



# Investigação da Toxicidade Aguda (*Lactuca sativa*) e da Degradação do Corante Índigo Carmim pelo Processo de Oxidação Foto-Fenton

Fernando Henrique Borba <sup>1</sup>  
Leandro Pellenz <sup>2</sup>  
Francine Bueno <sup>3</sup>  
Bianca dos Santos Antes <sup>4</sup>  
Jonas Jean Inticher <sup>5</sup>

## RESUMO

Este trabalho teve como objetivo avaliar a degradação do corante Índigo Carmim via processo foto-Fenton. A partir de uma metodologia de superfície de resposta foram investigadas as melhores condições experimentais de pH inicial (2,5 - 3,5), [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] inicial (29,5 - 130,5 mg L<sup>-1</sup>) e [Fe<sup>2+</sup>] inicial (13,2 - 40 mg L<sup>-1</sup>). Para verificar a eficiência do processo foram analisadas as reduções da absorvância nos comprimentos de onda correspondentes aos picos de absorção do corante Índigo Carmim. A melhor performance do processo foto-Fenton foi observada em pH inicial 2,8, [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] inicial de 29,5 mg L<sup>-1</sup> e [Fe<sup>2+</sup>] inicial de 13,2 mg L<sup>-1</sup>, obtendo uma redução de absorvância de 74, 98, 85 e 100%, em 120 minutos para os comprimentos de 254 nm, 284 nm, 310 nm e 610 nm, respectivamente. Estes resultados indicaram uma significativa degradação do corante, observada especialmente na região de absorção do seu grupo cromóforo (610 nm). No entanto, bioensaios utilizando *Lactuca sativa* mostraram um aumento da toxicidade da solução tratada, sugerindo a formação de subprodutos intermediários mais tóxicos. Desta forma, se faz necessária a integração de um processo complementar ao foto-Fenton para a redução da toxicidade do corante Índigo Carmim, minimizando os impactos ambientais ocasionados pelo descarte inadequado destes compostos em corpos hídricos.

**Palavras-Chave:** Índigo Carmim; Delineamento Experimental; Bioensaios de Toxicidade.

<sup>1</sup> Doutorado em Engenharia Química pela Universidade Estadual de Maringá, UEM, Brasil. Professor na Universidade Federal da Fronteira Sul, UFFS, Brasil. fernando.borba@uffs.edu.br

<sup>2</sup> Mestrado em andamento em Ambiente e Tecnologias Sustentáveis pela Universidade Federal da Fronteira Sul, UFFS, Brasil. leandropellenz@hotmail.com

<sup>3</sup> Mestrado em Ambiente e Tecnologias Sustentáveis pela Universidade Federal da Fronteira Sul, UFFS, Brasil. francine.bueno@hotmail.com

<sup>4</sup> Graduação em Engenharia Ambiental pela Universidade Federal da Fronteira Sul, UFFS, Brasil. biaantes@hotmail.com

<sup>5</sup> Mestrado em andamento em Ambiente e Tecnologias Sustentáveis pela Universidade Federal da Fronteira Sul, UFFS, Brasil. jonas.inticher@hotmail.com

Grandes quantidades de água, corantes e outros compostos são consumidos na indústria têxtil, em várias etapas dos seus processos produtivos, gerando uma grande quantidade de efluentes líquidos (Valverde et al. 2016). Indústrias têxteis podem produzir de 1000 as 2700 m<sup>3</sup> de água residuária por dia, sendo que aproximadamente 30% dos corantes utilizados acabam descartados no efluente (Shah 1998; Beydill et al. 2001; Sarayu & Sandhya 2012). Estes efluentes são caracterizados geralmente por possuírem um pH alcalino e uma elevada carga orgânica, além de serem altamente tóxicos, representando um risco ambiental quando dispostos inadequadamente no solo ou água (Manenti et al. 2014; Valverde et al. 2016). Na Tabela 1 são apresentadas as principais características físico-químicas comumente encontradas em efluentes têxteis.

**Tabela 1.** Características físico-químicas de efluentes têxteis.

Parâmetro	Faixa de valores
pH	6,0 - 11,5
DBO (mg L <sup>-1</sup> )	30 - 6.000
DQO (mg L <sup>-1</sup> )	150 - 12.000
Sólidos Dissolvidos Totais (mg L <sup>-1</sup> )	250 - 12.000
Sólidos Suspensos Totais (mg L <sup>-1</sup> )	15 - 8.000
Cor (mg Pt-Co L <sup>-1</sup> )	50 - 2.500

Fonte: Adaptado de Yusuff, & Sonibare 2004; Paul et al. 2012; Ghaly et al. 2014; Valverde et al. 2016.

A indústria têxtil utiliza uma grande variedade de corantes, dentre os quais destaca-se o Índigo Carmim (CIC), que apresenta uma grande empregabilidade no setor têxtil devido a sua baixa solidez, resistência a abrasão e ao alvejamento, sendo um dos mais utilizados para o tingimento de tecidos de algodão jeans (Lopes & Andrade 2010). O CIC possui como característica uma estrutura química complexa e recalcitrante, que lhe confere persistência no meio ambiente. (Santos et al. 2015).

A disposição inadequada no meio ambiente de corantes como o CIC está relacionada a impactos ambientais, tais como a poluição dos ecossistemas hídricos em função da dificuldade imposta pela penetração dos raios solares, prejudicando os metabolismos fotossintéticos (Meira 2014). O CIC também é altamente tóxico, podendo causar danos à pele aos olhos pelo contato em seres humanos e sua presença no ambiente pode ter efeitos carcinogênicos, causar problemas reprodutivos, de crescimento e neurológicos, além de toxicidade aguda em seres vivos (Khan & Malik 2014).

Sistemas biológicos como lagoas aeradas e lodos ativados são os mais utilizados para tratar efluentes provenientes da indústria têxtil, no entanto, muitas vezes estes processos apresentam limitações para a remoção da matéria orgânica recalcitrante presente (Torrades et al. 2004). Estudos de tratamento de efluente têxtil reportam remoções de DBO de 39 a 53 % (Liu et al. 2008) e 34,6 a 58,1% (Kong & Wu 2008) através da aplicação de processos biológicos aeróbios e anaeróbios,

respectivamente. Dentre as substâncias contidas nos efluentes das indústrias têxteis, os compostos aromáticos e/ou conjugados presentes nos corantes oferecem recalcitrância à biodegradação, podendo sofrer degradação parcial, gerando compostos mais tóxicos que os corantes originais, e consequentemente, limitando a atividade biológica (Trevisani 2013).

Deste modo, se faz necessária a busca por tecnologias que sejam eficientes na degradação e remoção destes corantes. Pesquisadores como Meira (2014), Módenes et al. (2012), Rivas et al. (2008) e Borba et al. (2014) vêm avaliando a eficiência de métodos de tratamento de águas residuárias denominados Processos Oxidativos Avançados (POAs). Estes métodos têm como mecanismo principal a geração *in situ* de radicais hidroxila ( $\bullet\text{OH}$ ), que são espécies altamente reativas e de baixa seletividade, mineralizando os poluentes e transformando em subprodutos, tais como dióxido de carbono, água e sais inorgânicos (Pignatello et al. 2006).

Dentre os POAs o destaca-se o processo foto-Fenton (FF), que ocorre através da adição simultânea de peróxido de hidrogênio e sais ferrosos na presença de uma fonte de radiação, sendo aplicado na degradação de efluentes de curtumes (Borba et al. 2013; Manenti et al. 2015), têxtil, (Módenes et al. 2012; Sreeja & Sosamony 2016; GilPavas et al. 2017), corantes (Sohrabi et al. 2017; Fei et al. 2018), aterro sanitário (Hermosilla et al. 2009; Seibert et al. 2017) fármacos (Expósito et al. 2018; Garza-Campos et al. 2018), madeireiro (Borba et al. 2008) e pesticidas (Gar Alalm et al. 2015; Cruz González et al. 2018).

Neste contexto, o objetivo deste trabalho foi de investigar a alteração na toxicidade aguda (*Lactuca sativa*) e eficiência de degradação do CIC pelo processo de oxidação FF, determinado as melhores condições experimentais do processo.

## **METODOLOGIA**

### **REAGENTES**

Para o preparo da solução de CIC com concentração de  $50 \text{ mg L}^{-1}$ , foi utilizado Índigo Carmim (P. A.  $\text{C}_{16}\text{H}_8\text{N}_2\text{Na}_2\text{O}_8\text{S}_2$ ) em água ultrapura Milli-Q. Uma reta de calibração foi elaborada com as concentrações de 0,5 a  $50 \text{ mg L}^{-1}$  obtendo um coeficiente de determinação ( $r^2$ ) de 0,999. Para o ajuste do pH da solução de CIC foram utilizados hidróxido de sódio (NaOH-Alphatec,  $40 \text{ g mol}^{-1}$ ,  $2,1 \text{ g cm}^{-3}$ ) e Ácido Sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Vetec 1,5 M). Peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ - Merck Millipore,  $34,01 \text{ g de mol}^{-1}$ ,  $1,45 \text{ g cm}^{-3}$ ) e sulfato de ferro hepta-hidratado ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  -Vetec,  $278,05 \text{ g mol}^{-1}$ ,  $1,9 \text{ g cm}^{-3}$ ) foram utilizados como agente oxidante e catalítico, respectivamente. Metavanadato de amônio

Fernando Henrique Borba; Leandro Pellenz; Francine Bueno;  
Bianca dos Santos Antes; Jonas Jean Inticher

( $\text{NH}_4\text{VO}_3$  - Merck Millipore,  $116,98 \text{ g mol}^{-1}$ ,  $2,33 \text{ g cm}^{-3}$ ), 1.10-Fenantrolina ( $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2$ -Fluka 99%) e ácido ascórbico ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ -Synth 176,13%) foram utilizados para determinar a concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e  $\text{Fe}^{+n}$  ( $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$ ) na solução. Para os testes de toxicidade foram usadas sementes de *Lactuca sativa* (Isla Sementes), com índice de germinação de 95% e 100% de pureza. A água destilada utilizada como branco analítico nos testes espectrofotométricos e nas diluições dos testes de toxicidade foi produzida em um sistema Millipore® (Nova Instruments, NI 1402).

### REATOR FOTO-FENTON

Foi confeccionado um reator de bancada operando em sistema batelada dentro de uma câmara escura de dimensões 25 x 25 x 35,5 cm (Biothec, modelo BT 107/UV) com uma fonte de irradiação UV-C (254 nm) fornecida através de uma lâmpada cilíndrica fixada na parte superior da câmara, distante 15 cm da solução de CIC. A solução foi comportada em um Bequer de vidro borossilicato, mantido sob agitação constante (60 rpm) (Agitador Magnético Centauro, modelo CAMA-15) e um sistema de coleta de amostras e injeção de reagentes acoplado. A irradiação UV-C de 254 nm foi escolhida a fim fornecer energia suficiente para romper as ligações sigma (O-O, oxigênio-oxigênio) de elevada energia ( $48,5 \text{ kcal mol}^{-1}$ ) da molécula de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (Legrini et al. 1993).

### DETERMINAÇÃO DE COMPOSTOS AROMÁTICOS

Os compostos aromáticos das amostras foram determinados em um Espectrofotômetro UV-Vis (Shimadzu, modelo UV-1601 PC). Foram analisados as absorvâncias nos comprimentos de onda de 228, 254 e 284 nm referentes aos compostos aromáticos simples e, 310 nm para os compostos aromáticos conjugados e 610 nm para identificar a absorvância do grupo cromóforo da CIC. Os valores percentuais das reduções da absorvância ( $\Delta Abs$ ) foram calculados pela Equação (1).

$$\Delta Abs = 100 \frac{(Abs_0^M - Abs^M)}{Abs_0^M} \quad (1)$$

### DETERMINAÇÃO DA $[\text{H}_2\text{O}_2]$ E $[\text{Fe}^{+n}]$

Durante os testes experimentais do processo FF foram monitoradas as concentrações residuais de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e  $\text{Fe}^{+n}$  (ferro total dissolvido). A  $[\text{H}_2\text{O}_2]$  e  $[\text{Fe}^{+n}]$  foi determinada por espectrofotometria UV-Vis em comprimentos de onda 455 e 510 nm, respectivamente. Para a  $[\text{H}_2\text{O}_2]$  foi utilizado o método do metavanadato de amônia, descrito por Nogueira et al. (2005), e para a  $[\text{Fe}^{+n}]$  a metodologia foi baseada na reação de complexação entre  $\text{Fe}^{2+}$  e o-fenantrolina descrita por Wu et al. (1999).

## TESTES EXPERIMENTAIS DO PROCESSO FOTO-FENTON

Inicialmente foi adicionado em um recipiente (500 mL) um volume de 300 mL da solução em uma concentração inicial de 50 mg CIC L<sup>-1</sup>. Sob agitação constante o pH foi ajustado aos valores pré-estabelecidos, posteriormente foi acionada uma fonte de irradiação UVC 254 nm e adicionadas ao sistema as concentrações de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e Fe<sup>2+</sup> desejadas para cada ensaio experimental. Em tempos de irradiação de 5, 15, 30, 45, 60 e 120 min foram retiradas alíquotas de 10 mL para investigar a degradação do CIC, além de monitorar as concentrações residuais de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e Fe<sup>n+</sup> na solução durante o processo FF.

Após estes procedimentos foram realizados testes preliminares com condições fixas de [Fe<sup>2+</sup>] inicial de 100,0 mg L<sup>-1</sup> em um tempo de 45 minutos, variando a [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] inicial de 10,0 a 1000,0 mg L<sup>-1</sup>. Foram variadas também [Fe<sup>2+</sup>] iniciais de 0 a 100,0 mg L<sup>-1</sup>, mantendo uma [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] inicial fixa de 50,0 mg L<sup>-1</sup>. Estes testes preliminares foram realizados em pH 3,0, uma vez que pH básicos ou alcalinos pode ocorrer a formação de hidróxidos insolúveis (FeOH<sup>2+</sup>) e consequente precipitação do ferro (Pérez et al. 2012).

Na sequência, foi realizado o planejamento experimental, no qual foram delimitadas faixas de pH inicial, [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] e [Fe<sup>2+</sup>] iniciais com o intuito de garantir uma maior eficiência do processo FF na redução das absorvâncias investigadas do CIC. No planejamento experimental foram investigadas as variáveis pH inicial (2,5 - 3,1), [Fe<sup>2+</sup>] inicial (13,2 - 46,8 mg L<sup>-1</sup>) e [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] inicial (29,5 - 130,5 mg L<sup>-1</sup>) em um tempo de 120 minutos.

## DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS OPERACIONAIS DO REATOR

Para determinar os valores ótimos dos parâmetros operacionais do reator (POR) FF, aplicou-se um Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR). Foram investigados os efeitos das variáveis independentes, sendo elas: pH inicial, [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] inicial (mg L<sup>-1</sup>) e de [Fe<sup>2+</sup>] inicial (mg L<sup>-1</sup>), representados pelos coeficientes q<sub>1</sub>, q<sub>2</sub> e q<sub>3</sub>, respectivamente. Foram realizadas 16 corridas experimentais (2<sup>3</sup> + 2\*3 pontos axiais + 2 pontos centrais), apresentando como resposta as variáveis independentes de absorvância de 228 nm, 254 nm, 284 nm, 310 nm e 610 nm. A partir destes arranjos experimentais e analíticos foi aplicado uma metodologia de superfície de resposta (MSR), conforme descrito por Myers & Montgomery (2002).

Na Equação (2) está apresentado o modelo polinomial que foi aplicado aos dados experimentais obtidos, sendo *R* é a resposta experimental, *q<sub>i</sub>* e *q<sub>j</sub>* são as variáveis independentes do

reator EF,  $\beta_0$  a constante,  $\beta_i$  e  $\beta_{ii}$  são os coeficientes dos termos lineares, e  $\beta_{ij}$  são os coeficientes de ponderação que representam os vários tipos de interação entre os valores das variáveis independentes.

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

## TESTES DE TOXICIDADE

A fim de analisar os efeitos tóxicos dos possíveis subprodutos formados na solução do CIC tratada, utilizou-se como bioindicador a *Lactuca sativa*. Os testes de toxicidade foram realizados de acordo com a metodologia descrita por Sobrero e Ronco (2004). Através dos testes da toxicidade aguda (120 horas de exposição) foi possível avaliar-se os efeitos fitotóxicos dos compostos no processo de germinação das sementes.

Inicialmente a amostra do efluente bruto do efluente tratado foram diluídos para 1, 3, 10, 30 e 100%, e para fins de comparação utilizou-se um branco com água destilada. Os ensaios foram realizados em triplicata utilizando um disco de papel filtro (Whatman nº 3 com 90 mm de diâmetro) sobre uma placa de Petri (100 mm de diâmetro), onde saturou-se o papel com 4 mL da amostra diluída e distribuiu-se 20 sementes de forma equidistante. Na sequência as placas foram incubadas por 120 horas em ambiente com temperatura de  $22 \pm 2^\circ\text{C}$ .

A determinação da toxicidade foi realizada a partir da comparação entre os efeitos das amostras tratadas, não tratadas, diluídas e o controle (exposto em água dura) na germinação dos organismos. O percentual de germinação relativa (%GR) para cada diluição foi calculado através da Equação (3).

$$\%GR = 100 \frac{N^0SGA}{N^0SGC} \quad (3)$$

em que  $N^0SGA$  significa o número de sementes germinadas na amostra,  $N^0SGC$  o número de sementes germinadas no controle.

Os percentuais de inibição de crescimento relativo das raízes (%ICRRz) e das radículas (%ICRRd), foram calculados a partir dos valores médios para cada diluição, utilizando as Equações (4) e (5).

$$\%ICRRz = 100 \frac{MCRzC + MCRzA}{MCRzC} \quad (4)$$

Fernando Henrique Borba; Leandro Pellenz; Francine Bueno;  
Bianca dos Santos Antes; Jonas Jean Inticher

$$\%ICRRd = 100 \frac{MCRdC + MCRdA}{MCRdC} \quad (5)$$

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

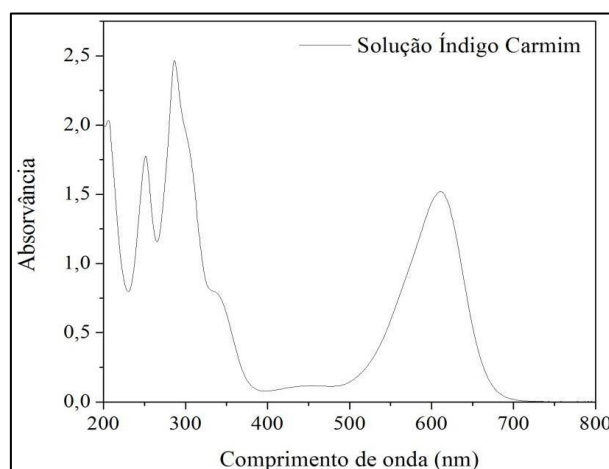
Para do desenvolvimento das raízes e das radículas foi utilizado um paquímetro digital e considerado desde o nó até o ápice radicular. Para medir o crescimento da radícula, considerou-se desde o nó até o local de inserção dos cotilédones. E para determinar o efeito da germinação, utilizou-se como critério o aparecimento efetivo da raiz. A Dose letal mediana ( $DL_{50}$ ) e seu intervalo de confiança foi estimado através da aplicação do método Spearman-Kärber (Hamilton et al. 1977).

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### CARACTERIZAÇÃO DO CIC

Os resultados obtidos foram comprimentos de onda de 228 nm (Absorvância 0,9), que corresponde ao anel benzênico do CIC o 254 nm (Absorvância 1,9) que pode ser considerado um indicador da presença de duplas e triplas ligações características de compostos aromáticos, o 284 nm (Absorvância 2,7) que corresponde ao comprimento de onda de máxima absorção de um composto aromático simples com substituintes que apresentem ligações duplas e o 310 nm (Absorvância 1,8) que representa os compostos aromáticos conjugados (Arslan-Alaton 2007; Nagel-Hassemer et al. 2012) (ver Figura 1).

Figura 1. Espectro de absorção da solução do CIC.



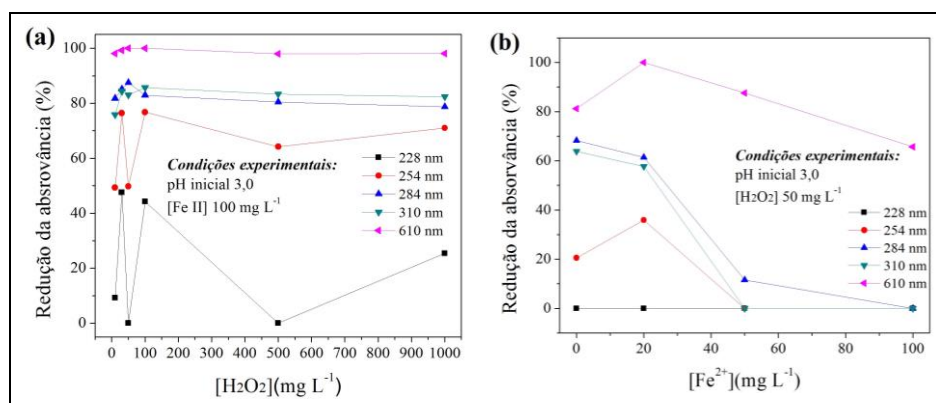
Fonte: Autores.

## TESTES PRELIMINARES

Foram realizados testes preliminares para verificar a influência das variáveis do processo FF na remoção de CIC. Na Figura 2(a) é possível observar uma redução significativa, de aproximadamente 48, 77, 88, 86 e 100% de absorvância em comprimentos de onda de 228 nm, 254 nm, 284 nm, 310 nm e 610 nm, respectivamente, para as concentrações de 30 - 50 mg L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Observa-se que um aumento excessivo de concentrações de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> no meio podem prejudicar a eficiência do processo FF. No entanto, sua adição é a principal fonte de radicais hidroxila no meio reacional, tornando importante a investigação relacionada a sua concentração ideal para obtenção de uma maior eficiência de processo (Liu et al. 2018).

Na Figura 2(b), verifica-se que a [Fe<sup>2+</sup>] inicial de 20,0 mg L<sup>-1</sup> influenciou de forma significativa na eficiência do processo FF, obtendo uma redução da absorvância em 45 minutos de tratamento de 35,9, 61,4, 57,7 e 100% para os comprimentos de onda 254 nm, 284 nm, 310 nm e 610 nm, respectivamente. Para o comprimento de onda de 228 nm não foi observada redução significativa de absorvância.

**Figura 2.** Redução da absorvância nos comprimentos de onda de 228 nm, 254 nm, 284 nm, 310 nm e 610 nm da solução do CIC tratado pelo processo FF em função da (a) [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] inicial e (b) [Fe<sup>2+</sup>] inicial em tempo de 45 minutos.



Fonte: Autores.

## PARÂMETROS OPERACIONAIS DO REATOR

A partir dos resultados dos testes preliminares foram determinadas faixas de pH inicial, [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] e [Fe<sup>2+</sup>] para a realização do planejamento experimental nos quais foram obtidos os resultados de redução (%) da absorvância dos comprimentos de onda de 228 nm, 254 nm, 284 nm, 310 nm e 610 nm, conforme apresentado na Tabela 2.



Fernando Henrique Borba; Leandro Pellenz; Francine Bueno;  
Bianca dos Santos Antes; Jonas Jean Inticher

**Tabela 2.** Condições experimentais do processo FF, com seus respectivos resultados dos comprimentos de onda de 228 nm, 254 nm, 284 nm, 310 nm e 610 nm apresentados em (%) de redução, após 120 minutos de reação.

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

Fonte: Autores.

Foram observadas variações na redução da absorvância em 254 nm, de 0 a 74%, em 284 nm, de 24 a 98%, em 310 nm, de 17 a 82% e em 610 nm, de 89% a 100%. Em 228 nm a redução em todos os ensaios foi de 0%, ou seja, não houve remoção dos compostos respectivos a esse comprimento de onda, portanto esta variável não apresenta significância estatística (ver Tabela 2).

Modelos experimentais de segunda ordem foram ajustados a partir das respostas experimentais de redução da absorvância da solução de CIC tratada pelo processo FF nos comprimentos de onda de 254 nm, 284 nm, 310 nm e 610 nm. Os coeficientes de cada modelo são apresentados nas Tabela 3, Tabela 4, Tabela 5.

**Tabela 3.** Valores do ajuste linear e da interação dos coeficientes previstos para a eficiência do processo FF na redução da absorvância no comprimento de onda de 254 nm, com nível de confiança de 95% ( $p < 5\%$ ).

Ações dos parâmetros	Coefficientes	Valor	Desvio padrão	$t_{exp}$	$p$ -valor
$q_0$	$\beta_0$	31,25	8,07	3,87	<0,01
$q_1$	$\beta_1$	4,61	6,19	0,75	0,48
$(q_1)^2$	$\beta_{11}$	1,37	7,52	0,18	0,86
$q_2$	$\beta_2$	-7,30	6,19	-1,18	0,28
$(q_2)^2$	$\beta_{22}$	3,89	7,52	0,52	0,62
$q_3$	$\beta_3$	-36,78	6,19	-5,94	<0,01
$(q_3)^2$	$\beta_{33}$	3,80	7,52	0,51	0,63
$q_1 \times q_2$	$\beta_{12}$	4,71	8,09	0,58	0,58
$q_1 \times q_3$	$\beta_{13}$	9,69	8,09	1,20	0,27
$q_2 \times q_3$	$\beta_{23}$	2,83	8,09	0,35	0,74

Fonte: Autores.

Fernando Henrique Borba; Leandro Pellenz; Francine Bueno;  
Bianca dos Santos Antes; Jonas Jean Inticher

**Tabela 4.** Valores do ajuste linear e da interação dos coeficientes previstos para a eficiência do processo FF na redução da absorvância nos comprimentos de onda de 284 nm, com nível de confiança de 95% ( $p < 5\%$ ).

Ações dos parâmetros	Coefficientes	Valor	Desvio padrão	$t_{exp}$	$p$ -valor
$q_0$	$\beta_0$	55,45	5,72	9,69	<0,01
$q_1$	$\beta_1$	1,48	4,39	0,34	0,75
$(q_1)^2$	$\beta_{11}$	2,17	5,33	0,41	0,70
$q_2$	$\beta_2$	-5,13	4,39	-1,17	0,29
$(q_2)^2$	$\beta_{22}$	3,16	5,33	0,59	0,57
$q_3$	$\beta_3$	-27,19	4,39	-6,19	<0,01
$(q_3)^2$	$\beta_{33}$	-0,43	5,33	0,08	0,94
$q_1 \times q_2$	$\beta_{12}$	2,59	5,74	0,45	0,67
$q_1 \times q_3$	$\beta_{13}$	6,93	5,74	1,21	0,27
$q_2 \times q_3$	$\beta_{23}$	1,72	5,74	0,30	0,78

Fonte: Autores.

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

Ações dos parâmetros	Coefficientes	Valor	Desvio padrão	$t_{exp}$	$p$ -valor
$q_0$	$\beta_0$	47,62	5,43	8,76	<0,01
$q_1$	$\beta_1$	0,56	4,17	0,13	0,90
$(q_1)^2$	$\beta_{11}$	0,74	5,06	0,15	0,89
$q_2$	$\beta_2$	-7,01	4,17	-1,68	0,14
$(q_2)^2$	$\beta_{22}$	2,17	5,06	0,43	0,68
$q_3$	$\beta_3$	-31,79	4,17	-7,62	<0,01
$(q_3)^2$	$\beta_{33}$	0,79	5,06	0,16	0,88
$q_1 \times q_2$	$\beta_{12}$	2,50	5,45	0,46	0,66
$q_1 \times q_3$	$\beta_{13}$	7,37	5,45	1,35	0,22
$q_2 \times q_3$	$\beta_{23}$	3,21	5,45	0,59	0,56

Fonte: Autores.

Para os comprimentos de onda 254 nm, 284 nm e 310 nm apenas a variável de concentração do íon ferro ( $q_3$ ) foi significativa para os modelos propostos ( $p < 0,01\%$ ), com coeficientes lineares iguais a  $\beta_3 = -36,78$ ,  $-27,19$  e  $-31,79$ , respectivamente. Todas as demais interações lineares e quadráticas entre os POR não apresentaram influência significativa no processo FF na redução da absorvância para estes comprimentos de onda (ver Tabela 3, Tabela 4 e Tabela 5). Com isso, pode-se destacar a importância da adição de concentrações de Ferro que estão relacionadas com o aumento da eficiência do processo FF através do mecanismo ciclo óxido-redutor que regenera  $Fe^{2+}$  através da reação com  $H_2O_2$  e irradiação na solução (Lucas & Perez 2006).

Os modelos de redução da absorvância dos comprimentos de onda de 254 nm, 284 nm e 310 nm estão descritos nas Equações (6), (7) e (8), respectivamente:

Fernando Henrique Borba; Leandro Pellenz; Francine Bueno;  
Bianca dos Santos Antes; Jonas Jean Inticher

$$\text{Redução 254 nm}(\%) = 31,25 - 36,78q_3 \quad (6)$$

$$\text{Redução 284 nm}(\%) = 55,45 - 27,19q_3 \quad (7)$$

$$\text{Redução 310 nm}(\%) = 47,62 - 31,79q_3 \quad (8)$$

Na Tabela 6, verifica-se que a redução da absorvância no comprimento de onda de 610 nm foi influenciada de maneira linear e quadrática pelos POR pH ( $q_1$  e  $q_1^2$ ) ( $\beta_1=-4,55$  e  $\beta_{11}=-2,41$ ) e concentração de íon de ferro ( $q_3$  e  $q_3^2$ ) ( $\beta_3=-4,96$  e  $\beta_{33}=-2,40$ ). Sendo assim, a variável  $[H_2O_2]$  inicial não apresentou influência significativa na redução da absorvância neste comprimento de onda.

**Tabela 6.** Valores do ajuste linear e da interação dos coeficientes previstos para a eficiência do processo FF na redução da absorvância no comprimento de onda de 610 nm, com nível de significância de 95% ( $p < 5\%$ ).

Ações dos parâmetros	Coefficientes	Valor	Desvio padrão	$t_{exp}$	$p$ -valor
$q_0$	$\beta_0$	99,81	0,59	170,10	0
$q_1$	$\beta_1$	-4,55	0,45	-10,10	<0,01
$(q_1)^2$	$\beta_{11}$	-2,41	0,55	-4,41	<0,01
$q_2$	$\beta_2$	-0,42	0,45	-0,93	0,39
$(q_2)^2$	$\beta_{22}$	-0,47	0,55	-0,87	0,42
$q_3$	$\beta_3$	-4,96	0,45	-11,02	<0,01
$(q_3)^2$	$\beta_{33}$	-2,40	0,55	-4,38	<0,01
$q_1 \times q_2$	$\beta_{12}$	-0,42	0,59	-0,71	0,50
$q_1 \times q_3$	$\beta_{13}$	-4,59	0,59	-7,8	<0,01
$q_2 \times q_3$	$\beta_{23}$	-0,17	0,59	-0,29	0,78

Fonte: Autores.

Nas interações lineares entre os POR, apenas o termo linear do pH ( $q_1$ ) associado com o termo linear da concentração do íon ferro ( $q_3$ ) apresentou influência significativa ( $p < 0,01$ ) no processo FF. As demais interações lineares não apresentaram influência significativa (ver Tabela 6). O modelo de redução da absorvância do comprimento de onda de 610 nm está descrito na Equação (9).

$$\text{Redução 610 nm}(\%) = 99,81 - 44,55q_1 - 2,41(q_1)^2 - 4,96q_3 - 2,4(q_3)^2 - 4,59q_1q_3 \quad (9)$$

A ANOVA indicou que os modelos previstos são válidos no intervalo de confiança de 95%, resultando em uma boa reprodutibilidade das respostas experimentais (ver Equações (6), (7), (8) e (9)). A significância dos efeitos dos POR e suas possíveis ações combinadas foram verificadas aplicando a análise de variância (2-way ANOVA), conforme apresentados na Tabela 7. A ANOVA apresentou nível de confiança de 99% para a redução da absorvância nos comprimentos de onda de 254 nm, 284 nm, 310 nm e 610 nm.

Fernando Henrique Borba; Leandro Pellenz; Francine Bueno;  
Bianca dos Santos Antes; Jonas Jean Inticher

Na Tabela 7, verifica-se que o modelo proposto é válido ( $F_{\text{calculado}} > F_{\text{estatístico}}$ ) para a redução percentual de absorvância nos comprimentos de onda 254 nm, 284 nm, 310 nm e 610 nm.

**Tabela 7.** Teste da análise de variância do modelo previsto para a redução da absorvância pelo tratamento com FF ao nível de confiança de 95% ( $p < 0,05$ ), para os comprimentos de onda de 254 nm, 284 nm, 310 nm e 610 nm.

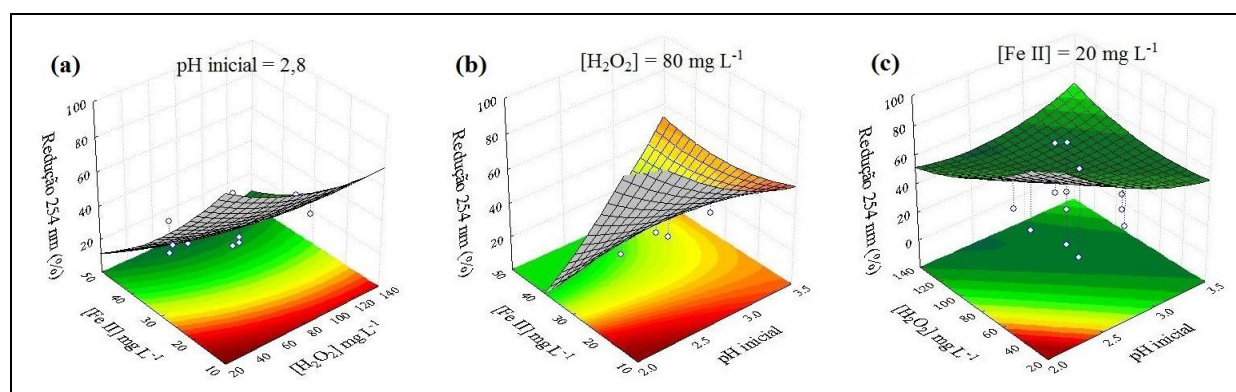
Parâmetros	Modelo quadrático	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Média dos quadrados	F		p-valor
					Calculado	Estatístico	
254 nm	Regressão	4618,217	1	4618,217	35,259	1,239	<0,01
	Resíduos	785,863	6	130,977			
	Total	5404,08	7				
284 nm	Regressão	2524,253	1	2524,25	38,36	1,239	<0,01
	Resíduos	395,074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

Fonte: Autores.

Para se obter uma melhor visualização e determinação do ponto ou da região de maior eficiência na redução das absorvâncias dos comprimentos de onda avaliados, foram realizados gráficos tridimensionais das interações dos POR mantendo uma das variáveis fixa no seu valor ideal (ver Figura 3, Figura 4, Figura 5 e Figura 6).

Na Figura 3, observa-se que uma maior eficiência na redução de absorvância com  $[\text{Fe}^{2+}]$  inicial  $< 20 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $\text{pH} < 3$  e  $[\text{H}_2\text{O}_2]$  inicial  $< 40 \text{ mg L}^{-1}$ .

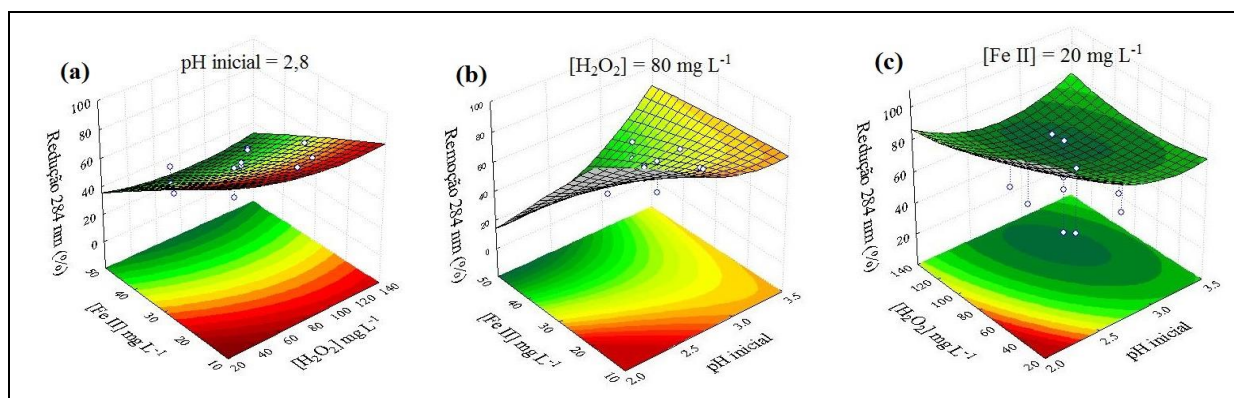
**Figura 3.** Superfícies de resposta dos resultados experimentais da redução da absorvância em 254 nm para o processo FF na degradação do CIC.



Fonte: Autores.

Para redução de absorvância no comprimento de onda 284 nm verificou-se uma maior eficiência do processo utilizado uma  $[\text{Fe}^{2+}]$  inicial  $< 20 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $\text{pH} < 2,5$  e  $[\text{H}_2\text{O}_2]$  inicial  $< 40 \text{ mg L}^{-1}$  (ver Figura 4).

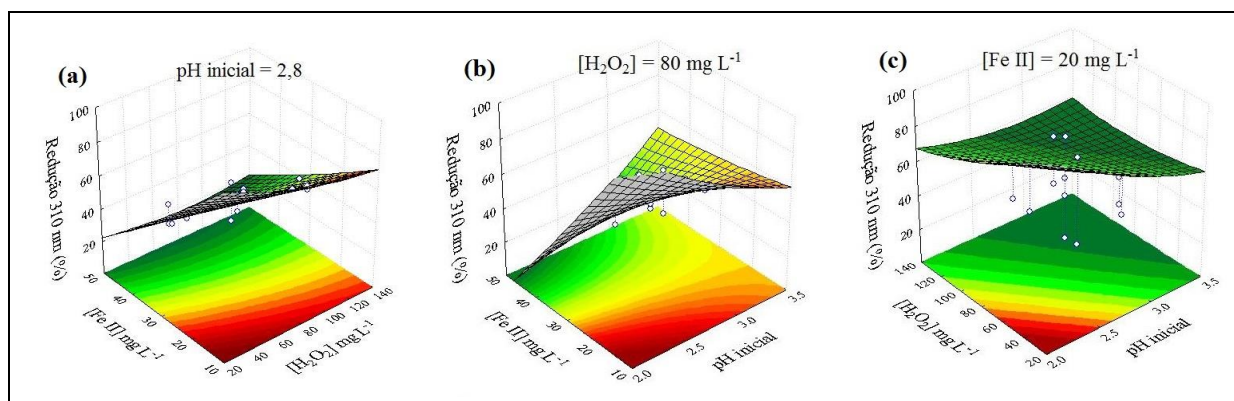
**Figura 4.** Superfícies de resposta dos resultados experimentais da redução da absorvância em 284 nm para o processo FF na degradação do CIC.



Fonte: Autores.

Para o comprimento de onda 310 nm também foi observada maior redução de absorvância em  $[\text{Fe}^{2+}]$  inicial  $> 20 \text{ mg L}^{-1}$ , valores de  $\text{pH} < 2,5$ , e  $[\text{H}_2\text{O}_2]$  inicial  $< 40 \text{ mg L}^{-1}$  (ver Figura 5).

**Figura 5.** Superfícies de resposta dos resultados experimentais da redução da absorvância em 310 nm para o processo FF na degradação do CIC.



Fonte: Autores.

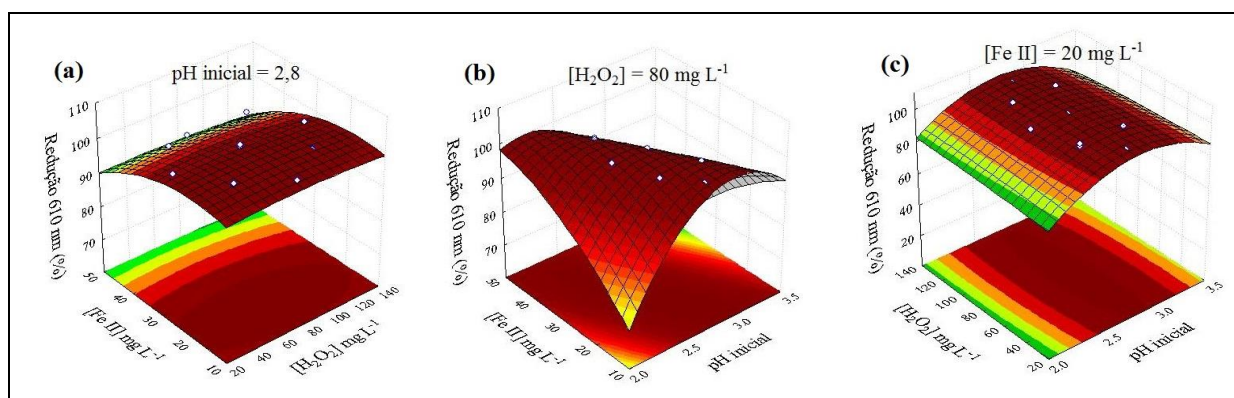
Na Figura 6, observa-se que as melhores condições operacionais de redução da absorvância em 610 nm situam-se abaixo de  $20 \text{ mg L}^{-1}$  de  $[\text{Fe}^{2+}]$ , valores de  $\text{pH}$  ente 2,5 e 3,0, e em toda faixa de  $[\text{H}_2\text{O}_2]$  inicial investigada.

#### *FUNÇÃO DE DESEJABILIDADE*

Em busca de obter uma otimização do processo para todos os comprimentos de onda analisados em uma única função composta, utilizou-se a metodologia da função de desejabilidade

proposta por Costa et al. (2011). Essa metodologia permite que se obtenham respostas que indicam as condições em que ocorrem maiores eficiência na remoção dos poluentes. Os resultados obtidos apresentaram 94% de desejabilidade.

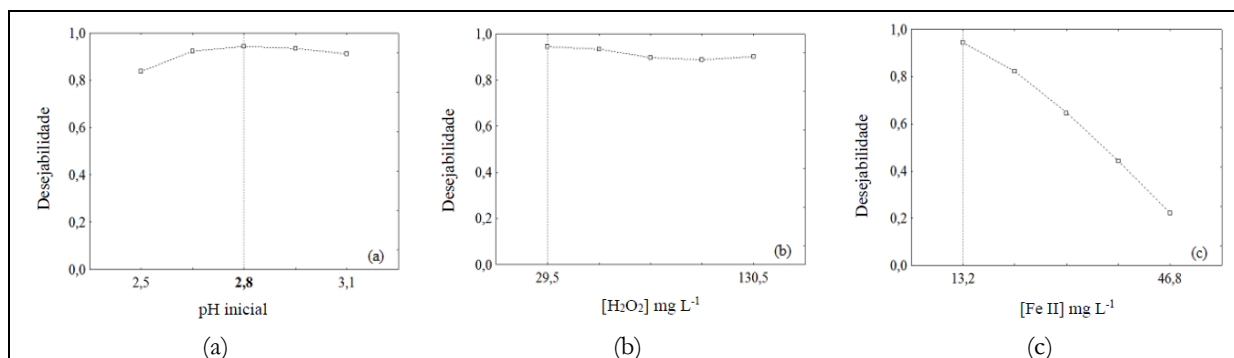
**Figura 6.** Superfícies de resposta dos resultados experimentais da redução da absorvância em 610 nm para o processo FF na degradação do CIC.



Fonte: Autores.

A Figura 7 apresenta as melhores condições de operação do reator FF segundo a metodologia da função de desejabilidade: pH inicial de 2,8,  $[H_2O_2]$  inicial de  $29,5 \text{ mg L}^{-1}$  e  $[Fe^{2+}]$  inicial de  $13,2 \text{ mg L}^{-1}$ .

**Figura 7.** Perfis de pH inicial,  $[H_2O_2]$  inicial ( $\text{mg L}^{-1}$ ) e  $[Fe^{2+}]$  inicial ( $\text{mg L}^{-1}$ ) em função de desejabilidade na redução da absorvância nos comprimentos de onda de 254 nm, 284 nm, 310 nm e 610 nm.



Fonte: Autores.

Na Figura 7(a), verifica-se que as faixas de pH inicial entre 2,6 e 3,0 também são capazes de garantir uma eficiência semelhante do processo FF para a redução das absorvâncias estudadas. No entanto, conforme os resultados obtidos na MSR o melhor valor de pH para a redução de absorvância de 254 nm, 284 nm e 310 nm encontrado foi inferior a 2,5. Segundo Babuponnusami & Muthukumar (2014), valores de pH muito baixos propiciam a existência de espécies complexas de ferro  $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$

que reagem mais lentamente com  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Além disso, os autores também afirmam que em pH baixo pode ocorrer a solvatação do  $\text{H}_2\text{O}_2$  na presença de alta concentração de íons  $\text{H}^+$  para formar íon  $[\text{H}_3\text{O}_2]^+$ , que é mais estável e conseqüentemente contribuiu para a redução da eficiência do processo.

Na Figura 7(b), verifica-se que a  $[\text{H}_2\text{O}_2]$  inicial investigada não apresenta variação significativa na eficiência em termos de redução da absorvância dos comprimentos de onda investigados. Os resultados obtidos na MSR e na função de desejabilidade indicam que toda a faixa de  $[\text{H}_2\text{O}_2]$  inicial estudada ( $29,5 \text{ mg L}^{-1}$  -  $130,5 \text{ mg L}^{-1}$ ) é capaz de promover percentuais de redução da absorvância satisfatórios, no entanto a função de desejabilidade aponta que a concentração de  $29,5 \text{ mg L}^{-1}$  é a que mais se aproxima do concentração ideal para a degradação do CIC através do processo FF. Logo, tem-se a preferência de utilizar concentrações de  $29,5 \text{ mg L}^{-1}$  visando menores custos do processo. .

A  $[\text{Fe}^{2+}]$  inicial de  $13,2 \text{ mg L}^{-1}$  foi apontada como a que apresenta as melhores condições de degradação do CIC (ver Figura 7(c)). A perda na eficiência da redução da absorvância quando aplicadas  $[\text{Fe}^{2+}]$  iniciais  $> 20 \text{ mg L}^{-1}$  pode estar relacionada à opacidade causada pelo excesso de íons ferrosos em solução, que podem vir a reduzir a transferência de foto-energia para o meio reacional principalmente em meios claros (Sanz et al. 2003).

## AVALIAÇÃO CINÉTICA

### *EFEITO DO pH INICIAL*

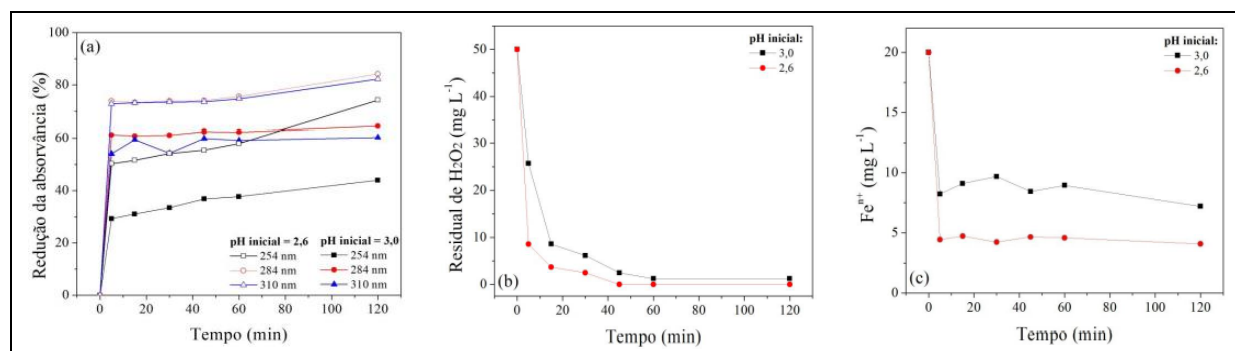
Na Figura 8, foi avaliado o efeito do pH inicial para os valores de 2,6 e 3,0, sob as condições experimentais iniciais de  $50,0 \text{ mg L}^{-1}$  de  $[\text{H}_2\text{O}_2]$  e  $20,0 \text{ mg L}^{-1}$  de  $[\text{Fe}^{2+}]$  para a redução nos comprimentos de onda de 254 nm, 284 nm e 310 nm.

O pH inicial 2,6 resultou em maiores reduções da absorvância aos 120 minutos de tratamento (74, 84 e 82%) quando comparado ao pH 3,0 (44, 64 e 60%) para os comprimentos de onda de 254 nm, 284 nm e 310 nm, respectivamente (ver Figura 8(a)).

Na Figura 8(b), verifica-se que após 120 minutos de tratamento, a concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  foi reduzida a  $0 \text{ mg L}^{-1}$  em pH inicial 2,6 e a  $1,2 \text{ mg L}^{-1}$  em pH inicial 3,0. Este elevado consumo de  $\text{H}_2\text{O}_2$  pode estar relacionado a disponibilidade de prótons ( $\text{H}^+$ ) no meio que quando entram em contato com

as moléculas de  $H_2O_2$ , propiciam a maior geração de radicais hidroxila e consequentemente realizam maior oxidação da matéria orgânica em menores tempos de reação (Feng et al. 2006).

**Figura 8.** Perfil do comportamento em função do pH inicial: (a) Redução da absorvância, (b) concentração residual de  $H_2O_2$  e (c) de  $Fe^{n+}$  em função do tempo (min) do CIC tratado pelo processo FF nas condições experimentais de  $50,0 \text{ mg L}^{-1}$  de  $H_2O_2$  e  $20,0 \text{ mg L}^{-1}$  de  $Fe^{2+}$ .



Fonte: Autores.

Em pH inicial 2,6 observou-se menores concentrações de  $Fe^{n+}$  ( $4,08 \text{ mg L}^{-1}$ ) após 120 minutos de tratamento quando comparado ao meio com pH inicial igual a 3,0 ( $7,21 \text{ mg L}^{-1}$ ) (ver Figura 8(c)). Sugere-se que, em pH 2,6, a oxidação dos íons ferrosos com o peróxido de hidrogênio proporciona a maior formação de espécies fotoativas  $FeOH^{2+}$  que formam espécies oxidantes, como o radical  $\bullet OH$ . Isso pode ser explicado pelo fato de ter ocorrido rápido consumo de peróxido de hidrogênio no meio reacional (Brillas et al. 2009).

#### *EFEITO DA $[H_2O_2]$ INICIAL*

Para analisar a influência da  $[H_2O_2]$  no tratamento da solução CIC, foram avaliados os efeitos das  $[H_2O_2]$  iniciais  $29,5$ ,  $80,0$  e  $130,5 \text{ mg L}^{-1}$  sob as condições experimentais de pH inicial 2,8 e  $[Fe^{2+}]$  inicial igual a  $30,0 \text{ mg L}^{-1}$  em 120 minutos de tratamento.

Após 120 minutos de tratamento, quando utilizada uma  $[H_2O_2]$  inicial de  $29,5 \text{ mg L}^{-1}$  ocorre uma maior eficiência do processo FF quando comparados as demais concentrações (ver Figura 9(a)).

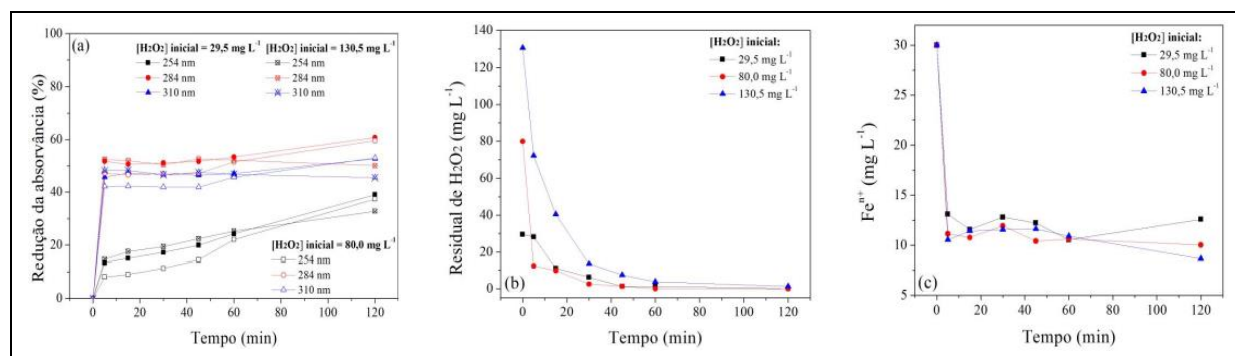
Na Figura 9(b), foi observada uma concentração residual de  $0 \text{ mg L}^{-1}$  quando adicionada uma  $[H_2O_2]$  inicial de  $29,5 \text{ mg L}^{-1}$  e um residual de  $1,2 \text{ mg L}^{-1}$  para as  $[H_2O_2]$  iniciais de  $80,0 \text{ mg L}^{-1}$  e  $130,5 \text{ mg L}^{-1}$  utilizadas.

De acordo com Starling (2016), o consumo mais lento de  $H_2O_2$  pode ter ocorrido devido a não geração da maior parte de radicais hidroxila através de reações com o  $Fe^{2+}$  e através da clivagem do  $H_2O_2$  por meio da incidência da radiação.



Na Figura 9(c), em 120 minutos de tratamento verifica-se uma  $[Fe^{n+}]$  inicial equivalente a 8,7, 12,6 e 10,4  $mg L^{-1}$  para as  $[H_2O_2]$  iniciais utilizadas de 130,5, 29,5 e 80  $mg L^{-1}$ .

**Figura 9.** Perfil do comportamento da  $[H_2O_2]$  inicial: (a) Redução da absorvância, (b) concentração residual de  $H_2O_2$  e (c)  $Fe^{n+}$ , em função do tempo (min) do CIC tratado pelo processo FF, nas condições experimentais de pH inicial 2,8 e  $30,0 mg Fe^{2+} L^{-1}$ .



Fonte: Autores.

### EFEITO DA $[Fe^{2+}]$ INICIAL

Para determinar o efeito da  $[Fe^{2+}]$  inicial no tratamento da solução CIC, foram avaliadas 13,2  $mg L^{-1}$ , 30,0  $mg L^{-1}$  e 46,8  $mg L^{-1}$  de  $Fe^{2+}$  sob as condições experimentais de pH inicial 2,8 e  $[H_2O_2]$  inicial de 80,0  $mg L^{-1}$ , como observado na Figura 10.

Em  $[Fe^{2+}]$  inicial de 13,2  $mg L^{-1}$  ocorreram os melhores resultados de redução da absorvância em 120 minutos de tratamento, de equivalente a 72, 82 e 77% para os comprimentos de onda de 254 nm, 284 nm e 310 nm, respectivamente (ver Figura 10(a)).

Em 120 minutos de tratamento as  $[Fe^{2+}]$  iniciais de 13,2, 30 e 46,8  $mg L^{-1}$  obtiveram um residual de  $H_2O_2$  equivalente a 4,5, 10 e 14,12  $mg L^{-1}$  (ver Figura 10(b)).

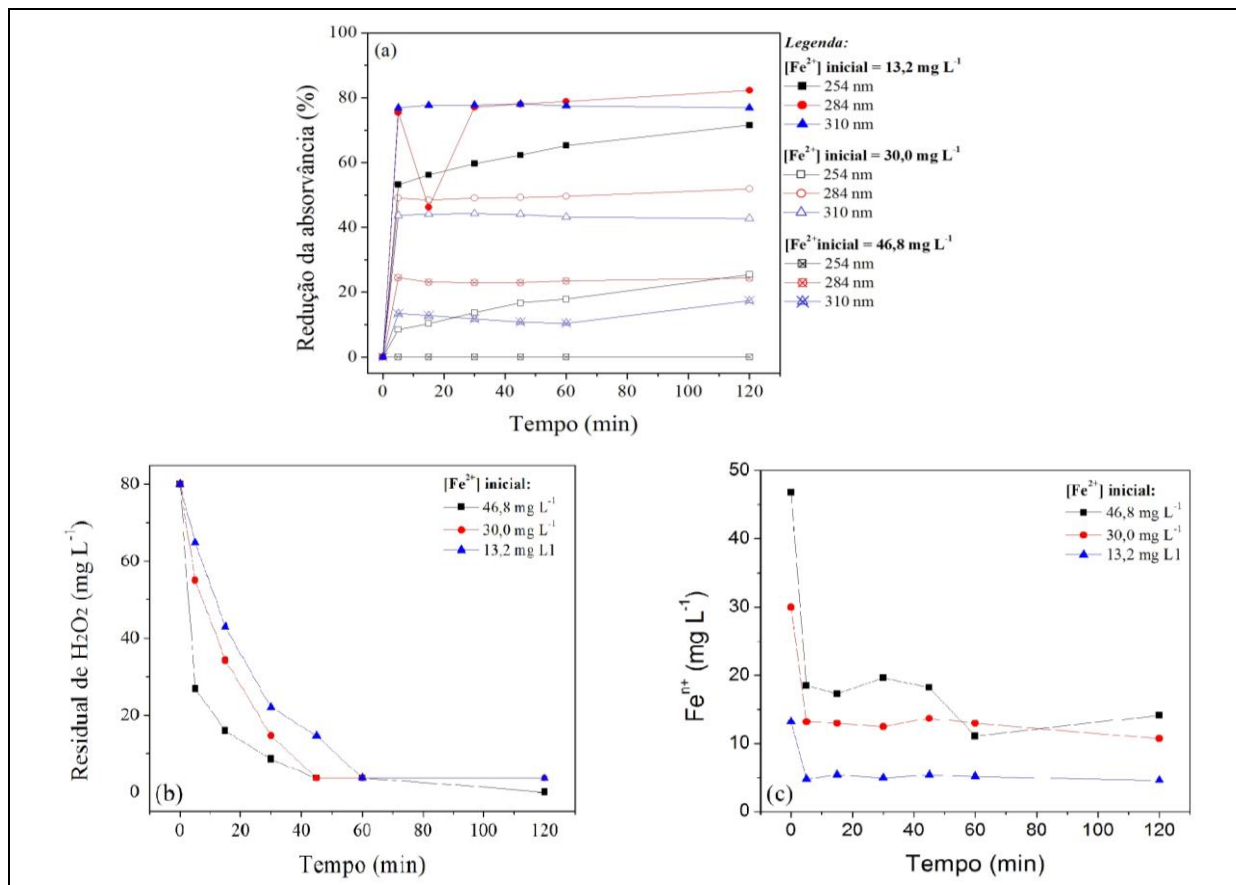
Quando adicionada uma  $[Fe^{2+}]$  inicial de 46,8  $mg L^{-1}$  percebe-se que a concentração de  $Fe^{n+}$  permanece elevada até 120 minutos de reação (ver Figura 10(c)). Sendo assim, há mais íons ferrosos no meio que causam maior opacidade da solução, o que contribuiu para a diminuição da incidência da radiação e conseqüentemente a perda da eficiência do processo (Manenti 2013).

### AVALIAÇÃO DO $H_2O_2$ , $Fe^{2+}$ E pH INICIAL NO COMPRIMENTO DE ONDA DE 610 nm

Para o comprimento de onda de 610 nm, os experimentos do DCCR com suas respectivas condições experimentais de pH,  $[H_2O_2]$  e  $[Fe^{2+}]$  iniciais apresentaram resultados de eficiência de remoção acima de 88% após 120 minutos de tratamento, conforme observado na Figura 11.

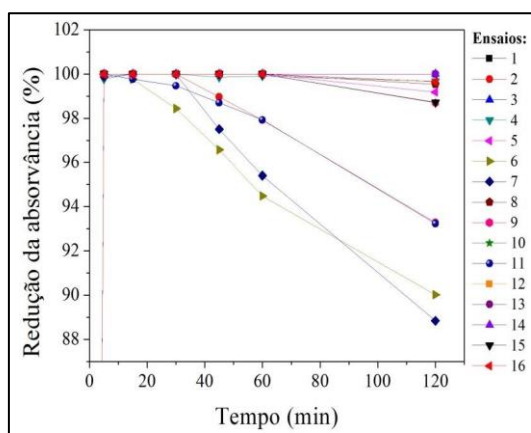
Fernando Henrique Borba; Leandro Pellenz; Francine Bueno;  
Bianca dos Santos Antes; Jonas Jean Inticher

**Figura 10.** Perfil do comportamento em função da  $[Fe^{2+}]$  inicial: (a) Redução da absorvância, (b) concentração residual de  $H_2O_2$  e (c)  $Fe^{n+}$ , em função do tempo (min) do CIC tratado pelo processo FF nas condições experimentais de pH inicial 2,8 e  $80,0\text{ mg L}^{-1}$  de  $H_2O_2$ .



Fonte: Autores.

**Figura 11.** Redução da absorvância no comprimento de onda de 610 nm para os 16 ensaios do DCCR.



Fonte: Autores.

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

Para os ensaios 2, 6, 7 e 11 ocorreu a redução da eficiência do processo, sendo assim, sugere-se que esta redução esteja associada à precipitação do  $\text{Fe}^{2+}$  à  $\text{Fe}^{3+}$  promovendo assim opacidade ao meio.

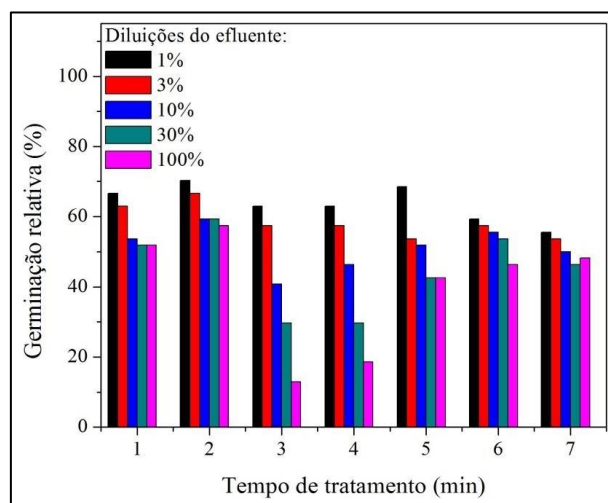
### TESTES DE TOXICIDADE

Os testes de toxicidade foram realizados com uma solução da CIC tratado sob as melhores condições de operação do reator, obtidas através da função de desejabilidade (pH inicial 2,8,  $[\text{H}_2\text{O}_2]$  inicial de  $29,5 \text{ mg L}^{-1}$  e  $[\text{Fe}^{2+}]$  inicial de  $13,2 \text{ mg L}^{-1}$ ).

A partir da realização dos testes de toxicidade com a espécie *Lactuca sativa*, foi possível observar que solução se mostrou capaz de se tornar um meio potencialmente tóxico. Porém, o desenvolvimento dos organismos ocorreu de forma parcial, em que foram observados efeitos letais como inibições da germinação e também efeitos sub-letais como a inibição das raízes e das radículas.

Na Figura 12 é possível observar os resultados obtidos para a germinação relativa dos organismos sob as cinco diluições em função do tempo de reação do efluente tratado.

**Figura 12.** Germinação relativa ao controle negativo em função do tempo de reação do efluente tratado, em que (1) representa o efluente bruto, (2) 5 minutos de reação, (3) 15 minutos de reação, (4) 30 minutos de reação, (5) 45 minutos de reação, (6) 60 minutos de reação e (7) 120 minutos de reação.

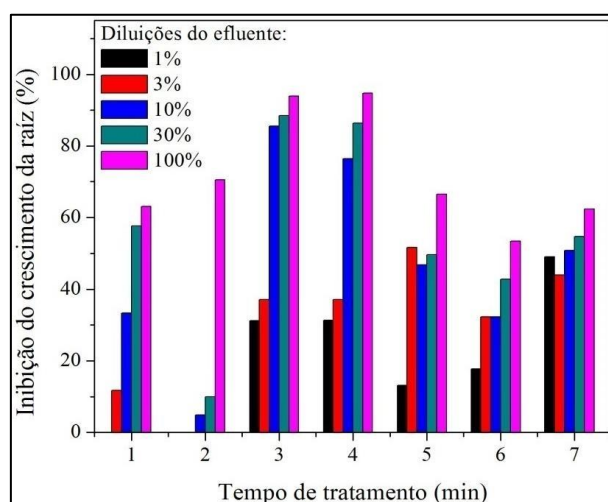


Fonte: Autores.

O percentual de germinação não atingiu valores acima de 80% em nenhuma situação (ver Figura 12), no entanto, as amostras mais concentradas, 100% e 30%, nos tempos de 15 minutos (3), e 30 minutos (4) apresentaram uma germinação relativa mais baixa, atingindo valores percentuais inferiores a 20%. Além disso, após 60 minutos de reação (6) os percentuais de germinação são reduzidos, inclusive para a diluição respectiva a 1% da amostra do CIC. Desse modo, esses resultados indicam a possibilidade de ter ocorrido à formação de intermediários tóxicos ao longo do tratamento da solução de CIC utilizando o processo FF.

Nas amostras em que ocorreu a germinação dos organismos, foi possível calcular os percentuais de inibição do desenvolvimento das raízes e das radículas das plântulas de alface, conforme pode ser observado nas Figura 13 e Figura 14, respectivamente.

**Figura 13.** Inibição do crescimento da raiz relativo ao controle negativo em função do tempo de reação do efluente tratado, em que (1) representa o efluente bruto, (2) 5 minutos de reação, (3) 15 minutos de reação, (4) 30 minutos de reação, (5) 45 minutos de reação, (6) 60 minutos de reação e (7) 120 minutos de reação.

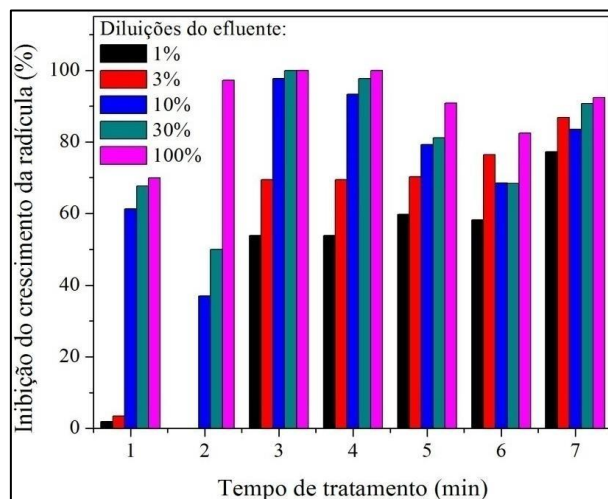


Fonte: Autores.

As plântulas de *Lactuca sativa* sofreram maior inibição no crescimento das raízes e das radículas nas amostras menos diluídas, devido à maior concentração de substâncias possivelmente tóxicas (ver Figura 13 e Figura 14). Os maiores percentuais de inibição tanto das raízes como das radículas ocorreram nos tempos de (3) 15 minutos e (4) 30 minutos de reação. Sendo assim, pode-se afirmar que entre os tempos de 15 e 45 minutos de reação ocorreu grande formação de intermediários potencialmente tóxicos que proporcionaram efeitos sub-letais principalmente para o desenvolvimento das radículas.

Fernando Henrique Borba; Leandro Pellenz; Francine Bueno;  
Bianca dos Santos Antes; Jonas Jean Inticher

**Figura 14.** Inibição do crescimento da radícula relativo ao controle negativo em função do tempo de reação do efluente tratado, em que (1) representa o efluente bruto, (2) 5 minutos de reação, (3) 15 minutos de reação, (4) 30 minutos de reação, (5) 45 minutos de reação, (6) 60 minutos de reação e (7) 120 minutos de reação.



Fonte: Autores.

Os valores de DL<sub>50</sub> calculados para a espécie *Lactuca sativa* podem ser visualizados na Tabela 8.

**Tabela 8.** Valores de DL<sub>50</sub> para amostras de efluente tratado submetido ao processo foto-Fenton, utilizando a espécie *Lactuca sativa*.

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

Fonte: Autores.

É possível observar que não houve redução da letalidade dos organismos expostos a solução CIC tratada após 120 minutos de reação. Apenas nos tempos de 5 minutos, 45 minutos e 60 minutos ocorreu uma pequena redução na letalidade. Sugere-se que a redução da letalidade nos tempos de 45 minutos e 60 minutos esteja relacionada à concentração residual de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, que é reduzida próximo a 0 mg L<sup>-1</sup> a partir de 40 minutos de reação. Já nos tempos entre 15 minutos e 30 minutos de reação, sugere-se que devido à alta atividade reacional a qual o CIC está exposto é possível que tenha ocorrido à formação de intermediários tóxicos que contribuíram para a elevação da letalidade do meio.

Deste modo, destaca-se que o processo FF, apesar ter contribuído para a degradação do corante, elevou a toxicidade da solução CIC. Os percentuais de germinação foram reduzidos no tempo de 120 minutos do tratamento, apresentando assim efeitos letais as sementes de *Lactuca sativa*. E

também, através da determinação do percentual de inibição do crescimento das raízes e das radículas das sementes germinadas, observou-se que o tratamento propiciou à inibição do crescimento causando assim efeitos sub-letais as plântulas.

### **CONSIDERAÇÕES FINAIS**

É possível afirmar que o processo FF propiciou significativas reduções da absorvância nos comprimentos de onda de 254 nm, 284 nm, 310 nm e 610 nm, exceto para o comprimento de onda de 228 nm. Sendo assim, o processo demonstrou ser parcialmente eficiente, pois não ocorreu a degradação completa da solução do CIC.

A MSR contribuiu para determinação da influência dos parâmetros pH inicial e concentração de  $H_2O_2$  e  $Fe^{2+}$  no processo e sua significância na redução da absorvância nos comprimentos de onda de 254 nm, 284 nm, 310 nm e 610 nm.

Através da função de deseabilidade foi possível sugerir que as melhores condições de operação do reator se encontram em pH igual a 2,8,  $[H_2O_2]$  inicial de 29,5 mg L<sup>-1</sup> e  $[Fe^{2+}]$  inicial de 13,2 mg L<sup>-1</sup>. Em  $[Fe^{2+}]$  inicial > 20 mg L<sup>-1</sup> ocorre à redução da eficiência do processo, possivelmente devido à precipitação do  $Fe^{3+}$ , tornando o meio reacional turvo, e minimizando a transferência de energia para a solução do CIC. Além disso, em 120 minutos de processo, foi observado o consumo total das  $[H_2O_2]$  iniciais adicionadas.

Nos bioensaios com *Lactuca sativa* foi possível observar que o processo FF aumentou a toxicidade da solução tratada após 120 minutos de reação. Através destes testes verificou-se a inibição do crescimento das plântulas e também a interferência na germinação das sementes. Desse modo, é possível sugerir a formação de intermediários tóxicos durante o processo em até 40 minutos de reação e que estes permaneceram no meio até o final do tratamento.

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

### **REFERÊNCIAS**

Arslan-Alaton I 2007. Degradation of a commercial textile biocide with advanced oxidation processes and ozone. *Journal of Environmental Management*, 82(2):145-154.

Babuponnusami A, Muthukumar K 2014. A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment. *J Chem Engineering*, 2(1):557-572.

Beydill MI, Matthews RD, Pavlostathis SG 2001. Decolorization of a reactive copper phthalocyanine dye under methanogenic conditions. *Water Science and Technology*, 43:333-340.

Borba FH, Módenes NA, Espinoza-Quiñones FR, Manenti DR, Bergamasco R, Mora ND 2013. Toxicity assessment of tannery effluent treated by an optimized photo-Fenton process. *Environmental Technology*, 34(5):653-661.

Borba FH, Módenes NA, Espinoza-Quiñones FR, Manenti DR, Nogueira D, Bergamasco R 2014. Avaliação da remoção dos poluentes do efluente de curtume tratado pelos processos Eletro-Fenton e foto-Fenton. *Rev. Bras. de Ciências Ambientais*, 31(1):44-53.

Borba FH, Módenes NA, Sottoriva PRS 2008. Tratamento do efluente madeireiro por processo foto-Fenton. *Estudos Tecnológicos*, 4(1):12-20.

Brillas E, Sirés I, Oturan MA 2009. Electro-Fenton Process and Related Electrochemical Technologies Based on Fenton's Reaction Chemistry. *Chem. Rev.*, 109:6570-6631.

Costa NR, Lourenço J, Pereira ZL 2011. Desirability function approach: A review and performance evaluation in adverse conditions. *Chemometr. Intell. Lab. Syst.*, 107(2):234-244.

Cruz González G, Julcour C, Chaumat H, Jáuregui-Haza U, Delmas H 2018. Degradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid by photolysis and photo-Fenton oxidation. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6(1):874-882.

Expósito AJ, Monteagudo JM, Durán A, San Martín I, González L 2018. Study of the intensification of solar photo-Fenton degradation of carbamazepine with ferrioxalate complexes and ultrasound. *Journal of Hazardous Materials*, 342:597-605.

Fei B-L, Zhong J-K, Deng N-P, Wang J-H, Liu Q-B, Li Y-G, Mei X 2018. A novel 3D heteropoly blue type photo-Fenton-like catalyst and its ability to remove dye pollution. *Chemosphere*, 197:241-250.

Feng J, Hu X, Yue L 2006. Mineralization of Indigo Carmine at Neutral pH Using a Nanocomposite as a Heterogeneous Photo-Fenton Catalyst. *Studies in Surface Science And Catalysis*, 159(1):389-392.

Gar Alalm M, Tawfik A, Ookawara S 2015. Comparison of solar TiO<sub>2</sub> photocatalysis and solar photo-Fenton for treatment of pesticides industry wastewater: Operational conditions, kinetics, and costs. *Journal of Water Process Engineering*, 8:55-63.

Garza-Campos B, Morales-Acosta D, Hernández-Ramírez A, Guzmán-Mar JL, Hinojosa-Reyes L, Manríquez J, Ruiz-Ruiz EJ 2018. Air diffusion electrodes based on synthesized mesoporous carbon for application in amoxicillin degradation by electro-Fenton and solar photo electro-Fenton. *Electrochimica Acta*, 269:232-240.

Ghaly AE, Ananthashankar R, Alhattab MVVR, Ramakrishnan VV 2014. Production, characterization and treatment of textile effluents: a critical review. *J Chem Eng Process Technol*, 5(1):1-19.

GilPavas E, Dobrosz-Gómez I, Gómez-García MÁ 2017. Coagulation-flocculation sequential with Fenton or Photo-Fenton processes as an alternative for the industrial textile wastewater treatment. *Journal of Environmental Management*, 191:189-197.

Investigação da Toxicidade Aguda (*Lactuca sativa*) e da Degradação do Corante Índigo Carmim pelo Processo de Oxidação Foto-Fenton

Fernando Henrique Borba; Leandro Pellenz; Francine Bueno;  
Bianca dos Santos Antes; Jonas Jean Inticher

Hamilton MA, Russo RC, Thurston RV 1977. Trimmed Spearman-Kärber method for estimating median lethal concentrations in toxicity bioassays. *Environ. Sci. Technol.*, 11:714-719.

Hermosilla D, Cortijo M, Huang CP 2009. Optimizing the treatment of landfill leachate by conventional Fenton and photo-Fenton processes. *Science of The Total Environment*, 407(11):3473-3481.

Khan S, Malik A 2014. Environmental and Health Effects of Textile Industry Wastewater. In A Malik, E Grohmann, R Akhtar (eds). *Environmental Deterioration and Human Health*. Springer, Dordrecht, p. 55-71.

Kong H, Wu H 2008. Pretreatment of textile dyeing wastewater using an anoxic baffled reactor. *Bioresource technology*, 99(16):7886-7891.

Legrini O, Olivero E, Braun AM 1993. Photochemical processes for water treatment. *Chemical Reviews*, 93(1):671-698.

Liu F, Zhao CC, Zhao DF, Liu GH 2008. Tertiary treatment of textile wastewater with combined media biological aerated filter (CMBAF) at different hydraulic loadings and dissolved oxygen concentrations. *Journal of Hazardous Materials*, 160(1):160-161.

Liu X, Zhou Y, Zhang J, Luo L, Yang Y, Huang H, Peng H, Tang L, Mu Y 2018. Insight into electro-Fenton and photo-Fenton for the degradation of antibiotics: mechanism study and research gaps. *Chemical Engineering Journal*, 347:379-397.

Lopes ÉN, Andrade FV 2010. *Estudo de estabilidade do corante índigo carmim em condições de degradação forçada*. Universidade Federal de Minas Gerais.

Lucas MS, Peres JA 2006. Decolorization of the azo dye Reactive Black 5 by Fenton and photo-Fenton oxidation. Vol. LXXI, *Dyes and Pigments*, 71(3):236-244.

Manenti DR 2013. *Tratamento de efluente têxtil utilizando os processos eletrofloculação, foto-fenton e biológico integrados*, PhD Thesis, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 252 pp.

Manenti DR, Borba FH, Módenes NA, Espinoza-Quiñones FR, Palácio SM, Vilar V, Bergamasco R 2014. Avaliação do desempenho de um sistema de tratamento utilizando os processos eletrocoagulação e foto-Fenton integrados no tratamento de um efluente têxtil. *Engvista*, 16(3):420-431.

Manenti DR, Soares PA, Módenes, AN, Espinoza-Quiñones FR, Boaventura RAR, Bergamasco R, Vilar VJP 2015. Insights into solar photo-Fenton process using iron(III)-organic ligand complexes applied to real textile wastewater treatment. *Chemical Engineering Journal*, 266:203-212.

Meira L 2014. *Degradação de Corantes Indigoides com Reagente de Fenton*, PhD Thesis, Instituto Politécnico de Porto Alegre, Porto Alegre, 144 pp.

Módenes AN, Espinoza-Quiñones FR, Manenti DR, Borba FH, Palácio SM, Colombo A 2012. Performance evaluation of a photo-Fenton process applied to pollutant removal from textile effluents in a batch system. *J Environmental Management*, 104(1):1-8.

Myers RH, Montgomery DC 2002. *Response Surface Methodology, Process and Product Optimization Using Designed Experiments*. 2.ed. John Wiley & Sons, New York, 704pp



Investigação da Toxicidade Aguda (*Lactuca sativa*) e da Degradação do Corante Índigo Carmim pelo Processo de Oxidação Foto-Fenton

Fernando Henrique Borba; Leandro Pellenz; Francine Bueno;  
Bianca dos Santos Antes; Jonas Jean Inticher

- Nagel-Hassemer ME, Coral LA, Lapolli FR, Amorim MTSP 2012. Processo UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> como pós-tratamento para remoção de cor e polimento final em efluentes têxteis. *Química nova*, 35(5):900-9004.
- Nogueira RFP, Oliveira MC, Paterlini WC 2005. Simple and fast spectrophotometric determination of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in photo-Fenton reactions using metavanadate. *Talanta*, 66(1):86-91.
- Paul SA, Chavan SK, Khambe SD 2012. Studies on characterization of textile industrial waste water in solapur city. *Int. J. Chem. Sci.*, 10:635-642.
- Pérez M, Torrades F, Domènech X, Peral J 2012. Fenton and photo-Fenton oxidation of textile effluents. *Water Research*, 36:2703-2710.
- Pignatello JJ, Oliveros E, MacKay A 2006. Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the fenton reaction and related chemistry. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol*, 36:1-84.
- Rivas FJ, Carbajo M, Beltrán F, Gimeno O, Frades J 2008. Comparison of different advanced oxidation processes (AOPs) in the presence of perovskites. *J Hazardous Materials*, 155(1):407-414.
- Santos ADO, Souza AMX, Barreto IN, Wanderle CRP, Marinho G, Rodrigues K 2015. Degradação de índigo carmim em reator em bateladas sequenciais com *aspergillus niger* an 400 no tratamento de água residuária têxtil in natura. *Rev Aedis*, 8(3):328-343.
- Sanz J, Luis AM, Ortuela M, Verona F 2003. Microwave and Fenton's reagent oxidation of wastewater. *Environmental Chemistry*, 1(1):45-50.
- Sarayu K, Sandhya S 2012. Current technologies for biological treatment of textile wastewater-a review. *Applied biochemistry and biotechnology*, 167(3):645-661.
- Seibert D, Diel T, Welter JB, de Souza AL, Módenes AN, Espinoza-Quñones FR, Borba FH 2017. Performance of photo-Fenton process mediated by Fe (III)-carboxylate complexes applied to degradation of landfill leachate. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 5:4462-4470.
- Shah KM 1998. *Handbook of Synthetic Dyes and Pigments*. Vol. I. Multi-Tech Publishing Co, Bombay, Mumbai.
- Sobrero MS, Ronco A 2004. Ensayo de toxicidad aguda con semillas de lechuga (*Lactuca sativa* L.). In: G Castillo (Ed.). *Ensayos Toxicológicos y Métodos de Evaluación de Calidad de Aguas*. Ottawa, Canadá, p.71-79.
- Sohrabi MR, Khavaran A, Shariati S, Shariati S 2017. Removal of Carmoisine edible dye by Fenton and photo Fenton processes using Taguchi orthogonal array design. *Arabian Journal of Chemistry*, 10(2):S3523-S3531.
- Sreeja PH, Sosamony KJ 2016. A Comparative Study of Homogeneous and Heterogeneous Photo-fenton Process for Textile Wastewater Treatment. *Procedia Technology*, 24:217-223.
- Starling MCV 2016. *Aplicação de Foto-Fenton Solar em Efluente Têxtil Visando a Obtenção de Água de Reuso*. PhD Thesis, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 135 pp.

Torrades F, García-Montaña J, García-Hortal AJ, Domènech X, Peral J 2004. Decolorization and mineralization of commercial reactive dyes under solar light assisted photo-Fenton conditions. *Sol Energy*, 77(1):573-581.

Trevisani LF 2013. *Estudo da síntese, caracterização e desempenho de fotocatalisadores de Nb2O5*. Monograph, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 64 pp.

Valverde RP, de Moraes ACM, Caixeta RL, Carneiro GT 2016. Viabilidade no tratamento de efluente industrial através da utilização de reagente de fenton e fotocatalise heterogênea. *Reec*, 11(1):35-45.

Wu NM, Chang HT, Zhu F 1999. A kinetic model for photocatalytic degradation of organic contaminants in a thin-film TiO<sub>2</sub> catalyst. *Water Research*, 34(2):407-416.

Yusuff RO, Sonibare JA 2004. Characterization of textile industries effluents in Kaduna, Nigeria and pollution implications. *Global Nest: The Int. J*, 6(3):212-221.

## Investigation of Acute Toxicity (*Lactuca sativa*) and Degradation of Indigo Carmine Dye by Photo-Fenton Oxidation Process

### ABSTRACT

This research aimed to assess the degradation the Indigo Carmine dye via photo-Fenton process. Applying a Response Surface Methodology the best experimental conditions of initial pH (2.5 - 3.4), [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] (29.5 - 130.5 mg L<sup>-1</sup>) and [Fe<sup>2+</sup>] (13.2 - 40.0 mg L<sup>-1</sup>) were investigated. Reductions of absorbance in the wavelengths corresponding to the absorption peaks of the dye were analyzed to verify the process efficiency. The best performance of the photo-Fenton process was observed in initial pH 2.8, initial concentrations of 29.5 mg H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> L<sup>-1</sup> and 13,2 mg Fe<sup>2+</sup> L<sup>-1</sup>, obtaining absorbance reduction of 74, 98, 85 and 100%, in 120 minutes for the wavelengths 254 nm, 284 nm, 310 nm and 610 nm, respectively. These results indicated a significant degradation of the dye, observed especially in the spectrum region of the its chromophore group (610 nm). However, bioassays using *Lactuca sativa* showed an increase in the toxicity of the Indigo Carmine dye solution, suggesting the formation of more toxic intermediary compounds. Therefore, it is necessary to integrate a complementary process to photo-Fenton in order to reduce the toxicity of the Indigo Carmine dye, minimizing the environmental impacts caused by the inappropriate discharge of these compounds into water bodies.

**Keywords:** Indigo Carmine; Experimental Design; Toxicity Bioassays.

Submissão: 20/03/2018

Aceite: 12/03/2019