacs *et al.*, 2004) se mostram altamente eficazes alcançando um nível excepcional da qualidade da água, inclusive para reaproveitamento, porém as membranas utilizadas para este tipo de

processo são extremamente caras (Robinson *et al.*, 2001), além de saturarem rapidamente com a alta concentração de corantes e outros produtos presentes nos efluentes têxteis (Madaeni, 1999).

1.2.4. Degradação biológica

No caso da degradação biológica, ou biodegradação, utilizam-se microorganismos capazes de digerir os compostos orgânicos mineralizando-os. Estes processos podem ser aeróbicos, onde o principal produto de mineralização é o dióxido de carbono (Buitrón *et al.*, 2004) ou anaeróbicos onde o metano é o produto final (Razo-flores *et al.*, 1997). Porém, mesmo com os grandes avanços da microbiologia, o processo requer um tempo longo para que os efluentes atinjam os padrões exigidos (Nogueira & Jardim, 1998). No caso de efluentes têxteis esta técnica mostra outras deficiências além do tempo de tratamento, pois conta com a presença de grande número de anéis aromáticos que são uma forma de carbono orgânico não disponível para alimentação dos microorganismos e, que consequentemente, os faz morrer, ou então, que o processo de mineralização não seja completo, formando assim grande quantidade de intermediários indesejáveis (Robinson *et al.*, 2001), além do que, a maioria dos corantes sintéticos são altamente resistentes ao ataque microbiológico (Forgacs *et al.*, 2004). Em alguns casos onde a biodegradação se torna viável ainda há o transtorno da geração de grandes volumes de lodo. Atualmente, sugere-se que o efluente seja pré-tratado antes da biodegradação através de técnicas de associação de degradação química ou sedimentação (Ghoreishi & Haghghi, 2003; Kim *et al.*, 2003).

1.2.5. Degradação Química

Recentemente, grande ênfase tem sido dada aos processos oxidativos avançados (POA), também chamados de degradação química, pois tratam-se de processos destrutivos que têm a vantagem de não gerar resíduos sólidos e que alcançam ótimos níveis de mineralização para muitos poluentes orgânicos. Para oxidação química de corantes têm sido empregadas as mais variadas técnicas como a utilização de peróxido de hidrogênio (Costa *et al.*; 2004), ozônio (Oguz *et al.*, 2005), óxidos de alguns metais como titânio e zinco (Lizama *et al.*, 2002), íons ferro também chamado reações Fenton (Muruganandham & Swaminathan, 2004; Torrades *et al.*, 2004) e ainda a associação de alguns deles na presença de luz ultravioleta (UV) (Daneshvar *et al.*, 2004), visível (Vis) (Yu *et al.*, 2004) e até mesmo luz solar (Neppolian *et al.*, 2002).

1.3. Fotodegradação

Processos como UV/H₂O₂ e UV/O₃ requerem comprimentos de onda inferiores a 254 nm e por isso não podem ser realizados com luz solar. Tanto o baixo coeficiente de absorção de luz pelo peróxido de hidrogênio, quanto à pequena solubilidade do ozônio em água também são fatores limitantes para estes tipos de tratamentos. Por outro lado, as reações de Fenton podem ser consideradas vantajosas do ponto de vista solar, porque utilizam comprimentos de onda maiores que 570 nm, entretanto há a desvantagem de o reagente de Fenton se complexar com poluentes iônicos (Nohara, 1995).

Sendo assim, a fotocatalise heterogênea apresenta aparentemente mais vantagens, como:

- ocorrer em temperatura ambiente;
- alcançar completa oxidação a CO₂;
- obter o O₂ necessário da própria atmosfera;
- ser de baixo custo, pois os catalisadores são baratos quando comparados a outros reagentes, além do que, em princípio, podem ser reutilizados;
- os catalisadores podem ser moldados em matrizes (Galvez & Rodriguez, 2004).

1.3.1. Fotocatálise Heterogênea

A irradiação de poluentes em solução aquosa na presença de semicondutor como TiO₂, em suspensão (Augugliaro *et al.*, 1999; El-Morsi *et al.*, 2000; Vulliet *et al.*, 2002) ou imobilizado (Dumitriu *et al.*, 2000; Mills & Wang, 1998; Modestov & Lev, 1998; Tennakone *et al.*, 1995), pode degradá-los e até mineralizá-los. O processo fotocatalítico (Rajeshwar & Ibanez, 1997) se inicia, quando o TiO₂ absorve luz em comprimentos de onda inferiores a 400nm e o elétron da banda de valência se desloca através do *band-gap* (3,2 eV) para a banda de condução gerando o par e_{bc}^-/h_{bv}^+ , em que e_{bc}^- representa o elétron deslocado para banda de condução e h_{bv}^+ , o buraco fotogerado na banda de valência, como é ilustrado na Figura 13. A combinação deste par com substâncias doadoras ou receptoras de elétrons dá início às primeiras reações de oxidação e redução simultâneas na superfície do semicondutor (Hoffmann *et al.*, 1995) apresentadas no Esquema 2.

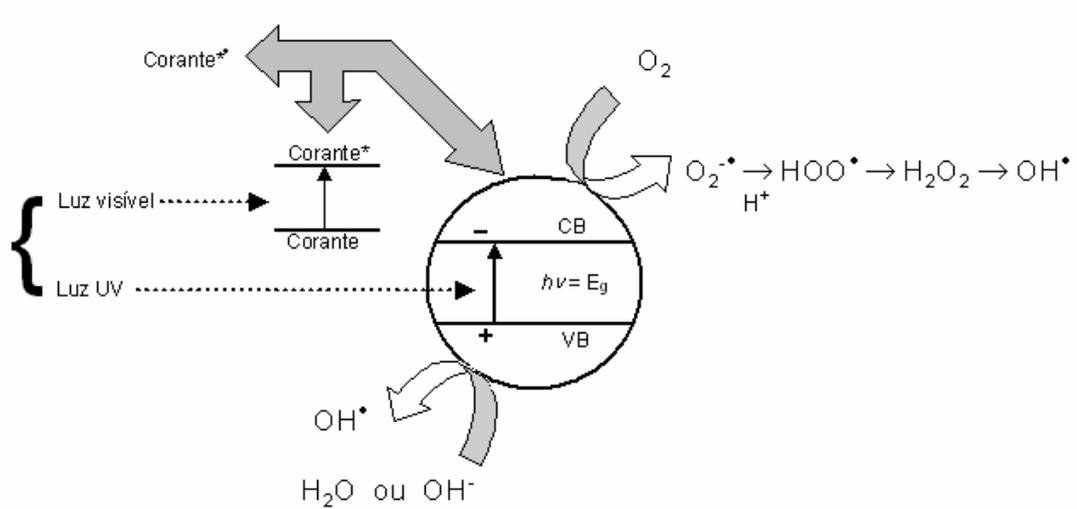
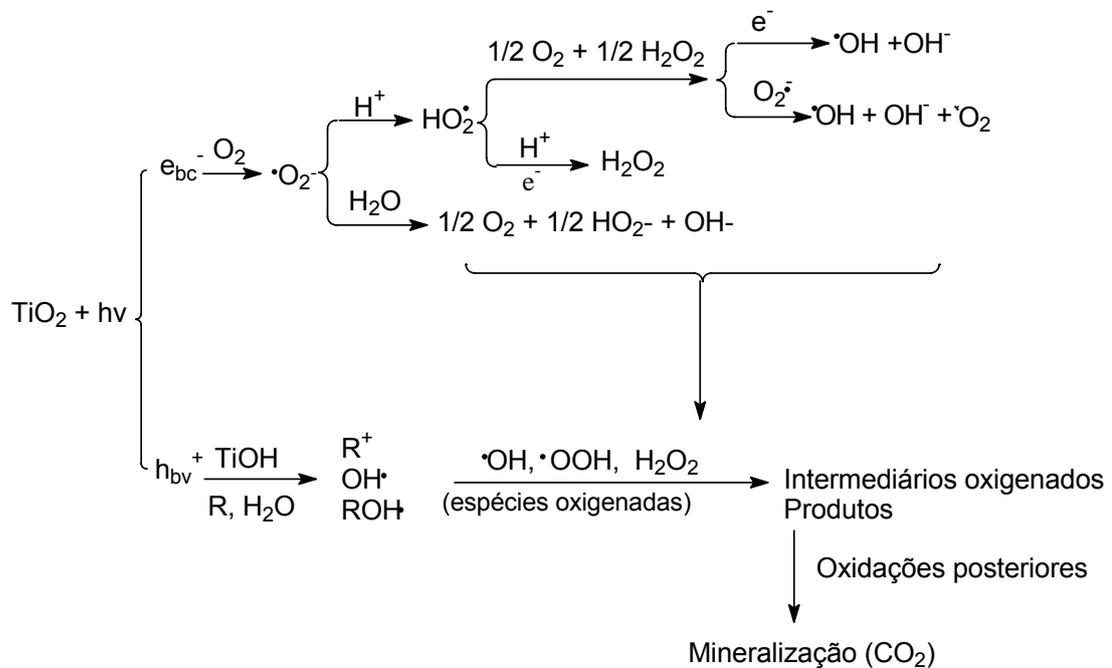


Figura 13. Processos de oxidação e de redução em uma partícula de TiO_2 decorrentes da incidência de radiação com energia de aproximadamente 3,2 eV.



Esquema 2. Formação de espécies oxidativas originadas pela adsorção de H_2O na superfície do TiO_2 irradiado (Hoffmann *et al.*, 1995).

Como pode ser observado no Esquema 2, o buraco positivamente carregado (h_{bv}^+) pode reagir diretamente com as moléculas orgânicas sorvidas na superfície, ou indiretamente, via formação de radicais hidroxila, $\cdot\text{OH}$. Por outro lado, e_{bc}^- pode reagir formando espécies radicalares como o radical peroxila (O_2^{2-}), hidroperoxila (HO_2^-), etc. Estes radicais e o peróxido de hidrogênio formados no meio reacional são capazes de oxidar o substrato e formar intermediários que, através de oxidações posteriores atingem a mineralização. Isto significa que o aumento dessas espécies no meio reacional é um caminho para se melhorar os níveis de mineralização. Por conta disto, vários pesquisadores têm estudado o efeito do peróxido de hidrogênio (Peñuela & Barceló, 2000; Arantégui *et al.*, 1995) e de receptores de elétrons como o ferro (Heredia *et al.*, 2001), o peroxodissulfato (Shankar *et al.*, 2001; Neppolian *et al.*, 2001) e de outras substâncias oxidantes sobre o semicondutor (San *et al.*, 2002).

Atualmente, há a possibilidade da aplicação destas tecnologias em escala industrial (Malato *et al.*, 2003; Augugliaro *et al.*, 2002), para tal faz-se necessário o estudo de todas as variáveis dos sistemas para diferentes tipos de compostos, o que viabiliza pesquisas neste segmento.

1.3.2. Utilização do TiO_2 como semicondutor

O TiO_2 ocorre naturalmente de três maneiras: rutilo, anatase e brookita (Nohara, 1995). Os tipos mais disponíveis na natureza são rutilo e anatase. Ambos possuem celas unitárias tetragonais, porém o segundo apresenta menor densidade devido à sua estrutura mais aberta. O rutilo é termodinamicamente mais estável, enquanto a anatase apresenta atividade catalítica mais acentuada, devido à maior

migração de cátions e ânions. O *band-gap* de anatase é 3,2 eV , enquanto o de rutilo é 3,0 eV, correspondentes aos comprimentos de onda por volta de 386 e 400 nm respectivamente (Rajeshwar & Ibanez, 1997).

O dióxido de titânio usado nesta pesquisa foi o P-25 da Degussa constituído por uma mistura 80 % anatase e 20 % rutilo, com área específica de 50 m² g⁻¹ e tamanho médio das partículas de 33 nm (Nohara, 1995). O TiO₂ é um semicondutor quimicamente inerte, não tóxico sobre os microorganismos, não corrosivo, estável térmica e fotoquimicamente, além de atuar em toda faixa de pH e ser de baixo custo (Garcia, 2002).

As pesquisas referentes à descontaminação de águas utilizando fotocatalise heterogênea na presença de TiO₂ têm aumentado com o decorrer dos anos, como demonstra o número de publicações, apresentado na Figura 14.

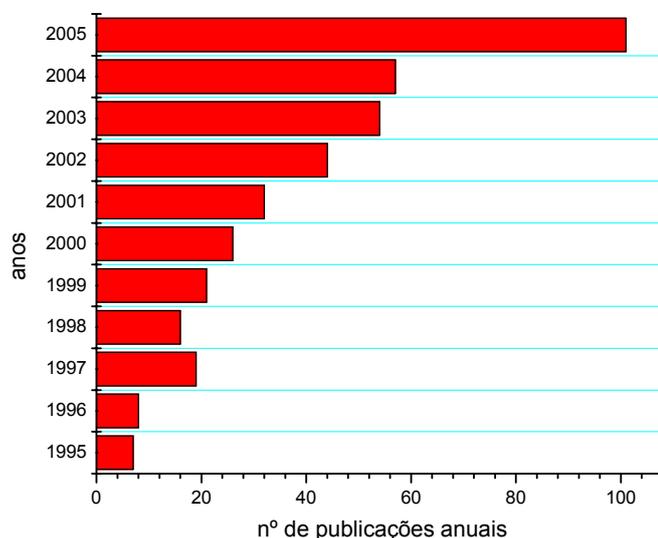


Figura 14: Número de publicações anuais na Science Direct¹⁴ na última década, referente à utilização de TiO₂ como catalisador em reações de degradação de poluentes orgânicos (TiO₂/Photocatalysis)¹⁵.

¹⁴ Science Direct: Site internacional de pesquisas científicas.

¹⁵ TiO₂/Photocatalysis: Palavras-chave utilizadas na pesquisa.

Em relação à degradação de corantes, em particular, as pesquisas também têm crescido, mostrando que o campo ainda está aberto para muitos trabalhos neste segmento como indica a Figura 15. Vale ressaltar que quando se trata de aplicações reais no caso de efluentes têxteis o número de publicações é ainda inexpressiva.

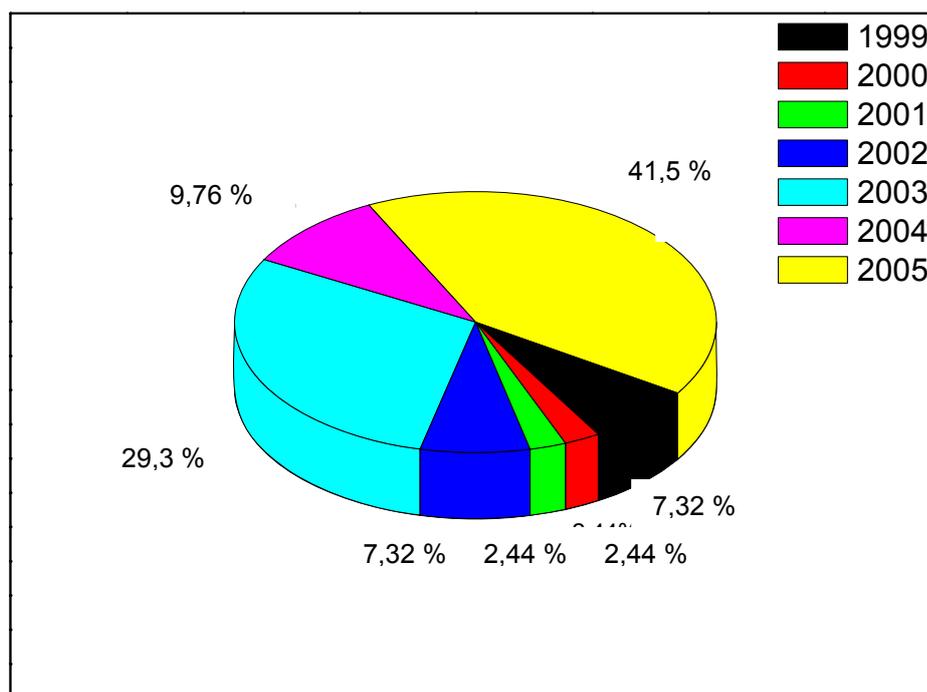


Figura 15: Porcentagem de publicações anuais na Science Direct, referente à utilização de TiO_2 como catalisador em reações de degradação de corantes (TiO_2 /Photodegradation/Dyes)¹⁶.

1.3.3. Utilização da radiação solar

A utilização da energia solar como fonte luminosa para desencadeamento de reações fotoquímicas de degradação de vários poluentes orgânicos, está bem documentada (Augugliaro *et al.*, 2004; Garcia & Takashima, 2003; Augugliaro *et al.*,

¹⁶ TiO_2 /Photodegradation/Dyes: Palavras-Chave utilizadas na pesquisa.

1999; Pacheco *et al.*, 1993), porém sua utilização efetiva depende da quantidade de energia incidente, o que para países tropicais como o Brasil não é problema, pois a média mensal da energia solar que incide diariamente sobre cada m^2 da superfície varia, dependendo do local e da época do ano, entre 2,5 a 7,5 quilowatts-hora (kWh). Embora seja inesgotável e não ofereça riscos ambientais, essa energia ainda é aproveitada de modo muito incipiente no país: para secagem de alimentos, na indústria do sal e em outras atividades, porém, a meta é prover fontes de luz efetiva de baixo custo e não poluente.

Na Figura 16 pode-se notar a porcentagem de luz refletida, absorvida e emitida, a partir daí pensar no potencial embutido na energia solar para aproveitamento de energia gratuita para desenvolvimento de projetos científicos que envolvam apenas uso direto, sem armazenamento, como é o caso da utilização da energia luminosa para remediação ambiental.

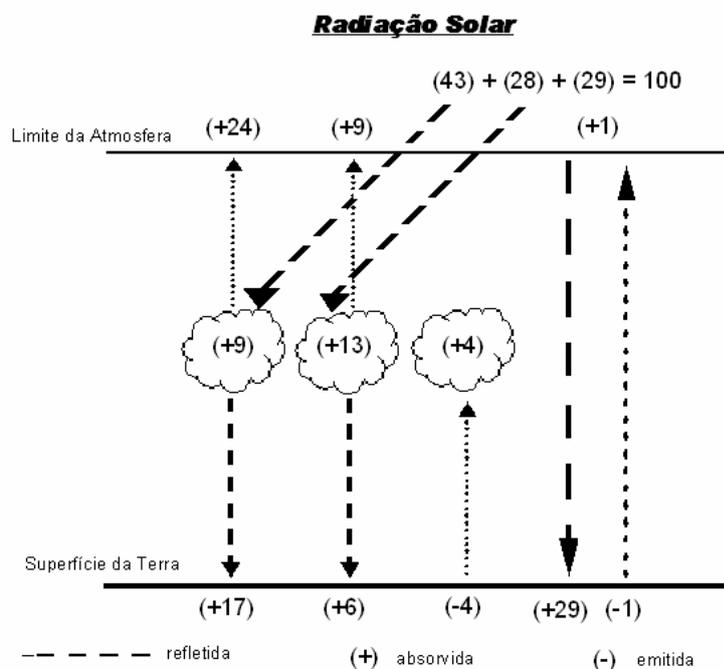


Figura 16: Radiação direta, difusa e absorvida (Sem, 2004).

Por suas características tropicais, o Brasil tem, em quase todo o território e durante o ano inteiro, grande potencial de oferta de energia solar. Pode-se concluir, com base em todos esses dados, que a longo prazo a energia solar poderia trazer benefícios para o país, como matriz energética contínua e renovável, além de colaborar para despoluir áreas urbanas.

A radiação visível ocupa apenas estreita faixa do espectro, entre o violeta, com comprimento de onda de $0,39 \mu\text{m}$, e o vermelho, com $0,77 \mu\text{m}$, mas é responsável por mais de 46% da energia total radiante recebida. Os restantes 54% da energia originam-se de outras faixas: radiações infravermelho e térmica (comprimentos de onda entre $0,77 \mu\text{m}$ e $1.000 \mu\text{m}$) e radiações ultravioleta, raios-X e raios- γ (comprimentos de onda inferiores a $0,4 \mu\text{m}$).

Os dados disponíveis de radiação solar são muito limitados para o Brasil. A maioria refere-se a médias climatológicas, onde é fornecido o número de horas de brilhância do Sol, ou insolação, e não a energia incidente. <http://www.ufpa.br/numa/numainforma/energiasol.htm> (11/2004), porém empresas estatais de pesquisas científicas como a Embrapa e o Tecpar podem fornecer dados de radiação incidente, como no nosso caso de parceria com a Embrapa-Soja de Londrina.

A Figura 17 mostra a variação diurna do fluxo de radiação solar obtido através de piranômetros comuns, a partir deste conhecimento fica fácil calcular a radiação incidente para aplicá-la a cálculos científicos, como por exemplo para degradação de contaminantes através da radiação solar.

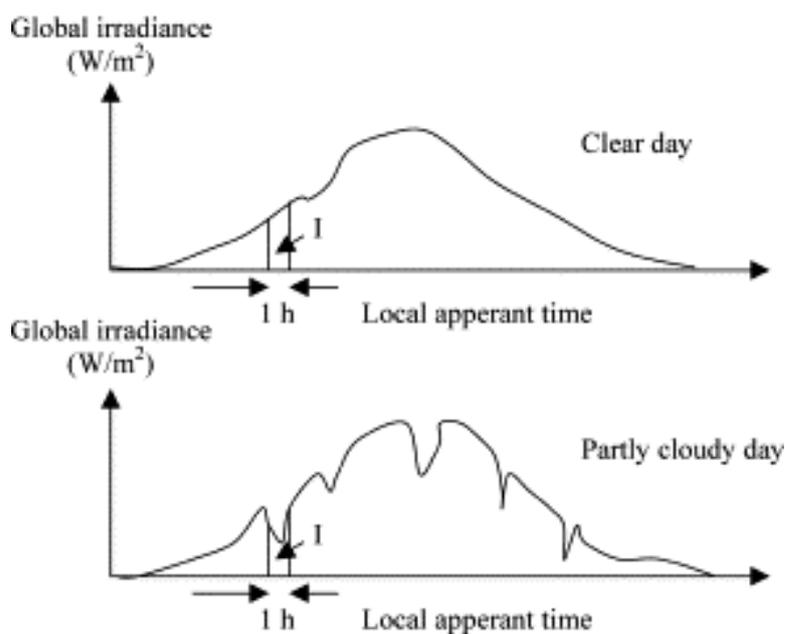


Figura 17: Variação diurna do fluxo radiante (Sem, 2004).

1.3.4. Variáveis envolvidas no processo de fotodegradação de corantes e efluentes têxteis

Por se tratar de um processo conhecido há mais de duas décadas, sabe-se que um estudo da degradação fotocatalítica por TiO_2 de qualquer substrato orgânico assim como dos corantes e efluentes têxteis é influenciado por uma série de fatores como a concentração de catalisador, a concentração de substrato, a presença ou não de substância oxidante, a presença de oxigênio, a temperatura, o fluxo de fótons, o pH, etc (Carp *et al.*, 2004), e vários autores têm estudado extensivamente cada um destes parâmetros operacionais (Akyol *et al.*, 2004; Zielinska *et al.*, 2003; Malato *et al.*, 2003; Garcia & Takashima, 2002), porém visando uma maior aplicabilidade dos sistemas e uma agilidade na aquisição de respostas o emprego de ferramentas computacionais como estudos estatísticos fatoriais estão

sendo empregados (Freitas *et al.*, 2005; Muthukumar, *et al.*, 2005; Lizama *et al.*, 2002).

1.3.4.1. Planejamento Fatorial das Condições de Fotodegradação

As modelagens computacionais desenvolvem modelos empíricos, ou seja, descrevem, com base em evidências experimentais, o comportamento de um processo estudado, uma vez que os modelos mecanísticos (baseados em leis) se tornam difíceis de analisar, devido ao grande número de variáveis que afetam o processo (Neto *et al.*, 2001).

Um dos maiores problemas químicos está em determinar a influência de uma ou mais variáveis sobre uma outra variável de interesse. Para estudar o efeito de qualquer fator sobre uma resposta, precisa-se fazê-lo variar de nível e observar o resultado que a variação produz na resposta, então neste sentido, dentro dos planejamentos fatoriais, determina-se uma ou mais variáveis sobre outra variável de interesse e decide-se quais são as respostas interessantes. O conhecimento prévio de literatura é o ponto principal para se escolher em foco as variáveis e as respostas.

Os resultados obtidos de um planejamento fatorial (calculados através de algoritmos em programas computacionais indicam a porcentagem de melhoria ou não dos processos químicos quando se eleva a concentração de um nível a outro, ou seja os experimentos são feitos em dois níveis de concentração (um alto e um baixo).

1.3.5. Cinética de fotodegradação para obtenção de constantes de velocidade (k) e tempos de meia-vida ($t_{1/2}$)

Segundo Konstantinous & Albanis, 2004, o princípio cinético mais aceito para descrever os processos de degradação fotocatalítica é o de que a reação esteja ocorrendo na superfície do catalisador e para isso vários autores têm assumido o modelo de Langmuir-Hinshelwood (L-H) para descrever a equação de velocidade com maior realismo (Qamar *et al.*, 2005; Wu & Zhang, 2004; Chakrabarti & Dutta, 2004; Bali *et al.*, 2004; Silva & Faria, 2003; Augugliaro *et al.*, 2002). Embora as isotermas de L-H tenham sido empregadas primeiramente na modelagem de processos, sugere-se que as constantes de velocidade (k) sejam apenas aparentes e que possam ser utilizadas para dimensionamento de reatores, mas que não têm objetivos físicos e que não podem ser usadas para identificar processos de superfície, uma vez que em processos reais entre a superfície e a solução podem estar ocorrendo quatro tipos de processos:

- a) competição entre duas substâncias adsorvidas;
- b) competição entre um radical da solução e o substrato adsorvido;
- c) competição entre um substrato da solução e um radical ligado;
- d) competição com ambas as espécies em solução.

Então, para a utilização do modelo de L-H, assume-se que a reação ocorra apenas na superfície e simplifica-se as quatro teorias acima a apenas duas hipóteses extremas para ilustrar a adsorção no catalisador:

- a) Substrato e água competem por sítios ativos;
- b) Substrato e água são adsorvidos na superfície do catalisador sem competirem pelo mesmo sítio ativo.

De acordo com o modelo L-H a velocidade de reação é proporcional à fração da superfície coberta pelo substrato (θ_x) e para cada caso uma expressão é obtida:

$$v = -\frac{dC}{dt} = k_r\theta_x = \frac{k_rKC}{1 + KC + K_sC_s}$$

Equação 1

$$v = -\frac{dC}{dt} = k_r\theta_x = \frac{k_rKC}{1 + KC}$$

Equação 2

Onde:

k_r = constante de velocidade;

K = constante de adsorção;

Θ_r = superfície coberta pelo substrato;

C = concentração de substrato no tempo;

K_s = constante de adsorção do solvente;

C_s = concentração de água $\approx 55,5 \text{ mol L}^{-1}$.

Como $C_s \gg C$ e C_s permanece praticamente constante, a superfície do catalisador permanece inalterada enquanto a equação do substrato pode ser integrada:

$$\ln \frac{C_0}{C} + \frac{K}{1 + K_sC_s} (C_0 - C) = \frac{k_rK}{1 + K_sC_s} t$$

Equação 3

$$\ln \frac{C_0}{C} K(C_0 - C) = k_r K t$$

<i>Equação 4</i>

Quando C_0 é muito pequena, ambas as equações podem ser reduzidas a uma equação de primeira ordem:

$$\ln \frac{C_0}{C} = k' t$$

<i>Equação 5</i>

Então $\ln C_0/C$ é representado versus o tempo e a inclinação da reta é a constante de velocidade aparente k' (Galvez & Rodriguez, 2004).

1.3.6. Avaliação da Eficiência da Fotodegradação

A maioria dos estudos referentes à degradação fotocatalítica de contaminantes traz parâmetros comuns à confirmação de resultados, a fim de facilitar o desenvolvimento de pesquisas posteriores e a comparação de resultados. É claro que para inferências mais confiáveis, quanto maior o número de parâmetros estudados, maior será o nível de certeza e confiança que se poderá ter de uma amostra. Para avaliar se um composto foi ou não devidamente degradado toma-se como padrão algumas análises como:

1.3.6.1. Velocidade de degradação

A velocidade de degradação é um dos parâmetros mais subjetivos, já que é uma técnica secundária, dependente de outras análises que fornecerão dados aos cálculos de velocidade. Comumente, emprega-se dados de absorvância (Garcia *et al.*, 2006; Alaton *et al.*, 2002), cromatográficos (Garcia & Takashima, 2003) ou de redução de Carbono Orgânico Total (COT) (Augugliaro *et al.*, 2002; Tanaka *et al.*, 2000) para cálculos de velocidade. A cinética usual é a de pseudo-primeira ordem como já foi comentado anteriormente e diversos pesquisadores a têm utilizado na análise de degradação de diversos compostos como corantes (Lachheb *et al.*, 2002), herbicidas (Garcia & Takashima, 2003), etc.

1.3.6.2. Tempo de meia-vida ($t_{1/2}$)

Teoricamente, o tempo de meia vida de um contaminante é o tempo necessário para que sua concentração diminua até a metade da concentração inicial, porém é também um parâmetro dependente das respostas químicas, além de que é um complemento aos dados de velocidade de degradação. Sendo assim, assumindo-se cinética de pseudo-primeira ordem calcula-se $t_{1/2}$ como $\ln 2/k$ (Garcia *et al.*, 2006; Garcia & Takashima, 2003). Os tempos de meia-vida sugerem a possibilidade ou não do emprego de uma técnica de degradação, uma vez que $t_{1/2}$ muito elevado indica a inviabilidade de certas técnicas, como aquelas onde há grande gasto de energia como as irradiações artificiais.

1.3.6.3. Diminuição de absorvância UV/Vis e/ou coloração

A cor de uma amostra de água está associada ao grau de redução de intensidade que a luz sofre ao atravessá-la, e esta redução dá-se por absorção de parte da radiação eletromagnética (www.cetesb.sp.gov.br/Agua/rios/variaveis.asp) 03/2006. O impedimento da passagem de radiação altera grandemente os ciclos hidrológicos, uma vez que afetam a produção da fotossíntese (Esteves, 1998), por isso, a verificação desta variável no tratamento de efluentes é altamente importante, pois a cor residual não é desejável ao final do processo. Muitos autores analisam a diminuição de espectros de absorvância como parâmetro referente à cor das amostras, principalmente em amostras que contém corantes (Stylid *et al.*, 2003; Moraes *et al.*, 2000).

1.3.6.4. Diminuição de Demanda Química de Oxigênio (DQO)

A DQO é a quantidade de oxigênio necessária para oxidação de matéria orgânica através de um agente químico. Os valores de DQO são geralmente maiores que os de DBO¹⁷, e os testes mais rápidos. O aumento na concentração de DQO num corpo d'água se deve principalmente a despejos de origem industrial, sendo um parâmetro indispensável na caracterização de esgotos sanitários e efluentes industriais (www.cetesb.sp.gov.br/Agua/rios/variaveis.asp) 03/2006. No caso de amostras provenientes de degradação, a análise da DQO se torna relevante, pois indica a eficiência do tratamento e em qual nível de mineralização a amostra se encontra (Stylid *et al.*, 2003; Wu *et al.*, 2001).

¹⁷ DBO: Demanda Bioquímica de Oxigênio.

1.3.6.5. Diminuição de COT

A concentração de carbono orgânico no meio reflete a concentração de contaminante orgânico presente, e a carga orgânica influencia muito a qualidade de um efluente. Efluentes com carga orgânica muito alta apresentam resistência à passagem de luz, reduzem drasticamente a quantidade de oxigênio dissolvido no corpo receptor (Esteves, 1998), além do que os poluentes orgânicos, principalmente os aromáticos, apresentam-se não raramente tóxicos à biota e ainda de caráter carcinogênico (Cisneros *et al.*, 2002). Portanto, a análise da redução de COT é um dos parâmetros mais relevantes em análises de águas residuárias, sendo um dos mais pesquisados (Kock *et al.*, 2002; Tanaka *et al.*, 2000).

1.3.6.6. Formação de íons inorgânicos e gás carbônico

A formação de íons inorgânicos é consequência da mineralização das estruturas orgânicas contendo heteroátomos¹⁸ durante as técnicas de degradação, portanto a determinação das concentrações destes compostos é de extrema importância durante a caracterização de um processo. Estes parâmetros indicam através de balanço de massas no caso de degradação de amostras padrão ou ainda pelo simples aumento de concentração das mesmas no caso de amostras reais a eficiência do processo em si, uma vez que é a mineralização que indica a real degradação dos compostos orgânicos (Kock *et al.*, 2002; Lachheb *et al.*, 2002).

¹⁸ Heteroátomos: átomos estruturais dos compostos orgânicos diferentes de C e H.

1.3.6.7. Evolução de condutividade

Juntamente com a mineralização há a possibilidade de acompanhamento da evolução da condutividade das amostras durante as degradações, pois este parâmetro confirma o aumento na concentração de íons em solução, fato que sugere mineralização (Stylid *et al.*, 2003). Desta forma, mesmo quando não se consegue determinações precisas das concentrações dos íons em particular, pode-se ter noção da mineralização através do aumento nos valores de condutividade.

1.3.6.8. Diminuição da toxicidade

A poluição industrial antropogênica faz com que o ambiente aquático receba grandes quantidades de substâncias (contaminantes) que podem afetar diretamente os organismos bênticos e indiretamente outros organismos através da cadeia trófica, ou durante processos de ressuspensão que podem tornar os poluentes biodisponíveis (Beltrami *et al.*, 1999) chegando a atingir o ser humano. Os testes de toxicidade são usados extensivamente para verificar, além da qualidade do ambiente, a viabilidade de produtos químicos industriais e domésticos e seu nível de degradabilidade e a possibilidade de se tornarem contaminantes do meio aquático. Os efluentes industriais são uma mistura de componentes tóxicos, que aliado à diversidade do meio receptor, dificulta a determinação da contribuição de cada componente à toxicidade, sendo que esta varia com a diluição e dispersão dos contaminantes na água.

A toxicidade aquática não é somente um parâmetro importante para avaliação da qualidade da água e para dimensionar o perigo potencial das

descargas de resíduos, ela é uma ferramenta complementar na análise dos resíduos (Reemtsma, 2001). Com o aparecimento de testes biológicos e microbiológicos, as aproximações feitas sobre a poluição da água na área biológica tornaram-se quase tão exatas quanto as aproximações químicas. Tradicionalmente, a qualidade dos efluentes descarregados no ambiente aquático é mais controlado pela legislação do ponto de vista químico. Porém, as aproximações químicas possuem limitações e a maior delas é a inabilidade de avaliar a biodisponibilidade de contaminantes à biota. Sob condições específicas os testes de toxicidade podem ser usados para este propósito. As avaliações químicas aliadas a estudos toxicológicos podem implementar vários processos estudados (Manusadzianas *et al.*, 2003; Moraes *et al.*, 2000). Devido à complexidade dos ecossistemas aquáticos e das características multifuncionais dos testes de toxicidade, estes podem ser realizados com a mais variada gama de espécies biológicas de diferentes níveis tróficos, como cladóceros – daphnias e ceriodaphnias (Menezes *et al.*, 2005; Fernandez-Alba *et al.*, 2002; Alves, 1999; Versteeg *et al.*, 1997), crustáceos (Bizukoje *et al.*, 2005; Sauer *et al.*, 2005; Guerra, 2001), peixes (Menezes *et al.*, 2005; Alves, 1999), algas (Tsvetnenko & Evans, 2002; Fernandez-Alba *et al.*, 2002), bactérias (Gottlieb *et al.*, 2003; Fernandez-Alba *et al.*, 2002; Vandermeulen *et al.*, 1985), células (Bhat *et al.*, 2001), plantas (Kummerová & Kmentová, 2004; Casa *et al.*, 2003; Ortega *et al.*, 1996) etc, dependendo apenas da disponibilidade de cada pesquisador.

Os organismos vivos são quase sempre expostos a agentes ambientais que podem afetá-los tanto em nível celular quanto molecular, possuindo feitos genotóxicos¹⁹. Estudos do potencial genotóxico são importantes para prever o

¹⁹ Genotóxicos: substâncias que podem afetar os processos vitais de duplicação e transcrição gênica, cujas alterações também possam causar mutações e aberrações cromossômicas, fenômenos que podem levar a processos cancerosos e morte celular (Costa & Menk, 2000). Termo geral, usado para se referir a citotoxicidade (toxicidade celular) e mutagenicidade (mutação do DNA celular).

impacto que certos agentes podem causar às populações animal, vegetal e, conseqüentemente, humana.

1.3.6.8.1. Testes de germinação de sementes de alface – *Lactuca sativa* – (fitotoxicidade)²⁰

A germinação é uma seqüência de eventos fisiológicos influenciada por fatores externos (ambientais) e internos (dormência, inibidores e promotores da germinação das sementes); cada fator pode atuar por si ou em interação com os demais. A germinação é um fenômeno biológico que pode ser considerado pelos botânicos como a retomada do crescimento do embrião, com o subsequente rompimento do tegumento pela radícula²¹ (Ferreira & Borghetti, 2004). Dentre os principais fatores que afetam a germinação pode-se citar: a luz, a temperatura, a disponibilidade de água e o oxigênio.

Entre os fatores ambientais, a água é o fator que mais influencia o processo de germinação. Com a absorção de água, por embebição, ocorre a rehidratação dos tecidos e, conseqüentemente, a intensificação da respiração e de todas as outras atividades metabólicas, que resultam com o fornecimento de energia e nutrientes necessários para a retomada de crescimento por parte do eixo embrionário (Souza, 2005). Com isso, infere-se que se a água estiver contaminada por agentes tóxicos, todo o processo germinativo estará ameaçado, desta forma, a avaliação da germinação de espécies sensíveis se torna altamente importante.

A semente de alface (*Lactuca sativa*) não é uma espécie representativa de ecossistemas aquáticos, e a informação gerada a partir desta prova de toxicidade

²⁰ Fitotoxicidade: capacidade que certas substâncias têm de afetar o desenvolvimento de plantas (Sobrero & Ronco, 2004).

²¹ Radícula: Talo.

proporciona dados a cerca do possível efeito dos contaminantes nas comunidades vegetais das margens dos corpos de água contaminados, sendo também uma espécie interessante de considerar por sua importância do ponto de vista do setor olerícola²², sendo uma das espécies vegetais bastante empregadas na avaliação da germinação, por ser facilmente obtida e por oferecer resultados rápidos e fáceis de avaliar (Sobrero & Ronco, 2004). Os bioensaios com este tipo de semente são provas estáticas de toxicidade aguda (120 h de exposição), nos quais se podem avaliar os efeitos fitotóxicos de compostos puros ou de misturas complexas no processo de germinação e desenvolvimento de plântulas durante os primeiros dias de crescimento. Como pontos finais para avaliação dos efeitos fitotóxicos, se avalia a inibição da germinação e a inibição do crescimento da raiz e radícula. Vários pesquisadores têm empregado esta espécie em seus estudos (Souza, 2005; Ginos *et al.*, 2006; Kummerová e Kmentová, 2004; Beltrami *et al.*, 1999; Ortega *et al.*, 1996).

1.3.6.8.2. Testes de toxicidade aguda com micro-crustáceos - *Artemia salina* (Ecotoxicidade)²³

A *Artemia salina* é um pequeno crustáceo que habita lagoas temporárias de águas salgadas, onde poucos animais podem sobreviver, possuindo o melhor sistema de osmorregulação²⁴ do reino animal, além de resistir em ambientes de baixos níveis de oxigênio. Com estes fatores de adaptação podem coexistir em densidades de população muito elevadas (Barnabé, 1994).

²² Setor Olerícola: Produção de hortaliças.

²³ Ecotoxicidade: Toxicidade de efluentes e substâncias químicas sobre o meio ambiente.

²⁴ Osmorregulação: Manutenção do líquido corporal em salinidade constante (9 g L⁻¹) através de osmose (<http://www.aquatic.unizar.es/N3/art1102/artemia.htm>).

Por estes motivos a utilização de artemias para testes de toxicidade tem aumentado, pois além de responder aos compostos testes sem ser influenciada pela concentração salina do meio, sua obtenção é muito fácil e de baixo custo, uma vez que tem capacidade de formar cistos dormentes, fornecendo material biológico que pode ser armazenado durante longos períodos de tempo (superiores a seis meses) sem perda de viabilidade e sem necessidade de manutenção de cultura contínua de organismos teste (Calow, 1993).

Muitos autores já publicaram trabalhos utilizando *Artemia salina* em seus ensaios de toxicidade (Sauer *et al.*, 2005; Bizukoje *et al.*, 2005; Guerra *et al.*, 2001).

1.4. Objetivos da pesquisa

Avaliar e caracterizar a degradação fotocatalítica de corantes têxteis na presença de dióxido de titânio com radiação artificial e solar, a fim de otimizar as condições de trabalho com matrizes mais simples, atingindo desta forma possibilidades de reproduzir bons resultados para amostras de efluentes têxteis reais que tratam-se de matrizes mais complexas e com características distintas a cada dia de coleta.

Mineralizar efluentes têxteis reais através da utilização de TiO_2 e/ou associação de técnicas oxidativas.

Comparar a qualidade do efluente lançado sem tratamento com aquele que está sendo tratado em laboratório, além de atentar para dados de redução de toxicidade alcançados com a diminuição de compostos tóxicos em solução.

2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

2.1. Reagentes

O Dióxido de titânio (TiO₂ P-25, 80 % anatase, 20 % rutilo, com superfície específica de 50 m² g⁻¹) foi gentilmente cedido por Degussa do Brasil). Assim como os efluentes Têxteis reais e os corantes padrões azul brilhante remazol RN[®] (C₂₂H₁₆O₁₁N₂S₃Na₂, Daystar); preto remazol 5[®] (C₂₆H₂₁O₁₉N₅S₆Na₄, Quimisa); vermelho procion HE7B[®] (C₅₂H₃₄O₂₆N₁₄S₈Cl₂, Quimisa); amarelo procion HE4R[®] (C₅₂H₃₈O₂₆N₁₈S₈Cl₂, Quimisa) foram doados por MR-Malharia de Maringá. O peróxido de hidrogênio (H₂O₂, 30 % v/v, P.A.) foi obtido da Synth.

Os demais reagentes utilizados foram de grau analítico e utilizados sem purificação prévia.

2.2. Preparo de Soluções Padrão, Misturas e Amostras Reais

Em balões volumétricos (Vidrolabor) de 1000 ± 0,01 mL, soluções estoque de 1,00 g L⁻¹ dos quatro corantes padrão (AR, PR, AP e VP) foram preparadas através da dissolução de 1,00 g de corante em 1000 mL de água destilada. A partir destas soluções foram feitas diluições pertinentes para obtenção de soluções de 50,0 mg L⁻¹ de corante padrão puro que mostram coloração característica de acordo com a Figura 18, ou ainda misturas de quantidades

equivalentes dos quatro corantes totalizando 40,0 ou 100,0 mg L⁻¹. As soluções estoque foram guardadas em frascos âmbar no escuro.



Figura 18: Perfil visual das soluções de corantes têxteis padrões 50,0 mg L⁻¹.

A Figura 19 indica o perfil visual de alguns efluentes têxteis obtidos em diferentes dias de coleta. Em relação a estas amostras, ainda na indústria (malharia), na saída das máquinas, elas apresentavam pH em torno de 12,5, então sofriam ajuste de pH para 7 – 8 através da adição de HCl, porém, como mostra a Figura 20, antes de qualquer tratamento físico ou químico (na primeira lagoa de estabilização) as amostras eram acondicionadas em galões de 5 L e transportadas até o laboratório, onde eram imediatamente caracterizadas e irradiadas durante a semana posterior. As amostras provenientes das irradiações eram estocadas em geladeira.



Figura 20: Local de coleta das amostras.

2.3. Procedimentos de adsorção

2.3.1. Efeito da variação do tempo de sonicação

Para 200,0 mL de cada uma das soluções dos corantes (VP, AP, PR e AR) $50,0 \text{ mg L}^{-1}$, foram adicionadas as quantidades de TiO_2 1,0 ou $4,0 \text{ g L}^{-1}$. Todas as suspensões foram sonicadas por 1 h no escuro. Durante este período as amostras foram coletadas a cada 10 min com seringas (Ibrasgamma[®] 5 mL) e as suspensões filtradas em filtros Millipore[®] (membrana de teflon não estéril com estrutura de polietileno, $0,22 \text{ }\mu\text{m}$ de porosidade e 25 mm de diâmetro, JBRGP2525). Após 1 h de sonicação a suspensão remanescente foi também filtrada em membranas Millipore[®] (membranas de éster de celulose, hidrofílica e não estéril, $0,45 \text{ }\mu\text{m}$ de porosidade e 47 mm de diâmetro, GSWP04700) e o TiO_2 separado e seco em liofilizador (Christ Alpha 1-2 LD) por 72 h, e as amostras encaminhadas para análises de Infravermelho com Transformada de Fourier – FTIR (Nichelson, Bomem Easy MB-100), e Microscopia de Varredura Eletrônica – MEV (Shimadzu, SS-550 Superscan).

A solução filtrada foi analisada em espectrofotômetro UV/Vis (Shimadzu 1240) nos comprimentos de onda de absorção máxima de cada corante e na forma de espectros no caso de misturas dos corantes.

2.3.2. Efeito da variação de pH

O pH das suspensões sonicadas, formadas por $1,0 \text{ g L}^{-1}$ de TiO_2 em 200 mL de solução individual de cada corante $50,0 \text{ mg L}^{-1}$, foi corrigido respectivamente para 3,0; 7,0 ou 11,0 pela adição adequada de $\text{HCl } 1,0 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ ou $\text{NaOH } 1,0 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ em cada reator e, posteriormente, sonicadas de acordo com o mesmo procedimento representado em 2.3.1.

2.3.3. Estudo Computacional de Previsão de Cargas Parciais

Pelo fato dos métodos *ab initio* não gerarem bons resultados para moléculas tão grandes quanto a dos corantes estudados, foi utilizado o método semi-empírico MNDO/D por apresentar melhores resultados para cálculos de geometria de moléculas contendo S, N e O, em comparação aos métodos AM1 e PM3. As cargas calculadas pelo programa PC-Spartan-Pro segundo a definição de Mulliken foram utilizadas para prever o comportamento dos corantes em relação à superfície do TiO_2 (Deppmeier *et al.*, 1999).

2.4. Procedimentos de irradiação artificial

2.4.1. Reator de irradiação artificial

Três reatores cônicos em vidro de borossilicato (600 mL de capacidade, espectro de absorção mostrado na Figura 21 contendo 500 mL de suspensão em cada um, foram colocados sobre agitadores magnéticos a

aproximadamente 15 cm um do outro e eqüidistantes (aproximadamente 10 cm) das lâmpadas comerciais de alta pressão de vapor de mercúrio (Philips - 250 W) de espectro de radiação mostrado na Figura 22. As fontes de radiação foram fixadas na parte superior do interior de uma caixa de madeira com 80 cm de largura e altura e 50 cm de profundidade toda encapada com papel alumínio a fim de maximizar o efeito da radiação, evitando sua dispersão. Quatro ventiladores foram colocados nas paredes laterais do reator e em alturas diferentes para minimizar o efeito do calor gerado pelas lâmpadas durante as irradiações, conforme mostrado na Figura 23.

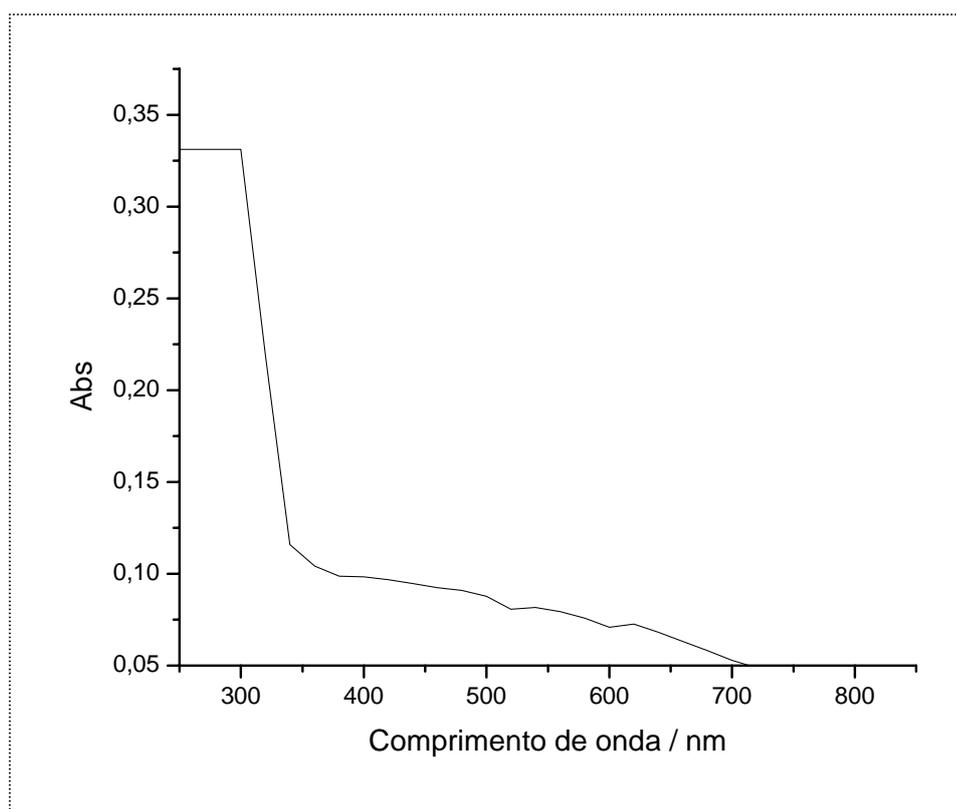


Figura 21: Espectro de absorção do vidro de borossilicato utilizado no reator.

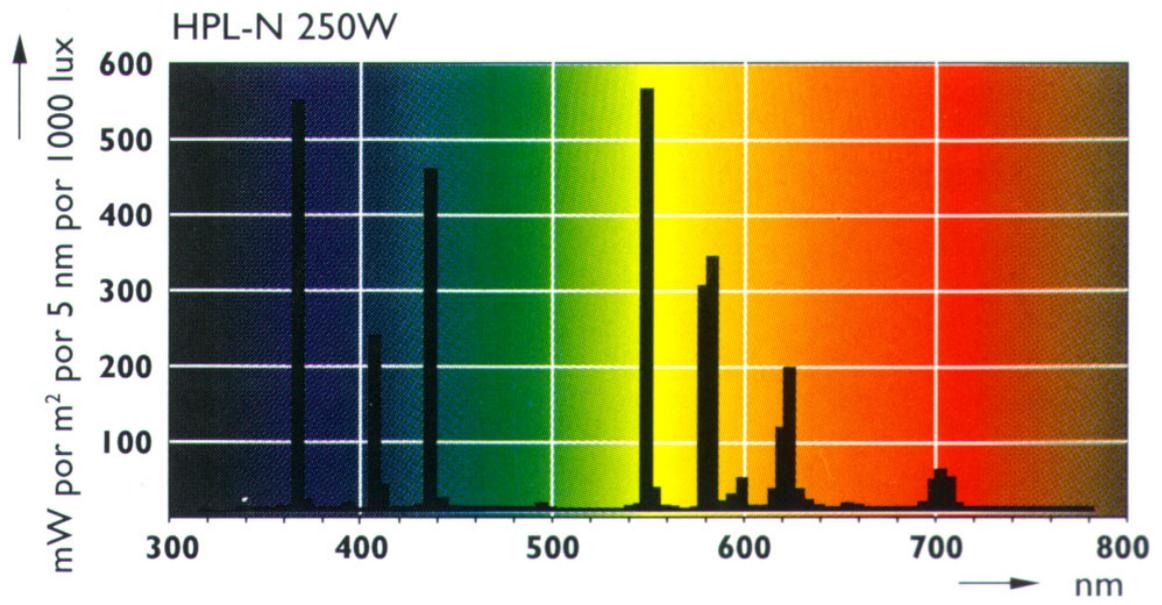


Figura 22: Espectro de emissão da lâmpada de vapor de mercúrio.

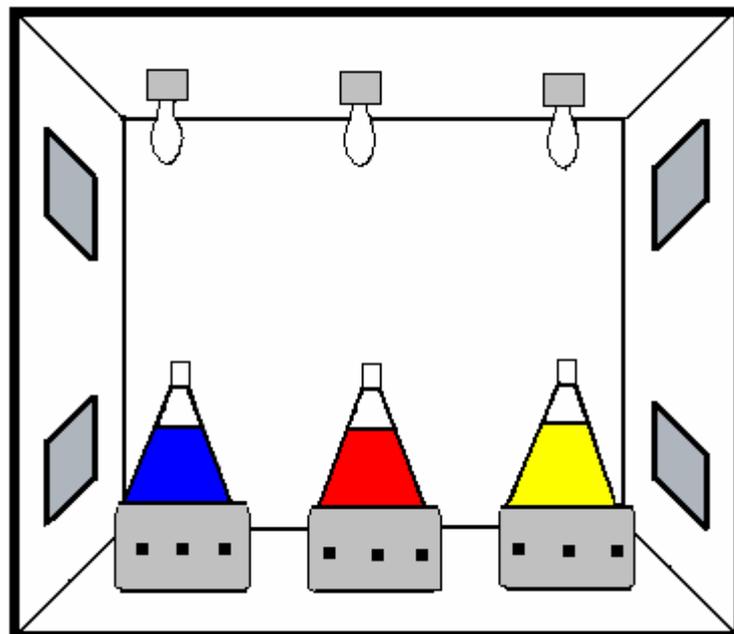


Figura 23: Reator de radiação artificial.

2.4.2. Irradiação artificial das soluções de corantes padrões, misturas e efluentes reais em suspensão de TiO_2 em condições ambiente

Para todas as irradiações realizadas em condições ambiente (sem controle de temperatura), foram utilizados três reatores contendo em cada um destes 500,0 mL de solução de corante, mistura ou efluente têxtil real e uma quantidade conhecida de TiO_2 . Todas as suspensões foram sonicadas por 20 min no escuro, e submetidas posteriormente à irradiação por lâmpada de Hg de 250 W sem bulbo, cujo espectro é mostrado na Figura 23, sob agitação magnética de 900 rpm aproximadamente. A variação na temperatura foi monitorada através de um termômetro. Em tempos pré-determinados foram coletadas alíquotas das suspensões para posterior análise.

2.4.2.1. Irradiação de corantes padrão

Nestes experimentos foram testadas diferentes condições, como massa de TiO_2 (0,25; 0,50; 0,75 e 1,00 g L^{-1}) em pH 3,50 (melhor faixa determinada em estudos prévios de adsorção) e presença de H_2O_2 ($1,0 \cdot 10^{-2}$ mol. L^{-1}) com TiO_2 (0,50 g L^{-1}), para se conhecer o comportamento dos corantes isolados para posterior determinação das melhores condições de irradiação das misturas dos corantes e dos efluentes têxteis reais.

2.4.2.2. Irradiação de misturas dos corantes padrão (planejamento fatorial)

Para avaliar os efeitos das concentrações de oxidante (H_2O_2), semicondutor (TiO_2) e corantes, foi realizado um planejamento fatorial para modelagem das condições experimentais. As condições mantidas durante a degradação das misturas estão listadas na Tabela 1.

Tabela 1: Condições pré-estabelecidas de concentração de (T) TiO_2 ; (H) H_2O_2 e (C) Mistura de Corante para o planejamento fatorial 2^3 .

Variável	Nível Baixo	Nível Alto
T (g L^{-1})	0.100	0.250
H (mol L^{-1})	1.10^{-4}	1.10^{-2}
C (mg L^{-1})	40	100

Como parâmetros a serem analisados foram escolhidos alguns tipos de respostas como redução de DQO e absorvância em diversos comprimentos de onda característicos (228, 254, 284, 310, 393, 543, 590 e 596 nm) e ainda a formação de íons sulfato e nitrato. Todas as respostas foram analisadas pelo Programa Design Expert (Neto *et al.*, 2001) para seleção dos modelos fatoriais.

2.4.2.3. Irradiação artificial de efluentes têxteis reais

Para os melhores resultados obtidos com as irradiações de corantes puros e misturas padrões foram repetidos os experimentos com efluentes têxteis reais sem nenhuma diluição ou filtração prévia. As amostras foram preparadas e

irradiadas da mesma forma que os padrões de corantes, nas mesmas faixas de concentrações e pH.

2.4.2.4. Experimentos de controle

2.4.2.4.1. Fotólise ou Fotossensibilização

Foram realizadas irradiações na ausência de TiO_2 usando:

a) Lâmpada de 250 W

- Corantes $50,0 \text{ mg L}^{-1}$;
- Corantes $50,0 \text{ mg L}^{-1}$ na presença de H_2O_2 $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$.

2.4.2.4.2. Degradação térmica

Os reatores contendo as suspensões formadas por 500,0 mL de corantes $50,0 \text{ mg L}^{-1}$ e $0,50 \text{ g L}^{-1}$ de TiO_2 foram cobertos por três folhas sobrepostas de papel alumínio e expostos à ação térmica da radiação.

2.4.2.4.3. Adsorção de íons na superfície do semicondutor

Foram realizados dois experimentos de adsorção de íons nitrato (NaNO_3 20 mg L^{-1}) e sulfato (Na_2SO_4 20 mg L^{-1}) na superfície do TiO_2 nas mesmas condições (pH ácido) e 6 h de irradiação.

2.5. Procedimento de irradiação solar

Para os melhores resultados obtidos com as irradiações artificiais, os procedimentos foram repetidos para a irradiação solar realizada em dois períodos: novembro/2004 e março/2005, meses correspondentes às estações da primavera e verão brasileiro, respectivamente.

As suspensões de corantes padrão ou efluentes têxteis reais foram submetidas à irradiação solar das 10 às 16 h (horário de verão no mês de novembro) ou das 9 às 15 h em horário normal no mês de março em sistema ilustrado na Figura 24.

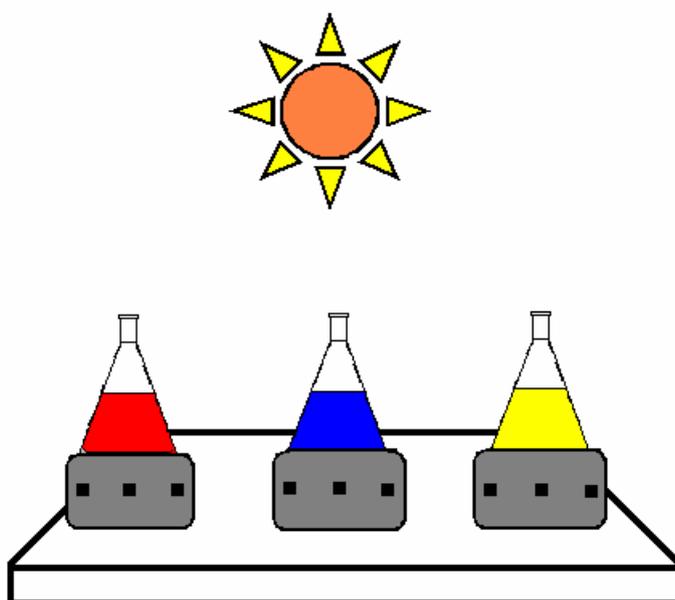


Figura 24: Reator solar: Idem ao reator artificial, porém exposto à radiação solar.

Nos dias de irradiação o clima estava seco, o céu praticamente sem nuvens e a temperatura em torno de 25°C. Na Figura 25 estão ilustrados os espectros de radiação solar monitorados através do piranômetro (Campbell

Scientific, LI 200X) em intervalos de 1 h. Nestes gráficos os picos sem interferências indicam dias sem nebulosidade.

A Tabela 2 mostra as médias das intensidades de radiação nos dias de novembro e março em que foram realizadas as irradiações.

Tabela 2: Intensidade de radiação solar medida de 9 às 15 h em intervalos de 1 h nos dias 22, 23 de março e 24 de novembro de 2004 e 08, 09 e 10 de março de 2005.

Novembro / 2004	Radiação solar média/MJ m ⁻²
22	2.97
23	2.66
24	2.36
Média: 2.66	
Março / 2005	Radiação solar média/MJ m ⁻²
08	2.72
09	2.97
10	2.86
Média: 2.85	

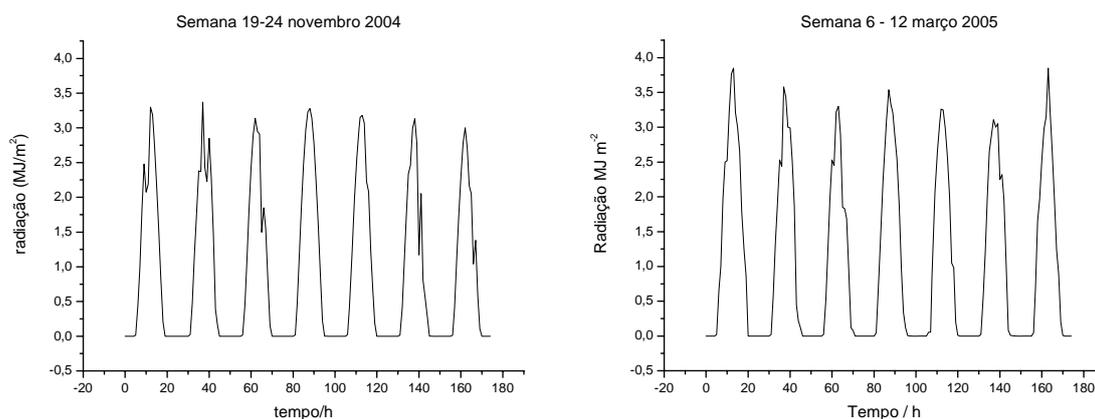


Figura 25: Espectros diários das intensidades de radiação solar (MJ m^{-2}), abrangendo comprimentos de onda na faixa de 300 a 700 nm, medidas em intervalos de 1 h, durante 24 h por 7 dias (19 a 24 de novembro de 2004 – Primavera e 06 a 12 de março de 2005 – Verão).

2.6. Coleta e tratamento das amostras irradiadas

Em tempos pré-determinados (15, 30, 45, 60, 90, 120, 180, 240 e 360 min) durante as 6 h de irradiação, foram coletadas 9 alíquotas de 5,0 mL das suspensões de corantes padrão (volume inicial, 500 mL), através de seringas ligadas aos reatores por tubos de teflon, evitando-se assim, a abertura da caixa do reator.

Após a coleta, as amostras foram centrifugadas por 30 min (6000 rpm), filtradas (Millipore® 0,45 ou 0,22 μm) para eliminação das partículas de TiO_2 e estocadas em tubos de ensaio, sob refrigeração, até a análise.

2.7. Determinações Analíticas

O processo de degradação das amostras foi efetuado através de um conjunto de técnicas analíticas, apresentadas a seguir:

2.7.1. Degradação dos corantes

As amostras foram analisadas em espectrofotômetro UV/Vis nos comprimentos de onda característicos de cada corante e ainda em 228 e 310 nm, bandas de absorção características do benzeno e naftaleno, respectivamente.

2.7.2. Degradação de misturas e efluentes têxteis reais

Para as misturas e efluentes têxteis reais foram analisados os λ (228, 254, 284, 310, 393, 543, 590 e 596 nm) em espectrofotômetro UV/Vis. Algumas amostras foram ainda submetidas à outras análises como:

(a) Cromatografia Líquida de Alta Eficiência - CLAE (Varian Pro Star, detector UV Pro Star) equipado com detector UV-Vis (Pro Star) e coluna C18 (Microsorb 100-5) 4,6 x 250 mm. O eluente utilizado foi metanol - água na proporção de 50:50 (v/v) com vazão de 0,8 mL min⁻¹. As áreas dos cromatogramas foram determinadas em 254 nm a 35°C com tempo de retenção de aproximadamente 2,5 min.

(b) Infravermelho com Transformada de Fourier - FTIR (Nichelson, Bomem Easy MB-100) em NaCl cristalino após extração da fração apolar em triclorometano (CH_2Cl_2) por agitação magnética durante 6 h e pré-concentração da amostra a 1 mL em evaporador rotatório.

(c) Carbono Orgânico Total - COT (TOC 5000-A Total Organic Carbon Analyser – Shimadzu), o equipamento foi programado para fazer leituras de carbono total e carbono inorgânico seqüencialmente e, por diferença, calcular a concentração de carbono orgânico total. Para tal fim, utilizou-se de duas curvas analíticas com 4 pontos (2,0 a 10,0 mg L^{-1}): uma para carbono total e outra para carbono inorgânico sendo que as equações da reta destas curvas foram respectivamente: (área = 253,43 + 2920,79 [CI], R = 0,9999, S = 93,148) e (área = 5247,57 + 2484,21 [CT], R = 0,9977, S = 694,68). Para adequação das amostras às curvas analíticas as mesmas precisaram ser diluídas de 25 a 100 vezes de acordo com a necessidade de cada uma.

(d) Ressonância Magnética Nuclear de Próton - RMN^1H (NMR Varian, Mercury plus 300 MHz BB spectrometer) as suspensões depois de irradiadas em diferentes intervalos de tempo, tiveram as partículas de TiO_2 removidas por filtração (Millipore[®] 0,22 μm). Posteriormente a porção líquida foi removida por diminuição de pressão e o resíduo remanescente solubilizado em 0,5 mL de D_2O .

2.7.3. H₂O₂ Residual

Com a finalidade de verificar o consumo da substância oxidante adicionada no início do processo de fotocatalise, fez-se necessário a sua quantificação final e até mesmo sua evolução durante o processo de fotodegradação de misturas de corantes e efluentes, para se garantir a mínima toxicidade do resíduo final, já que o peróxido não consumido pode prejudicar a qualidade do resíduo gerado. Para este fim usou-se o método do Metavanadato de Amônio (Silva *et al.*, 2004).

- a) Metavanadato de Amônio (NH₄VO₃) – 0,06 mol L⁻¹: pesou-se 0,705 g de NH₄VO₃ e diluiu-se para 100 mL com H₂SO₄ 0,36 mol L⁻¹ (obtido pela dissolução de 2 mL de H₂SO₄ para 100 mL com água destilada).
- b) Curva de calibração: Em balões volumétricos de 25,0 mL foram adicionadas vários volumes de padrão H₂O₂ de 100,0 mg L⁻¹, para se obter diferentes diluições de 1,0 a 10,0 mg L⁻¹ de H₂O₂, posteriormente foi adicionado 1,60 mL de NH₄VO₃ e o volume aferido para 25,00 mL com água destilada. As medidas de absorvância foram realizadas em 452,5 nm. A curva analítica obtida apresentou a seguinte equação da reta: $ABS = 0,0054 + 0,0096 [H_2O_2]$.
- c) Determinação das concentrações nas amostras: As concentrações de peróxido nas amostras degradadas foram determinadas utilizando-se o mesmo procedimento, porém sem adição de padrão de H₂O₂. As amostras também foram diluídas quando necessário.

2.7.4. Mineralização

Para verificar a mineralização dos corantes foram realizadas algumas medidas para caracterizar a formação de íons nitrato, amônio, sulfato e remoção de DQO.

A maioria das análises químicas foi realizada de acordo com os procedimentos do Standard Methods (APHA, 1998) e estão mostradas na Tabela 3, porém a determinação de íons amônio também foi feita pelo método de Berthelot modificado (Patton *et al.*, 1977) no caso dos corantes padrões.

Tabela 3: Métodos analíticos.

Parâmetro/Método	Fonte
DQO (refluxo aberto)	5220 – COD – A*
Nitrato (redução em coluna com cádmio)	4500 – NO ₃ ⁻ - E*
Nitrogênio Orgânico	Manual Cetesb
Nitrogênio Amoniacal	Manual Cetesb
Sulfato (turbidimetria)	4500 – SO ₄ ²⁻ - E*

* Seções do Standard Methods (APHA, 1998).

2.7.4.1. Determinação da Demanda Química de Oxigênio (DQO) pelo Método Titrimétrico em Refluxo Aberto

a) Solução digestora de Dicromato de Potássio (K₂Cr₂O₇) – 0,250 mol L⁻¹:

Solubilizou-se 12,259 g de $K_2Cr_2O_7$, previamente seco a $105\text{ }^\circ\text{C}$ por 2 h, e diluiu-se a 1000 mL com água destilada.

- b) Solução de catálise Ag_2SO_4/H_2SO_4 : Adicionou-se 20,0 g de Ag_2SO_4 a 1500 mL de H_2SO_4 concentrado. Aguardou-se de 1 a 2 dias para total dissolução do Ag_2SO_4 .
- c) Solução indicadora ferroin: Solubilizou-se 1,485 g de 1,10-molibdato de fenantrolina e 695 mg de $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ em água destilada e diluiu-se a 100 mL.
- d) Solução padrão de sulfato ferroso amoniacal (SFA) - $0,250\text{ mol L}^{-1}$: Dissolveu-se em 500 mL de água destilada 98,0 g de $Fe(NH_4)_2(SO_4) \cdot 6H_2O$, 20 mL de H_2SO_4 concentrado, esperou-se resfriar e completou-se o volume a 1000 mL. Esta solução foi titulada com $K_2Cr_2O_7$ ($0,250\text{ mol L}^{-1}$) a cada utilização.

Para a padronização desta solução, adicionou-se em um erlenmeyer de 125 mL 10,0 mL de água destilada, 5,0 mL de solução digestora e 15,0 mL de solução de catálise. Aguardou-se o resfriamento a temperatura ambiente, adicionaram-se 3 gotas de solução indicadora ferroin e titulou-se com a solução padrão de sulfato ferroso amoniacal.

Cálculo da concentração da solução:

$$SFA(mol / L) = \frac{V(K_2Cr_2O_7) \times 0,250}{V(SFA)}$$

- e) Procedimento analítico: Colocou-se em balões de fundo chato de vidro (com volume de 250 mL) 0,4 g de sulfato de mercúrio (para eliminação da interferência de cloretos) 10,0 ou 20,0 mL da amostra (quando

necessário), 5,0 mL de solução digestora, 15,0 mL solução de catálise e algumas pérolas de vidro. Os frascos foram levemente agitados e adaptados ao condensador de refluxo, onde permaneceram por 2 h. Havendo a indicação de coloração esverdeada a amostra deveria ser diluída e refeita. Esperou-se resfriar a temperatura ambiente, e transferiu-se para frascos erlenmeyer de 125 mL, adicionou-se 3 gotas de solução indicadora ferroin e titulou-se com a solução padrão de SFA. O ponto final da titulação ocorreu quando a solução passou de verde a vermelho

- Cálculo:

$$DQO(mgO_2/L) = \frac{(A - B) \times M \times 8000}{V}$$

onde:

A = mL SFA usado para titular o branco;

B = mL SFA usado para titular a amostra;

M = concentração da solução de SFA;

V = Volume de amostra.

2.7.4.2. Determinação de íons sulfato pelo método turbidimétrico

- a) Cloreto de Bário (BaCl₂) - 5%: solubilizou-se 10,0 g de BaCl₂ em 200 mL de água destilada.
- b) Solução padrão de Sulfato de Sódio (Na₂SO₄): em balão volumétrico preparou-se uma solução de 1000 mg L⁻¹ de Na₂SO₄ através da solubilização de 0,142 g deste sal em 100,0 mL de água destilada. A partir

desta solução foram feitas várias diluições obtendo-se uma curva de 1 a 100 mg L⁻¹.

- c) Curva de Calibração: Em béqueres de 50,0 mL adicionou-se 20,0 mL dos padrões e alguma gotas de HCl 0,1 mol L⁻¹, levou-se à chapa de aquecimento até a fervura. Posteriormente à esta solução, foram adicionados 2 mL de BaCl₂, esperou-se resfriamento até temperatura ambiente e transferiu-se estas soluções para balões de 25,0 mL e volume completado com água destilada. As leituras foram realizadas em espectrofotômetro em 400 nm. Para diferentes curvas foram obtidas as seguintes equações da reta: (ABS = 0,02335 + 0,0037 [SO₄²⁻]; R=0,9994; S=0,0059).
- d) Determinação das concentrações nas amostras: O mesmo procedimento da preparação da curva foi utilizado para preparação das amostras e as determinações das concentrações pela utilização da equação da reta.

2.7.4.3. Determinação de nitrato pelo método de redução em coluna de cádmio

- a) Tratamento dos grânulos de cádmio/cobre: Os grânulos de cádmio foram tratados com HCl 6,0 mol L⁻¹ e lavados com água desionizada. Posteriormente adicionou-se 100 mL de uma solução de CuSO₄ 2% deixando-se em repouso por 5 min. A seguir os grânulos foram lavados suavemente com água desionizada e empacotados na coluna de maneira que os grânulos atingissem 18 cm comprimento sem bolhas de ar

remanescentes.

- b) Solução tampão de ácido bórico (H_3BO_3): Dissolveu-se 61,8 g de ácido bórico, 8,0 g de hidróxido de sódio e 1 g de EDTA em água desionizada e completou-se o volume a 1000 mL.
- c) Preparação do reagente de cor: Em 800 mL de água deionizada adicionou-se 100 mL de ácido fosfórico 85 % e 10 g de sulfanilamida. Após a total dissolução adicionou-se 1 g de N-(naftil)-etilenodiamida dihidróxido clorídrico, então, completou-se o volume a 1000 mL com água desionizada. Esta solução permaneceu estável por 1 mês e foi estocada em refrigerador.
- d) Procedimento analítico: Ajustou-se o pH da amostra entre 7 e 9. Para a redução da amostra, em um balão volumétrico de 100,0 mL adicionou-se 10,0 mL de amostra, 1,0 mL de solução tampão e completou-se o volume com água desionizada. Eluiu-se a amostra pela coluna de maneira que o fluxo permanecesse entre 7 e 10 mL min^{-1} . Descartaram-se os primeiros 25 mL, e a seguir foram coletados 50 mL, sendo descartados o restante. Posteriormente, adicionaram-se 2,0 mL do reagente de cor o mais rápido possível aos 50 mL coletados. As medidas da absorvância foram realizadas em 543 nm entre 10 min e 2 h depois, em espectrofotômetro UV-Vis. A curva analítica obtida apresentou a seguinte equação da reta ($ABS = -0,00168 + 0,30335 [NO_3^-]$; $R=0,9998$).

2.7.4.4. Determinação de Nitrogênio Amoniacal (Silva, 1977 - Manual Cetesb)

- a) Tampão Fosfato (KH_2PO_4/ K_2HPO_4) - 0,50 mol L^{-1} : em um balão dissolveu-

se com água destilada 14,30 g de KH_2PO_4 (anidro) e 68,80 g de K_2HPO_4 .

O volume foi aferido para 1000 mL;

- b) Carbonato de Sódio (Na_2CO_3) - $0,010 \text{ mol L}^{-1}$: dissolveu-se para 1000 mL 1,060 g de Na_2CO_3 .
- c) Ácido Sulfúrico (H_2SO_4) – $0,020 \text{ mol L}^{-1}$: Adicionou-se 3,0 mL de H_2SO_4 em 1000 mL de água destilada, esperou-se a solução esfriar e completou-se o volume para 1000 mL (concentração de aproximadamente $0,05 \text{ mol L}^{-1}$). Tomou-se 200,0 mL da solução de diluiu-se para 1000 mL. Esta solução sempre foi padronizada com o carbonato de sódio, e usando o alaranjado de metila como indicador.
- d) Vermelho de Metila - 0,20 %: Dissolveu-se 200,0 mg de vermelho de metila em álcool 95 % o suficiente para solubilização, em seguida em balão volumétrico, o volume foi ajustado para 100 mL com água destilada.
- e) Azul de Metileno - 0,20 %: Dissolveu-se 200,0 mg de azul de metileno em álcool 95 % o suficiente para solubilização, em seguida em balão volumétrico, o volume foi ajustado para 100 mL com água destilada.
- f) Indicador Misto: Para cada dois volumes da solução de vermelho de metila, adicionou-se um volume da solução de azul de metileno. (OBS: A solução é estável por um mês).
- g) Solução indicadora de ácido bórico (H_3BO_3): Dissolveu-se 20,0 g de H_3BO_3 em água destilada e acrescentou-se 10,0 mL da solução do indicador misto. Completou-se o volume para 1000 mL. (OBS: Solução estável por um mês).
- h) Procedimento Analítico: Em balão Kjeldahl adicionou-se 100 mL de amostra, neutralizou-se o pH para 7,0 e adicionou-se 12,0 mL de tampão

fosfato, destilou-se 50 mL. A solução destilada foi recolhida em erlenmeyer contendo 50 mL da solução indicadora de ácido bórico, que fica verde em contato com o destilado. Titulou-se a solução final com H_2SO_4 0,010 mol L^{-1} , tendo como ponto de viragem a passagem da coloração verde para rosa.

Cálculo:

$$N_{\text{amoniacal}}(\text{mg} / \text{L}) = \frac{(A - B) \times 0,28 \times 1000}{C}$$

Onde,

A= H_2SO_4 gasto na titulação da amostra;

B= H_2SO_4 gasto na titulação do branco;

C= V de amostra em mL.

2.7.4.5. Determinação de Nitrogênio Orgânico (Silva, 1977 – Manual da Cetesb)

- a) Reativo de Nessler: Dissolveu-se 100,0 g de HgI_2 e 70,0 g de KI em pequena quantidade de água desionizada. Esta mistura foi lentamente adicionada a uma solução fria de 160,0 g de NaOH em 150,0 mL de água destilada, sob agitação constante. Esta solução foi guardada em frasco âmbar (estável por um ano).
- b) Tampão Fosfato ($\text{KH}_2\text{PO}_4/\text{K}_2\text{HPO}_4$) - 0,50 mol L^{-1} : Idem a 2.7.4.4. (a).
- c) Solução de Sulfato de Mercúrio (HgSO_4): Dissolveu-se 8,0 g de óxido vermelho de mercúrio em 50 mL de ácido sulfúrico (1:5) e diluiu-se a 100,0 mL com água destilada.

- d) Solução ácida sulfato de potássio e sulfato de mercúrio: Em 1300 mL de água destilada dissolveu-se 267,0 g de K_2SO_4 e adicionou-se 400,0 mL de H_2SO_4 concentrado. A esta solução foi adicionada 50,0 mL da solução de $HgSO_4$ e o volume completado para 2,0 L.
- e) Solução de Tiosulfato de Sódio – Hidróxido de Sódio: Dissolveu-se 500,0 g de NaOH e 25,0 g de $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ em água destilada e aferiu-se o volume para 1,0 L.
- f) Solução indicadora de Fenolftaleína: Em 500,0 mL de álcool etílico dissolveu-se 5,0 g de fenolftaleína, posteriormente adicionou-se 500,0 mL de água destilada.
- g) Solução indicadora de ácido bórico (H_3BO_3): Idem a 2.7.4.4. (g).
- h) Indicador misto: Idem a 2.7.4.4. (f).
- i) Procedimento Analítico: Uma alíquota de 50,0 mL de amostra foi adicionada em um balão Kjeldahl de 800 mL, juntando-se a seguir 150 mL de água bidestilada. Neutralizou-se a pH 7,0 através da adição de tampão de fosfato.

Eliminou-se toda a amônia livre por ebulição (reduzindo-se o volume pela metade), adicionou-se algumas gotas do Reativo de Nessler para verificar a ausência de amônia e, em seguida, adicionou-se 25,0 mL da solução ácida. Procedeu-se a digestão da mistura. Quando a solução tornou-se límpida, deixou-se em ebulição por mais 30 min. O resíduo foi resfriado e completado o volume com 150,0 mL de água bidestilada.

A mistura resultante foi alcalinizada pela solução de tiosulfato-hidróxido de sódio, usando como indicador a fenolftaleína.

Em um Erlenmeyer de 500 mL foram adicionados 50,0 mL de

solução de ácido bórico para receber o destilado. Durante a destilação a temperatura da coluna não ultrapassou 29°C.

Recolheu-se cerca de 100 mL do destilado e titulou-se com H_2SO_4 0,010 mol L^{-1} .

Para fins de cálculo, utilizou-se um branco com todos os reagentes utilizados com exceção da amostra.

Cálculo:

$$N_{\text{orgânico}}(\text{mg} / \text{L}) = \frac{(A - B) \times 0,28 \times 1000}{C}$$

Onde:

A= H_2SO_4 gasto na titulação da amostra;

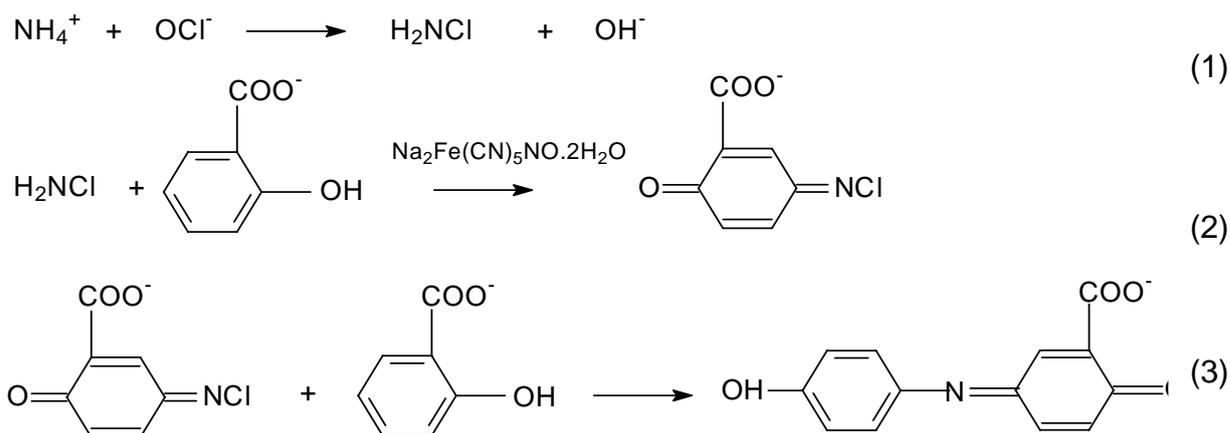
B= H_2SO_4 gasto na titulação do branco;

C= V de amostra em mL.

2.7.4.6. Íons amônio pelo método de Berthelot modificado

Devido à baixa concentração de NH_4^+ nos experimentos, os íons amônio produzidos na fotodegradação de corantes padrão foram determinados espectrofotometricamente, utilizando-se um método mais sensível, o método de Berthelot modificado, no qual o fenol é substituído pelo íon salicilato, menos tóxico (Patton et al, 1977; Kempers & Kok, 1989; Rocha et al., 1989, Nóbrega et al., 1995;). Este método mostra que a monocloroamina (H_2NCl) produzida pela reação do íon amônio (NH_4^+) com hipoclorito (OCl^-) reage lentamente com o íon salicilato ($\text{C}_6\text{H}_4\text{OHCOO}^-$). Assim, é necessária a adição de um catalisador como nitroprussiato de sódio ($\text{Na}_2\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO} \cdot \text{H}_2\text{O}$) que, rapidamente forma outro intermediário mais

instável e na seqüência, o complexo azul de indofenol. O mecanismo de reação usando-se este íon é semelhante ao do fenol, no qual o produto final pode ser ainda caracterizado como o complexo azul de indofenol (Patton et al., 1977) mostrado no Esquema 3.



Esquema 3: Seqüência de reações utilizadas para caracterização do íon amônio através da formação do complexo azul de indofenol.

Devido à instabilidade de algumas das soluções, como salicilato de sódio e hipoclorito de sódio, utilizadas na determinação da concentração de NH_4^+ , todas as soluções foram preparadas com, no máximo, 24 h de antecedência às medidas de absorvâncias.

- a) Ácido salicílico 1,25% (m/v) em NaOH 0,35 mol L⁻¹: 6,250 g de ácido salicílico foi transferido para um balão volumétrico de 500 mL e o volume completado com NaOH 0,35 mol L⁻¹ preparada anteriormente, pela dissolução de 7,00 g de NaOH em água ultrapurificada num balão volumétrico de 500 mL.

- b) Nitroprussiato de sódio 0,50% (m/v): 2,500 g de nitroprussiato de sódio foi transferido para um balão volumétrico de 500 mL e o volume completado com água ultrapurificada.
- c) Hipoclorito de sódio 0,20% (v/v): 25,00 mL de hipoclorito foi transferido para um balão volumétrico de 100 mL e o volume completado com água ultrapurificada.
- d) Cloreto de amônio: em um balão volumétrico de 1000 mL foi dissolvido 1,00 g de cloreto de amônio em água ultrapura (Milli-Q[®]), resultando em (1000 ppm). Alíquotas desta matriz foram diluídas adequadamente para se obter soluções de concentração entre 1,0 e 10,0 mg L⁻¹.
- e) Procedimento Analítico: Foram adicionados 7,0 mL das soluções de salicilato de sódio, nitroprussiato de sódio e hipoclorito de sódio, nesta seqüência, em um balão com capacidade de 25,00 mL. Em seguida, foram adicionados volumes adequados das soluções de cloreto de amônio e completado para 25,00 mL com água ultrapurificada. As medidas de absorvância foram realizadas em 694 nm. A curva analítica obtida apresentou a seguinte equação da reta: $ABS = 0,0171 + 427,956 [NH_4^+]$.
- f) Determinação das concentrações nas amostras: A concentração de NH₄⁺ nas amostras degradadas dos corantes foi determinada utilizando-se o mesmo procedimento com exceção da adição de solução padrão (cloreto de amônio) e água. O volume de 25,00 mL foi completado com a amostra. As soluções foram agitadas manualmente, deixando-as em repouso por 90 minutos e as absorvâncias medidas em 694 nm. Para cada irradiação, as absorvâncias foram plotadas em função da concentração de NH₄⁺.

2.8. Testes de toxicidade

2.8.1. Testes de germinação de sementes de alface – *Lactuca sativa* – (fitotoxicidade)

Os bioensaios com sementes de alface foram realizados de acordo com técnica contida em Sobrero & Ronco, 2004.

2.8.1.1. Preparação das diluições

As amostras de efluente (bruto ou irradiado por 1, 2, 3, 4, 5 e 6h na presença de TiO_2 $0,25 \text{ g L}^{-1}$ ou associação TiO_2 $0,25 \text{ g L}^{-1}$ + H_2O_2 $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$) sofreram 5 diluições através da adição de água destilada, ficando as amostras para testes com as seguintes características: 100%, 80%, 50%, 20% e 10% v/v.

2.8.1.2. Protocolo de Ensaio

Um disco de papel de filtro (Whatman nº 3, 90 mm de diâmetro) foi colocado em cada placa de Petri (100 mm de diâmetro) previamente marcada com a diluição correspondente, assim como a data de início e término do bioensaio. O papel foi posteriormente saturado com 4 mL da respectiva solução de diluição, cuidando-se para que não houvesse formação de bolhas de ar. Com a ajuda de uma pinça, vinte sementes foram cuidadosamente acondicionadas sobre o papel com espaço suficiente entre elas para permitir o crescimento das raízes.

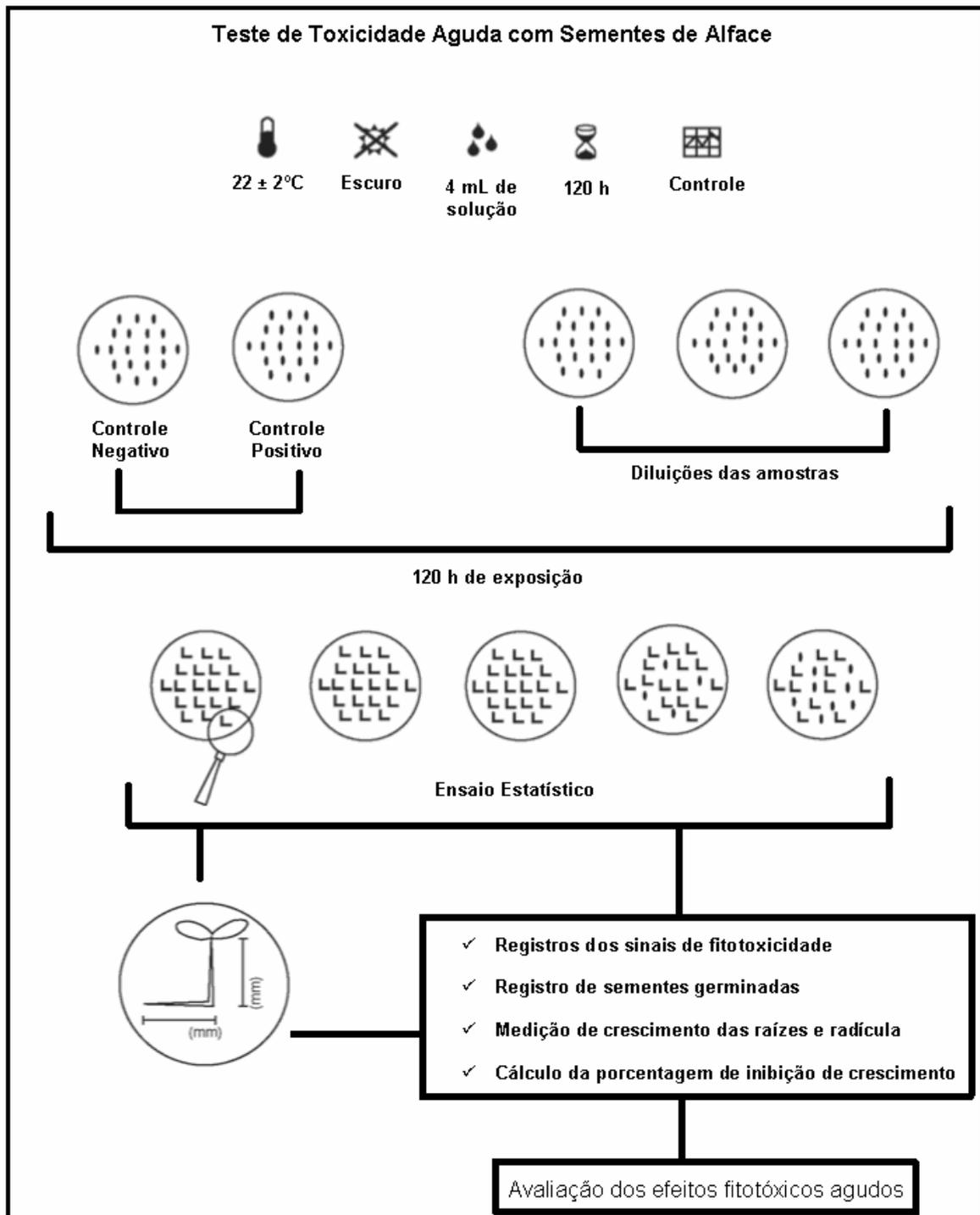
As placas foram tampadas e colocadas em sacos plásticos para evitar a perda de umidade e na seqüência incubadas durante 5 dias (120 h) a uma temperatura de 22 ± 2 °C. Para cada ensaio foram realizadas três réplicas.

2.8.1.2.1. Medidas dos pontos finais da avaliação da fitotoxicidade

Cada ponto final é avaliado comparando-se o efeito gerado nos organismos testes expostos às amostras com respeito à resposta gerada nos organismos do controle negativo (expostos à água pura) sujeitos às mesmas condições do ensaio, exceto pela ausência da amostra.

Terminado o período de exposição, quantifica-se o efeito na germinação e no crescimento das raízes e das radículas. O resumo da técnica está descrito no Esquema 4.

- a. Efeito na germinação: Registra-se o número de sementes que germinaram normalmente, considerando como critério de germinação o aparecimento efetivo da raiz.
- b. Efeito no comprimento das raízes e das radículas: Mede-se a raiz e a radícula de cada uma das plântulas, cuidadosamente, utilizando-se uma régua ou papel milimetrado tanto para as diluições como para o controle. A medida do comprimento da raiz se considera desde o nó (região mais grossa de transição entre a raiz e a radícula) até o ápice radicular. A medida do crescimento da radícula se considera desde o nó até o local de inserção dos cotiledones.



Esquema 4: Resumo da técnica de bioensaio com sementes de alface (Sobrero & Ronco, 2004).

2.8.1.2.2. Expressão dos resultados

Realizam-se os seguintes cálculos:

- a) Média e desvio padrão do crescimento das raízes e das radículas;
- b) Porcentagem de inibição do crescimento das raízes e das radículas, com a média de comprimento para cada diluição com relação à média de crescimento do controle negativo.

$$\% \text{ crescimento relativo da raiz} = \frac{\text{média comprimento da raiz na amostra (MCRA)}}{\text{média comprimento da raiz no controle (MCRC)}} \times 100$$

$$\% \text{ inibição crescimento relativo da raiz} = \frac{MCRC - MCRA}{MCRC} \times 100$$

$$\% \text{ crescimento relativo da radícula} = \frac{\text{média comprimento da radícula na amostra (MCRaA)}}{\text{média comprimento da radícula no controle (MCRaC)}} \times 100$$

$$\% \text{ inibição crescimento relativo da radícula} = \frac{MCRaC - MCRaA}{MCRaC} \times 100$$

- c) Porcentagem de inibição da germinação, com a média dos valores de sementes que germinaram para cada diluição com relação à média de germinação do controle negativo.

$$\% \text{ ger min ação relativa} = \frac{\text{n}^\circ \text{ de sementes que ger min aram na amostra}}{\text{n}^\circ \text{ de sementes que ger min aram no controle}} \times 100$$

$$\% \text{ ger min ação absoluta} = \frac{\text{n}^\circ \text{ de sementes que ger min aram}}{\text{n}^\circ \text{ de sementes totais}} \times 100$$

2.8.2. Testes de toxicidade aguda com micro-crustáceos - *Artemia salina* – Ecotoxicidade (Meyer *et al.*, 1982)

2.8.2.1. Eclosão dos cistos de *Artemia salina*

Para a eclosão dos cistos de artemia salina escolheu-se como solução de cultivo a solução descrita por Meyer (1982), que consiste na mistura de 23,0 g de NaCl; 11,0 g de $MgCl_2 \cdot 6H_2O$; 4,0 g de Na_2SO_4 ; 1,30 g de $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ e 0,70 g de KCl. Completa-se o volume para 1,0 L com água destilada e ajusta-se o pH para 9,0 usando uma solução de Na_2CO_3 .

O aquário utilizado para eclosão consiste de um béquer de 250 mL, dividido ao meio por uma placa de plástico perfurada (folha de transparência), contendo a solução de Meyer, como mostra a Figura 26. Os cistos foram colocados em um dos lado dos béquer e do outro lado foi colocada uma lâmpada. O aquário foi mantido em temperatura ambiente. Após 48 h observou-se a migração das larvas mais resistentes para o lado da luz. As larvas mais resistentes foram utilizadas no ensaio de toxicidade.

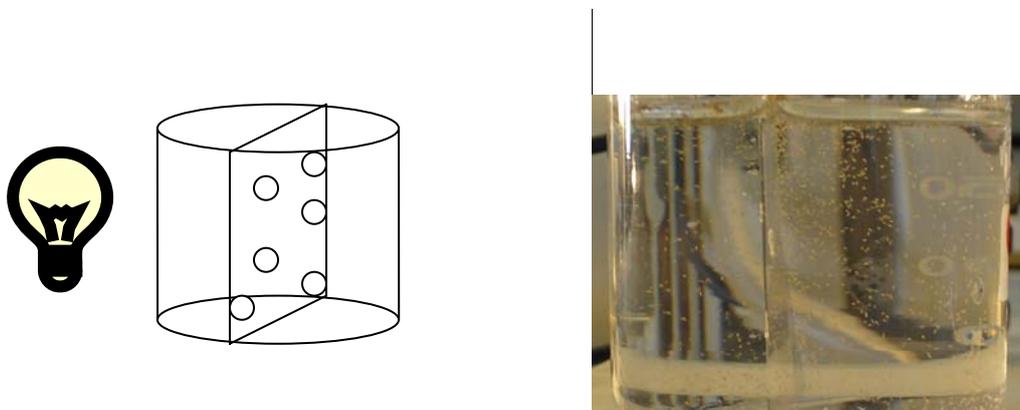


Figura 26: Aquário utilizado para a eclosão dos cistos de *Artemia salina*.

2.8.2.2. Ensaio de toxicidade

Em tubos de ensaio de fundo chato com capacidade de 10 mL, foram preparadas as amostras dos efluentes estudados. O controle consistiu de 5 mL de solução de Meyer em triplicada.

Para cada amostra de efluente foram preparadas 5 diluições em triplicata de acordo com a Tabela 4.

Tabela 4: Diluições das amostras para testes de ecotoxicidade com *Artemias salinas*.

	% de efluente				
	20	40	60	80	100
Volume de efluente (mL)	1	2	3	4	5
Volume de solução de Meyer(mL)	4	3	2	1	0

Em cada tubo de ensaio foram colocadas 10 larvas de *Artemia salina*, que foram incubadas à temperatura ambiente na presença de luz, por 24 horas. Após este período contou-se o número de artemias vivas em cada tratamento.

Como a toxicidade foi baixa não foi possível calcular a LD₅₀ e os resultados foram avaliadas através do teste de Skott-Knott para comparação de médias pelo Software SISVAR versão 4.3 (Ferreira, 1999).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Adsorção

Para a determinação dos intervalos de tempo e valores de pH de adsorção dos corantes padrão na superfície do TiO_2 , as suspensões foram sonicadas por 1 h no escuro em pH 3; 7; 11 e pH natural dos corantes, sendo que os valores de pH natural são 5,56; 6,59, 6,18; 6,17 para AP, VP, PR e AR, respectivamente.

De acordo com a Figura 27 - A, nota-se que a adsorção dos corantes é mais eficiente em pH ácido para todos os corantes testados, enquanto que para o pH natural dos corantes, ainda ácido (Figura 27 - B) a adsorção foi prejudicada. Em pH 7 e 11 praticamente não houve adsorção dos corantes, resultados similares já foram obtidos para outros corantes têxteis por Zielinska *et al.* (2003) b.

Observando-se as mesmas figuras, conclui-se que para pH ácido, não seja necessário mais que 20 minutos de sonicação para se obter uma mais de 80% de adsorção, pois prolongando-se muito o tempo, o substrato passa a sofrer o processo de dessorção (Garcia & Takashima, 2003), já que oxidações catalíticas são misturas de reações de catálise de superfície e em suspensão, um dos pré-requisitos do bom desempenho seria a adsorção dos substratos antes da oxidação (Galvez & Rodriguez, 2004).

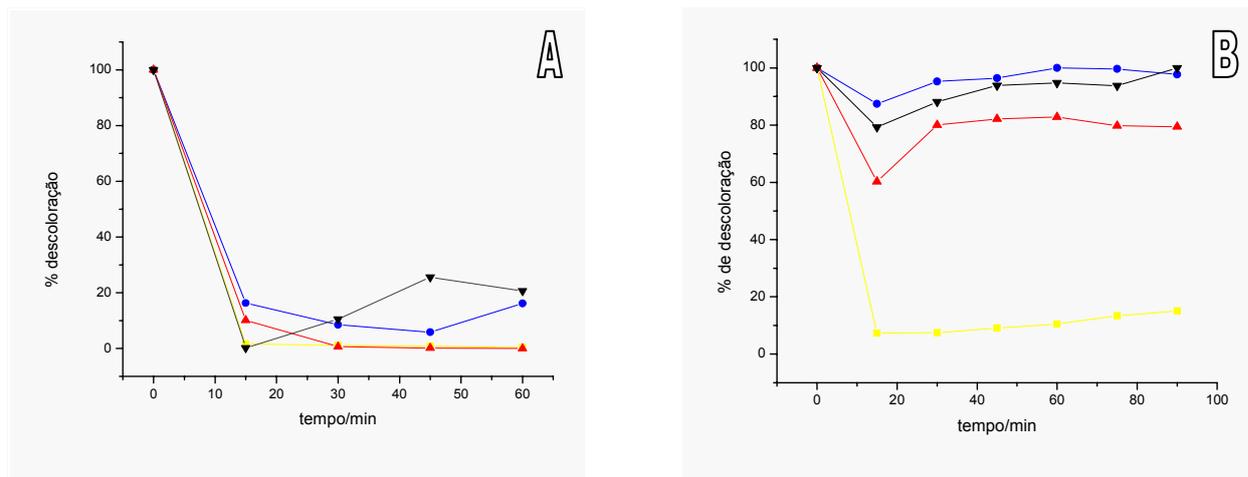
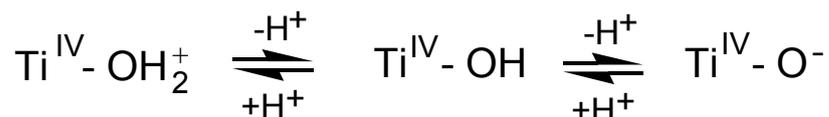


Figura 27: Adsorção dos corantes, notada pela porcentagem de descoloração: (■) AP; (●) AR; (▲) VP; (▼) PR, (A) pH 3 e (B) pH natural dos corantes.

O comportamento de melhor adsorção dos corantes na superfície do TiO_2 em pH ácido pode ser explicado através de cálculos computacionais realizados para as moléculas dos quatro corantes na forma molecular e iônica. De acordo com estes cálculos, diferentes densidades de cargas podem ser geradas nas moléculas dos corantes, dependendo do tipo de interação com a superfície do TiO_2 . O processo de adsorção dos corantes aumentou com a diminuição dos valores de pH entre 11 e 3. O pK_a dos corantes foram determinados através de estudos potenciométricos utilizando funções lineares para o tratamento dos dados de titulação (Almeida, 2006) e são 10,12 (AR); 10,16 (PR); 9,35 (VP); 9,75 (AP). O ponto de carga zero (pH_{cz}), também conhecido como ponto isoelétrico é 6,3 para o TiO_2 da Degussa P-25 (Ku *et al.*, 1996). Isto significa que a superfície é positivamente carregada, quando o pH for inferior a este valor, como é mostrado no Esquema 5 (Wang *et al.*, 1999 – B).



Esquema 5 . Equações químicas de equilíbrio ácido-base na superfície do TiO₂.

Desta forma, em meio de pH = 3, a interação ocorreria entre TiOH₂⁺ e os corantes na forma molecular (pKa > pH), ou seja, as moléculas de corante seriam atraídas à superfície do semicondutor devido às densidades de carga negativas geradas pelos pares isolados de um ou mais átomos de oxigênio ou nitrogênio. As cargas parciais negativas médias, apresentadas nas Tabelas 5, 6, 7 e 8, foram calculadas a partir do programa PC Spartan-Pro Wavefunction, Inc. 1999 (Deppmeier *et al.*, 1999) utilizado para a otimização de geometria molecular pelo método MNDO/D, que dá melhores resultados que os métodos AM1 e PM3, pois as moléculas contêm S, O e N ao mesmo tempo.

As cargas foram calculadas segundo a definição de Mulliken (Deppmeier *et al.*, 1999). Isto é, a adsorção à superfície de cargas positivas do TiO₂ ocorre nas regiões com maiores densidades de carga eletrônica, localizadas sobre os átomos de oxigênio dos grupamentos hidroxila, sulfatos, sulfonatos, sulfonílicos, carbonílicos e quinolínicos dos corantes, já que os grupamentos azo, amínicos e triazínicos contribuem com cargas negativas menores, a Figura 28 mostra as regiões com maior densidade de carga para a molécula aniônica do corante PR, sendo que os demais corantes apresentaram comportamento semelhante.

Tabela 5: Distribuição das cargas parciais calculadas para o corante PR nas formas moleculares e iônicas.

Grupamento	(O) sulfonílico	(O) Sulfato	(O) sulfonato	(O) hidroxila	(N) azo	(N) Aminico
Média das cargas parciais calculadas (PRM)	- 0,8294	- 0,8641	- 0,8677	- 0,2496	- 0,1119	- 0,0597
Média das cargas parciais calculadas (PRI)	- 0,8743	- 0,9267	- 0,9165	- 0,2724	- 0,0454	- 0,2535

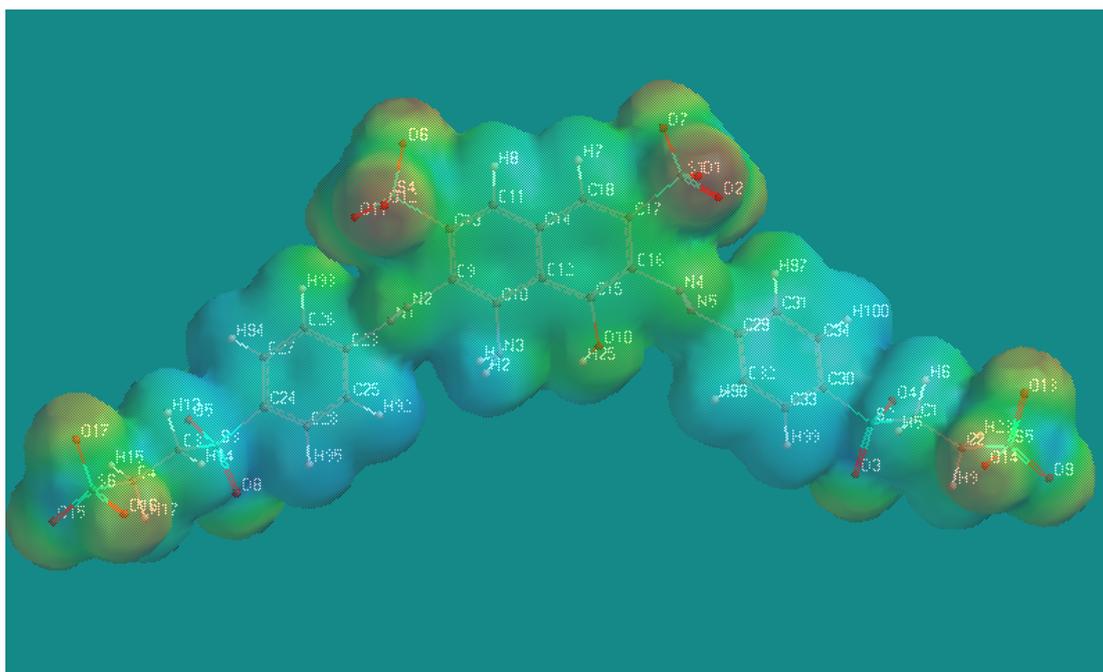


Figura 28: Distribuição das densidades de carga na molécula aniônica do corante PR. As cores quentes (matizes de vermelho e amarelo) sugerem maior densidade de carga.

Tabela 6: Distribuição das cargas parciais calculadas para o corante AR nas formas moleculares e iônicas.

Grupamento	(O) sulfonílico	(O) sulfato	(N) quinolínico	(N) amínico
Média das cargas parciais calculadas (ARM)	- 0,8368	- 0,8127	- 0,2690	- 0, 2528
Média das cargas parciais calculadas (ARI)	- 0,8889	- 0,8423	- 0,2748	-0, 2511

Tabela 7: Distribuição das cargas parciais calculadas para o corante AP nas formas moleculares e iônicas.

Grupamento	(N) triazínico	(N) azo	(N) amínico	(O) carbonílico	(O) sulfonato
Média das cargas parciais calculadas (APM)	-0,3573	-0,0885	-0,2930	-0,3694	-0,7706
Média das cargas parciais calculadas (API)	-0,3744	-0,0363	-0,2868	-0,3927	-0,9427

Tabela 8: Distribuição das cargas parciais calculadas para o corante VP nas formas moleculares e iônicas.

Grupamento	(N) triazínico	(N) amínico	(N) Azo	(O) hidroxila	(O) Sulfonato
Média das cargas parciais calculadas (VPM)	- 0,3605	- 0,2686	- 0,0779	- 0,2463	- 0,7416
Média das cargas parciais calculadas (VPI)	- 0,3693	- 0,2509	- 0,0482	- 0,2854	- 0,9431

Em pH próximo a 7 as interações continuariam ocorrendo entre os corantes na forma molecular, porém com o semicondutor na sua forma neutra (TiOH), dessa forma não haveria tanta atração pelos sítios ativos o que reduziria consideravelmente a adsorção. Em ($pK_a < pH$), as interações se dariam entre o (TiO^-) e os sítios ativos das moléculas dos corantes na forma ionizada, porém nesta condição os corantes possuem cargas ainda mais negativas, o que faria ocorrer a repulsão entre o semicondutor e o substrato e explicaria a não adsorção dos corantes em pH maior que o pK_a .

Todos os corantes estudados apresentaram comportamentos semelhantes, porém o AP foi o mais adsorvido pelo TiO_2 , seguido pelo VP, provavelmente porque suas estruturas apresentam mais sítios ativos disponíveis, principalmente diversos grupamentos de enxofre ricos em oxigênio, para interações com a superfície do TiO_2 , esta explicação se faz pertinente, pois a extensão da adsorção é afetada pelos substituintes dos anéis aromáticos. O TiO_2 tem uma grande contribuição iônica nas interações e ligantes com maior número de interações iônicas são os mais rapidamente adsorvidos na superfície (Chen *et al.*, 2005).

As amostras de TiO_2 pós-adsorção em meios cujo pH é igual a 3 foram analisadas por FTIR, e observando os espectros na Figura 29, obtidos a partir do TiO_2 puro e TiO_2 pós-adsorção dos corantes, verifica-se uma adsorção química, havendo modificação do perfil do espectro do TiO_2 . Após a adsorção, na região de 1100 a 1800 cm^{-1} , aparecem novas bandas em 1550, 1500 e 1420 cm^{-1} , etc, características dos corantes adsorvidos. Stilydi *et al.*, (2004) sugeriram uma forte tendência de que as moléculas dos corantes adsorvam na superfície do catalisador via átomos de oxigênio dos grupamentos de enxofre, segundo estes

autores este fato se reafirma pela baixa intensidade de bandas em 1198 cm^{-1} [$\nu_s(\text{SO}_3)$] e em 1304 cm^{-1} [$\nu_{as}(\text{SO}_3)$].

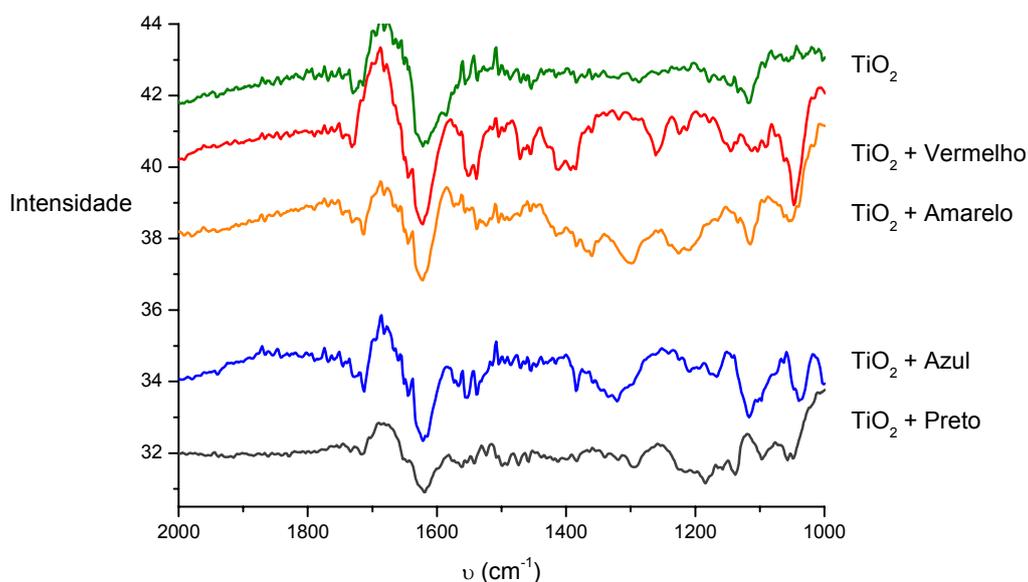


Figura 29: Espectros de FTIR obtidos a partir do TiO_2 puro e pós-adsorção dos corantes.

Análises de Microscopia de Varredura Eletrônica (MVE) da superfície do TiO_2 antes da adsorção mostram que o mesmo é um material extremamente particulado, apresentando uma textura pouco densa, conforme mostra a Figura 30, enquanto que após a adsorção o material sofre uma espécie de compactação bem visível, tornando-se bem mais denso conforme a Figura 31. As imagens sugerem que as cargas tanto dos corantes como aquelas geradas no TiO_2 em meio ácido são balanceadas através da adsorção, formando estruturas unidas por cargas eletrostáticas.

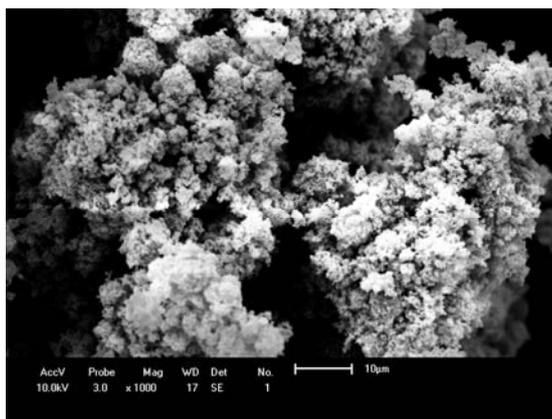


Figura 30: Imagem da superfície do TiO₂ P-25 geradas por Microscopia de Varredura Eletrônica (MVE) antes da adsorção com aumento de 1000 vezes.

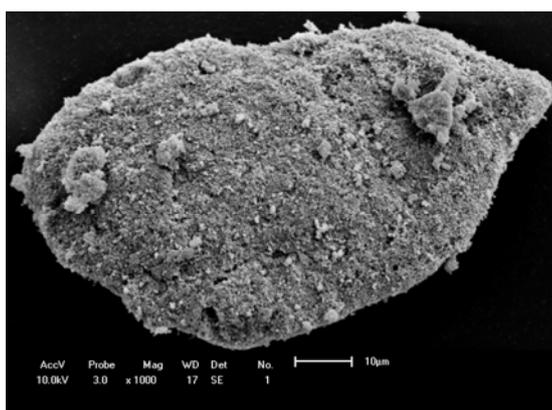
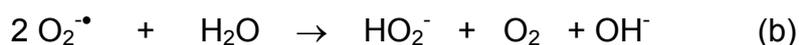


Figura 31: Imagens da superfície do TiO₂ P-25 geradas por Microscopia de Varredura Eletrônica (MVE) depois da adsorção dos corantes com aumento de 1000 vezes.

3.2. Degradação fotocatalítica dos padrões de corantes

Para todos os corantes estudados foram testadas algumas condições de oxidação como, a degradação pelo aumento da temperatura dentro do reator, a diminuição da concentração dos corantes por fotólise direta com luz

UV, a degradação na presença de H₂O₂, na presença de TiO₂, e na presença de ambos. Todos os experimentos foram realizados em recipientes abertos, pois a presença de oxigênio é um dos fatores que podem aumentar consideravelmente a velocidade e a percentagem de degradação (Zielinska *et al.*, 2003 - b). O oxigênio disponível age como aceptor de elétrons para formar radicais superóxidos na superfície do TiO₂, e estes radicais são espécies altamente oxidantes, capazes de degradar compostos aromáticos (Silva & Faria, 2003). Através do Esquema 6 (Hoffmann *et al.*, 1995) pode-se notar que o oxigênio seria prontamente dissolvido em água e adsorvido na superfície do TiO₂ para ser reduzido pelo elétron da banda de condução, formando o radical peroxila O₂^{•-} (a). É comumente aceito que além do radical hidroxila, o radical peroxila seja uma espécie oxidante primária nos ciclos de oxidação na degradação fotocatalítica. O íon peroxila ainda pode interagir com moléculas de água e dar continuidade ao ciclo mencionado (b).



Esquema 6: Ciclo do O₂ no meio reacional: (a) reação oxigênio dissolvido formando radical peroxila; (b) interação entre radicais peroxilas e água formando íons hidroperoxila e hidroxila, mais a regeneração do O₂ que reinicia o ciclo.

Poderia-se inferir que os corantes não teriam sido degradados e sim adsorvidos na superfície do catalisador, já que o trabalho foi realizado na faixa de pH de melhor adsorção, porém, a Figura 32 mostra o perfil visual do TiO₂ filtrado após adsorção (A) e após degradação (B), o que garante que as estruturas

cromóforas foram rompidas, devido à total perda de cor do corante, mesmo depois de adsorvido.



Figura 32: Perfil visual do TiO₂ filtrado após contato com os quatro corantes estudados: (A) após adsorção (20 min de sonicação) e (B) após 6h de fotodegradação.

Os corantes estudados possuem moléculas extremamente complexas e altamente solúveis em água, caracterizando compostos dificilmente removíveis dos efluentes têxteis por processos convencionais de tratamento. Na Tabela 9 aparecem os resultados da diminuição das bandas do espectro UV/Vis dos corantes em $\lambda_{\text{máx}}$ (cor) e em 310 nm (referente a dois anéis aromáticos condensados - naftalenos) e em 228 nm (referente a um anel aromático - benzeno) em 1 e 6 h de irradiação sob luz artificial. Em 228 nm pode ainda ocorrer a interferência do peróxido de hidrogênio, que absorve nesta região, porém a diminuição deste pico continua efetiva nas melhores condições testadas.

Tabela 9: Degradação dos corantes 50,0 mg L⁻¹ em diferentes condições de irradiação artificial em pH 3,5.

T Condição	%desaparecimento da banda de cor		%desaparecimento da banda 310 nm		%desaparecimento da banda 228 nm		k (min ⁻¹)	t _{1/2} (min)	R ²	
	1h	6h	1h	6h	1h	6h				
(AR)	TiO ₂ (1,00 g/L)	85,16	94,43	80,84	87,09	46,53	77,00	0,0013	222	0,9742
	TiO ₂ (0,50 g/L)	69,62	100	53,53	95,10	49,91	94,64	0,0147	47,14	0,9947
	TiO ₂ (0,50 g/L + H ₂ O ₂ 1.10 ⁻² mol/L)	97,31	100	81,25	98,32	54,03	98,67	0,0375	18,00	0,9587
	H ₂ O ₂ (1.10 ⁻² mol/L)	16,39	41,74	13,04	33,55	44,16	61,05	0,0015	450	0,9593
	Fotólise	5,04	23,54	*	14,94	*	13,41	6,4.10 ⁻⁴	1.082	0,9390
(PR)	TiO ₂ (1,00 g/L)	96,16	100	87,37	94,02	69,59	97,18	0,0545	12,00	0,9704
	TiO ₂ (0,50 g/L)	95,50	100	76,10	92,99	69,46	86,55	0,0503	13,76	0,9631
	TiO ₂ (0,50 g/L + H ₂ O ₂ 1.10 ⁻² mol/L)	98,88	100	97,10	98,80	74,29	97,51	0,0988	7,00	0,9733
	H ₂ O ₂ (1.10 ⁻² mol/L)	67,10	98,40	19,22	70,07	42,34	64,47	0,0100	68,95	0,9914
	Fotólise	1,04	1,39	*	*	*	*	4,7.10 ⁻⁵	14.528	0,8519
(VP)	TiO ₂ (1,00 g/L)	64,70	86,64	68,67	70,69	64,70	86,64	**	**	**
	TiO ₂ (0,50 g/L)	100	100	80,63	87,75	49,55	83,61	0,1799	3,85	0,9411
	TiO ₂ (0,50 g/L + H ₂ O ₂ 1.10 ⁻² mol/L)	100	100	85,13	88,94	71,81	92,45	0,1967	3,52	0,9977
	H ₂ O ₂ (1.10 ⁻² mol/L)	26,36	93,48	4,23	44,89	6,21	12,40	0,0080	85,66	0,9844
	Fotólise	2,47	14,38	1,12	27,64	2,40	5,62	***	***	***
(AP)	TiO ₂ (1,00 g/L)	96,52	100	71,98	81,15	59,73	84,40	0,0550	12,58	0,9385
	TiO ₂ (0,50 g/L)	93,41	100	61,10	76,38	46,52	75,53	0,0203	34,02	0,9095
	TiO ₂ (0,50 g/L + H ₂ O ₂ 1.10 ⁻² mol/L)	100	100	76,73	80,42	82,34	88,59	0,0807	8,58	0,9664
	H ₂ O ₂ (1.10 ⁻² mol/L)	47,33	96,52	43,72	71,61	17,17	27,10	0,0097	71,14	0,9876
	Fotólise	3,77	19,30	3,24	7,77	4,22	17,05	6,3.10 ⁻⁴	1095	0,9560

* não foi detectada diminuição da banda.

** velocidade de degradação muito alta, há somente um dado entre o início da reação e o desaparecimento total da cor.

*** não foi possível a realização de cálculos de constantes de velocidade, uma vez que o experimento não houve degradação detectável.

% desaparecimento de bandas = [(ABS_{final}. 100/ABS_{inicial})-100].

k = coeficiente angular obtido plotando-se ln ABS x tempo de irradiação; t_{1/2} = ln2/k.

A degradação dos corantes pelo aumento da temperatura dentro do reator foi de aproximadamente 1 %, apesar desta variação ficar em torno de 35 °C, não sendo, portanto, significativa. Por outro lado, como era esperado, a degradação alcançada por fotólise direta foi negligenciável perante as outras condições, porque as constantes de velocidade encontradas para estes experimentos foi muitas vezes inferior às demais, principalmente quando se utiliza o TiO₂ na presença de H₂O₂, onde se alcança praticamente 100 % da perda das bandas tanto na cor como em 310 e 228 nm para todos os corantes testados, como ilustra as Figuras 33, 34, 35 e 36. As constantes de velocidade (k) foram calculadas através do coeficiente angular obtido, plotando-se ($\ln \text{ABS}$ versus tempo de irradiação), com estes valores ainda pode ser calculado os valores dos tempos de meia vida ($t_{1/2}$) por meio da equação ($t_{1/2} = \ln 2 / k$).

A degradação com H₂O₂ apenas não é muito eficiente na remoção de aromáticos e ainda é muito mais lenta do que a pior condição na presença de TiO₂ (0,50 g L⁻¹), como é possível notar pelos valores dos tempos de meia-vida. As Figuras 33, 34, 35 e 36 mostram o decaimento da absorvância nos comprimentos de onda da cor de cada corante (590, 596, 543 e 393 nm) e 310 nm respectivamente.

Para verificar o perfil de comportamento de degradação dos corantes foi testada a influência da massa do catalisador no aumento da velocidade de degradação, assumindo-se que a superfície do catalisador e a absorção de luz são fatores limitantes do processo de fotodegradação. A Figura 37 sugere que o aumento da massa de TiO₂ não é proporcional ao aumento da velocidade de perda de cor, pelo contrário, a adição de excesso de TiO₂ causa efeito negativo sobre a degradação, pois a velocidade de degradação torna-se

independente da massa de TiO_2 , uma vez que nem todas as partículas conseguem ser iluminadas.

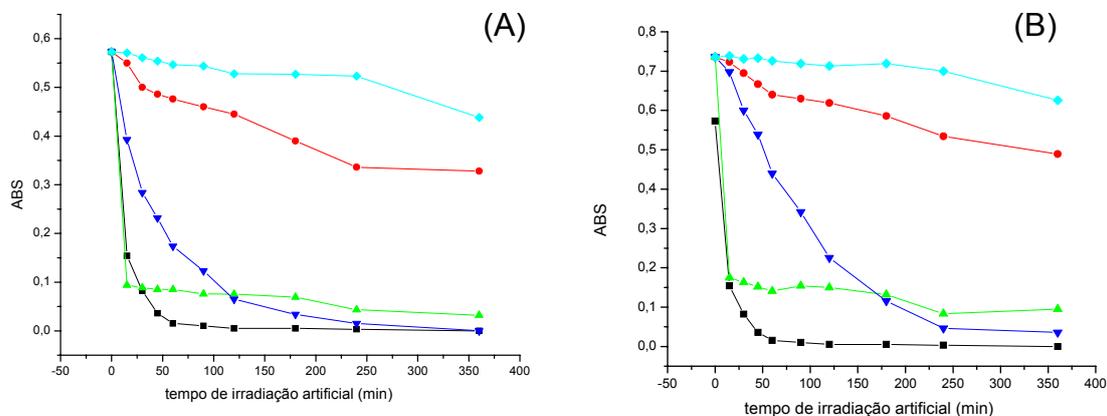


Figura 33: Decaimento dos picos de absorção molecular em: (A) 590nm e (B) 310 nm para o AR durante 6 h de irradiação em diferentes condições: (■) TiO_2 0,50 g L⁻¹ + H_2O_2 1,0x10⁻² mol L⁻¹; (●) H_2O_2 1,0x10⁻² mol L⁻¹; (▲) TiO_2 1,0 g L⁻¹; (▼) TiO_2 0,50 g L⁻¹; (◆) fotólise direta.

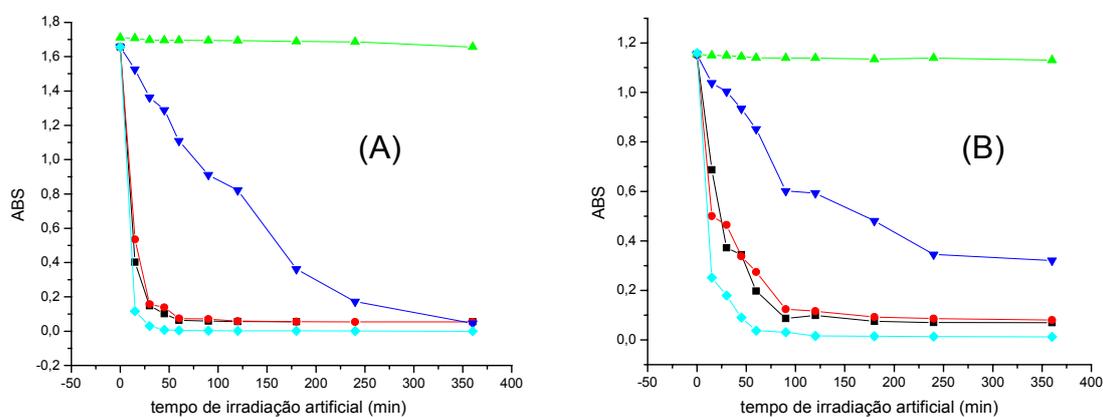


Figura 34: Decaimento dos picos de absorção molecular: (A) em 596 nm e (B) 310 nm para o corante PR durante 6 h de irradiação em diferentes condições: (■) TiO_2 1,0 g L⁻¹; (●) TiO_2 0,50 g L⁻¹; (▲) fotólise direta; (▼) H_2O_2 1,0x10⁻² mol L⁻¹; (◆) TiO_2 0,50 g L⁻¹ + H_2O_2 1,0x10⁻² mol L⁻¹.

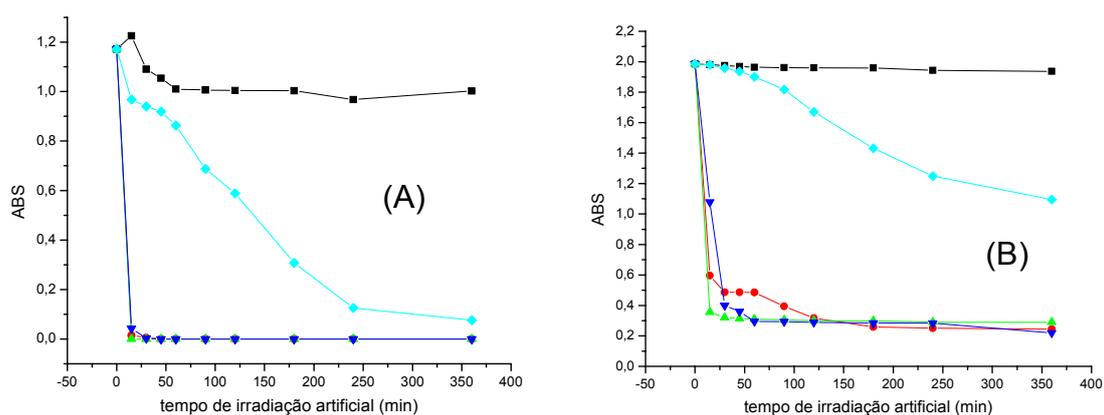


Figura 35: Decaimento dos picos de absorção molecular em: (A) 543 nm e (B) 310nm para o corante VP durante 6 h de irradiação em diferentes condições: (■) fotólise; (●)TiO₂ 0,50 g L⁻¹; (▲)TiO₂ 1,0 g L⁻¹; (▼)TiO₂ 0,50 g L⁻¹ + H₂O₂ 1,0x10⁻² mol L⁻¹; (◆) H₂O₂ 1,0x10⁻² mol L⁻¹.

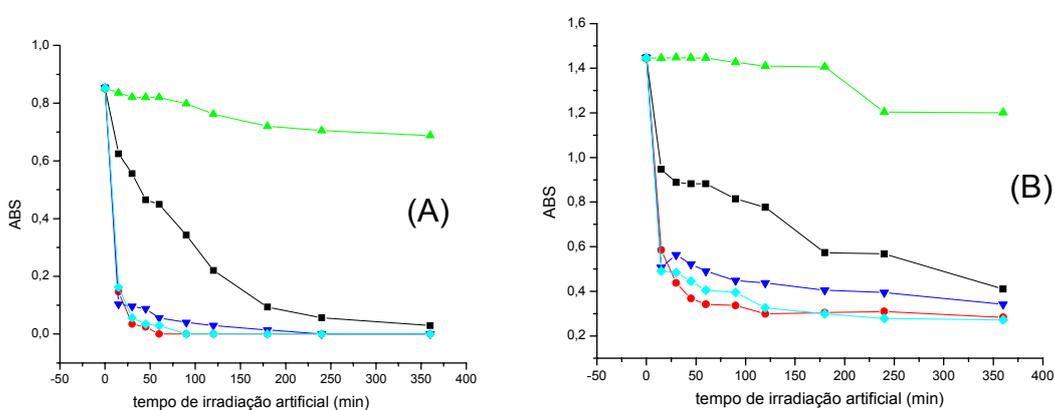


Figura 36: Decaimento dos picos de absorção molecular em: (A) 393 nm e (B) 310 nm para o corante AP durante 6 h de irradiação em diferentes condições: (■) H₂O₂ 1,0x10⁻² mol L⁻¹; (●)TiO₂ 0,50 g L⁻¹; (▲) fotólise; (▼) TiO₂ 0,50 g L⁻¹ + H₂O₂ 1,0x10⁻² mol L⁻¹; (◆)TiO₂ 1,0 g L⁻¹.

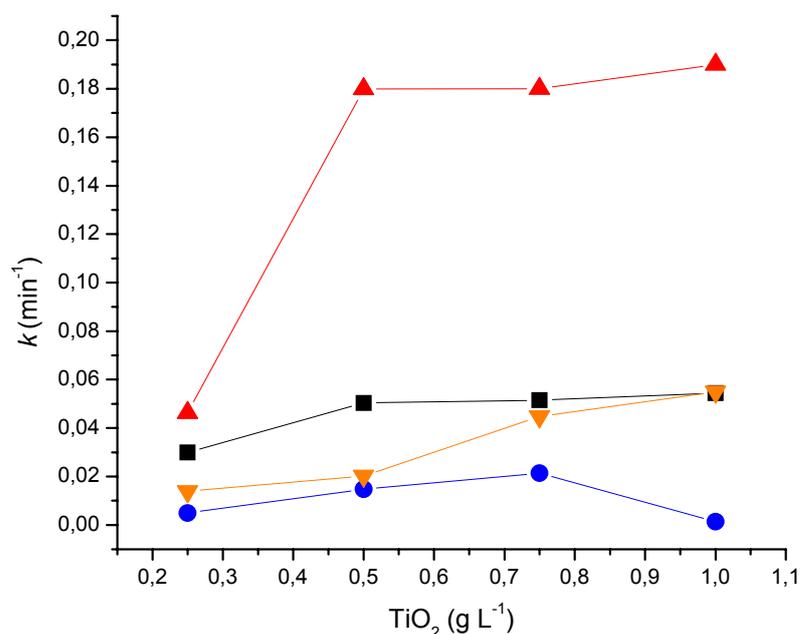


Figura 37: Efeito da variação da massa de TiO₂ na constante de velocidade de degradação (k) dos corantes padrão: (■) PR; (▲) VP; (▼) AP; (●) AR, durante a irradiação em reator de radiação artificial (pH = 3,5).

Quando a concentração de TiO₂ aumenta, a turbidez excessiva da suspensão impede a penetração de luz no reator, e esta deficiência na passagem de radiação acaba prejudicando o sistema (Galvez & Rodriguez, 2004). Há também a possibilidade do aumento das interações partícula-partícula tornarem-se significantes pelo grande número de partículas em suspensão, reduzindo a densidade de sítios reativos e elétrons disponíveis na superfície do catalisador (Neppolian *et al.*, 2002). Portanto, para se evitar excessos de massa e consequente perda de fótons eficientes, o estudo da faixa de concentração se torna indispensável, e de acordo com a teoria, as massas de catalisador devem ser escolhidas baseadas no tipo de reator: para lâmpadas coaxiais há a

necessidade de massas em torno de muitos g L^{-1} ; para lâmpadas externas com até 2 cm de distância utiliza-se de 1 a 2 g L^{-1} de catalisador; enquanto que para lâmpadas externas com distâncias superiores a 2 cm, como é o caso do reator estudado, sugere-se a utilização da faixa de mg L^{-1} , por este motivo as concentrações foram mantidas nesta faixa experimental (Galvez & Rodriguez, 2004).

À primeira vista era de se esperar uma degradação mais lenta dos corantes devido às suas estruturas complexas, porém na primeira hora de irradiação já não há mais cor na suspensão, com exceção do corante AR, porque os grupamentos cromóforos do tipo azo rompem-se com facilidade durante a fotodegradação o que confere aos corantes (PR, AP e VP) constantes de velocidade mais altas em relação à perda de cor (Akyol *et al.*, 2004), porém o corante AR possui grupamento cromóforo do grupo das antraquinonas que é mais difícil de romper por processo oxidativo, pois mesmo depois da quebra de outras estruturas presentes na molécula, o grupamento antraquinona tem a capacidade de se manter intacto durante longos períodos de irradiação (Neppolian *et al.*, 2002), este fato pode justificar a mudança da coloração do corante AR durante o processo de fotodegradação, como mostra a Figura 38 que mostra as cores visíveis dos corantes irradiados durante 1 h com $0,50 \text{ g L}^{-1}$ de TiO_2 em suspensão. Tratando-se da oxidação dos aromáticos, os corantes apresentaram semelhanças alcançando em torno de 90 % de redução das bandas na presença de TiO_2 e ainda mais na associação $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$.

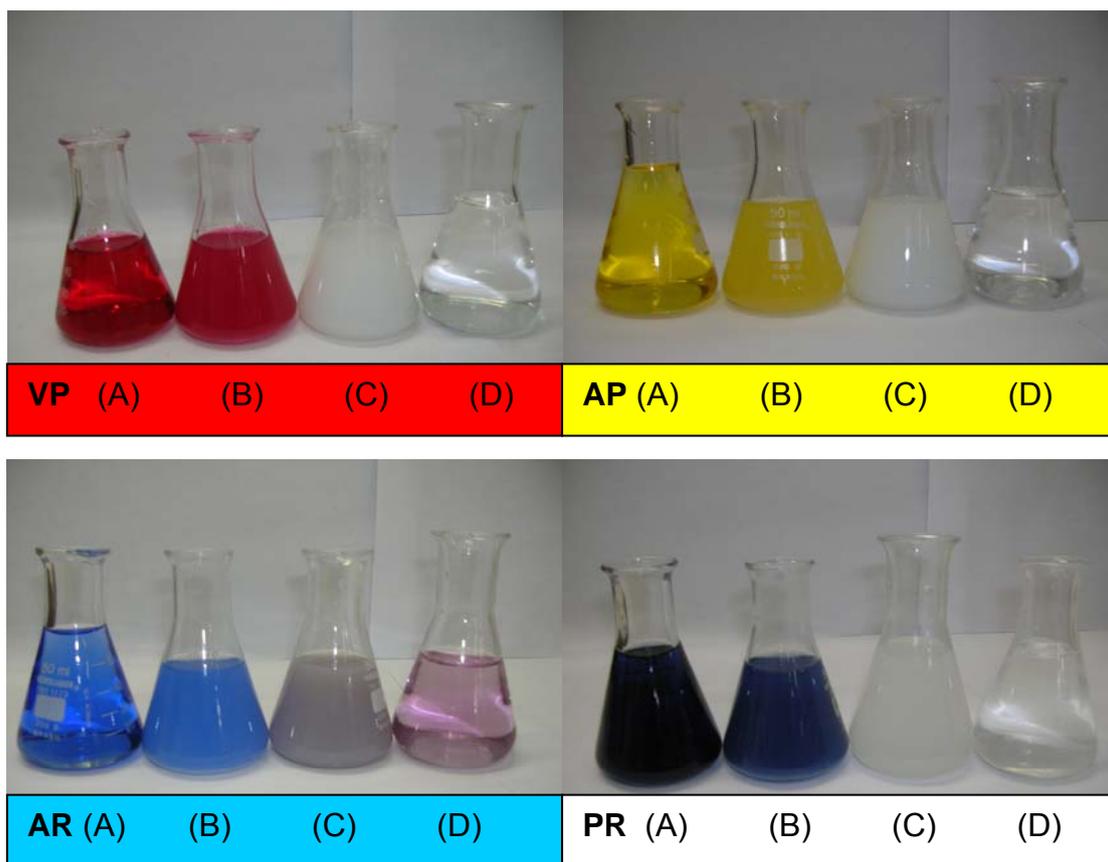


Figura 38: Corantes 50,0 mg L⁻¹: (A) in natura; (B) após adsorção com 0,50 g L⁻¹ de TiO₂; (C) após 1 h de irradiação artificial e antes de serem filtrados; (D) após 1 h de irradiação artificial e depois de filtrados.

Para todos os corantes testados foram verificados aumentos na velocidade de degradação com a adição de H₂O₂, fato que pode ser atribuído à elevação da concentração inicial de radicais hidroxila, uma das espécies determinantes na degradação de substratos orgânicos (Hisanaga *et al.*, 1990; Wang *et al.*, 1999 - A). Como são mostrados no Esquema 7 (Anheden *et al.*, 1996), os radicais hidroxila podem ser produzidos por fotólise direta de H₂O₂ (equação a) e pela reação com o íon peroxila, O₂^{-•} (equação b). Além disso, o H₂O₂ pode capturar um elétron da banda de condução e formar o radical hidroxila,

impedindo o processo de recombinação elétron-buraco e aumentando a velocidade do processo fotocatalítico (equação c).



Esquema 7: Formação de radicais hidroxila a partir de H_2O_2 através de: (a) fotólise direta do peróxido de hidrogênio; (b) reação entre peróxido e radical peroxila; e (c) captura de elétrons da banda de condução do TiO_2 .

3.2.1. Remoção de DQO e Mineralização das soluções de corantes padrão

A confirmação da mineralização dos corantes não é possível apenas analisando-se as absorvâncias nos picos máximos e a coloração, por isso, faz-se necessário um estudo mais aprofundado dos produtos formados no processo. Nestes estudos foram realizados testes de remoção de DQO (%) e formação de íons sulfato, amônio e nitrato para verificar os valores de mineralização, pois os heteroátomos presentes nas estruturas dos corantes são N e S. Como mostra a Figura 39, para sistemas onde empregou-se TiO_2 na presença de H_2O_2 , as taxas de remoção de DQO estiveram na faixa de aproximadamente 90 a 98 % ao final de 6 h de irradiação para todos os corantes.

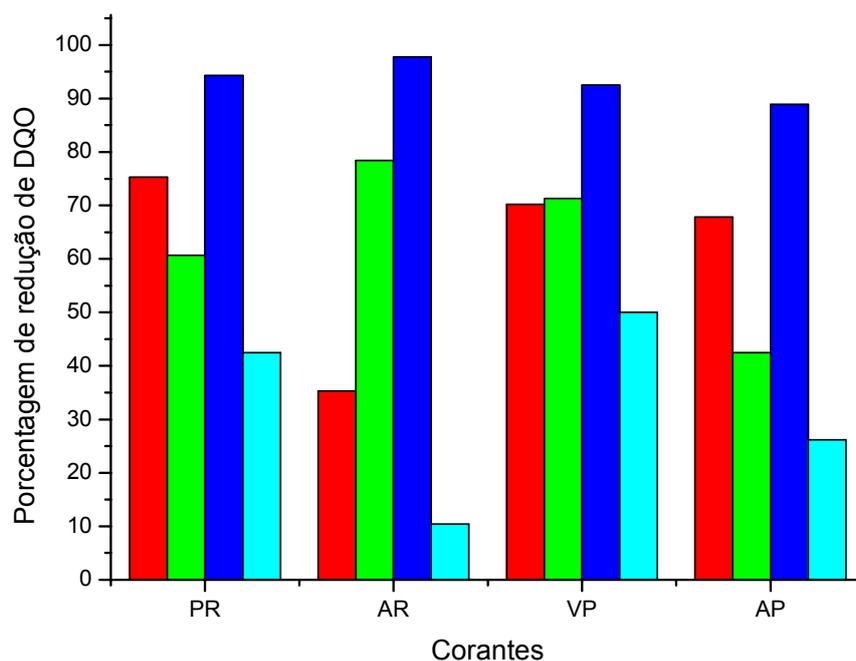
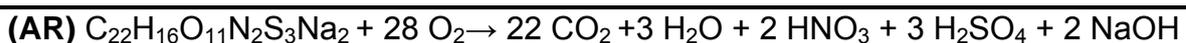


Figura 39: Remoção de DQO das soluções de corantes em diversas condições:

(●) TiO₂ 1,0 g L⁻¹; (●) TiO₂ 0,50 g L⁻¹; (●) TiO₂ 0,50 g L⁻¹ + H₂O₂ 1,0x10⁻² mol L⁻¹; (●) H₂O₂ 1,0x10⁻² mol L⁻¹.

No Esquema 8 pode-se notar as equações estequiométricas teóricas correspondentes à mineralização dos corantes estudados (Malato *et al.*, 2003), e através delas é possível prever os possíveis produtos de mineralização das espécies, baseados na presença dos heteroátomos e, ainda, a quantidade possível de cada um referindo-se ao balanço de massas.



Esquema 8: Equações teóricas de mineralização dos corantes estudados.

A Tabela 10 resume os dados de mineralização dos corantes, e nota-se uma mineralização de aproximadamente 90 % em relação ao enxofre e 80 % relativo ao nitrogênio, na melhor condição ($\text{TiO}_2 + \text{H}_2\text{O}_2$) uma vez que as quantidades máximas de íons que poderiam ser encontrados no sistema seriam de ($[\text{SO}_4^{2-}] = 2,39 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$; $[\text{NO}_3^- + \text{NH}_4^+] = 1,54 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) para o corante AR, ($[\text{SO}_4^{2-}] = 3,02 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$; $[\text{NO}_3^- + \text{NH}_4^+] = 2,52 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) para o corante PR, ($[\text{SO}_4^{2-}] = 2,50 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$; $[\text{NO}_3^- + \text{NH}_4^+] = 4,37 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) para o corante VP e ($[\text{SO}_4^{2-}] = 2,52 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$; $[\text{NO}_3^- + \text{NH}_4^+] = 5,67 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) para o corante AP, lembrando que o nitrogênio total no meio seria a soma de íons amônio e nitrato, pois nem todo nitrogênio presente é diretamente transformado em NO_3^- . Porém, os íons amônio não foram determinados em alguns casos, porque o complexo azul de indofenol formado durante a reação da análise (Método de Berthelot modificado) é oxidado pelo excesso de radicais hidroxila no meio reacional, o que impossibilitou a sua determinação.

Ainda na mesma Tabela, as letras na mesma coluna, analisando-se cada corante e cada variável em separado indicam as diferenças significativas

Tabela 10: Concentrações de íons formados e remoção de DQO após 6 h de irradiação artificial dos corantes em diversas condições experimentais (n = 3).

Corante	condição	DQO	[SO ₄ ²⁻]	[NO ₃ ⁻]	[NH ₄ ⁺]
		% remoção	10 ⁻⁴ mol L ⁻¹	10 ⁻⁵ mol L ⁻¹	10 ⁻⁴ mol L ⁻¹
AR	Fotólise	3,23 ^a	-*	-*	-*
	H ₂ O ₂	10,43 ^b	-*	2,06 ± 0,282 ^a	-**
	TiO ₂ (0,5g.L ⁻¹)	78,42 ^c	1,12 ± 0,026 ^a	2,27 ± 0,403 ^b	1,32 ± 0,003 ^a
	TiO ₂ (1,0g.L ⁻¹)	35,25 ^d	0,92 ± 0,068 ^b	2,29 ± 0,002 ^b	1,08 ± 0,002 ^a
	TiO ₂ /H ₂ O ₂	97,84 ^e	2,37 ± 0,027 ^c	5,17 ± 0,586 ^c	-**
PR	Fotólise	3,36 ^a	0,93 ± 0,005 ^a	-*	-*
	H ₂ O ₂	57,30 ^b	1,18 ± 0,012 ^b	2,64 ± 0,056 ^a	-**
	TiO ₂ (0,5g.L ⁻¹)	60,67 ^c	2,22 ± 0,037 ^c	2,77 ± 0,049 ^a	1,69 ± 0,001 ^a
	TiO ₂ (1,0g.L ⁻¹)	75,28 ^d	2,42 ± 0,045 ^d	3,90 ± 0,035 ^b	2,17 ± 0,002 ^b
	TiO ₂ /H ₂ O ₂	94,38 ^e	2,43 ± 0,087 ^d	4,85 ± 0,890 ^c	-*
AP	Fotólise	6,25 ^a	-*	-*	-*
	H ₂ O ₂	26,17 ^b	1,50 ± 0,142 ^a	2,53 ± 0,332 ^a	-**
	TiO ₂ (0,5g.L ⁻¹)	42,56 ^c	1,18 ± 0,106 ^a	2,98 ± 0,002 ^a	1,50 ± 0,001 ^a
	TiO ₂ (1,0g.L ⁻¹)	67,18 ^d	2,16 ± 0,061 ^b	5,01 ± 0,530 ^b	4,19 ± 0,003 ^b
	TiO ₂ /H ₂ O ₂	78,90 ^e	2,24 ± 0,225 ^b	6,39 ± 0,640 ^c	-**
VP	Fotólise	36,52 ^a	-*	-*	-*
	H ₂ O ₂	50,00 ^b	1,07 ± 0,040 ^a	3,14 ± 0,169 ^a	-**
	TiO ₂ (0,5g.L ⁻¹)	71,27 ^c	2,10 ± 0,149 ^b	6,75 ± 0,678 ^b	2,10 ± 0,001 ^a
	TiO ₂ (1,0g.L ⁻¹)	70,21 ^c	2,46 ± 0,020 ^c	7,29 ± 0,240 ^b	3,66 ± 0,002 ^b
	TiO ₂ /H ₂ O ₂	92,54 ^d	2,54 ± 0,110 ^c	9,85 ± 0,205 ^c	-**

* não foi detectada a presença do íon devido à presença de cor da amostra.

** devido a presença de alta concentração de peróxido no meio não foi possível quantificar íons NH₄⁺.

✓ Resultados expressos como média ± desvio padrão, onde as letras na mesma coluna, analisados para cada corante em separado, indicam diferenças (P<0,05) pelo Teste de Tuckey (Statsoft, 1995).

nos rendimentos de mineralização pelo teste de Tukey (Statsoft, 1995), sendo que para todos os corantes analisados a fotólise e a degradação por H_2O_2 mostraram-se estatisticamente inferiores às demais condições na maioria dos casos.

Por outro lado, a condição em que se associou $\text{TiO}_2+\text{H}_2\text{O}_2$ sempre mostrou um comportamento de mineralização superior em relação às outras condições, apresentando relevância estatística mesmo quando comparada a de maior massa de catalisador, pois a variação da massa de TiO_2 de 0,50 a 1,0 g L^{-1} nem sempre mostrou relevância estatística uma em relação à outra.

Neste caso, sugere-se que a associação catalisador + oxidante, seja um fator determinante na otimização do processo de fotodegradação, pois aumentou a mineralização dos corantes, o que corresponde a maior formação de íons inorgânicos, ou seja, um dos parâmetros mais importantes dos processos fotocatalíticos e, que indica a máxima redução da matéria orgânica no meio.

Analisando-se as condições de utilização de TiO_2 e associação $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$, devido às baixas concentrações de íons nitrato detectadas, infere-se que a maior parte do nitrogênio esteja ainda na forma de íons amônio²⁵, uma vez que o nitrogênio passa pelo estado amoniacal antes de tornar-se nitrato, o que ocorreria também em velocidade bastante lenta (Hidaka *et al.*, 1995).

Já a formação de íons sulfato deve-se ao fato de que o enxofre está na maioria dos casos em grupamentos sulfato e sulfônico. Há ainda que se ressaltar o fato de que parte dos ânions formados podem estar adsorvidos na superfície do TiO_2 , que em pH ácido está na sua forma positiva. Testes realizados com soluções padrões de nitrato e sulfato indicaram adsorção de aproximadamente 10 % da concentração inicial destes íons nas mesmas

²⁵ Íons amônio não foram determinados ao final das irradiações dos experimentos contendo H_2O_2 , pois o complexo azul de indofenol, formado durante a técnica de determinação – Berthelot Modificado - é oxidado pelo peróxido, o que inviabiliza sua determinação nestas condições.

condições de irradiação. As Figuras 40 e 41 demonstram o esquema de adsorção destes íons em suspensão de TiO_2 em pH ácido.

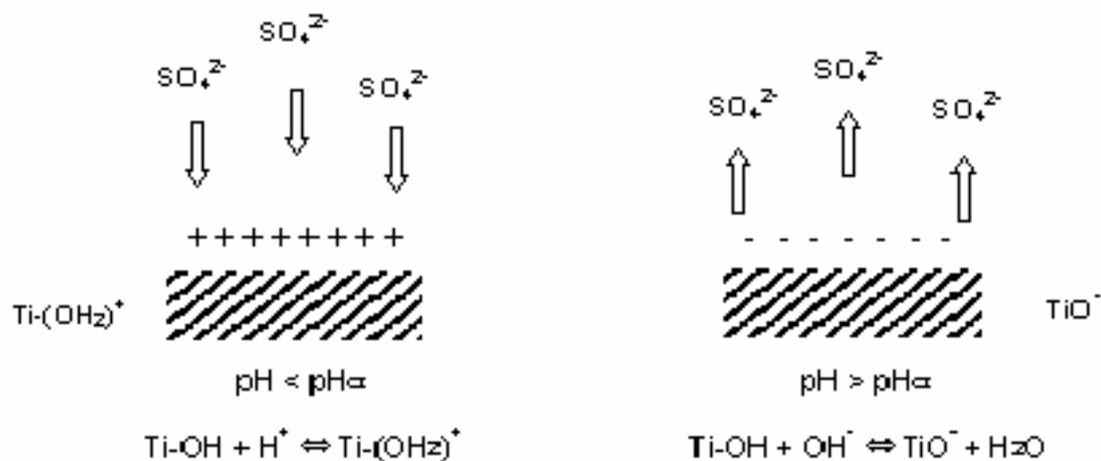


Figura 40: Esquema de adsorção de íons sulfato na superfície do TiO_2 em pH diferente do pH_{cz} (ponto de carga zero).

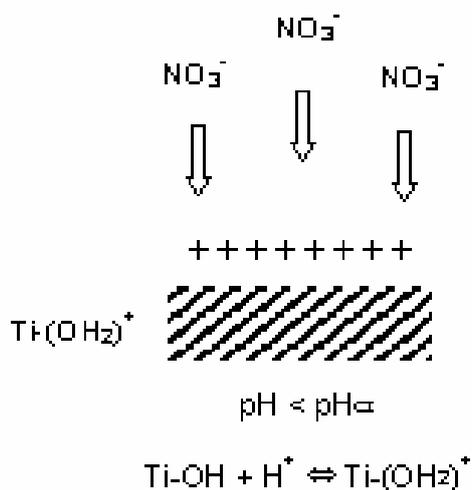


Figura 41: Esquema de adsorção de íons nitrato na superfície do TiO_2 em pH ácido ($\text{pH} < \text{pH}_{\text{cz}}$).

Para as irradiações com o melhor desempenho (TiO_2 $0,50 \text{ g L}^{-1}$ + H_2O_2 $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$), foi calculada a remoção de DQO e a formação de SO_4^{2-} e NO_3^- após 1 h de irradiação, sendo que nessas condições, mais da metade da concentração máxima de íons sulfato possível em solução já havia sido formada neste tempo, e mais uma pequena concentração de íons nitrato (cerca de $1,61 \times 10^{-5} - 2,90 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) para todos os corantes. Em relação à remoção de DQO, após 1 h de irradiação, as taxas de remoção ficaram entre 25 e 45 %, sendo que a maior remoção ocorreu para o corante VP (45,61 %) e a menor para o AR (24,87 %). Com estes dados, pode-se dizer que na primeira hora de irradiação a molécula do corante seja totalmente fragmentada, pois as bandas do espectro de absorção de cor sofreram redução muito intensa, enquanto a DQO não baixou drasticamente, ou seja, em solução devem existir muitos intermediários orgânicos que são responsáveis pela DQO remanescente (Akyol *et al.*, 2004).

3.2.2. Degradação Solar de Corantes Padrão

Na melhor condição ($\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$), os experimentos foram refeitos com a irradiação solar e os resultados estão resumidos na Tabela 11.

Os valores das constantes de velocidade encontradas são muito próximos àqueles obtidos em reator de radiação artificial, porém um pouco inferiores, fato atribuído ao fato das constantes reduções de radiação pela passagem de nuvens, o que diminui a incidência de radiação, tornando-a inconstante. Apenas as taxas de formação de íons nitrato encontradas ficaram

significativamente abaixo daquelas alcançadas com irradiação com lâmpadas, provavelmente, isto ocorreu também devido ao grande aumento de temperatura gerado dentro do reator fechado (± 40 °C), enquanto que no sol esta variação ficou na faixa de 30 °C.

Tabela 11: Constantes de velocidade em relação à descoloração e perda de naftalenos (310 nm) e concentrações de íons mineralizados alcançadas com irradiação solar das suspensões de corantes 50,0 mg L⁻¹ na presença de 0,50 g L⁻¹ de TiO₂ e 1,0x10⁻² mol L⁻¹ de H₂O₂ (n = 3).

Corante	k / min^{-1} (descoloração)	k / min^{-1} (perda de naftalenos)	%Remoção (228nm)-6h	%Remoção DQO	[SO ₄ ²⁻]* 10 ⁻⁴ mol L ⁻¹	[NO ₃ ⁻]* 10 ⁻⁵ mol L ⁻¹
AR	0,0347	0,0144	98,16	92,58 ^a	2,11 ± 0,05 ^a	3,05 ± 0,077 ^a
PR	0,0817	0,0319	93,66	83,42 ^b	1,95 ± 0,005 ^b	2,11 ± 0,054 ^b
AP	0,0765	0,0334	84,23	76,95 ^c	2,12 ± 0,041 ^a	3,75 ± 0,219 ^c
VP	0,2390	0,0402	71,37	84,30 ^d	1,93 ± 0,011 ^b	3,35 ± 0,004 ^{a,c}

✓ Resultados expressos como média ± desvio padrão, onde as letras diferentes na mesma coluna indicam diferenças (P<0,05) pelo Teste de Tuckey (Statsoft, 1995).

✓ k = obtida como resposta da inclinação da reta do gráfico onde plotou-se (ln ABS x tempo de irradiação) em diferentes comprimentos de onda (máximo de cor e 310 nm).

✓ % remoção: $(\text{ABS}_{\text{final}} \times 100 / \text{ABS}_{\text{inicial}} - 100)$.

✓ * concentrações de íons sulfato e nitrato formados na irradiação, indicando mineralização dos corantes.

Em termos estatísticos, a Tabela 11 ainda mostra que os corantes assemelham-se uns aos outros em alguns parâmetros analisados, sugerindo que a irradiação solar é eficiente para a degradação e mineralização de todos os corantes estudados.

Os resultados indicam que a radiação solar é também uma importante alternativa para a degradação de corantes já que minimiza os custos do processo e ainda assim mantém uma ótima taxa de remoção dos poluentes. Há ainda a vantagem de que em países tropicais como o Brasil, a maior parte do ano há uma intensa radiação solar o que possibilita a implementação de sistemas como este, em grande escala.

3.3. Planejamento fatorial para a modelagem das condições de fotodegradação de misturas de corantes têxteis por associação de dióxido de titânio e peróxido de hidrogênio

3.3.1. Efeito do pH

Antes da modelagem dos experimentos foi testada a influência do pH na degradação das misturas dos corantes e a Figura 42 indica uma constante de velocidade de degradação 1,45 e 1,33 vezes maior para pH 3 do que para pH básico (10) e pH natural da mistura (~6), respectivamente. Este melhor desempenho em pH ácido já foi discutido na sessão anterior, e resultados similares foram encontrados por outros autores para diferentes substratos (Garcia & Takashima, 2000; Konstantinou & Albanis, 2004). Com base nestes resultados, as irradiações das misturas posteriores foram conduzidas em pH $3,50 \pm 0,10$.

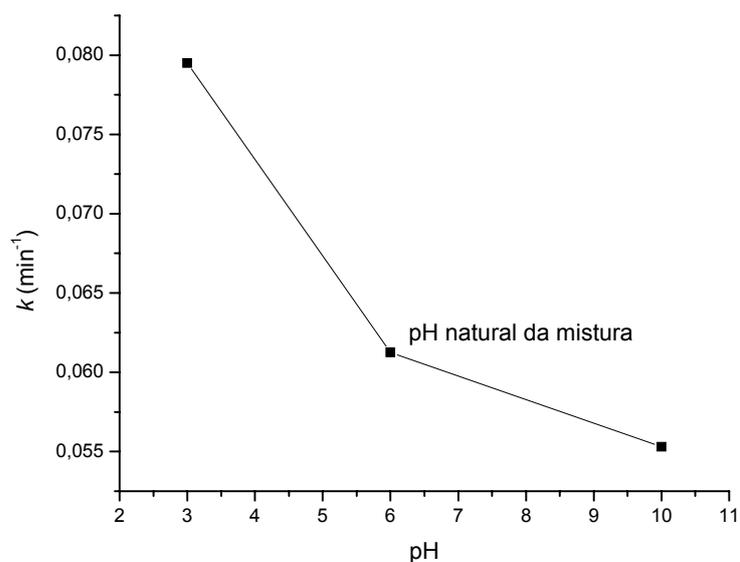


Figura 42: Efeito do pH na constante de velocidade de degradação (k) da mistura de corantes ($10,0 \text{ mg L}^{-1}$ AR, PR, AP e VP) na presença de TiO_2 ($0,50 \text{ g L}^{-1}$) e H_2O_2 ($1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$).

3.3.2. Modelagem dos experimentos

As condições mantidas durante a degradação das misturas estão listadas na Tabela 12, tendo em vista que os resultados anteriores mostraram que o aumento da massa de catalisador não levava a um aumento significativo da eficiência do processo, a modelagem fatorial foi realizada com massas de valores inferiores a fim de propiciar minimização de custos e ainda uma maior facilidade na remoção do TiO_2 residual.

Tabela 12: Condições pré-estabelecidas de concentração de (T) TiO₂; (H) H₂O₂ e (C) Mistura de Corante para o planejamento fatorial.

Variável	Nível Baixo	Nível Alto
T (g L ⁻¹)	0,100	0,250
H (mol L ⁻¹)	1,0x10 ⁻⁴	1,0x10 ⁻²
C (mg L ⁻¹)	40,0	100,0

Modelagens de alguns parâmetros experimentais foram feitas por modelo fatorial apresentado na Tabela 13. O planejamento foi feito com o objetivo de analisar o efeito da concentração de semicondutor, corantes e oxidante no decaimento das bandas de absorvâncias e mineralizações da mistura de corantes com maior eficiência e rapidez. O estudo mostra que a concentração da substância oxidante (H₂O₂) na presença de semicondutor afeta drasticamente tanto a eficiência de descoloração como a perda das bandas dos aromáticos enquanto que o aumento da concentração do semicondutor não leva a um aumento proporcional das taxas de degradação e mineralização, confirmando os resultados anteriores obtidos para cada corante em separado. Outros autores (Lizama *et al.*, 2002; Prieto *et al.*, 2005) pesquisaram o processo de descoloração por modelos fatoriais obtendo resultados similares para outros corantes, mas apenas em termos de descoloração. Neste segmento foram analisados os decaimentos das absorvâncias em todos os λ de interesse (cor, naftalenos, anéis benzênicos simples e região de interferências) e, ainda, as taxas de mineralização, para obter a resposta mais adequada à modelagem do processo .

Todas as respostas de mineralização em termos da formação de íons sulfato, nitrato, diminuição da DQO e percentagens de decaimento das diferentes bandas do espectro de absorção da mistura foram analisadas como resposta pelo Programa Design Expert (Neto *et al.*, 2001) para a seleção de modelos fatoriais. O melhor ajuste computacional foi encontrado para a formação de íons sulfato (98 %), sendo esta a resposta escolhida para a predição do design fatorial, porém vale ressaltar que outras respostas como a formação de nitrato, diminuição de DQO e decaimento da banda em 228 nm também apresentaram bons ajustes (em torno de 95 %), porém seus estudos particulares não serão descritos.

A Tabela 14 apresenta a análise realizada pelo modelo fatorial 2^3 pelo programa ANOVA e seu respectivo modelo de primeira-ordem. Observa-se que nenhuma das variáveis é totalmente insignificante neste modelo. Como esperado, a concentração de oxidante apresenta maior representatividade, enquanto as interações entre as variáveis também mostram significância. Baseado nesta análise os valores de $(1 - T_{R,SO_4})$ como função de **T**, **H** e **C**, podem ser descritos com 95 % de confiança com a Equação:

$$(1 - T_{R,SO_4}) = 16,03 + 4,58 T + 10,18 H + 3,89 HC + 3,98 THC$$

Tabela 13: Condições pré-estabelecidas para oito experimentos realizados para otimização de processos fotoquímicos pelo design fatorial 2^3 na combinação de níveis altos e baixos de corante, H_2O_2 e TiO_2 ($n = 3$).

	TiO_2 (g L ⁻¹)	Corante (mg L ⁻¹)	H_2O_2 (mol L ⁻¹)	↓banda 228nm	↓banda 254nm	↓banda 310nm	↓banda 393nm	↓banda 543nm	↓banda 590nm	↓banda 596nm	SO_4^{2-} (mg L ⁻¹)	NO_3^- (mg L ⁻¹)	↓DQO (%)
1	-	-	-	40,03	20,12	29,03	67,38	81,45	80,28	80,64	2,18	0,35	84,39
2	+	-	-	70,08	74,85	87,92	97,58	99,09	99,72	99,70	15,79	0,54	93,76
3	-	+	-	0	0	0	5,12	34,17	18,14	17,70	2,15	0	39,88
4	+	+	-	3,10	12,79	26,35	23,33	47,21	43,87	55,00	3,25	0	56,47
5	-	-	+	67,24	83,66	99,67	100	100	100	100	20,93	0,33	92,72
6	+	-	+	90,09	90,02	100	100	100	100	100	22,22	0,60	92,72
7	-	+	+	73,27	80,81	93,42	98,88	99,57	99,79	99,85	20,53	0,32	78,44
8	+	+	+	75,93	86,73	97,27	99,53	99,32	99,91	99,10	39,16	0,46	79,27

✓ (SO_4^{2-}) Resposta testada pelo computador que apresentou melhor ajuste (98%).

✓ (6) Experimento que alcançou as melhores respostas, ou seja, maiores taxas de diminuição de ABS e formação de íons mineralização.

3.3.3. Análise da influência das variáveis

Pela Tabela 13 nota-se que o aumento da concentração de peróxido eleva a formação de íons sulfato, principalmente quando aliada ao aumento da concentração de TiO_2 . Pelo balanço de massas realizado para as diferentes condições, os experimentos 6 e 8 apresentaram mais de 80 % da concentração máxima de sulfato que poderia ser formada, o que confirma que maiores concentrações de semicondutor e oxidante aliados aumentam a eficiência do processo neste tipo de experimento, tanto para maiores ou menores concentrações de corante.

Como esperado, a adição de um oxidante como o peróxido causa aumento significativo da rapidez de reação e mineralização, uma vez que há um aumento nas concentrações de radicais hidroxila no meio reacional, já comentado anteriormente.

Teoricamente, o comportamento cinético é de pseudo-primeira ordem, quando a concentração de substrato é muito menor que a de oxidante (OH^\bullet) em um processo oxidativo (Wu *et al.*, 2004; Neppolian *et al.*, 2002), portanto não seria influenciado pela concentração do corante. Porém, mesmo mantendo-se as concentrações das variáveis nestas condições, o aumento da concentração de corante apresentou efeito negativo sobre a degradação, ou seja, houve um retardamento na reação de decomposição dos corantes, o que pode ser notado pela demora do desaparecimento das bandas de absorvâncias do espectro da mistura e pela menor taxa de mineralização, já que o número de moléculas adsorvidas afetam a velocidade de degradação.

Tabela 14: Análise de variância (ANOVA) obtida pelo design fatorial de 2^3 e seu respectivo modelo para a resposta de formação de íons sulfato.

Fonte	Soma dos quadrados	Grau de liberdade	Quadrado médio	Valores de F	Probe F
Média	1245.17	4	311.29	55.64	0.0038
T	167.72	1	167.72	29.98	0.0120
H	829.67	1	829.67	148.29	0.0012
H X C	120.98	1	120.98	21.62	0.0188
T X H X C	126.80	1	126.80	22.66	0.0176
Residual	16.78	3	5.59		
Cor total	1261.96	7			

Média: 16.03

DP: 2.37

R quadrado:
0.9867

T_{R,SO_4} prediction model	Valores de efeito	Soma dos quadrados	% contribuição	
T	9.16	167.72	13.29	Significante
C	1.49	4.46	0.353	Insignificante
H	20.37	829.67	65.74	Significante
T X C	1.71	5.83	0.462	Insignificante
T X H	1.80	6.50	0.515	Insignificante
H X C	7.78	120.98	9.59	Significante
T X H X C	7.96	126.80	10.05	Significante

✓ Modelo: $T_{RSO_4} = 16,03 + 4,58 T + 10,18 H + 3,89 HC + 3,98 THC$

✓ Tabela feita através de cálculos computacionais (algoritmos), onde todos os valores numéricos são resultados de inter-relações entre as variáveis (T, H e C) para se chegar ao nível de significância de cada uma, através da porcentagem de contribuição no aumento da eficiência da reação testada, com 95% de certeza que as respostas obtidas no sistema em estudo não se devem a erros experimentais.

✓ Com exceção da porcentagem de contribuição e da significância, as outras colunas da tabela referem-se a valores puramente matemáticos e de ajuste do programa computacional.

✓ Este modelo serve para predizer o comportamento da resposta de formação de íon sulfato, caso as concentrações sejam alteradas para outros níveis.

✓ Convém ressaltar que cada variável é analisada em separado e depois suas possíveis relações, como mostra a coluna Prediction Model.

A degradação muito mais rápida na concentração mais baixa de corante pode ser então relacionada ao número de moléculas de adsorvente e adsorvato. Assim, é pertinente sugerir que em concentrações mais baixas de corante, a velocidade de adsorção seja maior, devido ao número muito maior de

moléculas de TiO_2 disponíveis em comparação ao de corante, ou seja, de adsorvato. Por outro lado, em concentrações mais elevadas de corante o processo é inverso, pois um grande número de moléculas competem pelos sítios de adsorção com o excesso de moléculas de corante e ainda com alguns intermediários formados durante a irradiação como os ácidos carboxílicos, aldeídos e aromáticos (Ollis *et al.*, 1989; Galvez & Rodriguez, 2004). Logo, há uma diminuição das constantes de velocidade de degradação e conseqüente mineralização, pois o número de sítios ativos disponíveis para as reações de oxidação e redução torna-se reduzido (San *et al.*, 2002; So *et al.*, 2002).

3.3.4. Aplicação da melhor condição de fotodegradação

3.3.4.1. Mistura de corantes (simulação de efluente)

A maior taxa de formação de produtos mineralizados ocorreu com a utilização de maior concentração de oxidante e semicondutor, e menor concentração de corante. Por isso esta condição foi estudada mais profundamente por CLAE, FTIR, RMNH e ainda com aplicação em efluente têxtil real.

A Figura 43 mostra a diminuição das bandas do espectro de absorção UV/Vis da mistura de corantes, na melhor condição encontrada, durante 2 h de irradiação. Nos primeiros 10 min há um aumento nas bandas mais próximas a 200 nm devido ao aumento da concentração de peróxido no meio e ainda pela maior presença de intermediários fotoproduzidos (anéis não conjugados). Porém, com 1

h de irradiação já houve a diminuição de aproximadamente 50 % deste total. Em 2 h cerca de 90 % da banda em 228 nm desapareceu, confirmando os dados de diminuição de DQO e formação de íons mineralizados, que nestas condições apresentam de acordo com o balanço de massas uma mineralização maior que 80 % em 2 h de irradiação.

Depois do aumento inicial da banda em 228 nm o decaimento da mesma, assim como das demais apresentam cinética de pseudo-primeira ordem como mostra a Figura 44. As bandas de absorção na região visível do espectro decaem tão rapidamente que nos primeiros 10 min de irradiação já não é mais possível detectar cor na solução.

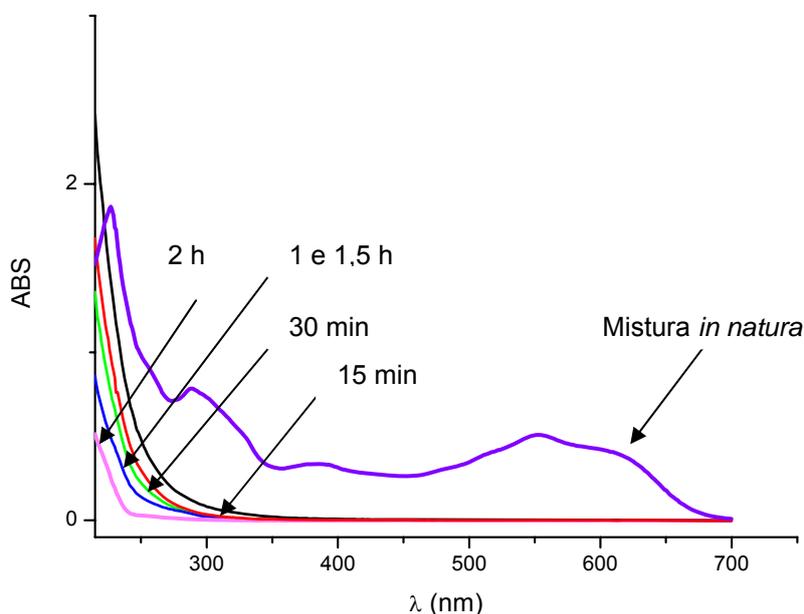


Figura 43: Variação no perfil do espectro de absorção molecular da mistura de corantes ($40,0 \text{ mg L}^{-1}$) na melhor condição de degradação (H_2O_2 $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ e TiO_2 $0,25 \text{ g L}^{-1}$) sob radiação artificial.

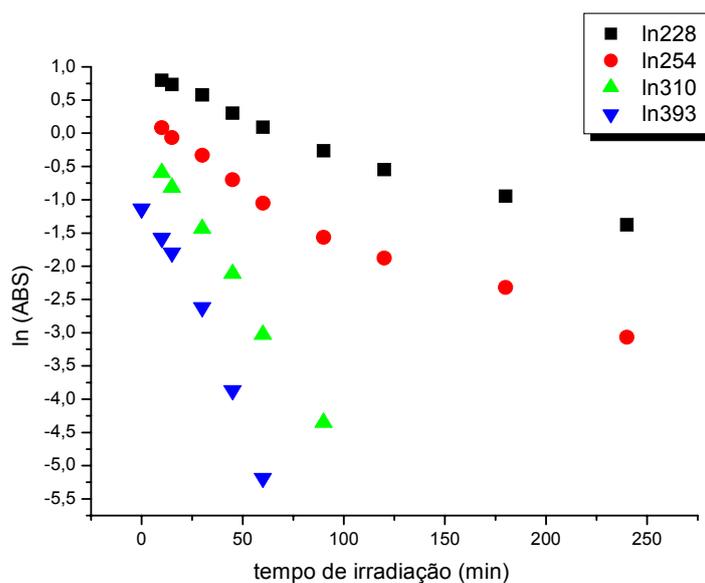


Figura 44: Curvas de pseudo-primeira ordem para diminuição das bandas de absorção molecular em 228, 254, 310 e 393 nm durante a irradiação artificial da mistura de corantes 40,0 mg L⁻¹.

A Tabela 15 mostra que as constantes de velocidade de degradação são altas, indicando que na primeira hora de irradiação grande parte dos corantes já foram fragmentados, restando as espécies aromáticas a serem oxidadas, fato indicado pelos pequenos valores de $t_{1/2}$ alcançados na região de cor, indicando que de 7 a 10 min de irradiação, metade da coloração já havia sido removida. Os dados de regressão linear apresentados, sugerem que mesmo não havendo controle de temperatura, a reação se mantém em condições de pseudo-primeira-ordem.

Tabela 15: Cinética de pseudo-primeira ordem para os desaparecimentos das bandas do espectro de absorção molecular.

Banda (nm)	k (min^{-1})	$t_{1/2}$ (min)	R^2
228	$9,58 \cdot 10^{-3}$	72,34	0,9864
254	$1,34 \cdot 10^{-2}$	51,72	0,9802
310	$4,75 \cdot 10^{-2}$	14,58	0,9986
393	$6,77 \cdot 10^{-2}$	10,23	0,9907
543	$8,81 \cdot 10^{-2}$	7,86	0,9853
590	$8,88 \cdot 10^{-2}$	7,80	0,9831
596	$9,02 \cdot 10^{-2}$	7,68	0,9829

k = inclinação da reta do gráfico ($\ln \text{ABS}$ x tempo de irradiação artificial) para os picos mais relevantes do espectro da mistura dos corantes.

$t_{1/2} = \ln 2/k$.

R^2 = indica o ajuste da curva à linearidade de pseudo-primeira ordem.

Porém, com mais de 2 h de reação não se alcança mais degradação significativa, o que é confirmado por estudos realizados por CLAE e FTIR. Nos espectros de infravermelho feitos na fração apolar da amostra (extraída em triclorometano), após 1 h de irradiação, os picos representativos dos corantes (em cm^{-1}) não são mais visíveis, mostrando que não há uma quantidade significativa de intermediários e produtos nesta fração, enquanto que na fração polar analisada por CLAE (Figura 45), os cromatogramas das misturas apresentaram 3 picos principais (em 1,90; 2,45 e 4,61 min de retenção), e estes apresentaram uma diminuição de 92,1; 66,76 e 100 %, respectivamente, já na primeira hora de irradiação. Com mais uma hora de irradiação o acréscimo de diminuição dos picos foi de apenas 2,87 e 4,81 %, indicando que a primeira hora de degradação é responsável pela maior parte da degradação total.

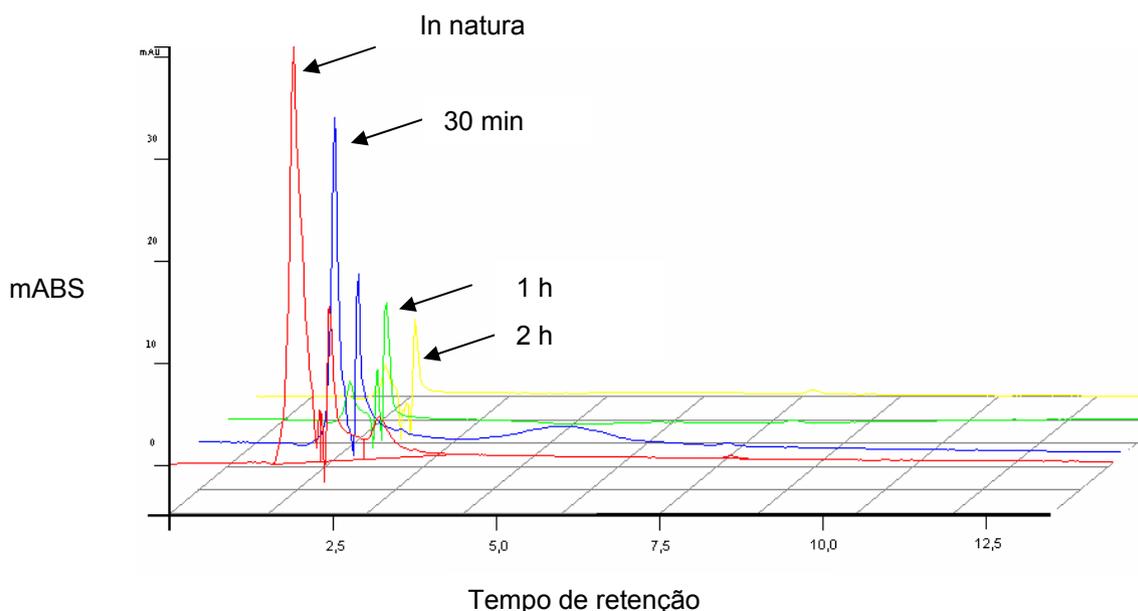


Figura 45: Cromatograma da mistura de corantes $40,0 \text{ mg L}^{-1}$ durante o processo de degradação na presença de $0,25 \text{ g L}^{-1}$ de TiO_2 e $1 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ de H_2O_2 .

3.3.4.1.1. Estudo evolutivo da degradação das misturas na melhor condição do planejamento fatorial

Para melhor caracterizar o comportamento de degradação das misturas, fez-se necessário um estudo mais aprofundado, realizado durante 6 h de irradiação. Porém, visando a possibilidade de análises com RMNH, por se tratar de uma técnica com pouca sensibilidade, as concentrações totais foram aumentadas para que o sinal da análise fosse satisfatório, ou seja, as concentrações estudadas neste caso foram: corantes $200,0 \text{ mg L}^{-1}$, TiO_2 $0,50 \text{ g L}^{-1}$ e H_2O_2 $2,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$.

A Figura 46 sugere que os aromáticos são totalmente fragmentados, durante o processo de fotodegradação, confirmando os dados anteriores, pois seu espectro característico (hidrogênio aromático ~ 6 a 9 ppm) é perdido após 2 h de

irradiação da mistura de corantes. Este fato vem salientar que o processo de mineralização é efetivo, com rompimento das estruturas mais prejudiciais que são os aromáticos. Durante o curso da oxidação fotocatalítica, representado nos espectros de 1 e 2 h de irradiação da Figura 46, novos sinais característicos de prótons (CH_3 e CH_2) entre 1 e 5 ppm aparecem concomitantemente ao desaparecimento dos sinais dos prótons aromáticos, porém a partir de 3 h de irradiação até mesmo os sinais dos prótons mais simples começam a diminuir, sugerindo que a mineralização a CO_2 acontece de maneira real. Resultados similares foram obtidos por Zhao, 2000.

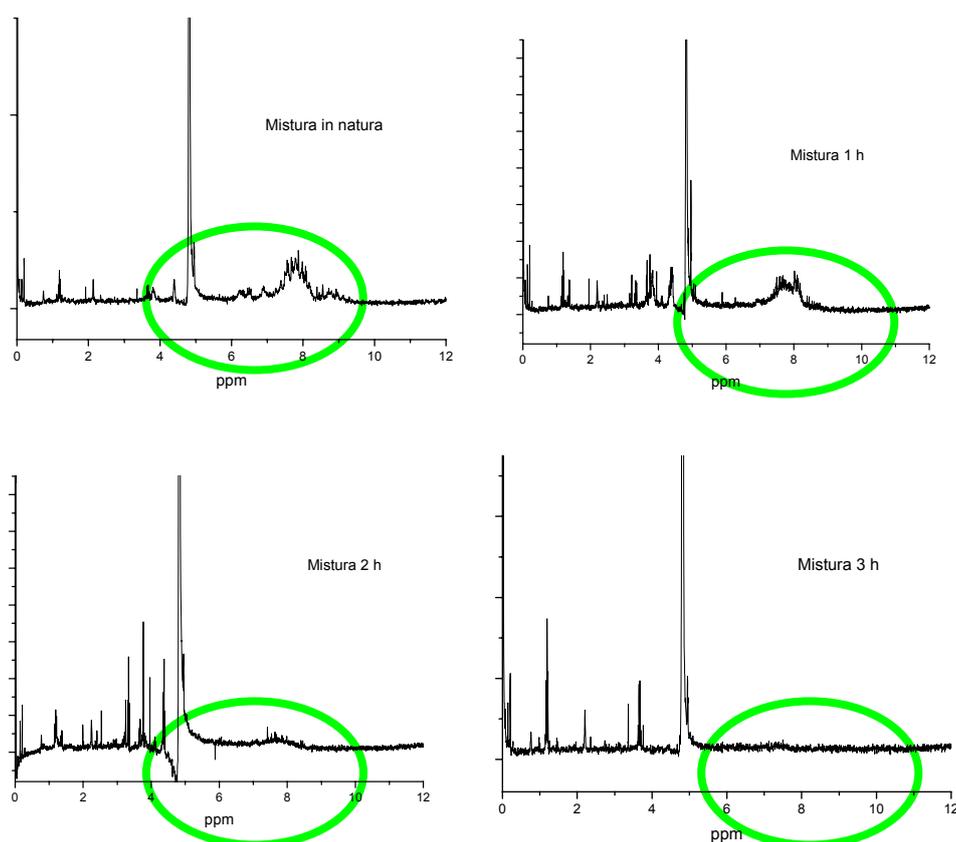


Figura 46: Espectros de Ressonância Magnética Nuclear de Próton da suspensão composta por mistura de corantes $200,0 \text{ mg L}^{-1}$, H_2O_2 $2,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ e TiO_2 $0,50 \text{ g L}^{-1}$ em diferentes tempos de irradiação artificial, com ressalva à área de 6 – 9 ppm, por caracterizar-se como região característica de anéis aromáticos.

Para comprovar os dados de mineralização o estudo evolutivo durante as 6 h de irradiação artificial foi extremamente valioso, pois indicou o perfil de formação das espécies iônicas durante o processo, como indica a Figura 47.

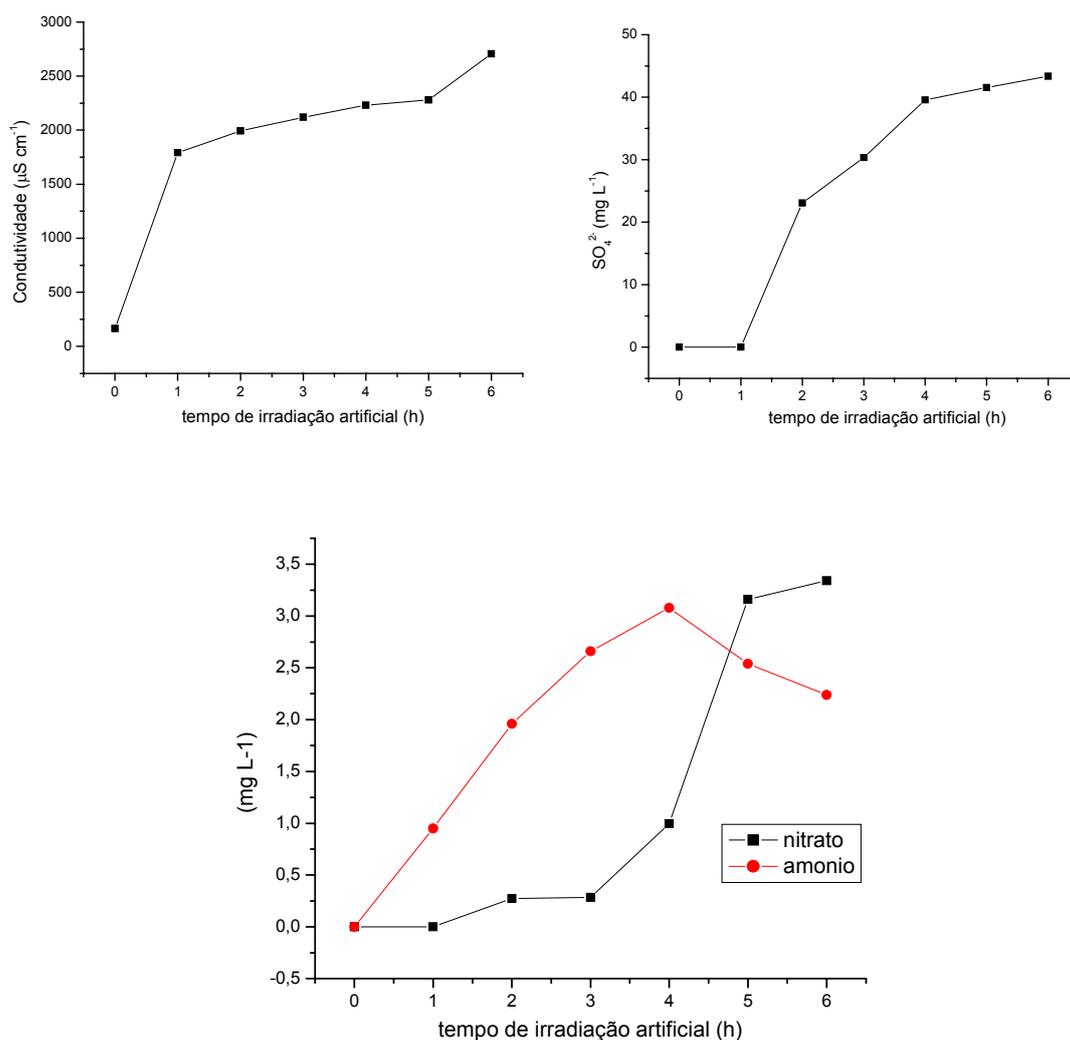


Figura 47: Evolução da mineralização da mistura de corantes ($200,0 \text{ mg L}^{-1}$) na presença de TiO_2 $0,50 \text{ g L}^{-1}$ e H_2O_2 $2,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, em termos da formação de íons SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+ e, conseqüente aumento da condutividade, durante 6 h de irradiação em reator artificial.

Os dados de redução de DQO confirmam a mineralização, pois não há mais DQO detectável a partir de 4 h de irradiação, como mostra a Figura 48. Este fator também vem confirmar as análises de RMNH.

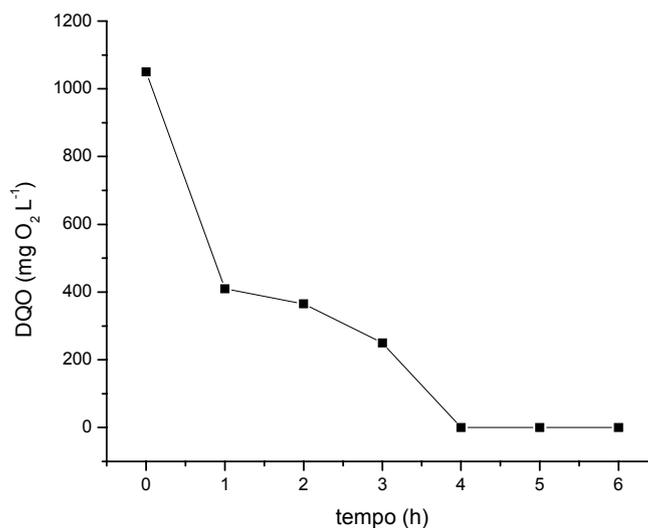


Figura 48: Redução da concentração de DQO durante o processo de fotodegradação da mistura de corantes em radiação artificial (200,0 mg L⁻¹).

3.4. Aplicação das técnicas em efluentes têxteis reais

3.4.1. Efluentes têxteis reais em reator artificial

Estudos em efluentes têxteis reais tornam-se relevantes à medida que dão sentido aos estudos realizados com padrões de corantes, uma vez que representam a possibilidade de uma real aplicação da técnica de fotodegradação utilizando o TiO₂ associado ao H₂O₂ para o tratamento de resíduos têxteis.

Os efluentes têxteis reais podem conter grandes quantidades de espécies orgânicas (corantes, surfactantes, amaciantes, entre outras) e inorgânicas (barrilha, soda, cloreto de sódio, entre outras) que causariam diminuição da eficiência do processo de degradação por saturação dos sítios ativos do TiO_2 , complexação de intermediários, etc. Portanto, é interessante conhecer o comportamento deste tipo de amostra para complementar os estudos realizados com amostras de corante padrão. Neste caso, foram realizados alguns testes com o objetivo de verificar a degradação de efluentes reais com o sistema de melhor desempenho encontrado na análise do planejamento fatorial. A Tabela 16 resume as características de um dos efluentes reais estudados, chamado de EFA, antes da degradação.

Tabela 16: Características do efluente têxtil real (EFA) antes da irradiação.

pH	ABS (228 nm)	ABS (254 nm)	ABS (284 nm)	ABS (310 nm)	ABS (390 nm)	ABS (580 nm)
7,78	3,1497	2,7648	1,8818	1,2755	0,2872	0,3831
$N_{\text{amoniacal}}$ (mg L^{-1})	$N_{\text{orgânico}}$ (mg L^{-1})	NO_3^- (mg L^{-1})		SO_4^{2-} (mg L^{-1})		DQO ($\text{mg O}_2 \text{L}^{-1}$)
$5,90 \pm 0,25$	$7,10 \pm 0,32$	n.d.		n.d.		$382,72 \pm 10,54$

✓ n.d.: não detectado devido a presença de cor no efluente.

✓ Efluente têxtil coletado em fevereiro de 2005 na primeira lagoa de resíduos da malharia MR.

A Figura 49 representa o cromatograma obtido para degradação deste efluente. Análises do EFA *in natura* por cromatografia não foram possíveis

pela presença de grande quantidade de compostos orgânicos desconhecidos que poderiam danificar a coluna cromatográfica.

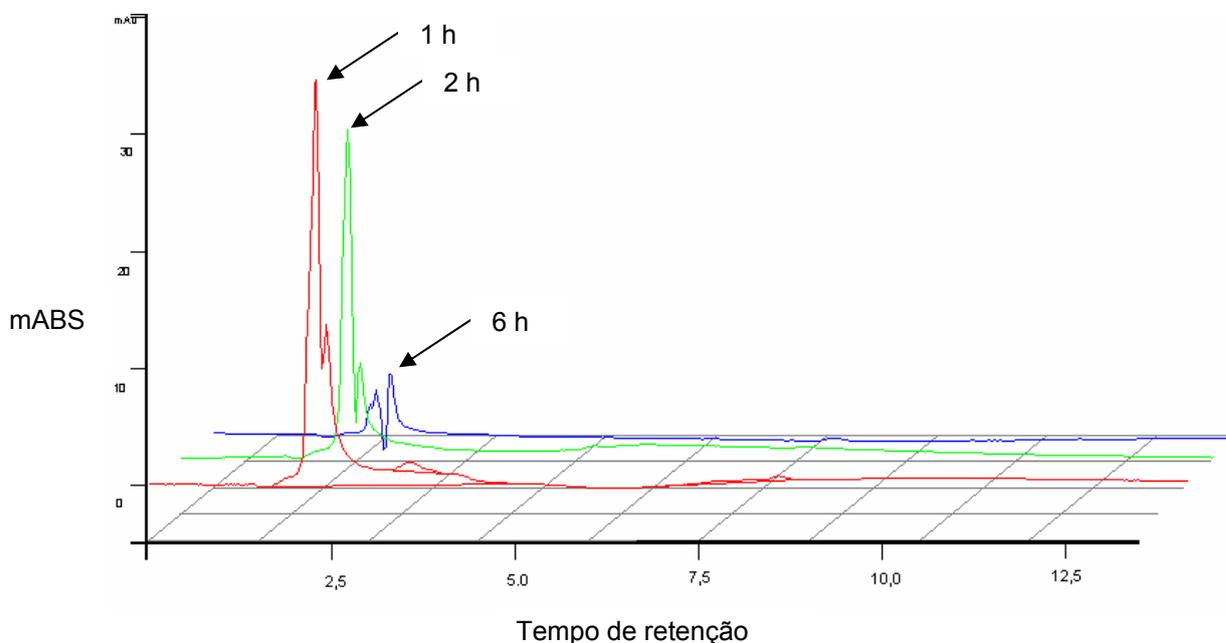


Figura 49: Cromatograma do efluente têxtil real (EFA), obtido por CLAE, durante o processo de degradação na presença de $0,25 \text{ g L}^{-1}$ de TiO_2 e $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ de H_2O_2 .

Os resultados alcançados para este efluente em questão, sugerem que aplicações com efluentes reais são possíveis e eficazes, já que reproduziram os resultados das degradações dos padrões, porém necessitando de um maior tempo de irradiação, em torno de 6 h, para alcançar a mesma diminuição das áreas dos cromatogramas, o que representa mais de 90 %. Em 2 h de irradiação a diminuição da área ficou em torno de 55 %.

Análises de FTIR da fração apolar do efluente (extraída em triclorometano e analisada em placa de NaCl cristalino) antes da irradiação apresentaram bandas de absorção em 1118, 1440, 1633, 2336, 2352, 2849, 2917

cm^{-1} , porém os resultados foram bem diferentes após 1 h de reação, com o desaparecimento de praticamente todas as bandas. Depois de 2 h de irradiação não foi detectado mais nada nos espectros, indicando a ausência de compostos apolares na amostra pós degradação .

A análise do processo de degradação do efluente real (EFA) por espectrofotometria UV/Vis está resumido na Figura 50, onde se nota o desaparecimento das bandas em diferentes λ , e a Figura 51 mostra a aparência visual do efluente tratado nestas condições .

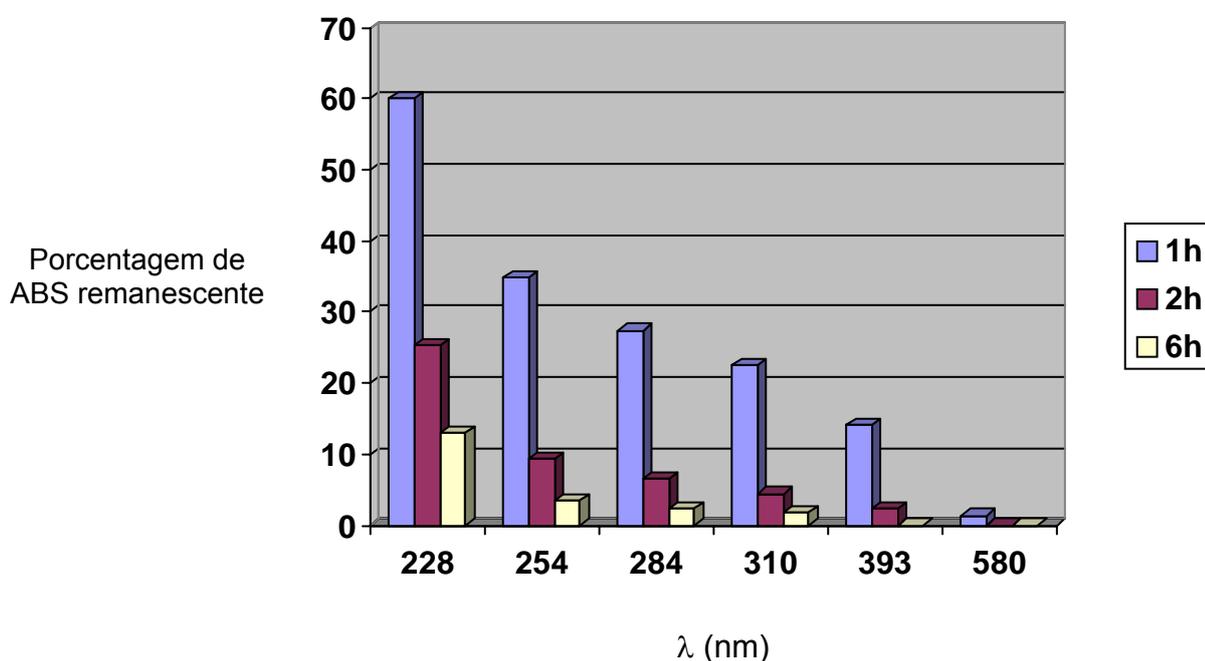


Figura 50: Redução da absorvância do efluente real para os picos de absorção monitorados em 1, 2 e 6 h de irradiação em reator artificial.

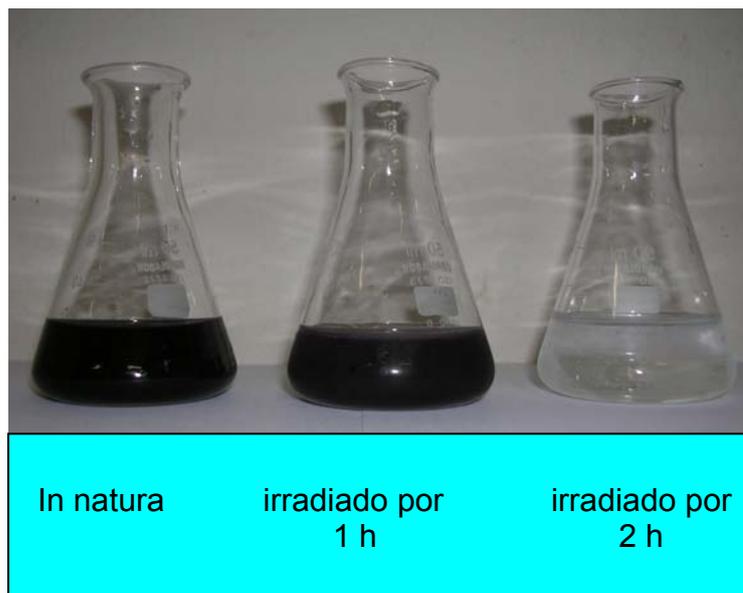


Figura 51: Efluente têxtil (EFA) em diferentes estágios de irradiação na presença de 0,25 g de TiO_2 e $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ de H_2O_2 , pós-filtração.

A cor desaparece totalmente nas primeiras horas de irradiação, enquanto as bandas do espectro de absorção na região UV persistem por um período mais longo de tempo, não chegando a 100 % de remoção nem mesmo com 6 h de irradiação. Pela Figura 52, percebe-se que até mesmo o efluente real respondeu bem ao comportamento cinético.

Um aumento das absorvâncias no espectro de absorção UV (228 e 254 nm) do efluente nos primeiros minutos de irradiação sugerem o rompimento das ligações azo da estrutura e o aparecimento de anéis aromáticos conjugados ou não, como já foi verificado por outros autores na decomposição fotocatalítica de compostos orgânicos (Stylidi *et al.*, 2003).

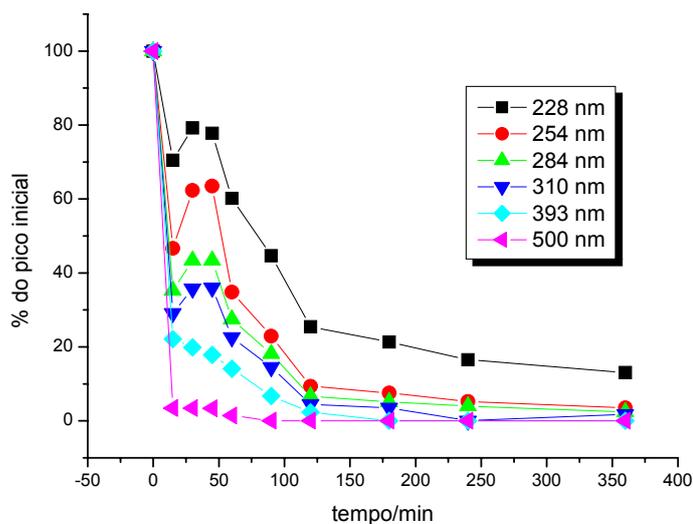


Figura 52: Decaimento das absorvâncias em diferentes λ (nm) do espectro UV/Vis do efluente real (EFA).

Para comprovar que as condições do planejamento fatorial realmente forneceram bons resultados de degradação de efluentes, foram realizados testes de comparação com uso de apenas TiO_2 ou apenas H_2O_2 , que aqui serão chamados de estudos comparativos da degradação.

3.4.1.1. Estudo comparativo da degradação de efluentes têxteis reais por reações fotocatalíticas envolvendo sistemas UV/ TiO_2 , UV/ H_2O_2 e UV/ $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$

As irradiações em condições ambiente foram realizadas em reator de irradiação artificial (lâmpadas Hg 250 W) em sistemas contendo TiO_2 , H_2O_2 ou associação dos mesmos quando necessário, em concentrações pré-estabelecidas

(0,25 g L⁻¹, 1,0x10⁻² mol L⁻¹, respectivamente, ou seja, as mesmas do planejamento fatorial) em 500,0 mL de efluentes têxteis coletados em três dias diferentes e espaçados de abril/2005, na primeira lagoa de estabilização da malharia MR e após neutralização do pH (de aproximadamente 13 para aproximadamente 7). A Figura 53 mostra a primeira lagoa, onde foram feitas as coletas.



Figura 53: Local de coleta das amostras de efluentes têxteis reais em dias distintos.

Os efluentes foram coletados em três dias distintos para fins de variação da composição e perfil do efluente, uma vez que a cada tipo de tingimento são adicionados diferentes ingredientes, para se alcançar a tonalidade desejada da malha. Após serem analisados, os efluentes aqui chamados de EFB, EFC e EFD apresentaram características indicadas na Tabela 17 e perfil de

absorção molecular ilustrado na Figura 54. Não sendo feita nenhuma diluição nestes efluentes antes dos processos oxidativos. Segundo a Tabela 17, os efluentes EFB, EFC e EFD apesar de terem sido coletados em dias diferentes apresentaram-se estatisticamente semelhantes para os parâmetros N_{org} e DQO, enquanto para concentração de NH_4^+ o efluente EFD mostrou-se estatisticamente diferente dos demais.

Tabela 17: Caracterização dos efluentes testados antes das irradiações (n = 3).

Efluentes	pH	NH_4^+ (mg L ⁻¹)	SO_4^{2-} (mg L ⁻¹)	N_{org} (mg L ⁻¹)	DQO (O ₂ mg L ⁻¹)
EFB	7,67	4,76 ± 0,21 ^a	n.d.	12,00 ± 0,96 ^a	808,12 ± 35,25 ^a
EFC	7,39	4,48 ± 0,16 ^a	n.d.	12,12 ± 0,63 ^a	708,24 ± 23,56 ^a
EFD	7,89	5,46 ± 0,33 ^b	n.d.	12,14 ± 0,85 ^a	799,04 ± 25,69 ^a

✓ n.d.: concentrações não detectadas devido a presença de cor no efluente.

✓ Resultados expressos como média ± desvio padrão, onde as letras diferentes na mesma coluna indicam diferenças (P<0,05) pelo Teste de Tuckey (Statsoft, 1995).

✓ NH_4^+ , SO_4^{2-} , N_{org} e DQO presentes nos efluentes antes das irradiações.

✓ EFB, EFC e EFD = nomenclatura aleatória dada aos efluentes coletados em 3 dias diferentes.

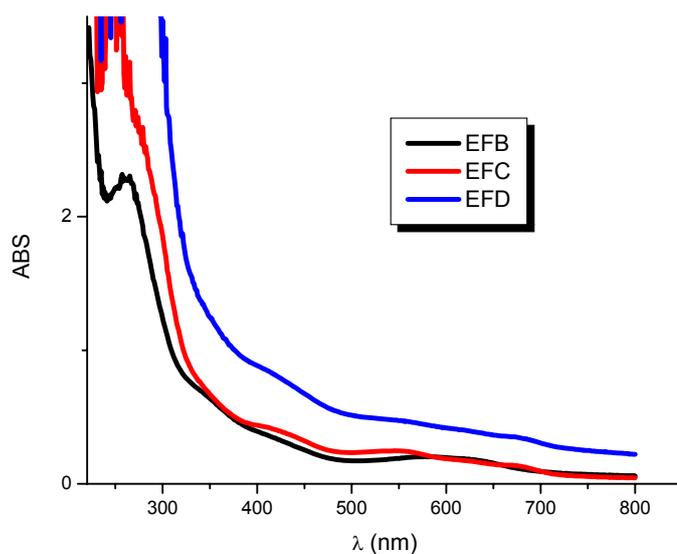


Figura 54: Espectro de absorção UV/Vis dos efluentes têxteis reais analisados antes das irradiações.

Como exemplifica a Figura 55, os efluentes estudados apresentaram redução significativa das absorvâncias em todos os sistemas testados, o mesmo comportamento foi observado para o EFD, indicando a fragmentação das estruturas orgânicas com total perda de cor em poucos minutos de irradiação, e a perda parcial de aromáticos, sendo que para a associação UV/TiO₂/H₂O₂ a diminuição na região UV do espectro foi mais efetiva.

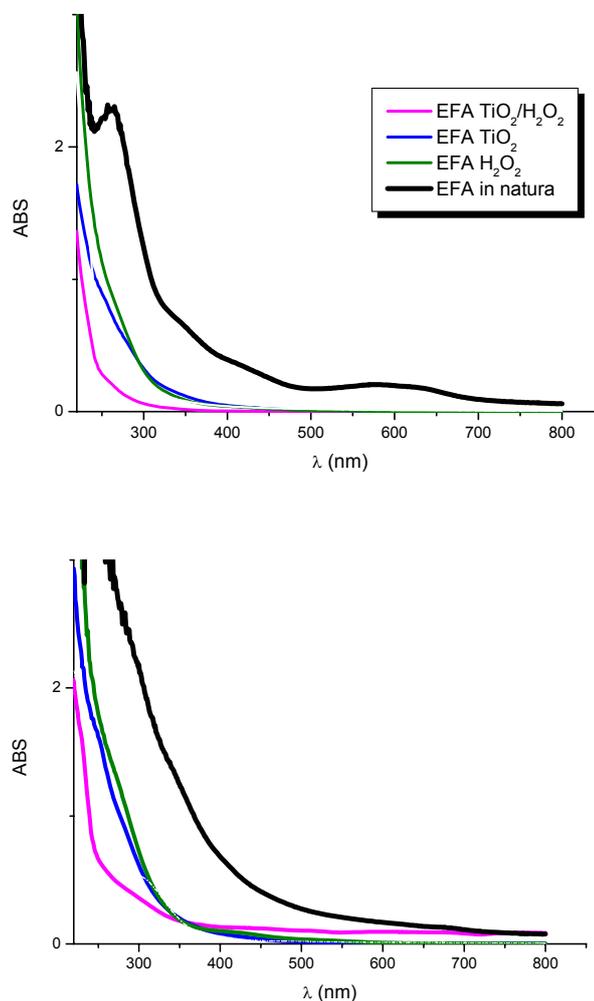


Figura 55: Comparação da diminuição de absorvância nos espectros de absorção UV/Vis do EFB e EFC para as diferentes condições testadas após 6 h de irradiação artificial.

Este fato pode ser explicado levando-se em consideração a Tabela 18, na qual se descreve os prováveis mecanismos de formação de radicais hidroxila, principais responsáveis pelo caráter oxidativo do meio reacional, em todos os processos estudados. Por esta tabela nota-se uma maior probabilidade de formação destes radicais para sistemas UV/TiO₂/H₂O₂, e ainda no processo de geração e⁻/h⁺ pode haver formação de um maior número de outras espécies oxidantes (Hoffmann *et al.*, 1995).

Tabela 18: Mecanismos prováveis de geração de radicais hidroxila em diferentes POA's.

Métodos	Mecanismos
UV/H ₂ O ₂	$H_2O_2 + h\nu \rightarrow 2 OH^\bullet$
UV/TiO ₂	$TiO_2 + h\nu \rightarrow TiO_2 (e^- + h^+)$ $TiO_2 h^+ + OH^-_{ad} \rightarrow TiO_2 + OH^\bullet$
UV/H ₂ O ₂ /TiO ₂	$TiO_2 + h\nu \rightarrow TiO_2 (e^- + h^+)$ $TiO_2 h^+ + OH^-_{ad} \rightarrow TiO_2 + OH^\bullet$ $H_2O_2 + e^- \rightarrow OH^\bullet + OH^-$

Fonte: Malato *et al.*, 2003.

Sabendo-se que os principais heteroátomos presentes nos corantes reativos são: o nitrogênio (grupamentos azo e amino) e o enxofre (grupamentos sulfônicos), a Tabela 19 busca caracterizar os efluentes pós-tratamento fotoquímico a partir da formação de compostos inorgânicos provenientes destes

heteroátomos. A empresa geradora dos efluentes têxteis estudados, afirma que nenhum componente inorgânico adicionado à solução de tingimento contém N ou S, sendo assim, a única fonte destas espécies em solução seria a oxidação dos compostos orgânicos. Para todos os efluentes testados não foi mais detectada a presença de nitrogênio em sua forma orgânica, o que indica a oxidação das espécies presentes, e possível formação de NH_4^+ , NO_3^- e N_2 no sistema. Há ainda a possibilidade formação de íons sulfato que confirma novamente esta teoria.

Desta forma, a formação destes íons no meio caracteriza a mineralização dos efluentes, porém, de uma forma geral, as associações UV/ TiO_2 / H_2O_2 apresentaram-se mais eficazes, apresentando para os três efluentes testados maiores taxas de mineralização, seguidos pelos sistemas UV/ TiO_2 e UV/ H_2O_2 , respectivamente.

Por outro lado, devemos lembrar que os ânions formados durante o processo, ainda podem estar em parte, adsorvidos na superfície do TiO_2 no caso da fotocatalise heterogênea, pois como discutido anteriormente, em pH ácido, a superfície está positivamente carregada, e experimentos de controle indicaram adsorção de aproximadamente 10% das concentrações de íons sulfato e nitrato nas mesmas condições de irradiação e em estado padrão e, que portanto, os processos na presença de TiO_2 podem ser ainda mais eficientes do que aparentam.

As análises estatísticas pelo teste de Tukey (StatSoft, 1995) indicadas por letras iguais na mesma coluna para cada efluente em separado indicam que a maioria das irradiações apresentam características significativamente diferentes, cabe ressaltar que a associação UV/ TiO_2 / H_2O_2 mais

uma vez sobressai, diferenciando-se das demais técnicas através de melhores índices de mineralização.

Tabela 19: Concentração final dos produtos mineralizados nos efluentes têxteis reais EFB, EFC e EFD nas três condições testadas após 6 h de irradiação em reator de irradiação artificial (n = 3).

Amostra	Reagentes	N _{org} (mg L ⁻¹)	NH ₄ ⁺ (mg L ⁻¹)	NO ₃ ⁻ (mg L ⁻¹)	SO ₄ ²⁻ (mg L ⁻¹)	DQO (O ₂ mg L ⁻¹)	H ₂ O ₂ (mg L ⁻¹)
EFB	H ₂ O ₂	n.d.	2.80±0,133 ^a	0.147±0,003 ^a	131.68±8,304 ^a	268.16±12,78 ^a	n.d.
	TiO ₂	n.d.	2.94±0,158 ^b	0.157±0,004 ^a	134.13±8,07 ^{a,b}	135.60±0,50 ^b	n.d.
	H ₂ O ₂ /TiO ₂	n.d.	3.00±0,137 ^c	1.580±0,079 ^b	135.85±8,44 ^b	72.32±1,27 ^c	n.d.
EFC	H ₂ O ₂	n.d.	1.70±0,008 ^a	0.199±0,003 ^a	22.43±2,16 ^a	226.00±13,50 ^a	22.71±0,334
	TiO ₂	n.d.	1.75±0,005 ^a	0.255±0,005 ^a	61.03±4,15 ^b	108.98±1,65 ^b	n.d.
	H ₂ O ₂ /TiO ₂	n.d.	6.44±0,317 ^b	0.433±0,012 ^b	87.32±3,38 ^c	99.49±0,12 ^c	n.d.
EFD	H ₂ O ₂	n.d.	11.20±0,334 ^a	0.318±0,03 ^a	25.74±2,64 ^a	289.28±24,13 ^a	n.d.
	TiO ₂	n.d.	11.25±0,218 ^a	0,531±0,0533 ^b	40.63±3,39 ^b	126.56±12,48 ^b	n.d.
	H ₂ O ₂ /TiO ₂	n.d.	14.00±0,512 ^b	1.41±0,124 ^c	56.07±2,75 ^c	n.d. ^c	n.d.

✓ n.d.= não detectado.

✓ Resultados expressos como média ± desvio padrão, onde as letras diferentes na mesma coluna indicam diferenças (P<0,05) pelo Teste de Tuckey (Statsoft, 1995).

✓ SO₄²⁻, NO₃⁻, NH₄⁺ = íons formados durante o processo de fotodegradação.

✓ H₂O₂, DQO, N_{org} = espécies consumidas durante o processo de fotodegradação.

Resultados das análises de peróxido residual, mostraram que o mesmo é totalmente consumido durante o processo, aumentando a concentração de

radicais hidroxila no meio durante o processo oxidativo, porém não sendo um produto tóxico preocupante na faixa de concentração utilizada.

Dados de redução de DQO apontam novamente que a técnica mais efetiva de mineralização foi a associação UV/TiO₂/H₂O₂, pois alcançou valores de remoções superiores a 90% enquanto a utilização de apenas peróxido estes valores ficaram em torno de 60%.

Levando-se em consideração que a melhor condição de aproveitamento foi a associação UV/TiO₂/H₂O₂, os comportamentos cinéticos de degradação foram analisados nesta condição. Os resultados apontam que as degradações dos efluentes seguem cinética de pseudo-primeira ordem, assim como a maior parte dos experimentos de degradação, onde as curvas obtidas plotando-se $\ln C/C_0$ versus o tempo, originam uma reta, e de onde são tirados os coeficientes angulares que dão os valores numéricos das constantes de velocidade de degradação (k).

A Figura 56 mostra o decaimento das absorvâncias em diferentes comprimentos de onda em função do tempo de irradiação do EFC. Por esta figura nota-se que a perda de cor é muito rápida logo nos primeiros minutos de irradiação enquanto a perda de aromáticos conjugados e simples, acontece de forma mais lenta e gradual, uma vez que a degradação se inicia com o rompimento de estruturas mais suscetíveis à oxidação como os grupamentos azo, que dão origem a compostos menores que sofrerão oxidações posteriores até mineralizarem-se completamente.

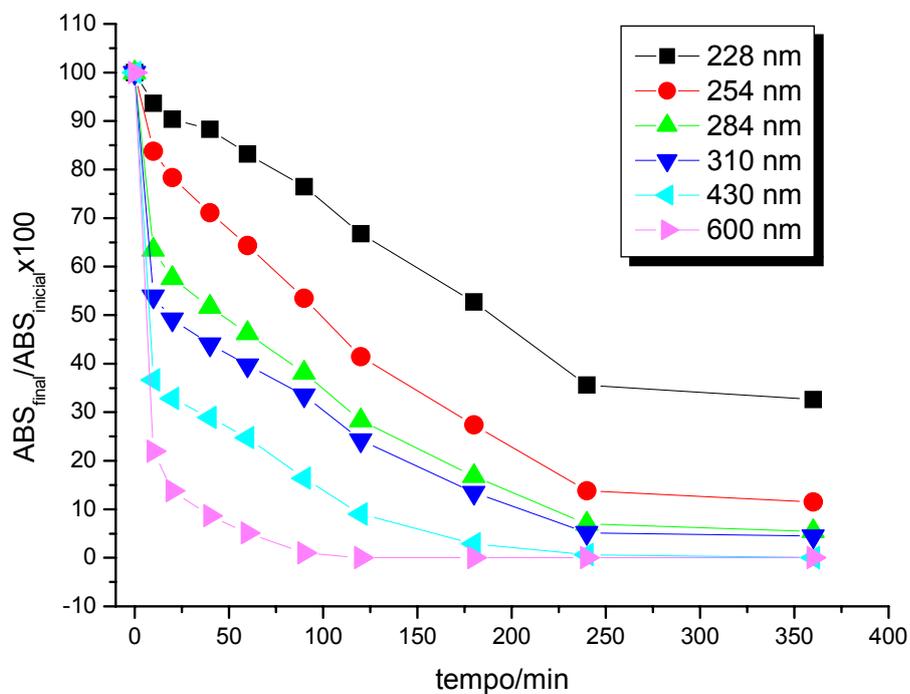


Figura 56: Decaimento das absorvâncias durante 6 h de irradiação artificial do EFC para o sistema $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$.

A Tabela 20 fornece os dados de porcentagem de degradação, constantes de velocidade e os coeficientes de regressão linear de todos os experimentos realizados com efluentes EFB e EFC para comparação de técnicas.

Tabela 20: Porcentagens de degradação, constantes de velocidade (k) e coeficientes de regressão linear (R^2) dos efluentes testados (EFB e EFC) em todos os comprimentos de onda relevantes.

Amostra		228 nm	254 nm	284 nm	310 nm	430 nm	500 nm	600 nm
EFB (H)	%degradação	20,08	52,91	70,33	76,88	90,67	98,95	100,00
	$k (10^{-3} \text{ min}^{-1})$	0,38	1,60	1,90	2,20	3,30	5,10	12,50
	R^2	0,988	0,991	0,973	0,990	0,992	0,994	0,986
EFB (T)	%degradação	50,08	61,66	72,44	74,33	90,35	93,60	100,00
	$k (10^{-3} \text{ min}^{-1})$	0,62	1,80	2,10	3,00	3,50	9,80	28,30
	R^2	0,980	0,998	0,998	0,996	0,993	0,954	0,989
EFB (TH)	%degradação	67,39	87,97	94,58	95,51	100,00	100,00	100,00
	$k (10^{-3} \text{ min}^{-1})$	3,10	5,90	7,50	7,80	17,20	18,10	43,20
	R^2	0,996	0,994	0,988	0,995	0,984	0,982	0,960
EFC (H)	%degradação	14,66	36,99	56,35	59,62	78,42	98,45	100,00
	$k (10^{-3} \text{ min}^{-1})$	0,76	1,50	0,89	1,40	2,40	3,20	5,60
	R^2	0,949	0,975	0,981	0,963	0,974	0,984	0,994
EFC (T)	%degradação	26,18	49,16	56,21	65,94	86,05	92,70	97,34
	$k (10^{-3} \text{ min}^{-1})$	--*	1,60	--*	--*	5,30	7,30	9,30
	R^2	--*	0,941	--*	--*	0,970	0,986	0,980
EFC (TH)	%degradação	54,10	74,92	82,36	87,29	67,36	74,63	100,00
	$k (10^{-3} \text{ min}^{-1})$	7,40	12,50	14,30	15,20	11,10	9,60	--**
	R^2	0,978	0,996	0,976	0,978	0,982	0,970	--**

* Não apresentou comportamento linear para a degradação.

** Não foi possível calcular a constante de velocidade devido à alta velocidade, ou seja antes de 10 minutos não apresentava mais absorvância.

✓ % de degradação = $\frac{ABS_{\text{final}} - 100}{ABS_{\text{inicial}}} - 100$.

✓ k = coeficiente angular obtido do gráfico (ln ABS x tempo de irradiação).

✓ R^2 = regressão linear obtido do gráfico (ln ABS x tempo de irradiação).

✓ As siglas correspondem à condição do experimento (H = H_2O_2 ($1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$); T = TiO_2 (0,25 g L^{-1}); TH = $TiO_2 + H_2O_2$ (0,25 g $L^{-1} + 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$).

O Efluente (EFD) não apresentou comportamento linear de degradação, apesar de ter degradado e mineralizado tão bem quanto os demais.

3.4.2. Tratamento de efluentes têxteis reais com radiação solar

Para fins de avaliação do comportamento de degradação dos efluentes têxteis reais, foram analisados cinco efluentes, coletados na 1ª lagoa de estabilização (MR - Malharia), após neutralização do pH (~7) e em diferentes dias (março/2005), o que lhes confere características diferenciadas, pois como foi explicado anteriormente, mudam-se os componentes de trabalho a cada dia de tingimento. Com isso, foram obtidos efluentes de perfil exemplificado na Figura 57 e caracterizado de acordo com a Tabela 21, aqui codificados aleatoriamente como EF1, EF2, EF3, EF4 e EF5.

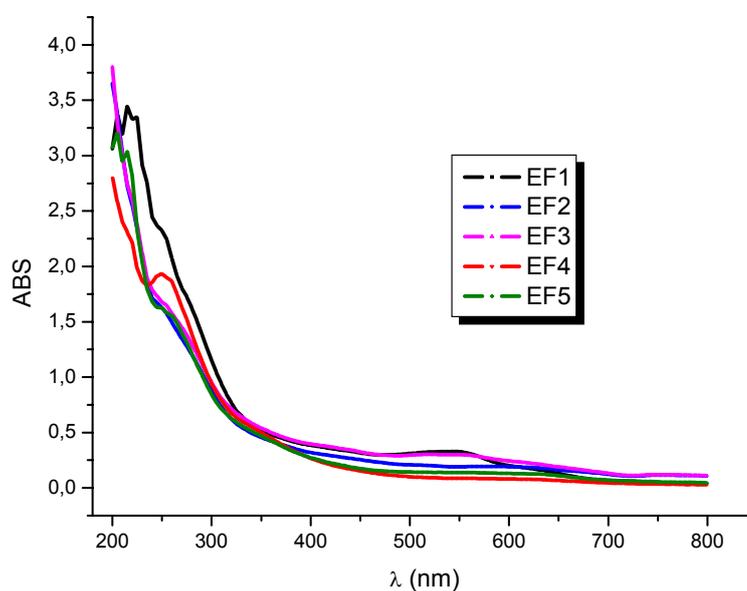


Figura 57: Espectro de absorção molecular UV/Vis dos efluentes coletados na indústria têxtil em cinco dias diferentes.

Tabela 21: Caracterização dos efluentes têxteis reais analisados antes das irradiações solares (n = 3).

Efluentes	pH	NH ₄ ⁺ (mg L ⁻¹)	SO ₄ ²⁻ (mg L ⁻¹)	N _{org} (mg L ⁻¹)	DQO (mgO ₂ L ⁻¹)
EF1	7,78	5,88 ± 1,180 ^a	n.d.	12,60 ± 0,490 ^a	382,72 ± 17,71 ^a
EF2	7,38	3,30 ± 0,020 ^b	n.d.	15,12 ± 0,035 ^b	302,84 ± 6,082 ^{bd}
EF3	7,42	5,39 ± 0,283 ^a	n.d.	13,12 ± 0,144 ^{ac}	314,16 ± 5,564 ^b
EF4	7,58	5,80 ± 0,044 ^a	n.d.	12,60 ± 0,210 ^a	490,88 ± 6,059 ^c
EF5	7,52	5,03 ± 0,015 ^a	n.d.	13,43 ± 0,160 ^c	280,10 ± 1,309 ^d

✓ Resultados expressos como média ± desvio padrão, onde as letras diferentes na mesma coluna indicam diferenças (P<0,05) pelo Teste de Tuckey (Statsoft, 1995).

✓ NH₄⁺, SO₄²⁻, N_{org} = espécies presentes nos efluentes antes do tratamento.

✓ EF1, EF2, EF3, EF4 e EF5 = siglas que representam os efluentes com as características descritas acima, coletados em 5 dias diferentes.

As letras nas colunas da Tabela 21 indicam resultados de análise estatística realizada pelo Teste de Tukey (Statsoft, 1995), e indicam se os cinco efluentes são significativamente diferentes apesar de terem sido coletados em dias distintos. Este tipo de estudo se torna relevante, pois dá a idéia da variedade de características encontradas nos efluentes têxteis.

A eficiência da oxidação foi novamente observada através da diminuição da DQO e da absorvância em sete comprimentos de onda (228, 254, 284, 310, 390, 450 e 530 nm), e ainda pela formação de íons como amônio, sulfato e nitrato. A Figura 58 (A) exemplifica o comportamento de diminuição da absorvância nos espectros UV/Vis em função do tempo de degradação do Efluente EF1. Como pode ser observado com apenas 1,5 h de irradiação o espectro apresenta pequena absorvância na região característica de cor, enquanto em 6 h a degradação apresenta-se muito mais significativa, havendo

diminuição efetiva em todos os λ . Porém, na primeira hora de irradiação a diminuição é muito mais rápida do que no final, comportamentos similares foram obtidos para todos os efluentes estudados.

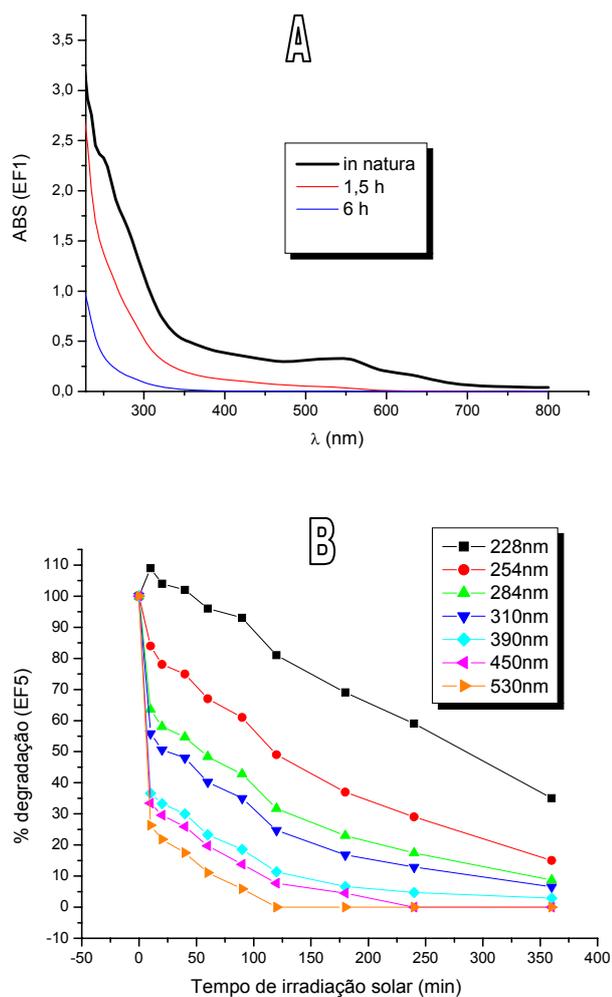


Figura 58: (A) Decaimento da absorvância do efluente têxtil (EF1) em função do tempo de irradiação solar; (B) Percentagem de degradação do efluente (EF5) em função do tempo de irradiação solar para os diferentes comprimentos de onda analisados.

A Figura 58 (B) indica a percentagem de degradação do EF5, o decaimento observado em todos os λ é bastante regular, com exceção de 228 nm, onde há a interferência do peróxido no início da reação, quando o mesmo é adicionado. Porém, durante o processo o peróxido é consumido chegando ao final da irradiação com concentrações 90 % menores que a inicial, como mostra a Tabela 22. A redução efetiva da concentração inicial de H_2O_2 é de suma importância, pois a presença de peróxido ao final das irradiações é caracterizada também como um tipo de resíduo que não é benéfico aos corpos receptores.

Tabela 22: Caracterização do peróxido residual ao final das irradiações solares dos cinco efluentes diferentes (n = 3).

	EF1	EF2	EF3	EF4	EF5
$[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{inicial}}/\text{mol L}^{-1}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$				
$[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{final}}/10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$	0 ^a	$3,01 \pm 0,108^b$	$1260 \pm 6,67^c$	$866 \pm 7,62^d$	$858 \pm 1,49^d$
% redução	100,00	99,97	87,38	91,34	91,42

✓ Resultados expressos como média \pm desvio padrão, onde as letras diferentes na mesma linha indicam diferenças ($P < 0,05$) pelo Teste de Tuckey (Statsoft, 1995).

✓ $[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{inicial}}$ = concentração de peróxido de hidrogênio adicionado ao início da irradiação.

✓ $[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{final}}$ = concentração de peróxido de hidrogênio medida após irradiação.

✓ % redução: $([\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{final}} \cdot 100 / [\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{inicial}} - 100)$.

Geralmente, a cinética de pseudo-primeira ordem se apresenta apropriada para predizer o comportamento de degradação dos efluentes, sendo muito empregada por diversos pesquisadores (Konstantinou e Albanis, 2004). A Tabela 23 indica as diminuições de absorvâncias dos cinco efluentes testados,

juntamente com as constantes de velocidade de pseudo-primeira ordem e suas respectivas regressões lineares para os diferentes λ analisados. Na Figura 59 verifica-se que as regressões lineares obedecem ao comportamento cinético sugerido. Assumindo-se que a reação entre os radicais hidroxila e os efluentes é a etapa determinante da velocidade de reação, a equação pode ser descrita como:

$$v = k_{OH} [OH^*]C = k_{ap} C$$

Onde, C é a Abs do efluente, k_{OH} é a constante de velocidade da reação e k_{ap} é a constante de pseudo-primeira ordem. Assim, confirma-se o comportamento linear do $\ln(Abs \times 100 / Abs_0)$ (Malato *et al.*, 2003).

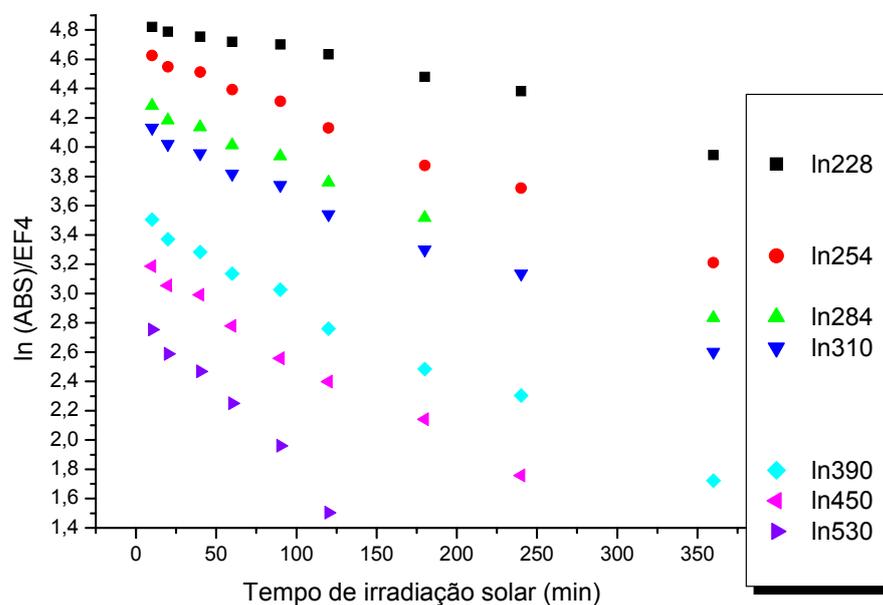


Figura 59: Regressões lineares do decaimento de pseudo-primeira-ordem do efluente EF4 durante o processo de fotodegradação sob luz solar na presença de TiO_2 ($0,25 \text{ g L}^{-1}$) e H_2O_2 ($1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$).

Tabela 23: Porcentagens de degradação para 1 e 6 h de irradiação solar e suas respectivas constantes de velocidade (k) e regressões lineares (R^2) para os cinco efluentes testados.

EFLUENTES		λ (nm)						
		228	254	284	310	390	450	530
EF1	% deg 1h	25.29	53.32	76.16	67.29	81.37	87.16	87.83
	% deg 6h	76,59	92,60	95,11	99,77	100	100	100
	k (10^{-3} min^{-1})	4,25	6,71	7,17	9,87	29,00	37,20	53,10
	R	0,9587	0,9708	0,9209	0,9216	0,9878	0,9877	0,9469
EF2	% deg 1h	0	25.46	38.92	42.32	51.32	51.03	66.48
	% deg 6h	65,00	84,83	90,62	92,12	96,59	100	100
	k (10^{-3} min^{-1})	3,30	4,90	5,70	6,23	9,12	14,40	18,20
	R	0,9763	0,9927	0,9928	0,9959	0,9789	0,9862	0,9927
EF3	% deg 1h	0	33.40	46.75	62.32	76.23	82.66	91.86
	% deg 6h	61,57	79,44	87,03	91,40	100	100	100
	k (10^{-3} min^{-1})	3,28	3,98	4,62	5,31	14,30	17,20	29,30
	R	0,9941	0,9962	0,9974	0,9967	0,9852	0,9749	0,9839
EF4	% deg 1h	0	19.12	44.74	54.48	77.00	83.83	90.50
	% deg 6h	48,37	75,17	83,03	86,50	95,00	96,10	100
	k (10^{-3} min^{-1})	2,35	3,97	4,09	4,23	4,97	6,04	10,70
	R	0,9840	0,9977	0,9981	0,9963	0,9941	0,9937	0,9929
EF5	% deg 1h	4.00	33.00	51.60	51.75	76.70	80.30	88.90
	% deg 6h	65,00	85,00	91,20	93,50	97,10	100	100
	k (10^{-3} min^{-1})	3,12	4,88	5,69	6,26	7,80	12,30	18,50
	R	0,9908	0,9983	0,9982	0,9958	0,9796	0,9939	0,9936

Para cada um dos efluentes foram encontradas taxas de remoção de DQO características, como mostra a Figura 60 e, a maior eficiência foi alcançada para o EF2, onde ao final de 6 h de irradiação não foi mais detectada a presença de DQO, enquanto que para o EF3 foi atingida a menor eficiência, cerca de 61 %. Convém ressaltar que ao analisarmos a quantidade de peróxido residual (Tabela 22) os resultados obtidos conferem com a redução de DQO, ou seja, nas reações onde o peróxido foi totalmente consumido as reduções de DQO foram expressivas como nos efluentes EF1 e EF2, já para o EF3 houve uma menor redução de DQO e uma maior sobra de H_2O_2 , indicando que nas outras condições aconteceu maior formação de radicais OH^\bullet , o que facilitou a degradação da matéria orgânica.

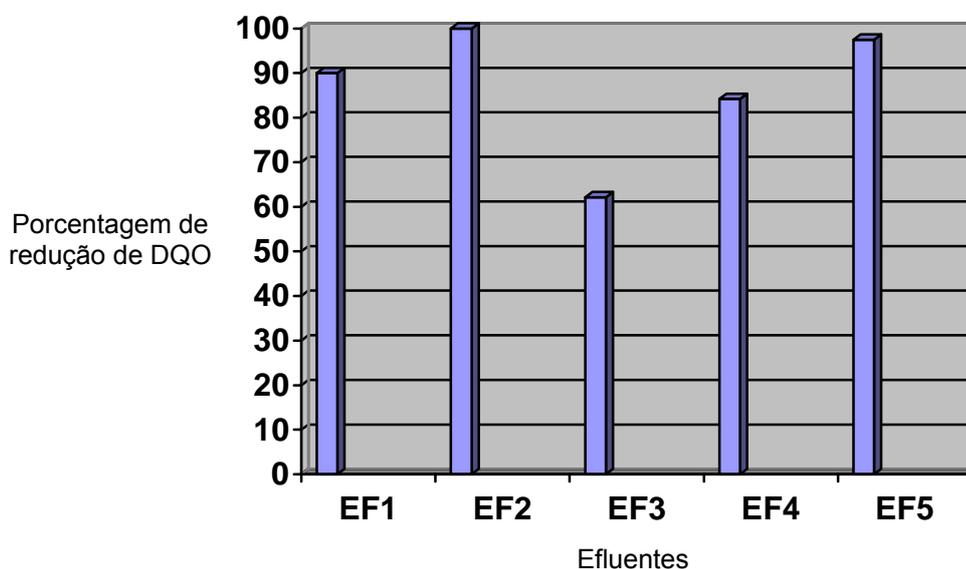


Figura 60: Remoção de DQO dos cinco efluentes analisados após 6 h de irradiação solar em presença de TiO_2 ($0,25 \text{ g L}^{-1}$) e H_2O_2 ($1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$).

3.4.2.1. Mineralização dos efluentes com radiação solar

As Figuras anteriores demonstram que todos os efluentes testados foram degradados com sucesso nas 6 h de irradiação solar a que foram submetidos, fato comprovado pela redução de DQO e pela redução dos picos de absorvância dos espectros. Entretanto, a mineralização propriamente dita, só pode ser comprovada pela formação de íons como amônio, nitrato e sulfato que são os prováveis produtos da mineralização de corantes têxteis, já que são os heteroátomos mais comuns nas estruturas dos mesmos.

O processo de mineralização não foi seguido passo a passo, mesmo porque a formação de produtos mineralizados não segue a cinética de primeira ordem, assim como as degradações, o que torna os estudos complicados, porém, a concentração total de íons foi medida ao final de 6 h das irradiações.

As taxas de mineralizações não puderam ser expressas em percentagem, pois um balanço de massas coerente não pode ser realizado devido à complexidade das matrizes. A Tabela 24 mostra as quantidades de íons mineralizados detectados ao final das 6 h de irradiação .

A análise estatística (observada pelas diferentes letras nas colunas) da Tabela 21 demonstra que apesar dos efluentes terem sido coletados em diferentes dias, estes efluentes não mostraram diferenças significativas entre si, como já fora comentado anteriormente, porém, após a fotodegradação estas diferenças tornam-se mais marcantes de acordo com a Tabela 24, pois a diferença na composição dos efluentes (presença de diferentes corantes e ingredientes) faz com que o processo de mineralização seja também diferente, um exemplo disso pode ser a DQO, pois corantes diferentes podem conferir valores de DQO parecidos, enquanto que em

suas estruturas pode haver heteroátomos presentes em quantidade e funções distintas (o N das estruturas orgânicas, por exemplo, pode estar em diferentes formas como aminas, amidas, imidazóis, azo, etc), podendo formar diferentes compostos ao final das oxidações, dependendo das características que possuem.

Como mostra a Tabela 24, alguns efluentes apresentaram maiores formações de N na forma mais reduzida (NH_4^+), enquanto outros tenderam a formar mais N na forma mais oxidada (NO_3^-), mostrando-se estatisticamente diferentes uns dos outros. No caso da formação de SO_4^{2-} também ocorreu o mesmo fenômeno. Sendo assim, não é possível uma aproximação estatisticamente correta que possa generalizar a provável oxidação de um efluente real, pois apesar de serem parecidos no início, no final suas características poderão ser distintas, por isso, a avaliação de vários efluentes se torna um parâmetro relevante devido às infinitas possibilidades de variação das matrizes.

Tabela 24: Concentração de íons mineralizados ao final de 6 h de irradiação solar dos efluentes reais na presença de TiO_2 ($0,25 \text{ g L}^{-1}$) e H_2O_2 ($1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$) ($n = 3$).

Efluente	NO_3^- (mg L^{-1})	NH_4^+ (mg L^{-1})	SO_4^{2-} (mg L^{-1})
EF1	$0,210 \pm 0,020^a$	$6,720 \pm 0,154^a$	$41,79 \pm 3,01^a$
EF2	$0,812 \pm 0,067^c$	$10,92 \pm 0,322^b$	$49,23 \pm 4,69^b$
EF3	$8,360 \pm 0,21^b$	$14,28 \pm ,0628^c$	$47,17 \pm 4,94^b$
EF4	$1,620 \pm 0,081^c$	$14,56 \pm 0,553^c$	$66,77 \pm 6,31^c$
EF5	$9,420 \pm 0,132^d$	$10,36 \pm 0,137^b$	$93,56 \pm 2,25^d$

✓ Resultados expressos como média \pm desvio padrão, onde as letras diferentes na mesma coluna indicam diferenças ($P < 0,05$) pelo Teste de Tuckey (Statsoft, 1995).

✓ NO_3^- , NH_4^+ , SO_4^{2-} = espécies determinadas nos efluentes reais após as 6 h de irradiação solar.

3.4.2.1.1. Evolução dos íons amônio e nitrato

Levando-se em consideração a presença de íons amônio no efluente antes da irradiação, houve um aumento na sua concentração de 1,14; 3,25; 2,66; 2,47 e 2,05 vezes para os efluentes EF1, EF2, EF3, EF4 e EF5, respectivamente, demonstrando que o nitrogênio orgânico foi mineralizado. Outro fator determinante na afirmação de que houve a mineralização seria a presença de íons nitrato não detectados no efluente inicial.

A relação entre íons amônio e nitrato em solução é inevitável, já que a formação de ambos é concomitante, ou seja, os íons nitrato são formados a partir de íons amônio, porém em processo de menor velocidade (Hidaka *et al.*, 1995). A relação $[\text{NH}_4^+]/[\text{NO}_3^-]$ dos efluentes EF1, EF2, EF3, EF4, EF5 foram 32; 13,45; 1,71; 8,98; 1,09, respectivamente.

Não foi possível realizar qualquer tipo de balanço de massas em amostras reais como as estudadas, pois não foram formadas quantidades estequiométricas dos íons em questão, quando comparados ao nitrogênio orgânico inicial, além disso, várias outras substâncias além dos corantes são adicionadas durante o processo de tingimento, das quais não se conhece nem a estrutura e nem a concentração.

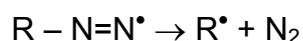
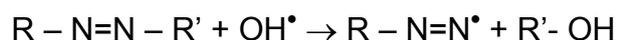
Em relação às espécies provenientes do nitrogênio poderia se esperar apenas a formação de íons NO_3^- e NH_4^+ , pois são produtos muito comuns dos processos fotocatalíticos. Porém, considerando-se o desaparecimento total do nitrogênio orgânico (Esquema 9), fonte de nitrogênio antes da irradiação (1), almejava-se a formação de quantidades estequiométricas para um balanço de massas coerente, no entanto em relação ao N_{total} o balanço não foi possível para

nenhum dos experimentos, já que as matrizes das amostras apresentam-se complicadas e de difícil caracterização. Por isso, sugere-se que a etapa (2) do esquema seja a mais provável para este tipo de ensaio, sendo o N₂ perdido para a atmosfera.



Esquema 9: Nitrogênio no meio reacional antes e depois do processo de irradiação.

A falta de determinada concentração de nitrogênio no balanço de massas indica que o processo de formação de N₂ seja possível pelas seguintes reações: (a) o grupamento azo dos corantes (– N=N –) seria um possível precursor do N₂; (b) átomos do grupamento azo já estão em estado de oxidação zero, ou seja, N₂. A formação de N₂ a partir de (– N=N –) pode ser representada por uma reação radicalar simples, apresentada no Esquema 10 (Karkmaz *et al.*, 2004).

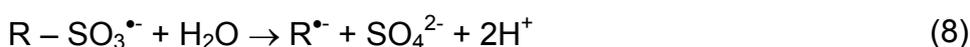
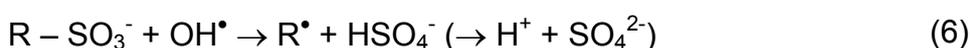
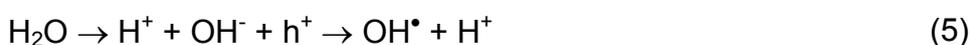
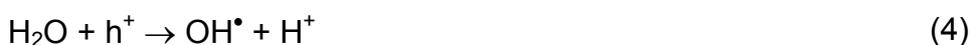


Esquema 10: Formação de N₂ nos processos oxidativos a partir de radicais hidroxila.

Karkmaz *et al.*, (2004) ainda consideraram a possibilidade de que em meios ácidos, ou seja, menores que o pH_{cz} (6,8), a superfície do TiO₂ que encontra-se positivamente carregada, facilite a adsorção de espécies portadoras de cargas negativas como o NO₃⁻, como discutido anteriormente.

3.4.2.1.2. Evolução dos íons sulfato

Mesmo não se conhecendo totalmente as substâncias presentes em efluentes reais como os testados e, conseqüentemente, a origem dos íons sulfato presentes nos efluentes irradiados, sabe-se que os mesmos são resultantes do ataque inicial aos grupos sulfonílicos dos corantes ou outras substâncias presentes nas soluções de tingimento. Como mostra o Esquema 11, somente uma espécie proveniente do enxofre pode ser encontrada em processos fotocatalíticos, uma vez que já se encontra em seu número máximo de oxidação (6+). Os processos envolvidos podem ser: (a) pela hidrólise direta representadas pelas equações 1 e 2; ou (b) pelas espécies oxidantes obtidas por reações como as representadas pelas equações 3, 4 e 5 responsáveis pelas oxidações apresentadas em 6, 7 e 8 (Karkmaz *et al.*, 2004).



Esquema 11: Reações responsáveis pela formação de íons SO_4^{2-} .

Lembrando ainda do processo adsorptivo realizado pelo TiO_2 em meios ácidos de espécies negativamente carregadas, pode-se inferir que alguma quantidade de íons sulfato também estejam adsorvidos na superfície do semicondutor.

3.5. Acompanhamento Evolutivo da Degradação dos Efluentes Têxteis e Possível Alteração de Toxicidade

Para um estudo mais completo e coerente do comportamento de degradação foram realizados seis estudos de degradações de um mesmo efluente (1, 2, 3, 4, 5 e 6 h) a fim de se obter um perfil completo da evolução não apenas da degradação (diminuição de DQO e COT), mas também da mineralização caracterizada até o momento final das irradiações.

Com experimentos deste tipo, na presença de apenas TiO_2 e associação $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$, seria possível também avaliar o potencial tóxico dos efluentes antes e depois das irradiações em diferentes tempos e a influência da presença ou não de peróxido no meio, uma vez que ela melhora a eficiência do processo, mas em relação à toxicidade nada foi confirmado até o momento. Devido à instabilidade da radiação solar, e como estes estudos precisavam de radiação constante para posterior comparação, estes experimentos foram realizados em reator de radiação artificial.

A Tabela 25 mostra a caracterização do efluente têxtil coletado para este estudo em agosto/2005.

Tabela 25: Características do efluente têxtil EF_{EV} antes das irradiações (n = 3).

pH	ABS 228 nm	ABS 254 nm	ABS 284 nm	ABS 310 nm	ABS 390 nm	ABS 500 nm	ABS 600 nm
7,5	2,4479	1,5937	1,071	0,7501	0,3204	0,1950	0,1697
H ₂ O ₂ (mol L ⁻¹)	DQO (mg L ⁻¹)	TOC (mg L ⁻¹)	Cond. (mS cm ⁻¹)	Norg (mg L ⁻¹)	NH ₄ ⁺ (mg L ⁻¹)	NO ₃ ⁻ (mg L ⁻¹)	SO ₄ ²⁻ (mg L ⁻¹)
n.a.	430	173	4,06	33,04	28,35	n.d.	n.d.

A Figura 61 mostra um decaimento típico de absorvância de um efluente têxtil durante a fotodegradação na presença de TiO₂.

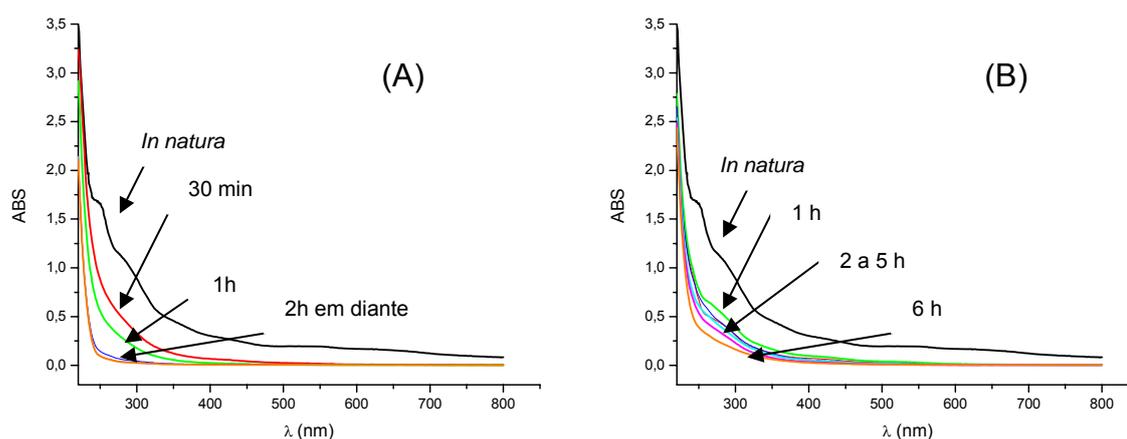


Figura 61: Decaimento do espectro de absorção UV/Vis do efluente têxtil EF_{EV} nas condições: (A) TiO₂ 0,25 g L⁻¹/ H₂O₂ 1,0x10⁻² mol L⁻¹; (B) TiO₂ 0,25 g L⁻¹.

Na parte A da Figura 61 o decaimento é mais intenso devido à presença de H_2O_2 , um oxidante forte, que intensifica a velocidade de diminuição dos picos de cor e da região UV, indicando rompimento das estruturas orgânicas aromáticas características destes efluentes, verifica-se também que não há formação de novos picos na região UV do espectro, o que sugere que os intermediários estão sendo consumidos durante o processo e não gerando algum produto refratário. Este fato também se comprova pela grande redução de DQO e COT, parâmetros que indicam a presença de matéria orgânica no meio.

A Figura 62 mostra a porcentagem de decaimento dos diferentes picos analisados por espectrofotometria durante a irradiação, por esta figura nota-se uma grande diminuição da absorvância em todos os comprimentos de onda, porém na presença de peróxido, como já era esperada, esta diminuição é muito mais efetiva devido ao alto número de radicais hidroxila formados no meio, o que facilita bastante o processo de degradação como já fora discutido anteriormente.

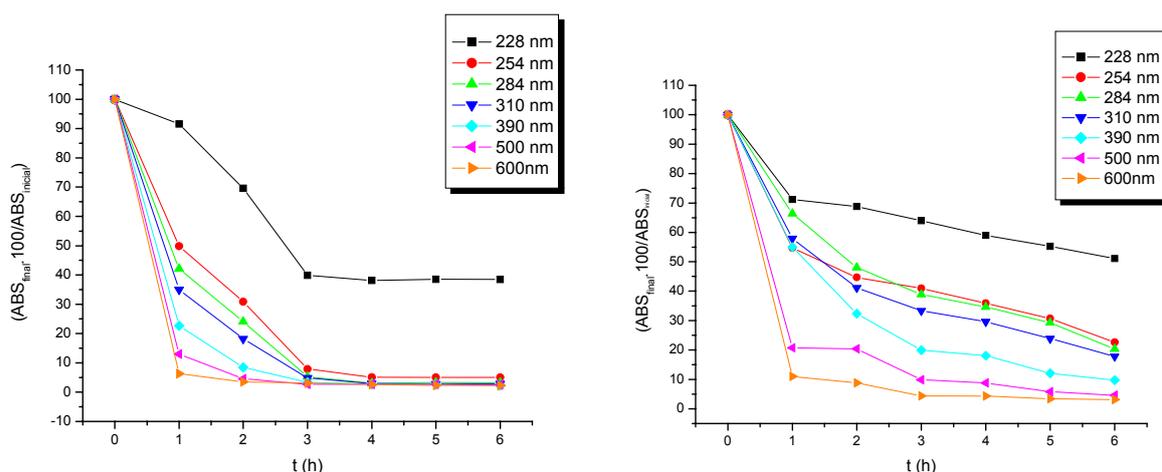


Figura 62: Porcentagem de decaimento de absorvância UV/Vis do efluente têxtil

EF_{EV} nas condições: (A) TiO_2 0,25 g L⁻¹/ H_2O_2 1,0x10⁻² mol L⁻¹; (B) TiO_2 0,25 g L⁻¹.

Pela Figura 63 observa-se a evolução da redução de COT e DQO, que são dois dos parâmetros fundamentais para se justificar a eficiência de um processo fotocatalítico, uma vez que expressam a presença ou não de matéria orgânica de duas formas específicas, seja ela na forma de carbono orgânico ou na forma de matéria orgânica oxidável. Nas técnicas testadas, a eficiência alcançada foi satisfatória atingindo 100% de remoção de DQO em 5 h de irradiação quando se associou TiO_2 e H_2O_2 , e uma eficiência um pouco inferior, em torno de 88% para utilização de apenas TiO_2 em 6 h de irradiação. Para o COT o rendimento foi de 80 e 66 % para a associação $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ e TiO_2 para 6 h de reação, respectivamente.

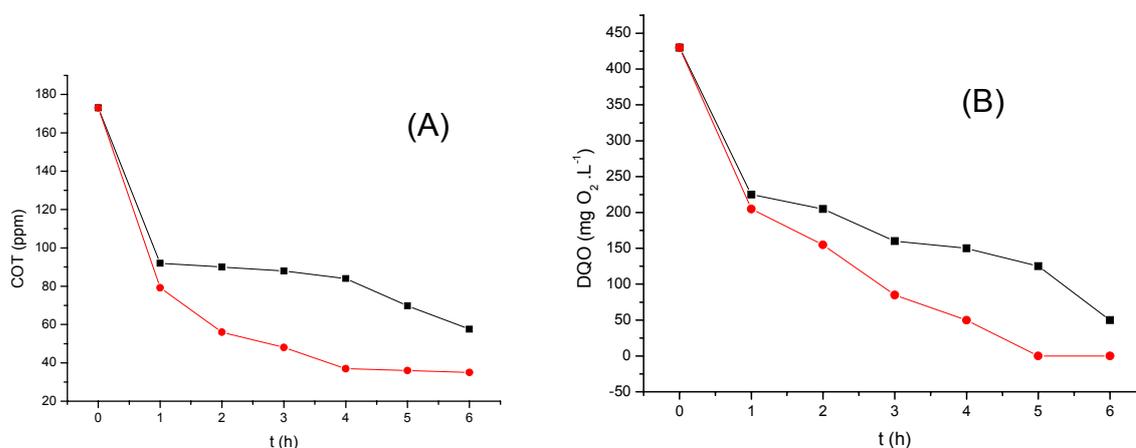


Figura 63: Evolução da: (A) diminuição de carbono orgânico total (COT), e (B) Demanda Química de Oxigênio (DQO), durante 6 h de irradiação em reator de radiação artificial: (●) TiO_2 0,25 g L⁻¹/ H_2O_2 1,0x10⁻² mol L⁻¹; (■) TiO_2 0,25 g L⁻¹.

3.5.1. Evolução da Mineralização

Resultados de descoloração e redução de matéria orgânica são imprescindíveis a um bom desenvolvimento de técnicas de fotodegradação, porém cabe ressaltar que a mineralização é a característica mais importante do processo, já que é ela que mostra o quanto o processo é realmente eficiente, pois romper as estruturas orgânicas é relativamente fácil, o complicado é mineralizar a CO_2 , H_2O e íons inorgânicos (NO_3^- , NH_4^+ , SO_4^{2-} , etc).

A Figura 64 mostra a evolução dos valores de condutividade da solução irradiada, que já começa alta, pois apresenta uma alta concentração de cloreto de sódio necessário ao processo de tingimento da malharia e, ainda, ao ajuste de pH feito no início da reação.

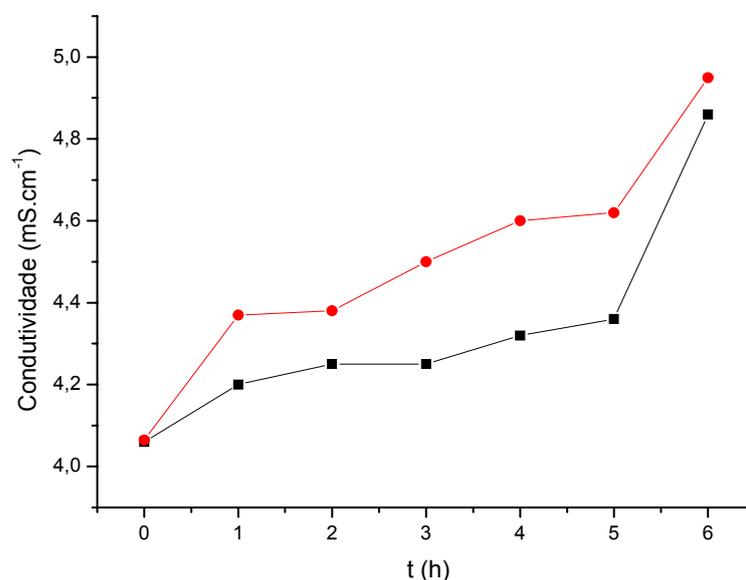


Figura 64: Evolução da condutividade durante 6 h de irradiação em reator de radiação artificial: (●) TiO_2 0,25 g L^{-1} / H_2O_2 $1,0 \times 10^{-2}$ mol L^{-1} ; (■) TiO_2 0,25 g L^{-1} .

Durante o processo fotocatalítico o valor de condutividade é alterado devido à formação de novos íons no meio reacional. Como não se conhece a composição correta do efluente coletado infere-se que tais íons sejam resultados da degradação dos corantes presentes em grande concentração neste tipo de efluente.

Estudos anteriores feitos com corantes padrão da própria malharia (Garcia *et al.*, 2006) mostraram que grande quantidade de corante podem ser mineralizada a NO_3^- , NH_4^+ , SO_4^{2-} , devido ao tipo de sua estrutura (azocorantes dos tipos procion HE – bisaminoclorotriazinas e remazol – sulfatoetilsulfonas) ambos sulfonados para aumentar a solubilidade do composto. Portanto, para estes efluentes a mineralização foi analisada em termos da formação destes tipos de íons.

Observando a Figura 65, nota-se que a evolução das espécies nitrogenadas é um pouco mais acentuada para a associação $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ (cerca de 18%), isto porque o NO_3^- é a forma mais oxidada do Nitrogênio, e estando o meio mais oxidante, é previsível que uma maior quantidade de NO_3^- seja formada, reduzindo mais drasticamente a quantidade de NH_4^+ , sua forma mais reduzida.

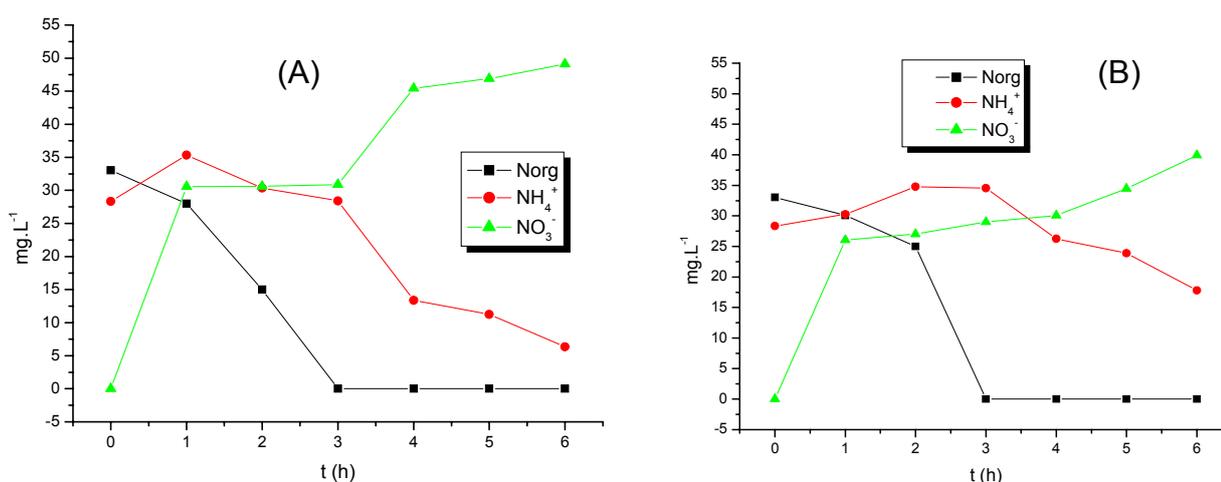


Figura 65: Evolução das espécies provenientes do Nitrogênio durante 6 h de irradiação em reator de radiação artificial: (A) TiO_2 0,25 g $\text{L}^{-1}/\text{H}_2\text{O}_2$ 1,0x10⁻² mol L^{-1} e (B) TiO_2 0,25 g L^{-1} .

Um balanço de massas coerente ou um cálculo mais específico das espécies nitrogenadas se torna complicado uma vez que em meio ácido ocorre adsorção de espécies aniônicas, pois a superfície do catalisador encontra-se positivamente carregada.

Em relação ao enxofre presente no meio, a única forma presente seria o sulfato, sendo que para a associação a sua formação foi cerca de 82% maior para a associação $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ do que quando se utilizou apenas TiO_2 , fato que pode ser explicado também pelo alto poder oxidante do meio, principalmente no início da reação, quando um excesso de radicais hidroxila é formado pelo consumo do peróxido. Posteriormente, a concentração se estabiliza atingindo seu máximo, como mostra a Figura 66. Há também de se levar em consideração a possibilidade da concentração final de SO_4^{2-} não significar a concentração real formada, pelos mesmos motivos das espécies nitrogenadas, a adsorção na superfície do catalisador.

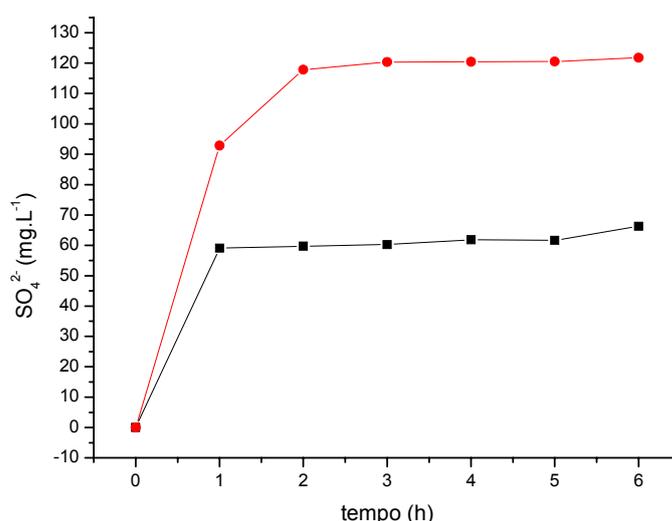


Figura 66: Evolução de íons sulfato durante o tempo de irradiação do efluente têxtil com (■) TiO_2 0,25 g L⁻¹ e (●) TiO_2 0,25 g L⁻¹/ H_2O_2 1,0x10⁻² mol L⁻¹ em reator de radiação artificial.

3.5.2. Evolução da Toxicidade

3.5.2.1. Ensaio de Toxicidade com sementes de Alface - *Lactuca sativa* - (Fitotoxicidade)

A avaliação da germinação e do desenvolvimento da raiz e da radícula constituem indicadores representativos para determinar a capacidade de estabelecimento e desenvolvimento da planta em meios potencialmente tóxicos. A Figura 67 mostra as características morfológicas de uma plântula de alface (*Lactuca sativa*) durante o processo de germinação.

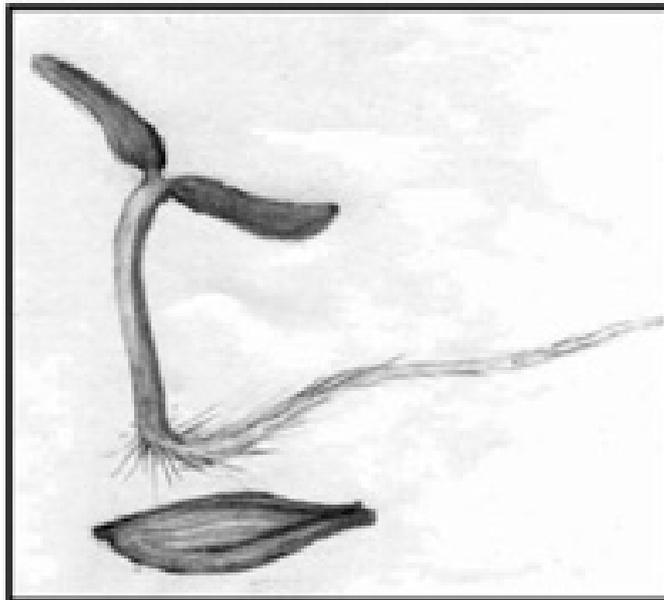
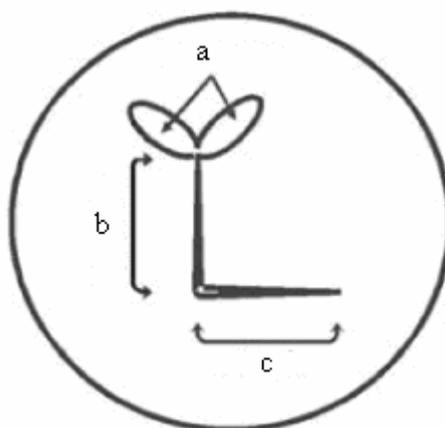


Figura 67: Morfologia da semente e plântula de alface - *Lactuca sativa* (Sobrero & Ronco, 2004).

Baseado neste esquema, testes de toxicidade utilizando tal espécie usam como indicadores a germinação e o crescimento das raízes e radículas. É importante destacar que durante os primeiros dias de desenvolvimento ocorrem diversos processos fisiológicos nos quais, a presença de uma substância tóxica pode interferir, alterando a sobrevivência e o desenvolvimento normal da planta, o que caracteriza uma etapa de grande sensibilidade frente a fatores externos adversos. É aceito que a toxicidade de efluentes de carga orgânica se deva à presença de compostos fenólicos, porém outros constituintes como aldeídos e álcoois também podem possuir efeito fitotóxico (Ginos *et al.*, 2006).

Neste estudo, além da germinação, foram estudados durante o período de exposição aos efluentes tratados, as raízes e as radículas, mostradas no Esquema 12.



Esquema 12: Planta de alface ao finalizar o período de exposição: (a) folhas; (b) radícula; (c) raiz.

De acordo com a Tabela 26, todos os experimentos realizados mostraram não haver diferenças significativas em nível de 5%, na porcentagem de germinação absoluta de sementes de alface, ou seja, os tratamentos utilizando

apenas TiO_2 ou associação $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ em diferentes tempos de irradiação não mostraram efeito negativo no processo de germinação quando comparados ao efluente bruto e ao controle negativo, este fato pode ser relacionado às baixas concentrações de compostos tóxicos, ou seja, em concentrações insuficientes para afetar o processo de germinação. Outros autores já obtiveram resultados semelhantes para sementes de alface (Kummerová & Kmentová, 2004; Ortega *et al.*, 1996). Vale lembrar que todos os resultados referidos neste contexto equivalem aos estudos realizados sem diluição dos efluentes, pois mesmo em 100% de amostra bruta não houve grandes efeitos toxicológicos (inibição maior que 50%), levando-se em consideração que a diluição diminuiria ainda mais a toxicidade das mesmas (Ortega *et al.*, 1996).

Tabela 26: % de germinação absoluta (média) de sementes de alface em diferentes condições de tratamento de efluentes têxteis (apenas TiO_2 ou associação $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$) em diferentes momentos de irradiação (n=3).

CONTROLE	EF					
NEGATIVO	BRUTO	T 1h	T 2h	T 3h	T 4H	T 6H
90	90 ^a	85 ^a	85 ^a	95 ^a	75 ^a	80 ^a
		TH 1h	TH 2h	TH 3h	TH 4h	TH 6h
90	90 ^a	95 ^a	90 ^a	85 ^a	90 ^a	85 ^a

✓ T = irradiação dos efluentes na presença de TiO_2 0,25 g L⁻¹.

✓ TH = irradiação dos efluentes na presença de TiO_2 0,25 g L⁻¹ e H_2O_2 1,0x10⁻² mol L⁻¹.

✓ Resultados expressos como média dos experimentos, onde as letras diferentes na mesma linha indicam diferenças (P<0,05) pelo Teste de Tuckey (Statsoft, 1995).

$$\checkmark \% \text{ ger min ação absoluta} = \frac{n^\circ \text{ de sementes que ger min aram}}{n^\circ \text{ de sementes totais}} \times 100$$

Diferentemente da prova tradicional de germinação²⁶ de sementes, a avaliação do efeito no crescimento da raiz e radícula das plântulas permite ponderar sobre o efeito tóxico de compostos solúveis presentes em níveis de concentração tão baixos que não são suficientes para inibir a germinação, mas que no entanto, podem retardar ou inibir completamente os processos de crescimento da raiz ou da radícula, dependendo do modo e sítio de ação do composto.

Desta maneira, a inibição no crescimento da raiz e radícula constituem indicadores sub-letais muito sensíveis para a avaliação de efeitos biológicos em vegetais, apontando informação complementar à proporcionada ao estudar o efeito na germinação. Este ensaio pode ser aplicado para a avaliação da toxicidade de compostos puros solúveis, de águas superficiais (lagos e rios), águas subterrâneas, águas para consumo humano, águas residuais domésticas e industriais, além de lixiviados de solos, sedimentos, lodos e outras matrizes sólidas (Bowers *et al.*, 1997; Cheung *et al.*, 1989). A diferença de outras provas nas que se consideram algas ou plantas aquáticas submersas como organismo diagnóstico, o bioensaio com sementes permite avaliar a fitotoxicidade de amostras coloridas (como é o caso dos efluentes têxteis) ou com elevada turbidez de maneira direta e sem necessidade de filtração prévia, reduzindo-se assim as interferências devidas ao pré-tratamento, além de simplificar o procedimento do teste (Sobrero & Ronco, 2004).

A Figura 68 mostra o efeito das diluições empregadas no crescimento das raízes da alface quando expostos aos efluentes tratados com TiO₂ somente ou a associação TiO₂/H₂O₂, por esta figura nota-se que a interferência dos efluentes menos diluídos é mais significativa, por isso os estudos estatísticos foram realizados

²⁶ Teste de germinação: contagem de sementes que sofreram rompimento do tegumento (casca).

apenas nas amostras sem diluição, uma vez que não foi atingido a faixa de 50% de inibição do crescimento das raízes.

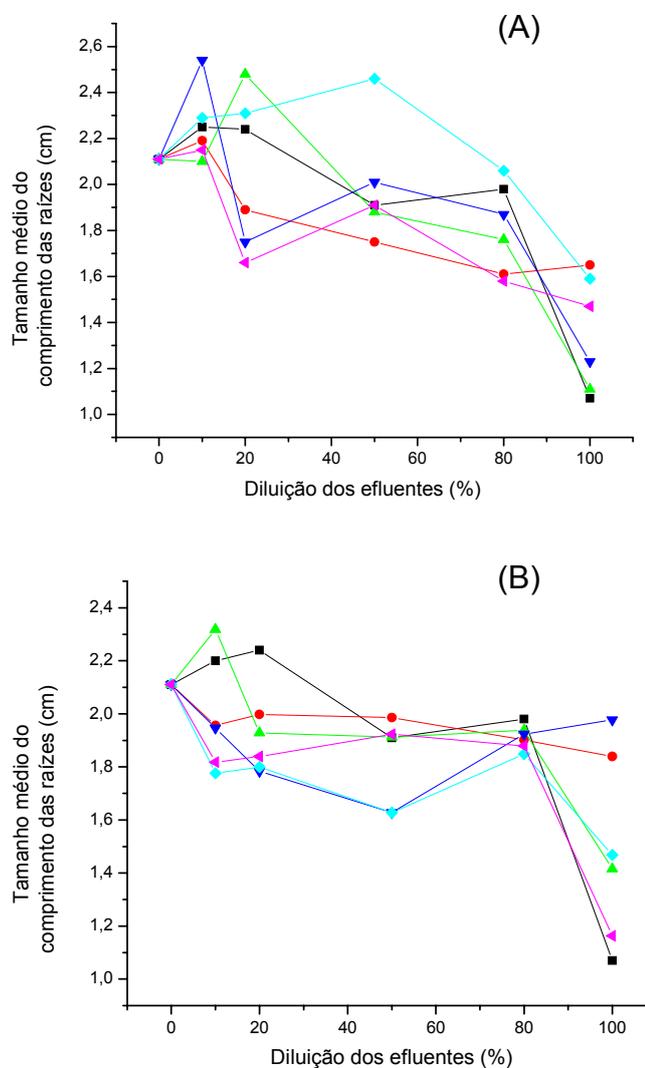


Figura 68: Efeito das diluições dos efluentes tratados por (A = TiO_2 $0,25 \text{ g L}^{-1}/\text{H}_2\text{O}_2$ $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ e B = TiO_2 $0,25 \text{ g L}^{-1}$) no crescimento das raízes de alfaca durante todos os períodos de irradiação: (■) efluente bruto; e irradiações em (●) 1 h; (▲) 2 h; (▼) 3 h; (◆) 4 h; (▶) 6 h.

As Tabelas 27 e 28, indicam os resultados obtidos para o crescimento das raízes quando se empregou apenas TiO_2 ou a associação $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$,

respectivamente. Os dados químicos de mineralização sugerem que a associação é a técnica mais eficiente na retirada dos poluentes orgânicos, consequentemente possuindo uma maior concentração iônica final. Porém, pelo que pode ser observado, comparando-se um procedimento de tratamento com outro, é que a utilização de apenas TiO_2 , afetou menos o desenvolvimento das raízes com amostras de até 3 h de irradiação enquanto as amostras de 4 e 6 h indicaram um aumento da toxicidade, porém ainda melhor que o efluente bruto.

Tabela 27: Valores dos comprimentos das raízes em cm para as três placas de Petri, em testes utilizando apenas TiO_2 0,25 g L⁻¹.

Réplicas	CN	EF	T 1h	T 2h	T 3h	T 4h	T 6h
Placa 1	2,05	0,91	1,81	1,15	1,79	1,40	1,14
Placa 2	2,29	1,14	1,92	1,33	2,03	1,65	1,23
Placa 3	1,99	1,17	1,79	1,77	2,11	1,35	1,11
Média	2,11 ^c	1,07 ^a	1,84 ^{bc}	1,42 ^{ab}	1,98 ^c	1,47 ^{ab}	1,16 ^a

✓ CN = Controle negativo.

✓ EF = Efluente bruto.

✓ T = Amostras irradiadas na presença de TiO_2 0,25 g L⁻¹.

✓ Resultados expressos como média da triplicata dos experimentos, onde as letras diferentes na mesma linha indicam diferenças ($P < 0,05$) pelo Teste de Tuckey (Statsoft, 1995).

Já as amostras de 4 e 6 h da associação $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$, melhoraram a taxa de crescimento, isto pode ser atribuído ao fato de que nas primeiras horas de irradiação (1 a 3 h), quando se trata da associação catalisador/oxidante existe no meio um maior número de radicais OH^\bullet , que por constituírem um tipo de composto altamente oxidante, podem também afetar o desenvolvimento da planta teste, mas que após serem consumidos durante o processo reacional (4 a 6 h) passam a não

mostrar mais seu efeito, além do que neste caso, ocorreu uma melhora no crescimento da raiz, mostrando que as amostras mais mineralizadas e sem excesso de radicais afetam menos o desenvolvimento das plântulas (Ginos *et al.*, 2006). O aumento do crescimento das raízes mostra que o efeito fitotóxico foi diminuído após 4h de irradiação do efluente têxtil na presença da associação $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$, quando comparado ao efluente bruto, resultados similares foram obtidos por outros autores para efluentes e organismos distintos (Casa *et al.*, 2003).

Tabela 28: Valores dos comprimentos das raízes em cm para as três placas de Petri, em testes utilizando TiO_2 $0,25 \text{ g L}^{-1}$ e H_2O_2 $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$.

Réplicas	CN	EF	TH 1h	TH 2h	TH 3h	TH 4h	TH 6h
Placa 1	2,05	0,91	1,59	1,18	1,40	1,71	1,52
Placa 2	2,29	1,14	1,62	1,07	1,07	1,65	1,55
Placa 3	1,99	1,17	1,74	1,07	1,20	1,40	1,67
Média	2,11 ^d	1,07 ^a	1,65 ^c	1,11 ^a	1,23 ^{ab}	1,59 ^{bc}	1,58 ^{bc}

✓ CN = Controle negativo.

✓ EF = Efluente bruto.

✓ T = Amostras irradiadas na presença de TiO_2 $0,25 \text{ g L}^{-1}$ e H_2O_2 $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$.

✓ Resultados expressos como média da triplicata de experimentos, onde as letras diferentes na mesma linha indicam diferenças ($P < 0,05$) pelo Teste de Tuckey (Statsoft, 1995).

Analisando-se a Tabela 29, torna-se claro que o efluente bruto exerce uma influência negativa no crescimento das raízes da alface, mas que para os dois tipos de experimento, há uma melhora na primeira hora de irradiação.

Tabela 29: % inibição do crescimento da raiz para tratamentos aplicados utilizando apenas TiO_2 ou associação $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$, em relação ao controle negativo.

EF BRUTO	T 1h	T 2h	T 3h	T 4H	T 6H
49,29	12,99	33,04	6,48	30,57	45,02

EF BRUTO	TH 1h	TH 2h	TH 3h	TH 4h	TH 6h
49,38	21,76	47,36	41,91	24,69	25,15

$$\checkmark \quad \% \text{ inibição crescimento relativo da raiz} = \frac{MCRC - MCRA}{MCRC} \times 100$$

- ✓ MCRC = Média do crescimento da raiz da amostra.
- ✓ MCRA = Média do crescimento da raiz do controle.

Estudando mais atentamente a evolução dos experimentos durante as 6 horas de irradiação a que os efluentes foram expostos, fica mais evidente que quanto mais se aumenta o tempo de irradiação nos experimentos feitos apenas com TiO_2 , maior fica a porcentagem de inibição de crescimento das raízes, isto mostra que durante o processo fotocatalítico existe um avanço na concentração de intermediários tóxicos que não foram totalmente mineralizados, o que confirma as análises químicas.

A Figura 69 indica o efeito das diluições dos efluentes aplicados no estudo do crescimento das radículas, pode ser notado o efeito da concentração dos poluentes, uma vez que houve um acréscimo do crescimento das radículas proporcional ao aumento das concentrações das amostras, porém as análises estatísticas só foram realizadas nos efluentes bruto ou tratado sem diluição, porque não foi alcançada uma interferência de 50% no desenvolvimento das radículas em relação ao controle, nem mesmo nos efluentes sem diluição.

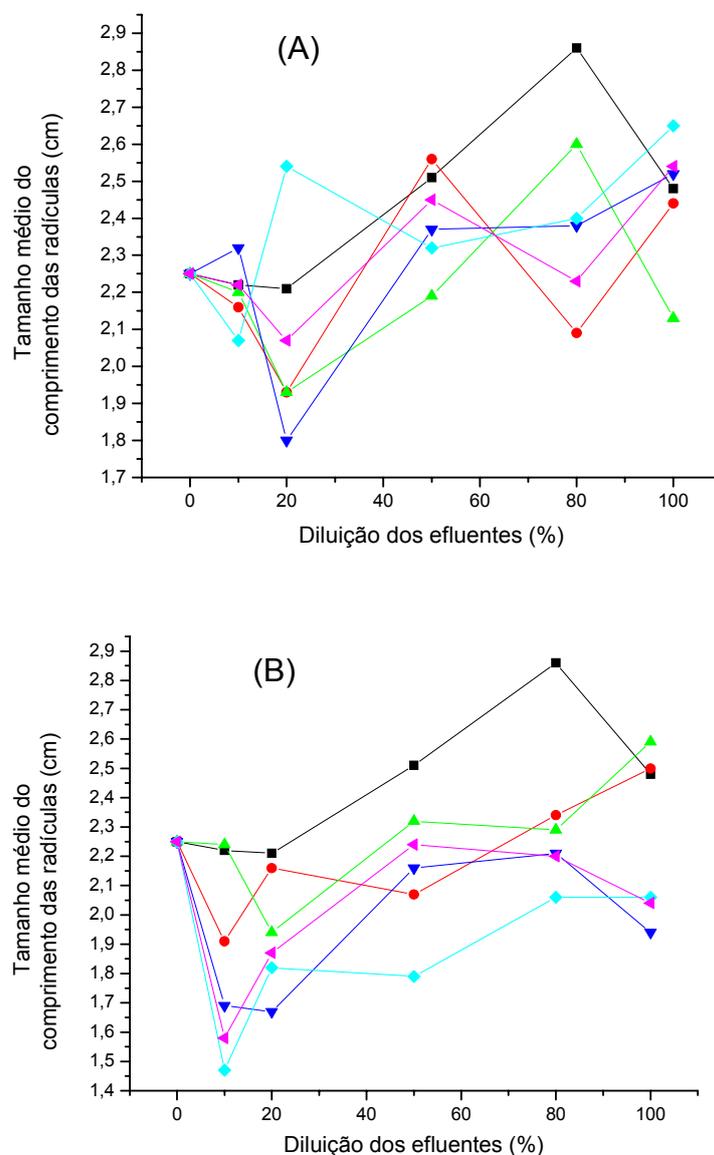


Figura 69: Efeito das diluições dos efluentes tratados por (A = TiO_2 $0,25 \text{ g L}^{-1}/\text{H}_2\text{O}_2$ $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ e B = TiO_2 $0,25 \text{ g L}^{-1}$) no crescimento das radículas de alface durante todos os períodos de irradiação: (■) efluente bruto; e irradiações em (●) 1 h; (▲) 2 h; (▼) 3 h; (◆) 4 h; (◆) 6 h.

As Tabelas 30 e 31 indicam as respostas das radículas da alface na presença dos efluentes tratados e através delas percebe-se que, tanto para o efluente degradado com associação $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ quanto para aqueles tratados com apenas o TiO_2 , há um aumento no comprimento das radículas e não uma diminuição como era esperado, o mesmo ocorreu para o efluente bruto. Este tipo de resposta é característica de amostras com baixas concentrações de compostos fenólicos, responsáveis pela estimulação do crescimento da radícula, e neste sentido as sementes da alface são extremamente sensíveis, apresentando sempre uma resposta positiva no crescimento das radículas quando expostas às baixas concentrações fenólicas (Ortega *et al.*, 1996).

Tabela 30: Valores dos comprimentos das radículas em cm para as três placas de Petri, em testes utilizando apenas TiO_2 .

Réplicas	CN	EF	T 1h	T 2h	T 3h	T 4h	T 6h
Placa 1	2,19	2,78	2,31	2,41	1,79	1,94	1,98
Placa 2	2,35	2,46	2,48	2,53	1,85	2,13	2,10
Placa 3	2,23	2,23	2,71	2,83	2,30	2,11	2,04
Média	2,26 ^{bcd}	2,49 ^{cd}	2,50 ^{cd}	2,59 ^d	1,98 ^b	2,06 ^{bc}	2,04 ^a

✓ CN = Controle negativo.

✓ EF = Efluente bruto.

✓ T = Amostras irradiadas na presença de TiO_2 0,25 g L⁻¹.

✓ Resultados expressos como média da triplicata de experimentos, onde as letras diferentes na mesma linha indicam diferenças (P<0,05) pelo Teste de Tuckey (Statsoft, 1995).

Tabela 31: Valores dos comprimentos das radículas em cm para as três placas de Petri, em testes utilizando associação $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$.

Réplicas	CN	EF	TH 1h	TH 2h	TH 3h	TH 4h	TH 6h
Placa 1	2,19	2,77	2,36	2,07	2,32	2,90	2,39
Placa 2	2,35	2,46	2,53	2,06	2,64	2,61	2,59
Placa 3	2,23	2,23	2,43	2,27	2,59	2,44	2,63
Média	2,26 ^{ab}	2,49 ^{ab}	2,44 ^{ab}	2,13 ^a	2,52 ^{ab}	2,65 ^b	2,54 ^{ab}

✓ CN = Controle negativo.

✓ EF = Efluente bruto.

✓ TH = Amostras irradiadas na presença de TiO_2 $0,25 \text{ g L}^{-1}$ e H_2O_2 $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$.

✓ Resultados expressos como média da triplicata de experimentos, onde as letras diferentes na mesma linha indicam diferenças ($P < 0,05$) pelo Teste de Tuckey (Statsoft, 1995).

O maior crescimento da radícula em relação ao controle apresentado para essas amostras não devem ser interpretados como um aspecto favorável ou estimulante, se bem que alguns compostos gerados possam atuar como micronutrientes quando presentes em baixas concentrações. Este tipo de resposta só será bem avaliado de maneira conjunta com outros testes vegetais ou animais. Muitas vezes a estimulação do crescimento das radículas é correspondente à toxicidade em outros tipos de teste (Sobrero & Ronco, 2004). Por este motivo, fica difícil extrapolar os resultados para condições de crescimento real, onde o número de variáveis envolvidas é ainda maior, principalmente a interação de compostos presentes nos efluentes com micronutrientes necessários (Ortega *et al.*, 1996).

A Tabela 32 mostra a porcentagem de inibição do crescimento das radículas, onde números negativos indicam a estimulação do crescimento.

Tabela 32: % inibição do crescimento da radícula para tratamentos aplicados utilizando apenas TiO_2 ou associação $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$, em relação ao controle negativo.

EF BRUTO	T 1h	T 2h	T 3h	T 4H	T 6H
-10,22	-11,11	-15,11	13,78	8,45	9,34

EF BRUTO	TH 1h	TH 2h	TH 3h	TH 4h	TH 6h
-10,22	-8,22	5,34	-12,00	-17,77	-12,88

- ✓ % inibição crescimento relativo da radícula = $\frac{MCRaC - MCRaA}{MCRaC} \times 100$
- ✓ MCRaC = Média do crescimento da radícula da amostra.
- ✓ MCRaA = Média do crescimento da radícula do controle.

A Figura 70 mostra a evolução da interferência para as duas técnicas de irradiação estudadas no caso do crescimento de raízes e radículas, onde se pode notar que ao final das seis horas de irradiação, a associação $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ afetou menos o crescimento das raízes, enquanto que para as radículas causou um estímulo do crescimento, o que é evidenciado pelos números negativos do gráfico, ou seja, as radículas das amostras cresceram mais que as do controle. Já no caso do uso de apenas TiO_2 na fotodegradação dos efluentes têxteis ocorreu o inverso, ou seja, maior inibição de crescimento tanto para as raízes quanto para as radículas.

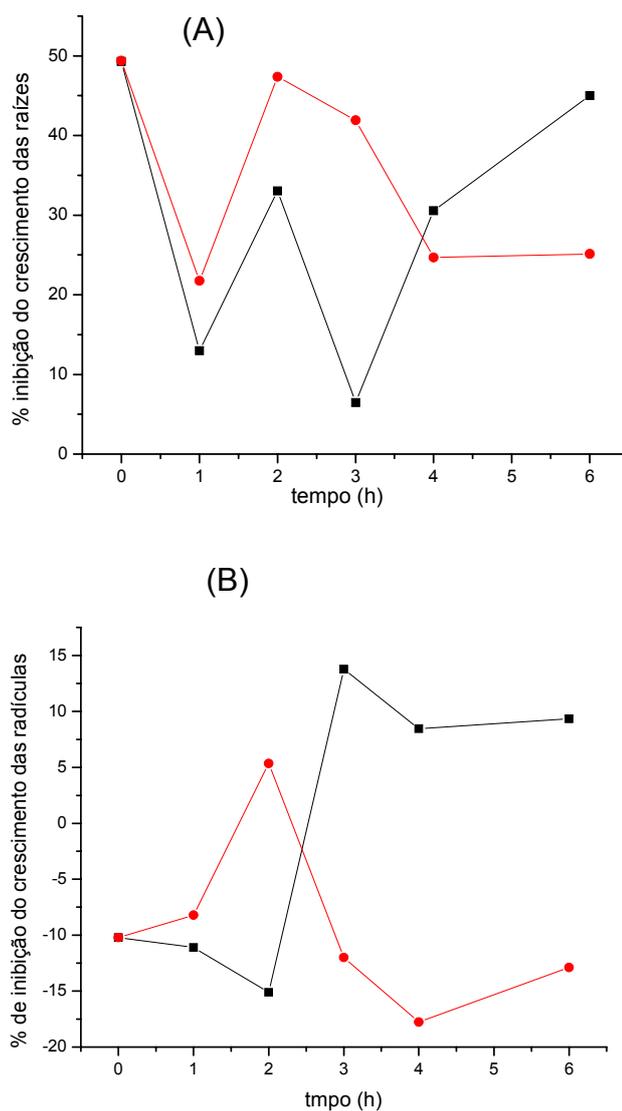


Figura 70: Efeito das amostras de efluentes têxteis tratados por diferentes técnicas oxidativas sob luz artificial (● TiO₂/H₂O₂; ■ TiO₂) na porcentagem de inibição do crescimento: (A) das raízes e (B) das radículas de alface.

3.5.2.2. Ensaios de Toxicidade com *Artemia Salina* – (Ecotoxicidade)

Para complementação de estudos ambientais, atualmente existe a sugestão de se trabalhar a associação de respostas químicas às respostas

biológicas em organismos de diferentes níveis tróficos, pois este tipo de pesquisa leva a considerações importantes como o quanto genotóxico pode ser um agente poluente a uma cadeia de organismos, podendo chegar ao ser humano (Silva *et al.*, 2003 - B). Com esta visão sugere-se que em alguns casos de degradação de poluentes os produtos gerados podem se apresentar mais tóxicos que seus predecessores. Vários pesquisadores têm utilizado a *Artemia salina* como um organismo bioindicador de poluição e conseqüente toxicidade (Bizukoje *et al.*, 2005; Guerra, 2001) por se tratar de uma espécie de fácil manuseio e de respostas simples de analisar. No Brasil, atualmente, existe a indicação de testes ecotoxicológicos e genotóxicos sugeridos pelo Ministério do Meio Ambiente/IBAMA e outros órgãos de proteção ambiental, principalmente com a utilização de microorganismos (Silva *et al.*, 2003 - B).

Estes testes de toxicidade foram feitos com o objetivo de avaliar e prever os efeitos tóxicos em sistemas biológicos do reino animal, causados pelos efluentes tratados por processos oxidativos utilizando TiO_2 ou associação TiO_2/H_2O_2 , uma vez que podem complementar os testes realizados com plantas, no caso as sementes de alface citadas anteriormente.

Nestes testes realizaram-se várias diluições (20, 40, 60, 80 e 100%) dos efluentes brutos e tratados para se verificar a influência das diluições dos efluentes assim como dos estágios de irradiação dos mesmos na mortalidade das Artemias, uma vez que nos testes de controle a taxa de mortalidade foi de zero%.

Como os efluentes têxteis possuem alta concentração salina, a espécie *Artemia salina* é extremamente indicada, pois apresenta respostas referentes aos componentes tóxicos, mas não aos íons comuns presentes, sendo mais seletiva em

relação às espécies de interesse (produtos não mineralizados provenientes das fotodegradações).

Os resultados do teste de toxicidade para *Artemia salina* podem ser vistos na Tabela 33, onde se verifica uma taxa de mortalidade de aproximadamente 5% para as diluições de 20, 40 e 60% de efluente, enquanto que para 80 e 100% as taxas ficaram ao redor de 10%.

Tabela 33: Porcentagem de *Artemias salinas* vivas ao final da exposição a diferentes diluições de efluentes bruto e tratado por TiO_2 $0,25 \text{ g L}^{-1}$ ou associação TiO_2 $0,25 \text{ g L}^{-1}$ e H_2O_2 $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ sob luz artificial.

Amostras	% de					
	Efluente	20	40	60	80	100
EF		94 [●]	97 [●]	90 [●]	87 [●]	67 [●]
T 1h		90 [●]	97 [●]	87 [●]	87 [●]	80 [●]
T 2h		94 [●]	97 [●]	90 [●]	100 [●]	90 [●]
T 3h		94 [●]	94 [●]	97 [●]	100 [●]	80 [●]
T 4h		100 [●]	100 [●]	100 [●]	100 [●]	97 [●]
T 6h		100 [●]	94 [●]	100 [●]	100 [●]	100 [●]
TH 1h		90 [●]	90 [●]	100 [●]	100 [●]	84 [●]
TH 2h		100 [●]	100 [●]	100 [●]	60 [●]	53 [●]
TH 3h		97 [●]	94 [●]	100 [●]	100 [●]	90 [●]
TH 4h		94 [●]	100 [●]	94 [●]	97 [●]	67 [●]
TH 6h		94 [●]	97 [●]	97 [●]	94 [●]	90 [●]

✓ EF = Efluente bruto.

✓ T = Amostras irradiadas na presença de TiO_2 $0,25 \text{ g L}^{-1}$.

✓ TH = Amostras irradiadas na presença de TiO_2 $0,25 \text{ g L}^{-1}$ e H_2O_2 $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$.

✓ Resultados expressos como média da triplicata dos experimentos, onde os símbolos com cores diferentes na mesma linha indicam diferenças significativas a nível de 5% pelo Teste Scott – Knott (Ferreira, 1999) entre as diluições dos experimentos.

✓ Controle Negativo com sobrevivência de 100% dos indivíduos.

Ainda na mesma Tabela encontram-se os resultados de testes estatísticos de Scott – Knott, que mostraram que entre as diluições dos efluentes houve poucas diferenças nas mortalidades dos indivíduos avaliados. O teste Scott – Knott (Ferreira, 1999) foi utilizado, pois para o teste de Tukey (Statsoft, 1995) as diferenças não eram significativas. Estes resultados indicam a impossibilidade de se calcular a dose letal que causa 50% de mortes nos indivíduos testados (LD_{50}), pois nem com o efluente bruto 100% alcançou-se mortalidade de metade da população teste. A variação de percentagem de mortalidade em *Artemia salina* em função da concentração do tóxico está ilustrada na Figura 71.

De acordo com a Tabela 34, que mostra os resultados estatísticos referentes às correlações entre os tipos de tratamentos empregados na degradação dos efluentes têxteis, tanto nas diluições quanto nos diferentes tempos de irradiação, verifica-se que quando foi empregado apenas o TiO_2 , a toxicidade a partir de 4 h assemelha-se ao controle negativo, ou seja, não apresenta taxa de mortalidade estatisticamente significativa, fato que comprova a eficiência do processo de degradação e mineralização. Enquanto que, para a utilização de TiO_2 aliada à presença de H_2O_2 , a toxicidade assemelhou-se ao controle negativo em todo decorrer do processo, atingindo taxas de mortalidade estatisticamente insignificantes, ou seja, baixa toxicidade.

Entretanto, as correlações realizadas entre todos os experimentos em conjunto avaliam que T 1h, TH 2h e TH 4h foram os experimentos que mais se aproximaram do Efluente Bruto. Em outras palavras, apresentaram maior toxicidade total apesar de todos poderem ser considerados pouco tóxicos.

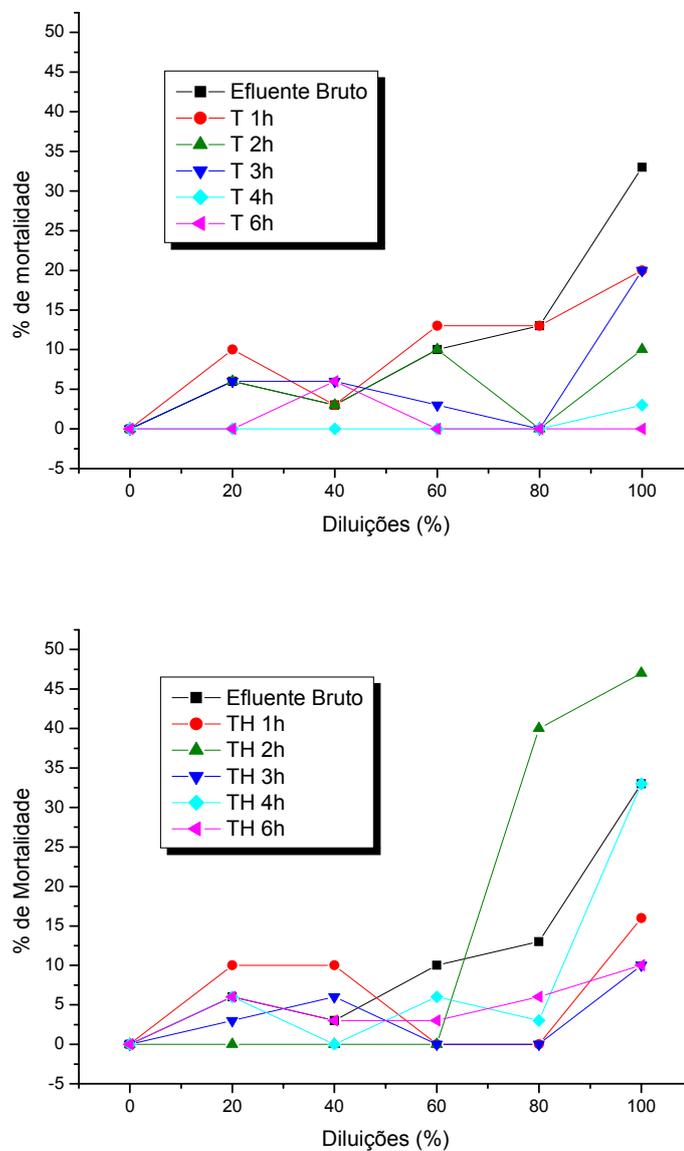


Figura 71: Evolução da mortalidade de acordo com o aumento da concentração do efluente bruto ou tratado ($T = 0,25 \text{ g L}^{-1}$ de TiO_2 e $\text{TH} = 0,25 \text{ g L}^{-1}$ de $\text{TiO}_2 + 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ de H_2O_2).

Tabela 34: Correlações estatísticas entre todos os efluentes tratados em diferentes tempos de irradiação artificial.

Amostras	Correlação entre todos os tratamentos	Correlação entre os tratamentos com TiO ₂	Correlação entre os tratamentos com TiO ₂ /H ₂ O ₂
EF	●	●	●
T 1h	●	●	
T 2h	●	●	
T 3h	●	●	
T 4h	●	●	
T 6h	●	●	
TH 1h	●		●
TH 2h	●		●
TH 3h	●		●
TH 4h	●		●
TH 6h	●		●
CN	●	●	●

✓ EF = Efluente bruto.

✓ CN = Controle Negativo.

✓ T = Amostras irradiadas na presença de TiO₂ 0,25 g L⁻¹.

✓ TH = Amostras irradiadas na presença de TiO₂ 0,25 g L⁻¹ e H₂O₂ 1,0x10⁻² mol L⁻¹.

✓ Cálculos estatísticos realizados pelo Teste de Scott – Knott (Ferreira, 1999) através dos valores médios de sobrevivência das Artemias em todos os experimentos feitos com diferentes tempos de irradiação. Os símbolos com cores diferentes na mesma coluna indicam diferenças significativas a nível de 5% entre os experimentos.

Quando foram analisadas as sementes de alface, houve um aumento no comprimento das raízes para as amostras que foram germinadas em efluentes tratados com associação TiO₂+H₂O₂, fato que poderia sugerir toxicidade, porém a complementação com estudos de toxicidade com outra espécie (*Artemia salina*) descartou esta possibilidade.

Os resultados de toxicidade aliados a avaliações químicas indicam a degradação e mineralização dos efluentes em questão, pois juntamente com a

diminuição das concentrações dos poluentes mais tóxicos (orgânicos) e formação de espécies menos preocupantes como (SO_4^{2-} , NO_3^-) houve uma redução da toxicidade em relação ao efluente bruto, o que sugere que os produtos formados não sejam mais tóxicos que os iniciais.

4. CONCLUSÃO

A degradação efetiva de corantes têxteis com diferentes grupamentos químicos e seus consequentes efluentes reais se torna possível por fotocatalise na presença de dióxido de titânio, principalmente quando aliado a uma espécie oxidante como o peróxido de hidrogênio e em faixa de pH que aumente o processo adsortivo. O tipo de radiação, artificial ou solar aparentou não interferir na qualidade do resultado final, porém a radiação solar pode minimizar os custos operacionais dos sistemas.

Sistemas utilizando apenas peróxido de hidrogênio ou fotólise direta não se mostraram efetivos na degradação dos corantes e efluentes reais.

A cinética da oxidação fotocatalítica segue o modelo de pseudo-primeira ordem e depende de muitos fatores, porém estudos de modelagem fatorial simplificam a análise das respostas, além de diminuir significativamente o número de experimentos necessários à otimização das faixas de concentrações a serem estudadas em sistemas simulados.

Os resultados alcançados depois dos estudos fatoriais mostraram que as concentrações escolhidas degradaram muito bem, inclusive os efluentes têxteis reais, alcançando inclusive a mineralização.

Os efluentes têxteis reais obtidos em diferentes coletas mostraram-se suscetíveis à degradação fotocatalítica, mantendo sempre níveis aceitáveis de redução de matéria orgânica e boas taxas de mineralização.

As concentrações de peróxido de hidrogênio adicionadas aos sistemas foram consumidas durante o processo, restando pouca ou nenhuma

concentração do mesmo, em outras palavras, a toxicidade aguda não foi aumentada devido a presença de peróxido no meio.

Para confirmar os dados químicos, dados biológicos de toxicidade aguda obtidos através de estudos com sementes de alface (*Lactuca sativa*) e micro-crustáceos (*Artemia salina*) confirmaram a degradação e mineralização dos efluentes têxteis reais, sendo a condição de associação $TiO_2+H_2O_2$ a mais efetiva na degradação química e também na redução de toxicidade aos organismos vegetal e animal.

Os estudos revelaram que durante e após a degradação, os intermediários e produtos formados mantiveram-se pouco ou nada tóxicos em relação aos organismos utilizados de maneira aguda, não constando dados sobre a reação crônica dos organismos.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Agenda 21 Brasileira. Cap. 19, Ministério do Meio Ambiente, Brasil, 2002.
2. Akyol, A.; Yatmaz, H. C.; Bayramoglu, M. “Photocatalytic decolorization of remazol red RR in aqueous ZnO suspensions”. *Applied Catalysis B: Environmental* **54** (2004) 19 – 24.
3. Alaton, I. A.; Balcioglu, I. A.; Bahnemann, D. W. “Advanced oxidation of a reactive dyebath effluent: comparison of O₃, H₂O₂/UV-C and TiO₂/UV-A processes”. *Water Research* **36** (2002) 1143 – 1154.
4. Al-Degs, Y.; Khraisheh, M. A. M.; Allen, S. J.; Ahmad, M.N. “Effect of carbon surface chemistry on the removal of reactive dyes from textile effluents”. *Water Research* **34** (2000) 927 – 935.
5. Almeida, V. C. “**Desenvolvimento de métodos analíticos para determinação e extração de corantes têxteis em efluentes industriais**”. 2006. Tese (Doutorado) – Química – Universidade Estadual de Maringá, Maringá, Paraná, Brasil.
6. Alves, E. F. C. “**Avaliação da capacidade de redução de toxicidade de um reator anaeróbio de fluxo ascendente com manta de lodo aplicado no tratamento de dejetos de suínos**”. 1999. Monografia TCC – Engenharia Sanitária e Ambiental – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, Santa Catarina, Brasil.
7. Anheden, M.; Goswami, D. Y.; Svedberg, G. “Photocatalytic treatment of wastewater from 5-fluorouacil manufacturing”. *Journal Solar Energy Engineering* **118** (1996) 2 – 8.
8. APHA – American Public Health Association, (1998). Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 20th ed. AWWA, WPCF Washington, D.C.

9. Arantégui, J.; Prado, J.; Chamarro, E.; Esplugas, S. "Kinetics of the UV degradation of atrazine in aqueous solution in the presence of hydrogen peroxide". *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **88** (1995) 65 –74.
10. Arslan, I.; Balcioglu, I. A. "Degradation of commercial reactive dyestuffs by heterogeneous and homogeneous advanced oxidative processes: a comparative study". *Dyes and Pigments* **43** (1999) 95 – 108.
11. Augugliaro, V.; Baiocchi, C.; Prevot, A. B.; Garcia-Lopez, E.; Loddo, V.; Malato, M.; Marci, G.; Palmisano, L.; Pazzi, M.; Pramauro, E. "Azo-dyes photocatalytic degradation in aqueous suspension of TiO₂ under solar irradiation". *Chemosphere* **49** (2002) 1223 – 1230.
12. Augugliaro, V.; Gálvez, J. B.; Vázquez, J. C.; López, E. G.; Loddo, V.; Miñoz, M. J. L.; Rodriguez, S. M.; Marci, G. Palmisano, L.; Schiavello, M.; Ruiz, J. S. "Photocatalytic oxidation of cyanide in aqueous suspensions irradiated by sunlight in mild and strong oxidant conditions". *Catalysis Today* **54** (1999) 245 – 253.
13. Augugliaro, V.; Prevot, A. B.; Vázquez, J. C.; López, E. G.; Irico, A.; Loddo, V.; Malato, S.; Marci, G.; Palmisano, L.; Pramauro, E. "Photocatalytic oxidation of acetonitrile in aqueous suspension of titanium dioxide irradiated by sunlight". *Advances in Environmental Research* **8** (2004) 329 – 335.
14. Bali, U.; Çatalkaya, E.; Sengul, F. "Photodegradation of reactive black 5, direct red 28 and direct yellow 12 using UV, UV/H₂O₂, UV/H₂O₂/Fe²⁺: a comparative study". *Journal of Hazardous Materials* **114** (2004) 159 - 166.
15. Barnabé, G. "**Aquaculture – Biology and Ecology of cultured species**". Ellis Horwood Ed., Grã Bretanha (1994).
16. Beltrami, M.; Rossi, D.; Baudo, R. "Phytotoxicity assessment of Lake Orta sediments". *Aquatic Ecosystems Health and Manegement* **2** (1999) 391 – 401.

17. Bhat, K. L.; Garg, A.; Trachtman, M.; Bock, C. W. "Metabolites of monomethoxy-4-aminoazobenzene dyes: a computational study". *Dyes and Pigments* **50** (2001) 133 – 150.
18. Bizukoje, E. L.; Miksch, K.; Jutsz A. M.; Kalka, J. "Acute toxicity and genotoxicity of five selected anionic and nonionic surfactants". *Chemosphere* **58** (2005) 1249 – 1253.
19. Bowers, N., Pratt, J.R., Beeson D. & Lewis M. "Comparative Evaluation of Soil Toxicity using Lettuce Seeds and Soil Ciliates", *Environmental Toxicology and Chemistry* **16** (1997), 207-213.
20. Buitrón, G.; Quezada, M.; Moreno, G. "Aerobic degradation of the azo dye acid red 151 in a sequencing batch biofilter". *Bioresource Technology* **92** (2004) 143 – 149.
21. Calow, P. "Marine and Estuarine Invertebrate Toxicity Tests" IN: Hoffman, D.; Rattner, B.; Burton, A.; Carns, J. (ed.). **Handbook in Ecotoxicology**. Vol. 1. Blackwell Scientific Publication. Londres, 1993.
22. Carp, O.; Huisman, C. L.; Reller, A. "Photoinduced reactivity of titanium dioxide". *Progress in Solid State Chemistry* **32** (2004) 33 – 177.
23. Casa, R.; Annibale, A. D.; Pieruccetti, F.; Stazi, S. R.; Sermanni, G. G.; Cascio, B. L. "Reduction of the phenolic components in olive mill wastewater by an enzymatic treatment and its impact on durum wheat (*triticum durum* Desf.) germinability". *Chemosphere* **50** (2003) 959 – 966.
24. Cestari, A. R.; Vieira, E. F. S.; Santos, A. G. P.; Mota, J. A.; Almeida, V. P. "Adsorption of anionic dyes on chitosan beads. 1. The influence of the chemical structures of dyes and temperature on the adsorption kinetics". *Journal of Colloid and Interface Science* **280** (2004) 380 – 386.

25. Chakrabarti, S.; Dutta, B. K. "Photocatalytic degradation of model textile dyes in wastewater using ZnO as semiconductor catalyst". *Journal of Hazardous Materials B* **112** (2004) 269 –278.
26. Chakraborty, S.; Purkait, S.; Dasgupta, S.; Basu, J. K.; De, S. "Nanofiltration of textile plant effluent for colorremoval and reduction COD". *Separation and Purification Technology* **31** (2003) 141 – 151.
27. Chen, Y.; Yang, S.; Wang, K.; Lou, L. "Role of primary active species and TiO₂ surface characteristic in UV-illuminated photodegradation of Acid Orange 7". *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **172** (2005) 47 – 54.
28. Cheung, Y.H., Wong, M.H. & Tam, N.F.Y. "Root and Shoot Elongation as an Assessment of Heavy Metal Toxicity" and "Zn Equivalent Value' of Edible Crops", *Hydrobiologia* **188/189** (1989) 377-383.
29. Cisneros, R. L.; Espinoza, A. G.; Litter, M. I. "Photodegradation of na azo dye of textile industry". *Chemosphere* **48** (2002) 393 – 399.
30. Costa, F. A. P.; Reis, E. M.; Azevedo, J. C. R.; Nozaki, J. "Bleaching and photodegradation of textile dyes by H₂O₂ and solar or ultraviolet radiation". *Solar Energy* **77** (2004) 29 – 35.
31. Costa, R. M. A.; Menk, C. F. M. "Biomonitoramento de Mutagênese Ambiental". *Biotecnologia: Ciência e Desenvolvimento* **3** (2000) 24 – 26.
32. Daneshvar, N.; Rabbani, M.; Modirshahla, N.; Behnajady, M. A. "Kinetic modeling of photocatalytic degradation of Acid Red 27 in UV/TiO₂ process". *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **168** (2004) 39 – 45.

33. Dantas, T. L. P. **Decomposição de Peróxido de Hidrogênio em um Catalisador Híbrido e Oxidação Avançada de Efluente Têxtil por Reagente Fenton Modificado**. 2005. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, Santa Catarina, Brasil.
34. Deppmeier, B. J.; Driessen, A. J.; Hehre, W. J.; Klunzinger, P. E.; Lou, L.; Yu, I. "**PC Spartan –Pro Software**". Wavefunction: Irvine, 1999.
35. Dumitriu, D.; Bally, A. R.; Ballif, C.; Hones, P.; Schmid, P. E.; Sanjinés, R.; Lévy, F.; Pârvulescu, V. I. "Photocatalytic degradation of phenol by TiO₂ thin films prepared by sputtering". *Applied Catalysis B: Environmental* **25** (2000) 83 – 92.
36. El-Morsi, M. T.; Budakowski, W. R.; Abd-El-Aziz, A. S.; Friesen, K. J. "Photocatalytic degradation of 1-10-dichlorodecane in aqueous suspension of TiO₂: A reaction of adsorbed chlorinated alkane with surface hydroxyl radicals". *Environmental Science and Technology* **34** (2000) 1018 – 1022.
37. Esteves, F. A. "**Fundamentos de Limnologia**" / Francisco de Assis Esteves. – 2ª ed. – Rio de Janeiro: Interciência, 1998.
38. Fernandez-Alba, A. R.; Hernando, D.; Agüera, A.; Cáceres, J.; Malato, S. "Toxicity assays: a way for evaluating AOPs efficiency". *Water Research* **36** (2002) 4255 – 4262.
39. Ferreira, A. G.; Borghetti, F. "**Germinação: do básico ao aplicado**". Porto Alegre, Artmed, 2004.
40. Ferreira, D. F. "**SISVAR 4.3 Software**". DEX/UFLA, 1999.
41. Forgacs, E.; Cserhádi, T.; Oros, G. "Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review". *Environmental International* **30** (2004) 953 – 971.

42. Freitas, A. R.; Vidotti, G. V.; Rubira, A. F.; Muniz, E. C. "Polychloroprene degradation by a Photo-Fenton process". *Polymer Degradation and Stability* **87** (2005) 425 – 432.
43. Galvez, J. B.; Rodriguez, S. M. "**Solar Detoxification**". UNESCO Publishing Renewable Energies Series, 2004.
44. Garcia, J. C. "**Degradação fotocatalítica de imazaquin em suspensão aquosa de dióxido de titânio**". 2002. Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, Paraná, Brasil.
45. Garcia, J. C.; Boroski, M.; Oliveira, J. L.; Silva, A. E. C.; Nozaki, J. "**Solar and ultraviolet photodegradation of four textile dyes**". IN: Trends in Solar Energy Research, Nova Publishers, 2006.
46. Garcia, J. C.; Takashima, K. "Photocatalytic degradation of imazaquin in an aqueous suspension of titanium dioxide". *Journal Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **155** (2003) 215 – 222.
47. Ginos, A., Manios, T.; Mantzavinos, D. "Treatment of olive mill effluents by coagulation-flocculation-hydrogen peroxide oxidation and effect on phytotoxicity". *Journal of Hazardous Materials* **20** (2006) 135 - 142.
48. Goreishi, S. M.; Haghighi, R. "Chemical catalytic reaction and biological oxidation for treatment of non-biodegradable textile effluents". *The Chemical and Engineering Journal* **95** (2003) 163 –169.
49. Gottlieb, A.; Shaw, C.; Smith, A.; Wheatley, A.; Forsythe, S. "The toxicity textile reactive azo dyes after hydrolysis and decolourization". *Journal of Biotechnology* **101** (2003) 49 – 56.
50. Guaratini, C. C. I.; Zanoni, M. V. B. "Corantes Têxteis". *Química Nova* **23** (2000) 71 – 77.

51. Guerra, R. "Ecotoxicological and chemical evaluation of phenolic compounds in industrial effluents". *Chemosphere* **44** (2001) 1737 – 1747.
52. <http://www.aquatic.unizar.es/N3/art1102/artemia.htm> (05/2005).
53. <http://www.cetesb.sp.gov.br/Agua/rios/variaveis.asp> (03/2006).
54. <http://www.cienciahoje.uol.com.br/materia/resources/files/chmais/pass/ch174/primeira.pdf> (10/2005).
55. <http://www.paranashop.com.br/noticias.php?codigo=1594> (06/2005).
56. http://www.ufpa.br/numa/numainforma/energia_sol.htm (11/2004).
57. Heredia, J. B.; Torregrosa, J.; Dominguez, J. R.; Peres, J. A. "Comparison of the degradation of p-hydroxybenzoic acid in aqueous solution by several oxidation process". *Chemosphere* **42** (2001) 351 – 359.
58. Hidaka, H.; Nohara, K.; Zhao, J.; Pelizzetti, E.; Serpone, N. "Photodegradation of surfactants XIV. Formation of NH_4^+ and NO_3^- ions for the photocatalysed mineralization of nitrogen-containing cationic, non-ionic and amphoteric surfactants". *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **91** (1995) 145 – 152.
59. Hisanaga, T.; Harada, K.; Tanaka, K. "Photocatalytic degradation of organochloride compounds in suspended TiO_2 ". *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **54** (1990) 113 – 118.
60. Hoffmann, M. R.; Martin, S. T.; Choi, W.; Bahnemann, D. W. "Environmental applications of semiconductor photocatalysis". *Chemical Reviews* **95** (1995) 69 – 96.

61. Kang, S-E.; Liao, C-H.; Hung, H-P. "Peroxidation treatment of dye manufacturing wastewater in the presence of ultraviolet light and ferrous ions". *Journal of Hazardous Materials B* **65** (1999) 317 – 333.
62. Karada, E.; Üzümlü, O.B.; Saraydın, D. "Swelling equilibria and dye adsorption studies of chemically crosslinked superabsorbent acrylamide/maleic acid hydrogels". *European Polymer Journal* **38** (2002) 2133 – 2141.
63. Karkmaz, M.; Puzenat, E.; Guillard, C.; Herrmann, J. M. "Photocatalytic degradation of the alimentary azo dye amaranth. Mineralization of the azo group to nitrogen". *Applied Catalysis B: Environmental* **51**, (2004), 183 – 194.
64. Kempers, A. J.; Kok, C. J. "Re-examination of the determination of ammonium as the indophenol blue complex using salicylate". *Analytica Chimica Acta* **221** (1989) 147-155.
65. Kim, S.; Park, C.; Kim, T-H.; Lee, J.; Kim, S-W. "COD reduction and decolorization of textile effluent using a combined process". *Journal Bioscience and Bioengineering* **95** (2003) 102 – 105.
66. Kock, M.; Yediler, A.; Lienert, D.; Insel, G.; Kettrup, A. "Ozonation of hydrolyzed azo dye reactive yellow 84 Cl". *Chemosphere* **46** (2002) 109 – 113.
67. Konstantinou, I. K.; Albanis, T. A. "TiO₂-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations: A review." *Applied Catalysis B: Environmental* **49** (2004) 1 – 14.
68. Kositzki, M.; Antoniadou, A.; Poulidou, I.; Kiridis, I.; Malato, S. "Solar photocatalytic treatment of simulated dyestuffs effluents". *Solar Energy* **77** (2004) 591 – 600.
69. Ku, Y.; Leu, R.; Lee, K-C. "Decomposition of 2-chlorophenol in aqueous solution by UV irradiation with the presence of titanium dioxide". *Water Research* **30** (1996) 2569 – 2578.

70. Kummentová, M.; Kmentová, E. "Photoinduced toxicity of fluoranthene on germination and early development of plant seedling". *Chemosphere* **56** (2004) 387 – 393.
71. Kunz, A.; Zamora, P. P.; Moraes, S. G.; Duran, N. "Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis". *Química Nova* **25** (2002) 78 – 82.
72. Lachheb, H.; Puzzenat, E.; Houas, A.; Ksibi, M.; Elaloui, M.; Guillard, C.; Hermann, J.-M. "Photocatalytic degradation of various types of dyes (Alizarin S, Crocein Orange G, Methyl Red, Congo Red, Methylene Blue) in water by UV-irradiated titania". *Applied Catalysis B: Environmental* **39** (2002) 75 – 90.
73. Lizama, C.; Freer, J., Baeza, J.; Mansilla, H. D. "Optimized photodegradation of reactive blue 19 on TiO₂ and ZnO suspension". *Catalysis Today* **76** (2002) 235 – 246.
74. Madaeni, S. S. "The application of membrane technology for water disinfection". *Water Research* **33** (1999) 301 – 308.
75. Malato, S.; Blanco, J.; Campos, A.; Cáceres, J.; Guillard, C.; Herrmann, J. M.; Fernández-Alba, A. R. "Effect of operating parameters on the testing of new industrial titania catalysts at solar pilot plant scale". *Applied Catalysis B: Environmental* **42** (2003) 349 – 357.
76. Manusadzianas, L.; Balkelyte, L.; Sadauskas, K.; Blinova, I.; Pollumaa, L.; Kahru, A. "Ecotoxicological study of Lithuanian and Estonian wastewaters: selection of the biotests, and correspondence between toxicity and chemical-based indices". *Aquatic Toxicology* **63** (2003) 27 – 41.
77. Marcucci, M.; Nosenzo, G.; Capannelli, G.; Ciabatti, I.; Corrieri, D.; Ciardelli, G. "Treatment and reuse of textile effluents based on new ultrafiltration and other membrane technologies". *Desalination* **138** (2001) 75 – 82.

78. Menezes, J. C. S. S.; Pizzolato, T. M.; Schneider, A. H. "Avaliação dos processos de coagulação/floculação, adsorção e reação Fenton no tratamento de efluente de uma lavanderia industrial". *Química Têxtil* **79** (2005) 36 – 44.
79. MEYER, B. N., et al. "Brine shrimp: A convenient general bioassay for active plant constituents". *Planta Médica* **45** (1982) 35 – 36.
80. Mills, A.; Wang, J. "Photomineralization of 4-chlorophenol sensitized by TiO₂ thin films". *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **118** (1998) 53 – 63.
81. Modestov, A. D.; Lev, O. "Photocatalytic oxidation of 2-4 dichlorophenoxyacetic acid with titania photocatalyst. Comparison of supported and suspended TiO₂". *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **112** (1998) 261 – 270.
82. Moraes, S. G.; Freire, R. S.; Duran, N. "Degradation and toxicity reduction of textile effluent by combined photocatalytic and ozonation processes" *Chemosphere* **40** (2000) 369 – 373.
83. MR – Malharia, Catálogo de Processos.
84. Muruganandham, M.; Swaminathan, M. "Decolourisation of Reactive Orange 4 by Fenton and photo-Fenton oxidation technology". *Dyes and Pigments* **63** (2004) 315 – 321.
85. Muthukumar, M.; Sargunamani, D.; Selvakumar, N. "Statistical analysis of the effect of aromatic, azo and sulphonic acid groups on decolorization of acid dye effluents using advanced oxidation processes". *Dyes and Pigments* **65** (2005) 151 – 158.
86. Neppolian, B.; Choi, H. C.; Sakthivel, S.; Arabindoo, B.; Murugesan, V. "Solar light induced and TiO₂ assisted degradation of textile dye reactive blue 4". *Chemosphere* **46** (2002) 1173 – 1181.

87. Neto, B. de B.; Sacarmino, I. S.; Bruns, R. E. **Como fazer experimentos: Pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria**. 2001. Ed. UNICAMP, Campinas, São Paulo.
88. Nóbrega, J. A.; Mozeto, A. A.; Alberici, R.M.; Guimarães, J. L. "A flow injection spectrophotometric determination of ammonium in natural water". *Journal Brazilian Chemical Society* **6** (1995) 327-330.
89. Nogueira, R. F. P.; Jardim, W. F. "A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental". *Quimica Nova* **21** (1998) 69 – 72.
90. Nohara, Kayo. **Photocatalysed oxidations of nitrogen-containing compounds at semiconductor/solution interfaces**. 1995. Tese (Doutorado) – Meisei University, 2-1-1 Hodobuko, Hino, Tokyo, Japan.
91. Oguz, E.; Keskinler, B.; Çelik, Z. "Ozonation of aqueous Bomaplex Red CR-L dye in a semi-batch reactor". *Dyes and Pigments* **64** (2005) 101 – 108.
92. Ollis, D. F.; Pelizzetti, E.; Serpone, N. "**Heterogeneous photocatalysis in the environment: application to water purification**". IN: Serpone, N; Pelizzetti, E. (Eds), *Photocatalysis: Fundamentals and Applications*. 1989, Wiley: New York, p 603-637.
93. Ortega, M. C.; Moreno, M. T.; Ordovás, J.; Aguado, M. T. "Behaviour of different Horticultural species in phytotoxicity bioassays of bark substrates". *Scientia Horticulturae* **66** (1996) 125 – 132.
94. Pacheco, J. E; Prairie, M. R.; Yellowhorse, J. "Photocatalytic destruction of chlorinated in water with solar energy". *Solar Energy Engineering* **115** (1993) 123 – 129.
95. Patton, C. J.; Crouch, S. R. "Spectrophotometric and kinetics investigation of the Berthelot reaction for determination of ammonia". *Analytical Chemistry* **49** (1977) 464-469.

96. Peñuela, G. A.; Barceló, D. "Comparative photodegradation study of atrazine and desethylatrazine in water samples containing titanium dioxide / hydrogen peroxide and ferric chloride / hydrogen peroxide". *Journal of AOAC International* **83** (2000) 53 –60.
97. Pinheiro, H. M.; Touraud, E.; Thomas, O. "Aromatic amines from azo dye reduction: status review with emphasis on direct UV spectrophotometric detection in textile industry wastewater". *Dyes and pigments* **61** (2004) 121 – 139.
98. Pinotti, A.; Zaritzky, N. "Effect of aluminum sulfate and cationic polyelectrolytes on the destabilization of emulsified wastes". *Waste Management* **21** (2001) 535 – 542.
99. Poon, C. S.; Chu, C. W. "The use of ferric chloride and anionic polymer in the chemically assisted primary sedimentation process". *Chemosphere* **39** (1999) 1573-1582.
100. Prieto, O.; Feroso, J.; Nuñez, Y.; del Valle, J. L.; Irusta, R. "Decolouration of textile dyes in wastewaters by photocatalysis with TiO₂ ." *79 Solar Energy* (2005) 376 - 383.
101. Qamar, M.; Saqib, M.; Muneer, M. "Photocatalytic degradation of two selected dye derivatives, chromotrope 2B and amido black 10B in aqueous suspensions of titanium dioxide". *Dyes and Pigments* **65** (2005) 1 – 9.
102. Rajeshwar, K.; Ibanez, J. **Environmental Electrochemistry: Fundamentals and Applications in Pollution Abatement**. 1997, Academic Press: San Diego, p 41 – 42; 46 – 47; 531 – 535.
103. Razo-Flores, E.; Luijten M.; Donlon, B.; Lettinga, G.; Field, J. "Biodegradation of selected azo dyes under methanogenic conditions". *Water Science Technology* **36** (1997) 65 –72.

104. Reemtsma, T. "Prospects of toxicity directed wastewater analysis". *Analytica Chimica Acta* **426** (2001) 279 – 287.
105. Robinson, T.; McMullan, G.; Marchant, R.; Nigam, P. "Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative". *Bioresource Technology* **77** (2001) 247 – 255.
106. Rocha, J. C.; Granel, C. A. F.; Magnani, R. "Determinação espectrofotométrica de amônio em extratos de carne, com salicilato e hipoclorito, sem prévia neutralização dos digeridos sulfúricos". *Química Nova* **12** (1989) 309-312.
107. San, N.; Hatipoglu, A.; Koçturk, G.; Çinar, Z. "Photocatalytic degradation of 4-nitrophenol in aqueous TiO₂ suspension: Theoretical prediction of the intermediates". *Journal Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **146** (2002) 189 – 197.
108. Sauer, T. P.; Casaril, L.; Oberziner, A. L. B.; José, H. J.; Moreira, F. R. P. M. "Advanced oxidation processes applied to tannery wastewater containing direct Black 38 – Elimination and degradation kinetics". *Journal Hazardous Materials* **31** (2005) 274 – 279.
109. Sem, Z. "Solar energy in progress and future research trends". *Progress in Energy and Combustion Science* **30** (2004) 367-416.
110. Shankar, M. V.; Neppolian, B.; Saktivel, S. "Kinetics of photocatalytic degradation of textile dye reactive red". *Indian Journal Engineering Materials* **8** (2001) 104 – 109.
111. Silva, C. G.; Faria, J. L. "Photochemical and photocatalytic degradation of an azo dye in aqueous solution by UV irradiation". *Journal Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **155** (2003) 133 -143 (A)
112. Silva, J.; Erdtmann, B; Henriques, J. A. P. **Genética Toxicológica**. Porto Alegre, Ed. Alcance, 2003 (B).

113. Silva, M. O. **Análises Físico-Químicas para Controle de Estações de Tratamento de Esgotos**. São Paulo, Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental (Cetesb), 1977.
114. Silva, M. R. A.; Oliveira, M. C.; Nogueira, R. F. P. “Estudo da aplicação do processo Foto-Fenton solar na degradação de efluentes de indústrias de tintas”. *Eclética Química* **29** (2004), 19 - 26.
115. Simionato, J. I.; Paulino, A. T.; Garcia, J. C.; Nozaki, J. “Adsorption of aluminium from wastewater by chitin and chitosan produced from silkworm chrysalides”. *Polymer International* (2006) IN PRESS.
116. So, C. M.; Cheng, M. Y.; Yu, J. C.; Wong, P. K. “Degradation of azo-dye Red MX-5B by photocatalytic degradation”. *Chemosphere* **46**, (2002), 905-912.
117. Sobrero, M. S.; Ronco, A. “**Ensayo de toxicidad aguda con semillas de lechuga**”. IN: Ensayos Toxicológicos y Métodos de Evaluación de Calidad de Aguas: Estandarización, intercalibración, resultados y aplicaciones. 2004. Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas Ed., Chile.
118. Solpan, D.; Guven, O.; Takács, E.; Wojnárovits, L.; Dajka, K. “High energy irradiation treatment of aqueous solution of azo dyes steady-state gamma radiolysis experiments”. *Radiation Physics and Chemistry* **67** (2003) 531 – 534.
119. Souza, S. A. M. **Biotestes na avaliação de biotoxicidade de extratos aquosos de plantas medicinais nativas do Rio Grande do Sul**. 2005. TCC – Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, Rio Grande do Sul, Brasil.
120. Statsoft(1995). Statistica 5.0 Software. Tucksá, USA:StaSoft.

121. Stylidi, M.; Kondarides, D. I.; Verykios, X. E. "Visible light-induced photocatalytic degradation of acid orange 7 in aqueous TiO₂ suspension". *Applied Catalysis B: Environmental* **47** (2004) 189-201.
122. Stylid, M.; Kondarides, D. I.; Verykios, X. E. "Pathways of solar light induced photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous TiO₂ suspension". *Applied Catalysis B: Environmental* **40** (2003) 271 – 286.
123. Tanaka, K.; Padermpole, K.; Hisanago, T. "Photocatalytic degradation of commercial azo dyes". *Water Research* **34** (2000) 327 – 333.
124. Tennakone, K.; Tilakaratne, C. T. K.; Kottegoda, I. R. M. "Photocatalytic Degradation of organic contaminants in water with TiO₂ supported on polythene films". *Journal Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **87** (1995) 177 – 189.
125. Thorgeirsson, S. S.; Ryo, D-Y.; Weidner, V.; Snyderwine, E. G. "Carcinogenicity and mutagenicity of heterocyclic amines in transgenic mouse models". *Cancer Letters* **143** (1999) 245 – 247.
126. Torrades, F.; Montaña, J. G.; Hortal, J. A. G.; Domènech, J.; Peral, J. "Decolorization and mineralization of commercial reactive dyes under solar light assisted photo-Fenton conditions". *Solar Energy* **77** (2004) 573 - 581.
127. Tsvetnenko, Y.; Evans, L. "Improved approaches to ecotoxicity testing of petroleum products". *Marine Pollution Bulletin* **45** (2002) 148 – 156.
128. Vandermeulen, J. H.; Foda, A.; Stuttard, C. "Toxicity vs mutagenicity of some crude oils, distillates and their water soluble fractions". *Water Reserch.* **19** (1985) 1283 – 1289.

129. Versteeg, D. J.; Stalmans, M.; Dyer, S. D.; Janssen, C. "Ceriodaphnia and daphnia: a comparison of their sensitivity to xenobiotics and utility as a test species". *Chemosphere* **34** (1997) 869 – 892.
130. Vulliet, E.; Emmelin, C.; Chovelon, J-M.; Guillard, C.; Herrmann, J-M.; "Photocatalytic Degradation of sulfonylurea herbicides in aqueous TiO₂ suspension". *Applied Catalysis B: Environmental*. **38** (2002) 127 – 137.
131. Walker, G. M.; Weatherley, L. R. "Adsorption of acid dyes on to granular activated carbon in fixed beds". *Water Reserch* **31** (1997) 101.
132. Wang, K-H.; Hsieh, Y-H.; Chou, M. Y.; Chang, C-H. "Photocatalytic degradation of 2-chloro and 2-nitrophenol by titanium dioxide suspension in aqueous solution". *Applied Catalysis B: Environmental* **21** (1999) 1 – 8 (A).
133. Wang, Y.; Hong, C-S.; Fang, F.; "Effect of solution matrix on TiO₂ photocatalytic degradation of 2-chlorobiphenil". *Environmental. Engineering Science* **16** (1999) 433 – 440 (B).
134. Wu Z.; Joo, H.; Ahn, I. S.; Haam, S.; Kim, J-H., Lee, K. "Organic dye adsorption on mesoporous hybrid gels". *Chemical Engineering Journal* **112** (2004) 277 – 282.
135. Wu, J-M.; Zhang, T-W. "Photodegradation of rhodamine B in water assisted by titania films prepared through a novel procedure". *Journal Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **162** (2004) 171 –177.
136. Wu, J.; Wang, T. "Ozonation of aqueous azo dye in a semi-batch reactor". *Water Research* **35** (2001) 1093 – 1099.
137. Yu, Y.; Zhuang, Y-Y.; Wang Z-H.; Qiu M-Q. "Adsorption of water-soluble dyes onto modified resin". *Chemosphere* **54** (2004) 425-430.

138. Zhao, G. L. J. "Photocatalytic degradation of dye sulforhodamine B: a comparative study of photocatalysis with photosensitization". *New Journal of Chemistry* **24** (2000) 411 – 417.
139. Zielinska, B.; Grzechulaka, J.; Morawski, A. W. "Photocatalytic decomposition of textile dyes on TiO₂-Tytanpol A11 and TiO₂-Degussa P25". *Journal Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **157** (2003) 65-70 (a).
140. Zielinska, B.; Grzechulaka, J.; Morawski, A. W.; Kalenczuk, R. J. " The pH influence on photocatalytic decomposition of organic dyes over A11 and P25 titanium dioxide". *Applied Catalysis B: Environmental*. **45** (2003) 293 – 300 (b).
141. Zollinger, H. **Colour Chemistry: Syntheses, Properties and Applications of Organic Dyes and Pigments** / Heinrich Zollinger. – 2., rev. ed. – Weinheim; New York; Basel; Cambridge: VCH, 1991.