



UNIVERSIDADE  
ESTADUAL DE LONDRINA

---

LÍZIA YASSUMOTO

**TRATAMENTO E PURIFICAÇÃO DE ÁGUAS CONTAMINADAS  
COM AZO CORANTES POR PROCESSOS DE OXIDAÇÃO  
AVANÇADOS**

---

Londrina  
2007

LÍZIA YASSUMOTO

**TRATAMENTO E PURIFICAÇÃO DE ÁGUAS CONTAMINADAS  
COM AZO CORANTES POR PROCESSOS DE OXIDAÇÃO  
AVANÇADOS**

Dissertação apresentada ao Programa de Mestrado em Química dos Recursos Naturais, da Universidade Estadual de Londrina, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre.

Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Keiko Takashima

Londrina  
2007

**Catálogo na publicação elaborada pela Divisão de Processos Técnicos da  
Biblioteca Central da Universidade Estadual de Londrina.**

**Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)**

Y29T Yassumoto, Lizia

Tratamento e purificação de águas contaminadas com azo corantes por processos de oxidação avançados / Lizia Yassumoto. – Londrina, 2007. 80 f. : il.

Orientador: Keiko Takashima

Dissertação (Mestrado em Química dos Recursos Naturais) – Universidade Estadual de Londrina, Centro de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Química dos Recursos Naturais, 2007.

1. Físico-química – Teses. 2. Azocorantes - Degradação – Teses. 3. Artemia salina – Teses. 4. Botryosphaeria rhodina - Teses. – I. Takashima, Keiko. II. Universidade Estadual de Londrina. Centro de Ciências Exatas. Programa de Pós-Graduação em Química dos Recursos Naturais. III. Título.

CDU\_541.1

LÍZIA YASSUMOTO

**TRATAMENTO E PURIFICAÇÃO DE ÁGUAS CONTAMINADAS COM  
AZO CORANTES POR PROCESSOS DE OXIDAÇÃO AVANÇADOS**

Dissertação apresentada ao Programa de Mestrado em Química dos Recursos Naturais, da Universidade Estadual de Londrina, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre.

**BANCA EXAMINADORA**

---

Profa. Dra. Keiko Takashima  
UEL – Londrina – PR

---

Profa. Dra. Raquel Fernandes Pupo Nogueira  
UNESP

---

Profa. Dr. Wagner José Barreto  
UEL – Londrina – PR

Londrina, 30 de agosto de 2007.

## **DEDICATÓRIA**

A Deus, que sempre esteve presente em minha vida, dando força para vencer os obstáculos que apareciam durante o meu desenvolvimento.

À minha mãe e ao meu pai, que iluminaram o meu caminho com muitos incentivos, ajuda e compreensão, proporcionando grandes oportunidades para o meu crescimento.

Aos meus irmãos, Haroldo e Lidiane, pelo carinho e paciência.

Ao meu companheiro, Alex, meu anjinho, pelo seu afeto, apoio, compreensão e muitos cuidados. Ensinou-me o verdadeiro sentido do amor e que amarei pelo resto de minha vida.

## AGRADECIMENTOS

À minha orientadora Keiko, pelos conhecimentos passados durante toda a minha vida acadêmica e pelos conselhos que levarei para o resto de minha vida.

Às professoras Dra. Ieda Spacino Scarmínio, Dra. Aneli de Melo Barbosa, Dra. Juliana Feijó de Souza Daniel pelas discussões e sugestões que contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho.

Aos professores do Programa de Mestrado e à coordenadora do curso profa. Dra. Maria Cristina Solci.

Aos professores do Departamento de Química que sempre me auxiliaram perante as dificuldades encontradas durante este trabalho.

Aos funcionários do Departamento de Química e de Bioquímica pela ajuda na realização dos experimentos, em especial à Ivanira, ao Jurandir, ao Nelson, ao Mauro, à Rose e ao Rogério.

A todos os amigos de laboratório, em especial ao Eduardo e à Adriana.

Aos colegas do programa de mestrado pela amizade e companheirismo.

Aos meus familiares, que me compreenderam quando não pude passar muito tempo ao lado deles.

Aos funcionários do Laboratório de Hidráulica e Saneamento - CTU, pelas análises de água, em especial à Gisselma e à Alessandra.

À Dystar e à A. Chimical S/A por ter cedido os azo corantes utilizados neste trabalho.

À CAPES pela concessão da bolsa de estudo.

YASSUMOTO, L. **Tratamento e purificação de águas contaminadas com azo corantes por processos de oxidação avançados**. 2007. 80 f. Dissertação (Mestrado em Química dos Recursos Naturais) - Universidade Estadual de Londrina, Londrina-PR, 2007.

## RESUMO

Os azo corantes são compostos orgânicos sintéticos amplamente aplicados em tingimento têxtil, tintas para impressão e outros processos industriais como manufatura de medicamentos, brinquedos e comidas. Estes corantes têm sido desenvolvidos com a finalidade de resistir à degradação biológica e química. Além disso, estes compostos podem causar sérios problemas ao meio ambiente por serem potencialmente carcinogênicos, tóxicos e não biodegradáveis. Dentre as técnicas para tratamento de efluentes, os Processos de Oxidação Avançados (POAs), caracterizados pela produção de radical hidroxila, têm sido usados como alternativa no tratamento de resíduos e na degradação de diversos poluentes orgânicos. Neste trabalho foi investigada a degradação de dois monoazo (AO7, acid orange 7 e DO34, direct orange 34) e dois diazo corantes (DR23, direct red 23 e DY86, direct yellow 86) utilizando processos tais como fotólise direta (UV, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV e Fenton (Fe<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)) e foto-Fenton (Fe<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV). Dados preliminares obtidos para DR23, foram utilizados para otimizar os processos Fenton e foto-Fenton, usando planejamento fatorial 2<sup>3</sup>, considerando o pH, as concentrações de Fe<sup>2+</sup> e de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> para cada azo corante. As degradações dos azo corantes por fotólise direta e por H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV não foram satisfatórias em reator fechado, pois baixos percentuais de descoloração foram obtidos durante 6 h de irradiação a 30°C. Por outro lado, em reator aberto as descolorações dos monoazo corantes AO7 e DO34 foram respectivamente iguais a 96% e 82%, e para os diazo corantes, DR23 e DY86, 32% e 45% na presença de peróxido de hidrogênio 1,5x10<sup>-1</sup> mol L<sup>-1</sup> sob radiação UV durante 3 h a 30°C. Todos os azo corantes foram completamente degradados em até 3 h a 30°C nos processos Fenton e foto-Fenton, em reator fechado. Destes, o AO7 apresentou maior constante velocidade, 2,08x10<sup>-1</sup> min<sup>-1</sup> para o Fenton e 1,46x10<sup>-1</sup> min<sup>-1</sup> para o foto-Fenton. O efluente sintético contendo os quatro azo corantes degradou 71% em 3 h pelo processo foto-Fenton usando 7,5x10<sup>-2</sup> mol L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e 5,0x10<sup>-4</sup> mol L<sup>-1</sup> de Fe<sup>2+</sup>. A água purificada através dos tratamentos Fenton e foto-Fenton, apresentou parâmetros experimentais recomendados pelo CONAMA (17 de março de 2005). O fungo *Botryosphaeria rhodina* não cresceu nesta água tratada devido à ausência de fonte de carbono, indicando a mineralização dos azo corantes. A não toxicidade dessa água foi confirmada pela não mortalidade do microcrustáceo *Artemia salina* em solução salina de diferentes concentrações.

**Palavras-chave:** Processos de oxidação avançados. Fotólise. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV. Fenton. Foto-Fenton. Azo corante. Qualidade de água. *Botryosphaeria rhodina*. *Artemia salina*.

YASSUMOTO, L. **Treatment and purification of waters contaminated with azo dyes by advanced oxidation processes.** 2007. 80 f. Dissertação (Mestrado em Química dos Recursos Naturais) - Universidade Estadual de Londrina, Londrina-PR, 2007.

## ABSTRACT

The azo dyes are synthetic organic compounds widely used in textile dyeing, paper printing, and other industrial processes such as manufacture of pharmaceutical drugs, toys, and food. These dyes have been produced to resist the chemical and biological degradation. Besides, these compounds may cause serious danger to the environment because they are potentially carcinogenic, toxic, and non-biodegradable. Among the effluent treatment techniques the Advanced Oxidation Processes (AOPs), characterized by the hydroxyl radical production, have been used as alternative for waste treatment or degradation of several organic pollutants. In this work the degradation of two monoazo (AO7, acid orange 7 and DR23, direct orange 34) and two diazo dyes (DR23, direct red 23 and DY86, direct yellow 86) was investigated using processes such as direct photolysis (UV, photolysis by H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV, and Fenton (Fe<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)), and photo-Fenton (Fe/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV). Preliminary data, obtained for DR23, were used to optimize Fenton and photo-Fenton processes through the 2<sup>3</sup> factorial design, taking into place the pH, Fe<sup>2+</sup>, and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> concentrations for each azo dye. The azo dyes degradation by direct photolysis and by H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV were not satisfactory in closed reactor, since very low decolorization percentages were obtained during 6 h irradiation at 30°C. On the other hand, the decolorization of AO7 and DO34 monoazo dyes were respectively 96% and 82%, whereas DR23 and DY86 diazo dyes were 32% and 45% degraded in the presence of hydrogen peroxide (1,5x10<sup>-1</sup> mol L<sup>-1</sup>) under UV radiation in open reactor during 3 h at 30 °C. Conversely, all the azo dyes were completely degraded up to 3 h at 30 °C in Fenton and photo-Fenton processes with closed reactor. Among these, the AO7 presented a rate constant of 2,08x10<sup>-1</sup> min<sup>-1</sup> for Fenton and 1,46x10<sup>-1</sup> min<sup>-1</sup> for photo-Fenton. The synthetic wastewater containing four azo dyes degraded 71% by photo-Fenton process using 7,5x10<sup>-2</sup> mol L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and 5,0x10<sup>-4</sup> mol L<sup>-1</sup> Fe<sup>2+</sup> in 3 h. The treated water, through the Fenton and photo-Fenton processes, was satisfactory, because it presented the recommended parameters by CONAMA (march 17, 2005). The *Botryosphaeria rhodina* fungus did not grow in this treated water due to the absence of carbon source, indicating the azo dyes mineralization. The non-toxicity of the treated water was confirmed by the non-mortality of *Artemia salina* microcrustaceous in different concentrations of salt solutions.

**Keywords:** Advanced oxidation processes. Photolysis. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV. Fenton. Photo-Fenton. Azo dye. Water quality. *Botryosphaeria rhodina*. *Artemia salina*.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1</b> - Estruturas químicas de acid orange 7 (a) e direct orange 34 (b).....	17
<b>Figura 2</b> - Estruturas químicas de direct red 23 (a) e direct yellow 86 (b).....	18
<b>Figura 3</b> - Representação do equilíbrio entre os isômeros <i>cis</i> (Z) e <i>trans</i> (E) de azo benzeno .....	19
<b>Figura 4</b> - Espécies distintas de dois tautômeros, azo-hidrazona, estabilizados pela ligação de hidrogênio .....	20
<b>Figura 5</b> - Deslocamento da posição de equilíbrio de 1,4-fenilazonaftol para hidroxiazó ou cetohidrazona.....	21
<b>Figura 6</b> - Equilíbrio tautomérico entre o 4-hidroxiazobenzeno e a 4 - cetohidrazona .....	22
<b>Figura 7</b> - Diagrama do processo fotocatalítico que ocorre na partícula do semicondutor através de radiação UV.....	24
<b>Figura 8</b> - Representação esquemática da câmara utilizada para realização dos processos de fotólise, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV, foto-Fenton (a) e Fenton (b).....	37
<b>Figura 9</b> - Representação esquemática do teste de toxicidade com <i>Artemia salina</i> .....	43
<b>Figura 10</b> - Espectros na região do UV-Vis que evidenciam a estabilidade dos azos corantes AO7 (a), DO34 (b), DR23 (c) e DY86 (d) a $1,5 \times 10^{-4}$ mol L <sup>-1</sup> submetidos à fotólise direta durante 6 h em pH natural a 30°C.....	46
<b>Figura 11</b> - Espectros na região do UV-Vis durante a degradação de AO7 (a), DO34 (b), DR23 (c) e DY86 (d) a $1,5 \times 10^{-4}$ mol L <sup>-1</sup> em pH natural a 30°C sem a tampa do reator na presença de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> $1,5 \times 10^{-1}$ mol L <sup>-1</sup> .....	49
<b>Figura 12</b> - Constante de velocidade de degradação de direct red 23 ( $1,5 \times 10^{-4}$ mol L <sup>-1</sup> ) em $5,0 \times 10^{-5}$ mol L <sup>-1</sup> de FeSO <sub>4</sub> e $3,0 \times 10^{-2}$ mol L <sup>-1</sup> de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> em função do pH pelos processos Fenton (•) e foto-Fenton (■) a 30°C .....	50

<b>Figura 13</b> - Constante de velocidade de degradação de direct red 23 ( $1,5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ ) em $5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de $\text{FeSO}_4$ e pH 4,0 em função da concentração de $\text{H}_2\text{O}_2$ pelos processos Fenton (•) e foto-Fenton (■) a $30^\circ\text{C}$ .....	52
<b>Figura 14</b> - Constante de velocidade de degradação do direct red 23 $1,5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ em $7,5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de $\text{H}_2\text{O}_2$ e pH 4,0 em função da concentração de $\text{FeSO}_4$ pelos processos Fenton (•) e foto-Fenton (■) a $30^\circ\text{C}$ .....	53
<b>Figura 15</b> - Superfície de resposta da degradação do corante acid orange 7 pelos processos Fenton e foto-Fenton a $30^\circ\text{C}$ .....	59
<b>Figura 16</b> - Gráfico que evidencia a linearidade entre as constantes de velocidade de descoloração obtidas experimentalmente e as previstas pelo modelo para degradação de DO34 pelos processos Fenton e foto-Fenton a $30^\circ\text{C}$ .....	60
<b>Figura 17</b> - Superfície de resposta da degradação do direct orange 34: concentração de $\text{H}_2\text{O}_2$ x concentração de Fe (a); concentração de $\text{H}_2\text{O}_2$ x Ph (b); concentração de $\text{H}_2\text{O}_2$ x luz (c); concentração de Fe x pH (d); concentração de Fe x luz (e); pH x luz (f) pelos processos Fenton e foto-Fenton a $30^\circ\text{C}$ .....	61
<b>Figura 18</b> - Gráfico que evidencia a linearidade entre as constantes de velocidade de descoloração obtidas experimentalmente e as previstas pelo modelo para a degradação de DR23 pelos processos Fenton e foto-Fenton a $30^\circ\text{C}$ .....	62
<b>Figura 19</b> - Superfície de resposta da degradação do direct red 23: concentração de $\text{H}_2\text{O}_2$ x concentração de Fe (a); concentração de $\text{H}_2\text{O}_2$ x pH (b); concentração de $\text{H}_2\text{O}_2$ x luz (c); concentração de Fe x pH (d); concentração de Fe x luz (e); pH x luz (f) pelos processos Fenton e foto-Fenton a $30^\circ\text{C}$ .....	63
<b>Figura 20</b> - Descoloração dos azo corantes em função do tempo de reação pelos processos Fenton (a) e foto-Fenton (b) .....	64
<b>Figura 21</b> - Mecanismo de reação radicalar (*OH).....	65

**Figura 22** - Espectros na região do UV-Vis da degradação da mistura de corantes (AO7, DO34, DR23 e DY86) com concentração total de  $1,5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  em meio de  $\text{H}_2\text{O}_2$   $3,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$   $5,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  em pH natural a  $30^\circ\text{C}$  pelo processo foto-Fenton.....66

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1</b> - Condições experimentais utilizadas no planejamento fatorial $2^3$ a $30^\circ\text{C}$ na degradação dos azo corantes AO7, DO34, DR23 e DY86 ( $1,5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ ) por processos Fenton e foto-Fenton .....	39
<b>Tabela 2</b> - Planejamento fatorial $2^3$ obtido a partir da concentração de peróxido de hidrogênio, de sulfato ferroso e de pH na degradação dos azos corantes (AO7, DO34, DR23 e DY86) por processos Fenton e foto-Fenton .....	40
<b>Tabela 3</b> - Condições de cultivo do <i>Botryosphaeria rhodina</i> em água tratada pelos processos Fenton e foto-Fenton .....	42
<b>Tabela 4</b> - Proporção de solução salina ( $V_{ss}$ ) e água tratada ( $V_{at}$ ) usada no teste de toxicidade para <i>Artemia salina</i> .....	44
<b>Tabela 5</b> - Porcentagem de descoloração dos azo corantes na presença de $\text{H}_2\text{O}_2$ sob irradiação UV por 3 h a $30^\circ\text{C}$ com o reator fechado .....	48
<b>Tabela 6</b> - Constantes de velocidade de descoloração, $k_{obs}$ , dos azo corantes, acid orange 7 (AO7), direct orange 34 (DO34), direct red 23 (DR23) e direct yellow 86 (DY86), pelos processos Fenton e foto-Fenton para oito condições do planejamento fatorial .....	55
<b>Tabela 7</b> - Parâmetro experimental recomendado pelo CONAMA e encontrado na água tratada pelos processos Fenton e foto-Fenton .....	67
<b>Tabela 8</b> - Teor de carbono orgânico total (COT) do corante in natura, da solução de cada azo corante ( $1,5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ ) e da amostra após o tratamento químico em 4h de irradiação .....	68
<b>Tabela 9</b> - Biomassa produzida a partir do cultivo de <i>Botryosphaeria rhodina</i> em água destilada e água tratada pelos processos Fenton e foto-Fenton .....	69

<b>Tabela 10</b> - Porcentagem de organismos vivos (%vivos) no início e após 24 h de inoculação em água tratada, obtidos a partir da quantidade média e acumulada de <i>Artemia salina</i> , em função do log do volume de água tratada.....	70
<b>Tabela 11</b> - Quantidade média de <i>Artemia salina</i> viva em solução artificial preparada com água deionizada, água de torneira e água tratada pelos processos Fenton e foto-Fenton .....	71

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	15
1.1 O AZO CORANTE .....	16
1.1.1 Algumas Propriedades dos Azo Corantes .....	18
1.1.1.1 Isomerização .....	19
1.1.1.2 Tautomerismo .....	21
1.2 TRATAMENTO.....	22
1.3 QUÍMICA DAS ÁGUAS: CONCEITOS (BAIRD, 2002).....	27
1.4 TOXICIDADE: CONCEITOS.....	30
1.4.1 Teste de Toxicidade pela Artemia Salina .....	30
<b>2 OBJETIVO</b> .....	31
2.1 GERAL .....	31
2.2 ESPECÍFICO.....	31
<b>3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL</b> .....	32
3.1 REAGENTES .....	32
3.1.1 Tratamento Químico.....	32
3.2 PREPARO DE SOLUÇÕES 3.2.1 SOLUÇÕES DE CORANTES.....	33
3.2.2 Solução de Peróxido de Hidrogênio .....	33
3.2.3 Solução de Sulfato Ferroso em Ácido Sulfúrico .....	34
3.2.4 Meio Mínimo de Vogel (1956) .....	34
3.2.5 Solução de Glucose .....	35
3.2.6 Solução de Vogel-Glicose-Ágar - VGA (Larpent & Larpent-Gourgaud, 1975).....	35
3.2.7 Solução Salina Artificial .....	35
3.3 MATERIAIS.....	35
3.3.1 Sistema para Degradação.....	35
3.3.2 Câmara de Reação .....	36

3.4 EQUIPAMENTOS .....	37
3.4.1 Processo Químico .....	37
3.4.2 Avaliação Biológica .....	38
3.4.3 Análise Físico-química da Água .....	38
3.5 MÉTODOS.....	38
3.5.1 Planejamento e Otimização dos Experimentos .....	38
3.5.2 Medida da Concentração do Corante Degradado .....	40
3.5.2.1 Curva Analítica de Calibração para Determinação da Concentração de Corante .....	41
3.5.3 Análise da Qualidade de Água .....	41
3.5.3.2 Teste Biológico com o Fungo <i>Botryosphaeria rhodina</i> .....	41
3.5.3.3 Teste de toxicidade com <i>Artemia salina</i> .....	43
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>46</b>
4.1 Fotólise Direta por Radiação Uv dos Azo Corantes .....	46
4.2 DESCOLORAÇÃO DOS AZO CORANTES POR FOTÓLISE DE PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO .....	47
4.3 PROCESSOS FENTON E FOTO-FENTON .....	49
4.3.1 Degradação de Direct Red 23 .....	49
4.3.1.1 Efeito do pH.....	50
4.3.1.2 Efeito da concentração de peróxido de hidrogênio .....	51
4.3.1.3 Efeito da concentração de sulfato ferroso .....	53
4.3.2 Planejamento Fatorial 2 <sup>3</sup> .....	54
4.3.2.1 Degradação de acid orange 7 (AO7).....	55
4.3.2.2 Degradação de direct orange 34 (DO34) .....	56
4.3.2.3 Degradação de direct red 23 (DR23).....	57
4.3.2.4 Degradação de direct yellow 86 (DY86).....	57
4.3.3 Análise Estatística do Planejamento Fatorial .....	58
4.3.3.1 Acid orange 7 .....	58
4.3.3.2 Direct orange 34.....	59
4.3.3.3 Direct red 23.....	61

4.3.3.4 Direct yellow 86 .....	63
4.3.4 Descoloração dos Azo Corantes por Processos Fenton e Foto-Fenton.....	64
4.3.5 Degradação da Mistura de Quatro Azo Corantes.....	65
4.4 ANÁLISE QUÍMICA DE ÁGUA.....	66
4.5 BIOMASSA MICROBIANA.....	68
4.6 ANÁLISE DA TOXICIDADE DA ÁGUA TRATADA .....	69
<b>5 CONCLUSÃO .....</b>	<b>72</b>
<b>REFERENCIAS.....</b>	<b>74</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Atualmente, ambientalistas, cientistas e governantes vêm alertando a população mundial sobre a diminuição da água potável. A falta de água já vem afetando um terço da população mundial devido às razões políticas, econômicas e climáticas. Além disso, 1,3 bilhão de pessoas não tem acesso à água potável e 2 bilhões não têm acesso ao saneamento adequado, aumentando a tendência a doenças de veiculação hídrica (Tundisi, 2003).

Apesar de muitos apelos, a água vem sendo contaminada voluntariamente ou involuntariamente por setores industriais como petroquímica, refinarias de óleos, têxteis, de papel e outros. Dentro deste contexto, deve ser considerado o uso indevido de agrotóxicos na agricultura como herbicidas, inseticidas, raticidas, fungicidas e bactericidas, além da contaminação proveniente de atividades domésticas (Kavitha & Palanivelu, 2004; Farré et al., 2005). Os processos convencionais de tratamento dos resíduos e/ou efluentes descartados pelas diversas indústrias não têm conseguido eliminar totalmente as substâncias refratárias e tóxicas (Pera-Titus et al., 2004; Farré et al., 2005). Na agricultura, por outro lado, os agrotóxicos, aplicados diretamente no solo, acabam atingindo as águas superficiais e subterrâneas através da lixiviação do contaminante pela água da chuva ou lavagem inadequada de embalagens vazias ou, até mesmo, pelos efluentes de indústrias de biocidas (Trovó et al., 2005). A contaminação da água pela atividade doméstica pode-se dar, por exemplo, pelo uso de cosméticos, detergentes ou eliminação de medicamentos pelo esgoto (Stackelberg et al., 2004; Bodzek & Dudziak, 2006; Richardson, 2007; Kim et al., 2007).

Durante as últimas décadas, a redução de contaminantes orgânicos, principalmente os aromáticos, dos esgotos e dos efluentes industriais tem sido uma grande preocupação, pois a presença desses compostos causa sérios problemas ao meio ambiente e aos seres vivos por serem potencialmente carcinogênicos, tóxicos e não biodegradáveis (Martínez et al., 2005; Lucas & Peres, 2006).

## 1.1 O AZO CORANTE

A tintura de tecidos é uma arte que começou há milhares de anos e a disponibilidade comercial de corantes e pigmentos é enorme. Em virtude dessa demanda, estima-se que atualmente 2.000 tipos de corantes estejam disponíveis nas indústrias. Cerca de 10.000 destes compostos químicos coloridos, classificados como corantes naturais (derivados de folhas, frutos ou flores) e sintéticos, são comercializados no mundo. Os corantes sintéticos são classificados de acordo com a estrutura cromófora constituinte da molécula destes compostos e existem inúmeras classes como os azo, vat, nitro, antraquinona, complexo azo metal, ftalocianina, indigo e outros (Guaratini & Zanoni, 2000; Lucas & Peres, 2006).

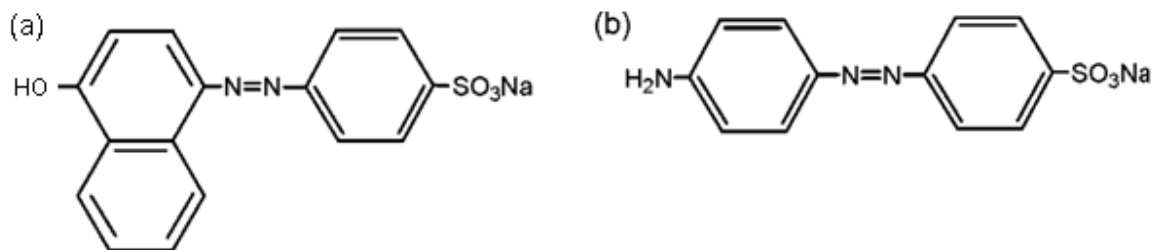
O azo corante apresenta em sua estrutura uma ou mais ligações azo ( $-N=N-$ ) entre os anéis aromáticos (Kuramoto, 1996; Guaratini & Zanoni, 2000). Estes corantes são desenvolvidos e sintetizados para resistir à degradação convencional biológica e química (Konstantinou & Albanis, 2004; Yang et al., 2005), e representam cerca de 60% dos corantes utilizados no mundo. São amplamente aplicados em indústrias têxtil, couro, papel, gráfica, fotográfica, cosmético e alimentício (Kunz & Peralta-Zamora, 2002; Ashraf et al., 2006; Singh et al., 2007).

Os efluentes, provenientes de indústrias de corantes ou de processos que envolvem tingimento têxtil, não tratados convenientemente antes de serem lançados em águas naturais, podem atingir reservatórios e estações de tratamento de água e representam a preocupação ecológica mais emergente. Estima-se que cerca de 15% da produção mundial de corantes seja perdida para o meio ambiente durante a síntese, processamento ou aplicação desses corantes (Guaratini & Zanoni, 2000; Konstantinou & Albanis, 2004). Assim, os resíduos de indústrias têxteis, gerados durante o processo de tingimento, são constituídos por aditivos têxteis, alta concentração de matéria orgânica, material particulado, pigmentos e corantes (Meriç et al., 2004). A contaminação de corpos d'água com estes compostos provocam, além da poluição visual, alterações em ciclos biológicos afetando principalmente processos de fotossíntese. Além disso, estudos têm mostrado que os azo corantes e seus

subprodutos, podem ser carcinogênicos e/ou mutagênicos (Kunz & Peralta-Zamora, 2002).

Neste trabalho foram utilizados quatro azo corantes. Destes, o acid orange 7 - AO7 (4-[(2-hidroxi-1-naftil)azo]benzenosulfonato de sódio -  $C_{16}H_{11}N_2NaO_4S$  - C.I. 15510) e o direct orange 34 - DO34 (4-[(4-aminofenil)azo] benzenosulfonato de sódio -  $C_{12}H_{10}N_3NaO_3S$  - C.I. 40215) são ambos monoazo, Figura 1, sendo o AO7, classificado como "corante ácido" e amplamente utilizado na indústria têxtil, cosmética e alimentícia (Aleboyeh et al., 2005; Aleboyeh & Aleboyeh, 2006; Kusik et al., 2006; Zhang et al., 2006).

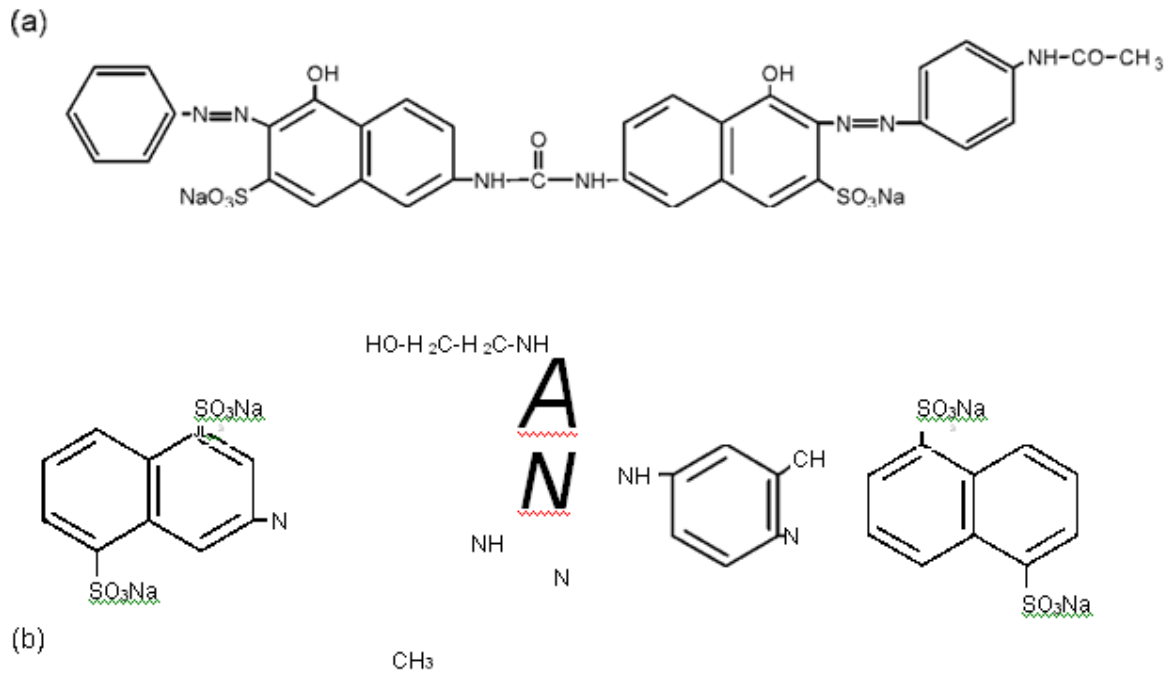
Embora, o "corante ácido" DO34 seja utilizado na indústria têxtil, gráfica e de cosméticos, poucos artigos relatam o tratamento de águas contaminadas com este corante (Mitchell et al., 1978; Hart & Smyth, 1980).



**Figura 1** - Estruturas químicas de acid orange 7 (a) e direct orange 34 (b).

Os dois outros azo corantes investigados foram diazo, ou seja, o direct red 23 - DR23 (2-naftalenosulfonato, 3-[[4-(acetilamino)fenil]azo]-4-hidroxi-7-[[[5-hidroxi-6-(fenilazo)-7-sulfo-2-naftalenil]amino]carbonil]amino] de disódio -  $C_{35}H_{27}N_7Na_2O_{10}S_2$  - C.I. 29160) classificado como corante direto e o direct yellow 86 - DY86 (1,5-naftaleno-disulfonato, 3,3'-[[6-[(2-hidroxi)etil]amino]-1,3,5-triazina - 2,4 - [diil]bis[imino(2 - metil - 4,1 - fenileno)azo]]bis de tetrasódio -  $C_{39}H_{34}N_{10}Na_4O_{13}S_4$  - C.I. 29325), classificado como corante azo reativo. As estruturas destes diazo corantes são apresentadas na Figura 2, sendo o DR23 amplamente utilizado na indústria têxtil e muito estudado devido à estrutura complexa e à dificuldade de degradação (Ghoreishi & Haghghi, 2003; Arami et al., 2005; Song et al., 2007). Por outro lado, poucos artigos

relatam o tratamento de águas contaminadas com o direct yellow 86, amplamente utilizado na indústria gráfica (Senan & Abraham, 2004).



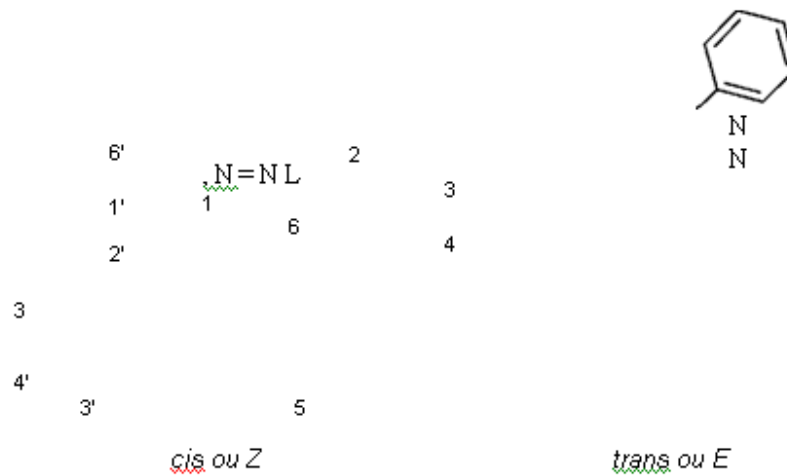
**Figura 2** - Estruturas químicas de direct red 23 (a) e direct yellow 86 (b).

### 1.1.1 Algumas Propriedades dos Azo Corantes

A estabilidade dos corantes à luz depende não apenas dos fatores relacionados ao material em que são aplicados, mas também da energia da radiação incidente e da facilidade com que os intermediários são formados (Kuramoto, 1996). Neste aspecto, serão consideradas algumas características relevantes decorrentes da estrutura como isomerização e tautomerismo na interpretação de alguns resultados apresentados nesta dissertação.

### 1.1.1.1 Isomerização

Os isômeros são compostos que apresentam a mesma fórmula molecular e estruturas moleculares diferentes, por isso não apresentam as mesmas propriedades. Em alguns casos a diferença de estrutura é tão acentuada que, os isômeros são classificados em famílias químicas distintas, como ocorre com o álcool etílico e o éter dimetílico. Em outros casos, diferem entre si pela disposição espacial dos átomos dos estereoisômeros conformacionais. Devido à facilidade de interconversão de quase todos os conjuntos de isômeros conformacionais, o equilíbrio favorece a forma do isômero mais estável (Morrison, 1996). O equilíbrio entre um par de isômeros *cis/trans* (ou *Z/E*) de azobenzeno, estrutura básica de azo corante, é mostrado na Figura 3.



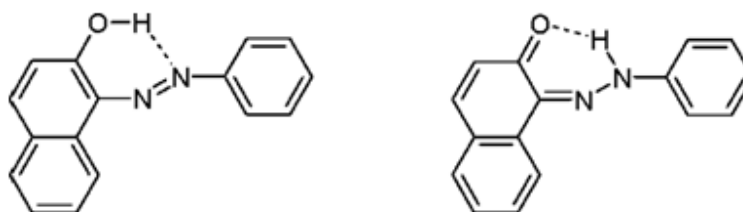
**Figura 3** - Representação do equilíbrio entre os isômeros *cis* (Z) e *trans* (E) de azobenzeno

Nesta Figura, os anéis benzênicos no isômero *trans* estão bem separados um do outro; enquanto que no *cis*, há maior aglomeração e menor estabilidade por estarem mais próximos quando comparada ao *trans* (Morrison, 1996). Quando uma solução de azobenzeno em tolueno for irradiada em 365 nm o equilíbrio é deslocado para 91% do isômero *trans*, porque esta conformação possui o coeficiente de

absortividade molar relativamente maior neste comprimento de onda. Quando irradiado com luz de 405 e 436 nm, apenas 12 e 14% respectivamente, estão presentes como isômero *trans* no equilíbrio (Zollinger, 1991).

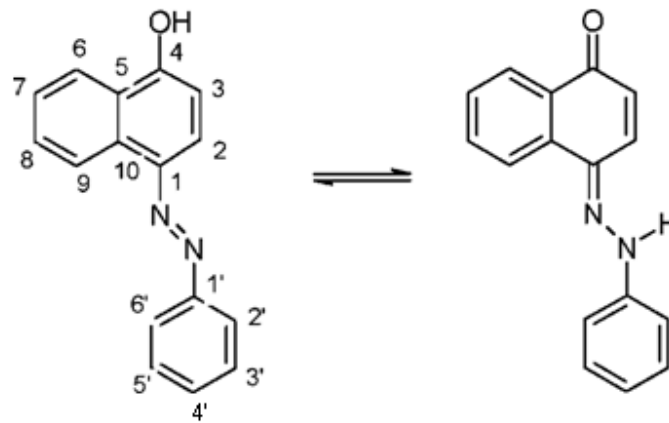
Quando o azobenzeno (Figura 3) não possui nenhum substituinte doador de elétrons na posição-4 ou nenhum substituinte doador ou receptor de elétrons nas posições 4 e 4' respectivamente, é dominante a forma *trans*, de acordo com o mecanismo de inversão, ou seja, a rotação ao redor da ligação simples N-N da molécula no estado de transição. Este mecanismo é também dominante na presença de um grupo doador de elétrons forte (-NR<sub>2</sub>) e nenhum receptor de elétrons na posição 4'(X=H). Isto é compreensível, devido à menor potência em arrancar um elétron de um grupo fenilazo não substituído. Além dos isômeros *cis-trans*, diversos rotâmeros planares de ligação simples C-N são possíveis para os derivados de azobenzeno com substituintes na posição *orto*- e *meta*- e aos fenilazonaftalenos (Zollinger, 1991).

Em praticamente todos os azo corantes aniônicos reais o equilíbrio *cis-trans* aparentemente ocorre em favor da forma *trans* de tal modo que a presença do isômero *cis* não é certa. A causa mais provável é o fato de estes corantes serem, quase sem exceção, *o*-hidroxi, *o*-amino-azocompostos. Estes substituintes são ligados aos /?-azo-nitrogênio por uma ligação de hidrogênio que, estabilizam a configuração *trans* (Figura 4). A presença de uma ligação de hidrogênio forte nestes *orto*-compostos os tornam ácidos mais fracos do que seus *p*-isômeros, pois nestes não há as ligações de hidrogênio (Zollinger, 1991). Isto apresenta uma importância prática porque a dissociação do grupo hidroxila leva a variação de cores indesejáveis.



**Figura 4** - Espécies distintas de dois tautômeros, azo-hidrazona, estabilizados pela ligação de hidrogênio.

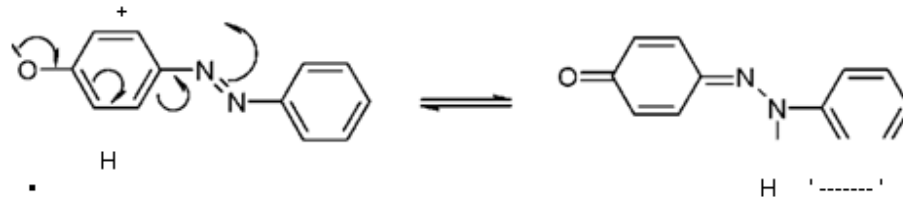
Com o aumento da intensidade receptora de substituintes na posição 4' de 1,2- fenilazonaftol (Figura 4) e de 1,4-fenilazonaftol (Figura 5), o equilíbrio se desloca para o lado do cetohidrazona. Por outro lado, um doador na posição 4' desloca o equilíbrio para o lado do hidroxiazos. O grupo azo (-N=N-) é um receptor de elétrons, enquanto que o amino (-NH-), um doador de elétrons. Então, um substituinte doador de elétrons estabiliza o azotautômero. O isômero de hidrazona é favorecido se um substituinte "receptor" de elétrons estiver presente no anel aromático que não contiver o grupo hidroxila (Zollinger, 1991).



**Figura 5** - Deslocamento da posição de equilíbrio de 1,4-fenilazonaftol para hidroxiazos ou cetohidrazona.

#### 1.1.1.2 Tautomerismo

O termo tautomerismo designa a ambigüidade estrutural originada a partir de rearranjos rápidos e reversíveis. Mais frequentemente, o termo é aplicado à migração de próton entre dois ou mais sítios básicos e conjugados. Deslocamentos tautoméricos de prótons são reações ácido-base internas e os vários isômeros estruturais resultantes destas migrações são conhecidos como tautômeros (Cram & Hammond, 1967; Morrison, 1996). A Figura 6 mostra o equilíbrio tautomérico entre o 4-hidroxiazobenzeno e a 4-cetohidrazona.



**Figura 6** - Equilíbrio tautomérico entre o 4-hidroxi azobenzeno e a 4 - cetohidrazona.

Cada espécie tautomérica é identificada pelo seu espectro característico. Neste tipo de tautomeria o equilíbrio favorece o ácido mais fraco. Nos aminoazobenzenos, por exemplo, o par eletrônico do grupo azo possui o  $pK_a$  maior que o observado para o grupamento amino. Isto significa que em solução ácida, o par eletrônico sobre o grupo azo é protonado antes do grupo amino. Este comportamento é importante porque a protonação do azo altera o comportamento cinético da foto e termoisomerização devido aos equilíbrios tautoméricos. As propriedades ácido-base dos compostos azo-aromáticos são bastante relevantes para os azo corantes, desde que a formação de ácidos e bases conjugados sempre dão origem à mudança de cor e atuam como indicadores de pH (Zollinger, 1991).

## 1.2 TRATAMENTO

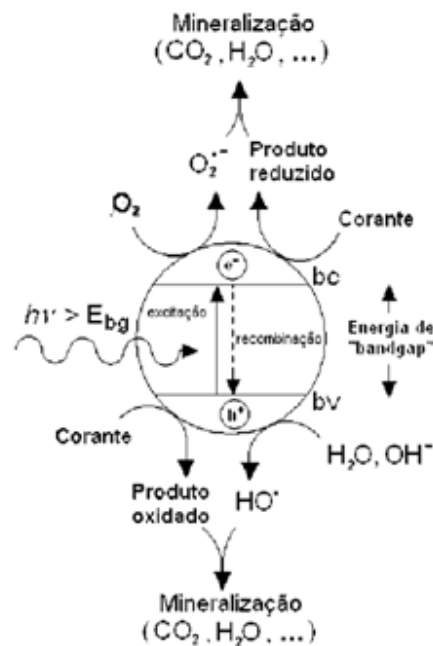
Uma variedade de técnicas para tratamento de efluentes tem sido investigada através dos processos químicos, biológicos, fotoquímicos e eletroquímicos (Kaneko et al., 2004; Behnajady & Modirshahla, 2006).

Inúmeras pesquisas foram reportadas sobre a degradação de compostos orgânicos em água pela incidência de radiação UVA (320-400 nm), UVB (280-320 nm) e UVC (100-280 nm) (Huh et al., 2000; Tse et al., 2006). Estes estudos têm demonstrado que, a irradiação nessas faixas possui baixa eficiência na remoção de contaminantes em água em relação aos outros procedimentos que geram radical

hidroxila,  $^*OH$ . A capacidade de oxidação é aumentada pela adição de alguns oxidantes como  $H_2O_2$ ,  $O_3$  e/ou catalisadores (Legrini et al., 1993; Yang et al., 2005).

Por outro lado, os Processos de Oxidação Avançados (POAs) têm sido utilizados como excelentes alternativas para tratamento de resíduos, principalmente em razão de sua elevada eficiência de degradação e mineralização frente aos substratos tóxicos, refratários e/ou recalcitrantes, incluindo os azo corantes (Legrini et al., 1993; Kang et al., 2000; Meriç et al., 2004; Pera-Titus et al., 2004; Tiburtius & Peralta-Zamora, 2005). São caracterizados pela capacidade de formação de espécies oxidativas em água como o radical hidroxila (Murray & Parsons, 2004). Este radical é capaz de oxidar e destruir uma grande variedade de poluentes orgânicos na água e nos efluentes devido ao seu elevado potencial de padrão de redução de 2,8 V (Kavitha & Palanivelu, 2004). Entre os vários processos, existem os heterogêneos, como a reação de semicondutores na presença de radiação UV, e os homogêneos como  $O_3/UV$ ,  $H_2O_2/UV$ ,  $O_3/H_2O_2/UV$ ,  $h\nu/CuFe^+$ ,  $H_2O_2/Fe^{2+}/UV$  (Irmak et al., 2004; Maldonado et al., 2007).

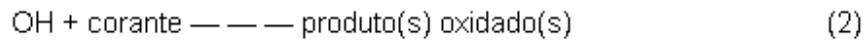
Entre os POAs, a fotocatalise heterogênea é um processo que utiliza óxidos de semicondutores do tipo-n como  $TiO_2$ ,  $ZnO$  e tem demonstrado ser efetivo no tratamento de poluentes tanto em fase gasosa quanto em solução. Estes óxidos, quando iluminados por radiação ultravioleta, promovem o elétron da banda de valência (bv) à banda de condução (bc) e geram o par elétron-buraco ( $e_{bc}^-/h_{bv}^+$ ), um forte agente redox, o qual a partir de moléculas de oxigênio e de água adsorvidas em sua superfície formam o radical hidroxila e o ânion radical superóxido,  $O_2^{*-}$  (Hoffmann et al., 1995; Robert & Malato, 2002; Muneer et al., 2005; Tiburtius et al., 2005). Uma representação esquemática da partícula do semicondutor, com algumas reações das espécies mencionadas, é mostrada na Figura 7.



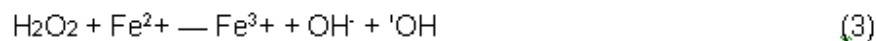
**Figura 7** - Diagrama do processo fotocatalítico que ocorre na partícula do semicondutor através de radiação UV.

Entre os semicondutores, o  $\text{TiO}_2$  tem sido amplamente estudado devido principalmente às características de fotoestabilidade, estabilidade química em diversas faixas de pH e por não ser tóxico. Um dos fatores limitantes da fotocatalise heterogênea que dificultam o aumento do rendimento do processo é a recombinação elétron-buraco. Isto pode ser minimizado pela aplicação de potencial sobre a superfície do óxido imobilizado, pela incorporação de metais, pela adição de oxidantes como  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ,  $\text{KHSO}_5$ ,  $\text{KBrO}_3$ , etc. (Doong & Chang, 1998; Nogueira & Jardim, 1998; Fujishima et al., 2000; Malato et al., 2002; Madhavan et al., 2006).

A combinação entre a radiação ultravioleta (UV) e  $\text{H}_2\text{O}_2$  é um dos processos mais utilizados entre os POAs, porque o  $\text{H}_2\text{O}_2$  é um intermediário formado pelas reações fotoquímicas de redução do oxigênio em água (Chen et al., 2004; Gerringa et al., 2004). Este processo envolve a produção do radical hidroxila pela fotólise direta do  $\text{H}_2\text{O}_2$  (equação 1) que, por sua vez, inicia a degradação do corante segundo a equação 2 (Dionysiou et al., 2000; Schrank et al., 2005; Chen & Zhu, 2006; Rosenfeldt et al., 2006):



Nos últimos anos o reagente Fenton, baseado na formação de radical hidroxila pela reação entre  $\text{H}_2\text{O}_2$  e  $\text{Fe}^{2+}$  como catalisador (equação 3), tem sido amplamente utilizado pelos pesquisadores para degradar uma variedade de rejeitos industriais contendo compostos orgânicos (Lee & Yoon, 2004; Pera-Titus et al., 2004; Maldonado et al., 2007):



Em um processo cíclico, o  $\text{Fe}^{2+}$  pode ser regenerado pela reação de  $\text{Fe}^{3+}$  com  $\text{OH}^-$  formando mais um radical hidroxila, segundo a equação 4, ou pela reação do  $\text{Fe}^{3+}$  com  $\text{H}_2\text{O}_2$  (equação 5) formando o radical hidroperoxila,  $\cdot\text{O}_2\text{H}$ , também um agente oxidante (Chan & Chu, 2005):



No processo foto-Fenton, por outro lado, a eficiência é aumentada devido à presença de radiação ultravioleta pela fotólise direta de  $\text{H}_2\text{O}_2$

(equação 1) e da formação de outro radical hidroxila, pela redução de  $\text{Fe}^{3+}$  a  $\text{Fe}^{2+}$ , conforme a equação 4, além da formação de  $\cdot\text{OH}$  pela fotólise direta do  $\text{H}_2\text{O}_2$  (equação 1) e pela reação do  $\text{Fe}^{2+}$  com  $\text{H}_2\text{O}_2$  segundo a reação 6 (Pera-Titus et al., 2004; Katsumata et al., 2005; Paterlini & Nogueira, 2005):



Devido aos problemas associados aos métodos de destoxificação, surgiu o interesse pelo uso de microrganismos como ferramenta para o processo de despoluição ambiental. Além das vantagens econômicas sobre outros processos, os microrganismos apresentam grande capacidade de degradação e também podem tratar uma diversidade de compostos. Entre os tratamentos biológicos podem ser citados os métodos de compostagem, biorreatores, bioenriquecimento, bioaglutinação e aterramento (Jorgensen et al., 2000). A tecnologia que utiliza microrganismos para o tratamento de áreas poluídas é denominada de biorremediação. De acordo com Bollag (1996), a biorremediação é o termo utilizado para descrever um fenômeno natural, a decomposição microbiana de produtos orgânicos. Os microrganismos são capazes de incluir muitos compostos em suas vias metabólicas e transformá-los, parcial ou totalmente, muitas vezes diminuindo a toxicidade ou eliminando-a através da mineralização dos mesmos até  $\text{CO}_2$  e água. Um outro processo de biorremediação pode também utilizar plantas capazes de retirar do solo compostos tóxicos, metabolizando-os através de seus sistemas enzimáticos, processo denominado fitorremediação. Portanto, a biorremediação explora a diversidade genética e a versatilidade metabólica dos microrganismos, colaborando na transformação dos xenobióticos em produtos menos tóxicos para serem integrados nos ciclos biogeoquímicos (Liu & Suflita, 1993).

Os fungos do gênero *Botryosphaeria* têm sido estudados principalmente como patógenos de vários tipos de plantas, como eucalipto, acácia de árvores frutíferas tais como, pessegueiro, mangueira, macieira, podendo infectar várias partes da planta hospedeira como caule, folhas e frutos em diferentes estágios do desenvolvimento (Yuan & Mohammed, 1997; Smith et al., 1996).

O ascomiceto *Botryosphaeria rhodina* foi isolado de cancro de eucalipto e selecionado como ligninolítico e produtor constitutivo de lacase quando crescido em

glucose em cultivo submerso (Barbosa et al., 1996). As lacases têm sido estudadas para utilização em diferentes processos biotecnológicos de biorremediação de xenobióticos, degradação de corantes azofenóis e ftalocianinas (Obara et al., 2005).

### 1.3 QUÍMICA DAS ÁGUAS: CONCEITOS (BAIRD, 2002)

O agente oxidante mais importante em águas naturais é o oxigênio molecular dissolvido (OD),  $O_2$ . Sob reação, cada átomo de oxigênio é reduzido do estado de oxidação zero a 2-. Em solução ácida há formação de  $H_2O$ , dada pela equação 8:



enquanto que em solução aquosa alcalina há formação de  $OH^-$ , dada pela equação 9:



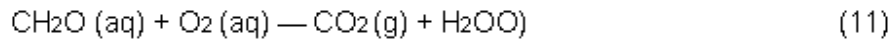
A constante da lei de Henry,  $K_H$ , definida como a solubilidade de um gás em uma dada pressão parcial, é igual a  $1,3 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} \text{ atm}^{-1}$  para o oxigênio a  $25^\circ\text{C}$ . Como a pressão parcial de oxigênio em ar seco,  $P_{O_2}$  é 0,21

atm, deduz-se que a solubilidade de  $O_2$  é  $8,7 \text{ mg L}^{-1}$  de água. Isto significa que a concentração de oxigênio molecular dissolvido em água é baixa (reação 10) e, por conseguinte, precária do ponto de vista ecológico.



Como a solubilidade dos gases aumenta quando a temperatura diminui, a quantidade de O<sub>2</sub> que se dissolve a 0°C (14,7 mg L<sup>-1</sup>) é maior que a quantidade dissolvida a 35°C (7,0 mg L<sup>-1</sup>). Os organismos aquáticos necessitam de água que contenha, no mínimo, 5,0 mg L<sup>-1</sup> de oxigênio dissolvido para mantê-los vivos.

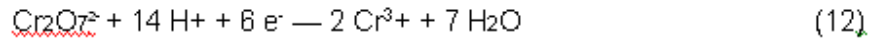
A substância mais habitualmente oxidada pelo oxigênio dissolvido em água é a matéria orgânica de origem biológica procedente de plantas mortas e restos de animais. Supõe-se que a matéria orgânica seja em sua totalidade carboidrato polimerizado com fórmula empírica aproximada de CH<sub>2</sub>O. A reação de oxidação para CH<sub>2</sub>O é dada pela equação 11:



De maneira similar, o oxigênio dissolvido na água é consumido pelas reações de oxidação da amônia (NH<sub>3</sub>) e do íon amônio (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) para formar íon nitrato (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>).

A capacidade da matéria orgânica, presente em uma amostra de água natural, em consumir oxigênio é chamada demanda bioquímica de oxigênio, DBO. É avaliada determinando-se as concentrações de oxigênio dissolvido antes e após um período durante o qual uma amostra selada de água é mantida no escuro à temperatura constante de 20 ou 25°C. A DBO é igual à quantidade de oxigênio consumida resultante da oxidação da matéria orgânica dissolvida na amostra. As reações de oxidação são catalisadas pela ação de microorganismos presentes na água natural e mantidas por cinco dias antes da determinação do oxigênio residual. A demanda de oxigênio determinada neste teste é denominada DBO<sub>5</sub> e corresponde a cerca de 80% do O<sub>2</sub> dissolvido se o experimento fosse realizado após um período de tempo muito longo.

Uma determinação mais rápida da demanda de oxigênio pode ser feita por meio da avaliação da demanda química de oxigênio, DQO, através da utilização de um agente oxidante forte formada pelo íon dicromato, Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup>, em ácido sulfúrico. A reação de redução do dicromato durante a oxidação da matéria orgânica é dada pela equação 12:



A relação entre o número de mols de oxigênio e o de dicromato consumido na oxidação é igual a 6/4 (=1,5), já que o dicromato é reduzido por seis elétrons, enquanto que o oxigênio por quatro (equação 13).



A dificuldade na determinação do índice DQO, como medida da demanda de oxigênio, é o fato de a solução ácida de dicromato ser um oxidante tão forte que, oxidaria substâncias que, consumiriam o oxigênio muito lentamente em águas naturais. Em outras palavras, o dicromato oxida substâncias que não seriam oxidadas pelo O<sub>2</sub> na determinação da DBO. Devido a esta capacidade de oxidação, o valor da DQO de uma amostra de água é, em geral, ligeiramente maior que o valor da DBO, principalmente de matéria orgânica estável como a celulose para CO<sub>2</sub>, e de Cl<sup>-</sup> para Cl<sub>2</sub>. Nenhum desses métodos oxida hidrocarbonetos aromáticos ou alcanos por serem considerados recalcitrantes em qualquer circunstância à degradação em águas naturais.

Águas poluídas com substâncias orgânicas apresentam uma demanda de oxigênio superior devido à maior solubilidade de equilíbrio de oxigênio. Sob tais circunstâncias, a menos que a água seja continuamente aerada, a quantidade de oxigênio dissolvida será alcançada rapidamente, e os organismos aquáticos que vivem nela morrerão.

O carbono orgânico total, COT, é usado para caracterizar a matéria orgânica dissolvida e em suspensão em água natural. Seu valor habitual para águas subterrâneas é de aproximadamente 1,0 mg L<sup>-1</sup> ou 1 ppm de carbono. O parâmetro carbono orgânico dissolvido, COD, é usado para caracterizar o material orgânico realmente dissolvido. Para águas superficiais, o COD é, em média, cerca de 5 mg L<sup>-1</sup>, embora pântanos e lamaçais possam ter valores de COD de dez vezes maiores e o esgoto não tratado, valores típicos de COD de centenas de mg L<sup>-1</sup>.

## 1.4 TOXICIDADE: CONCEITOS

Os riscos toxicológicos de corantes sintéticos à saúde humana estão intrinsecamente relacionados ao modo e tempo de exposição, isto é, à ingestão oral, à sensibilização da pele e à sensibilização das vias respiratórias. Dentre as diversas classes de corantes, o azo corante tem atraído maior atenção, porque a sua decomposição pode ser responsável pela formação de aminas, benzidinas e outros intermediários potencialmente carcinogênicos e mutagênicos (Guaratini & Zanoni, 2000).

Devido à complexidade e à variabilidade apresentadas pelos compostos orgânicos e inorgânicos presentes em efluentes ou no corpo hídrico, tem sido recomendada a determinação da toxicidade para diferentes organismos. Assim, atualmente os testes de toxicidade são considerados indispensáveis no controle das fontes de poluição das águas. O potencial tóxico de um agente químico ou de uma mistura complexa é medido através da resposta de organismos vivos. O grau de toxicidade pode ser avaliado através do efeito que a dose ou concentração de uma certa substância causará a um determinado organismo em um dado intervalo de tempo (Silva, 2002).

### 1.4.1 Teste de Toxicidade pela *Artemia Salina*

A *Artemia salina* é um microcrustáceo marinho característico de poços e pequenos lagos de água salgada. É utilizada internacionalmente em testes de toxicidade por apresentarem características significativas como grande potencial reprodutivo dos organismos adultos. É de fácil aquisição no mercado, fácil manutenção em laboratório, fácil eclosão dos cistos (ovos) e boa reprodutibilidade dos testes e grande adaptação às variações de salinidade ( $> 5 \text{ g L}^{-1}$ ) (Moreira et al., 2005; Svensson et al., 2005; Nunes et al., 2006; Sauer et al., 2006).

## 2 OBJETIVO

### 2.1 GERAL

Avaliar a degradação de dois monoazo (AO7, DO34) e dois diazo corantes (DR23 e DY86) utilizando a fotólise direta (UV), reação com peróxido de hidrogênio e radiação UV ( $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ ), reações Fenton ( $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ ) e foto-Fenton ( $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ ).

### 2.3 ESPECÍFICO

- Otimizar as condições experimentais através do planejamento fatorial  $2^3$  e da análise estatística para degradação de cada azo corante.
- Avaliar a degradação da mistura formada pelos quatro azo corantes através do processo foto-Fenton.
- Analisar a qualidade da água tratada pelos processos Fenton e foto-Fenton segundo as normas do CONAMA.
- Avaliar a qualidade da água tratada pelos processos Fenton e foto-Fenton pelo crescimento do fungo *Botryosphaeria rhodina*.
- Avaliar a toxicidade da água tratada pelos processos Fenton e foto-Fenton através do microcrustáceo *Artemia salina*.

### 3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

#### 3.1 REAGENTES

##### 3.1.1 Tratamento Químico

Os azo corantes Direct Orange 34, DO34, (C<sup>16</sup>H<sup>11</sup>N<sup>2</sup>NaO<sub>4</sub>S - C.I. 40215) e Direct Yellow 86, DY86, (C<sub>3</sub>gH<sub>34</sub>NioNa<sub>4</sub>Oi<sub>3</sub>S<sub>4</sub> - C.I. 29325) foram gentilmente fornecidos pela DyStar. Os azo corantes Acid Orange 7, AO7, (C<sub>16</sub>H<sub>11</sub>N<sub>2</sub>NaO<sub>4</sub>S - C.I. 15510) e Direct Red 23, DR23, (C<sub>35</sub>H<sub>27</sub>N<sub>7</sub>Na<sub>2</sub>O<sub>10</sub>S<sub>2</sub> - C.I. 29160) foram gentilmente cedidos pela A. Chimical S/A. Todos os corantes foram usados como recebidos. Todos os outros reagentes como peróxido de hidrogênio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) > 60%, Nuclear; sulfato ferroso (FeSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O) 99%, Vetec; hidróxido de sódio (NaOH) 97%, Quimex; ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) 96 a 98%, Nuclear; oxalato de sódio (NaC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) 99,5%, Vetec; permanganato de potássio (KMnO<sub>4</sub>) 99%, Vetec foram de grau analítico. Todas as soluções foram preparadas usando água ultrapura obtida através do ultrapurificador Elga modelo USF CE.

O microrganismo utilizado neste trabalho foi o fungo *Botryosphaeria rhodina*. Todos os reagentes utilizados na avaliação com este fungo foram de grau analítico como citrato de sódio (Na<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>.2H<sub>2</sub>O) 99%, Biotec; dihidrogenofosfato de potássio (KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>) 98%, Nuclear; nitrato de amônio (NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>) 98%, Nuclear; sulfato de magnésio (MgSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O) 98%, Chemco; cloreto de cálcio (CaCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O) 100%, Vetec; ácido cítrico (C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub>) 99%, Synth; sulfato de zinco (ZnSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O) 99%, Synth; sulfato ferroso amoniacal (Fe(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.12H<sub>2</sub>O) 98%, Synth; sulfato de cobre (CuSO<sub>4</sub>.5H<sub>2</sub>O) 98%, Quimibrás; sulfato de manganês (MnSO<sub>4</sub>.H<sub>2</sub>O) 98%, CAAL; ácido bórico (H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>) 99%, Merck; molibdato de sódio (Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O) 84%, Synth; D-glicose anidra (C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>) 99%, Nuclear e agar, Biobrás.

O microcrustáceo utilizado foi a *Artemia salina* (Maramar). Todos os reagentes para o bioteste como cloreto de sódio (NaCl) 98%, Synth; cloreto de cálcio (CaCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O) 99%, Nuclear; brometo de potássio (KBr) 98%, Synth; cloreto de potássio (KCl) 98%, Merck; sulfato de sódio (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) 98%, Merck; bicarbonato de sódio (NaHCO<sub>3</sub>) 98%, Synth; cloreto de magnésio (MgCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O) 98%, Merck, foram de grau analítico.

### 3.2 PREPARO DE SOLUÇÕES 3.2.1 SOLUÇÕES DE CORANTES

Todas as soluções dos azo corantes foram preparadas a  $1,5 \times 10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup>. As soluções de acid orange 7 (AO7), direct orange 34 (DO34), direct red 23 (DR23) e direct yellow 86 (DY86) foram preparadas adicionando-se 53, 45, 122 e 160 mg, respectivamente, em balão volumétrico de 1,0 L completando-se o volume com água ultrapura e dissolvidas à frequência de 40 kHz no sonicador por 30 min. A mistura formada pelos quatro corantes com a concentração total de  $1,5 \times 10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup> foi dissolvida em 1,0 L de água ultrapura. Todas as soluções foram armazenadas em frasco âmbar a temperatura ambiente. O pH da solução de corante preparada foi denominado como pH natural. Os pHs naturais foram iguais a 6,2; 6,6; 6,9 e 6,5 para AO7, DO34, DR23 e DY86, respectivamente.

### 3.2.2 Solução de Peróxido de Hidrogênio

A concentração de peróxido de hidrogênio, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, foi determinada (Jeffery et al., 1992) colocando-se em Erlenmeyer de 250,0 mL, 10,0 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> diluído na proporção 1:20 em água ultrapura e 3,0 mL de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 3,0 mol L<sup>-1</sup>. Esta solução foi titulada com KMnO<sub>4</sub> 0,1 mol L<sup>-1</sup>, previamente padronizada com oxalato de sódio, NaC<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 0,1 mol L<sup>-1</sup>. Como o volume gasto da solução de KMnO<sub>4</sub> foi de 144,0

mL, a percentagem de massa foi de 61,2% (m/v). Foram utilizadas as concentrações de  $7,5 \times 10^{-3}$ ,  $3,0 \times 10^{-2}$  e  $1,5 \times 10^{-1}$  mol L<sup>-1</sup>.

### 3.2.3 Solução de Sulfato Ferroso em Ácido Sulfúrico

A concentração de 0,1 mol L<sup>-1</sup> foi preparada adicionando-se 16,7 mL de ácido sulfúrico, completando-se o volume para 500,0 mL com água ultrapura e utilizada no preparo da solução estoque de sulfato ferroso. A solução de sulfato ferroso  $5,0 \times 10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup> foi preparada, adicionando-se 278 mg em balão volumétrico de 200,0 mL e completando-se o volume com a solução de ácido sulfúrico 0,1 mol L<sup>-1</sup>. Foram utilizadas concentrações de  $5,0 \times 10^{-5}$  e  $5,0 \times 10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup> de sulfato ferroso.

### 3.2.4 Meio Mínimo de Vogel (1956)

O meio mínimo de Vogel foi preparado adicionando-se 150 g de citrato de sódio, 250 g de diidrogenofosfato de potássio monobásico, 100 g nitrato de amônio, 10 g de sulfato de magnésio, 5 g de cloreto de cálcio, 2,5 mL de solução de biotina 10% (m/v) e 5,0 mL de solução de elementos-traço em balão volumétrico de 1000 mL completando-se com água deionizada. A solução de elementos-traço foi obtida adicionando-se 5 g de ácido cítrico, 5 g de sulfato de zinco, 1 g de sulfato ferroso amoniacal, 0,25 g de sulfato de cobre, 0,05 g de sulfato de manganês, 0,05 g de ácido bórico e 0,05 g de molibdato de sódio em balão volumétrico de 100 mL e o volume completado com água deionizada.

### 3.2.5 Solução de Glucose

A solução estoque de glucose foi preparada a 10% (m/v) adicionando-se 10 g de glucose em 100 mL de água deionizada e dissolvida em banho ultrassônico por 10 minutos.

### 3.2.6 Solução de Vogel-Glicose-Ágar - VGA (Larpent & Larpent-Gourgaud, 1975)

100,0 mL de VGA foi preparada adicionando-se o mínimo de Vogel, 1% de glucose (m/v) como fonte de carbono e 2% de ágar (m/v).

### 3.2.7 Solução Salina Artificial

A solução salina artificial foi preparada, adicionando-se 24,0 g de cloreto de sódio, 1,5 g de cloreto de cálcio, 0,1 g de brometo de potássio, 0,7 g de cloreto de potássio, 4,0 g de sulfato de sódio, 0,2 g de bicarbonato de sódio, 11,0 g de cloreto de magnésio em 1,0 L de água deionizada.

## 3.3 MATERIAIS

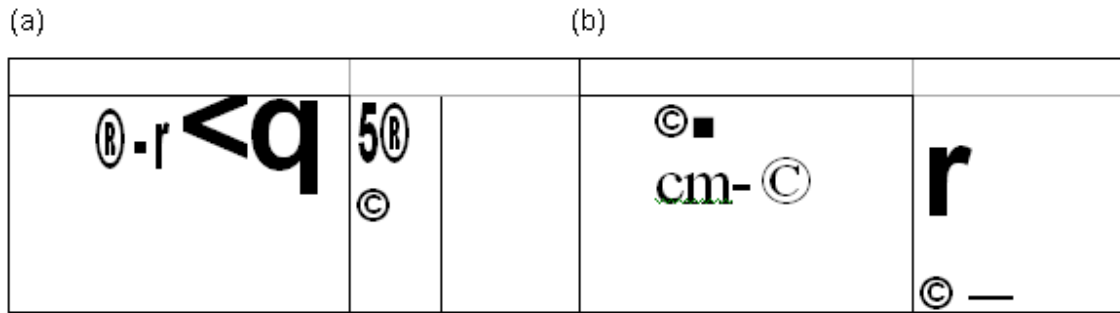
### 3.3.1 Sistema para Degradação

A lâmpada de vapor de mercúrio 125W sem bulbo, Philips HPL-N, foi usada para irradiar as soluções. A sonda do termômetro digital, Custom CT-280WR, foi inserida no reator para medir a temperatura da mistura reacional. A seringa de 3 mL, Plastipak, foi usada para coletar as alíquotas de corante durante o experimento. O tubo de reação (1,5 mL) foi utilizado para armazenar a amostra removida. Micropipetas, Biohit Proline pipetor (50-200  $\mu\text{L}$  e 200-1000  $\mu\text{L}$ ) e Boeco Germany (10-100 foram utilizadas para adicionar a solução de sulfato ferroso e de peróxido de hidrogênio à solução de corante. Os filtros de membrana de teflon não estéril - Millipore JBR610291 (porosidade 0,22  $\mu\text{m}$  e diâmetro 13mm) foram utilizados para remover o lodo de ferro da água tratada. Todas as soluções foram preparadas em vidrarias comuns de laboratório como balões volumétricos, pipetas graduadas, béqueres e outros.

### 3.3.2 Câmara de Reação

As reações foram realizadas no interior de uma câmara de madeira com dimensões iguais a 50x50x50 cm, como mostra a Figura 8. A parte frontal é provida de uma cortina de tecido preto para evitar a dispersão da radiação emitida pela lâmpada (1), fixada na parte superior e central (processo foto-Fenton, Fig. 8a) assim como evitar a entrada da luz ambiente no processo Fenton (Fig. 8b). A intensidade luminosa ou irradiância da lâmpada foi medida a aproximadamente 10 cm da parte inferior do bulbo da lâmpada através do radiômetro posicionado à superfície da solução. A intensidade média foi de  $(350 \pm 30) \text{ cm}^{-2}$  em 365 nm. Sobre o agitador magnético (2), posicionado na parte central da base da câmara, foi colocado o reator cilíndrico de borossilicato com tampa (3). Este reator com capacidade de 200 mL (9 cm de altura, 6 cm de diâmetro interno) e parede lateral dupla permitiu a circulação de água proveniente do banho termostático com refrigeração (4) para controle da temperatura em 30°C. A coleta de amostras foi feita através de uma cânula de silicone (55 cm de comprimento e 13 mm de diâmetro) com uma das extremidades imersa na solução e a outra conectada a uma seringa de plástico de 3 mL (5). Alíquotas de 1,0 mL foram coletadas em tempos pré-

determinados, armazenadas em tubos de reação (1,5 mL), analisadas no espectrofotômetro e medido o pH. A solução remanescente na cânula foi devolvida ao reator com o auxílio da mesma seringa.



**Figura 8** - Representação esquemática da câmara utilizada para realização dos processos de fotólise, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV, foto-Fenton (a) e Fenton (b).

### 3.4 EQUIPAMENTOS

#### 3.4.1 Processo Químico

Todos os reagentes foram pesados em balança analítica, AND HR-200. O banho ultrassônico, Thornton Gastrinox T7, foi utilizado para dissolver os corantes em água ultrapura. O pH das soluções de corante foi medido no pHmetro, Tecnal TEC2. Todas as soluções foram homogeneizadas a 600 rpm através do agitador magnético, Fisaton Mod 752. O banho termostático com refrigeração, Microquímica MQBTC 99-20, foi utilizado para controlar a temperatura da reação. Todos os materiais foram secados em estufa de secagem e esterilização, FANEM 315-SE. As alíquotas coletadas em tempos pré-determinados foram analisadas no espectrofotômetro UV-Vis, Hitachi U-3000. A intensidade de emissão da lâmpada de mercúrio sem bulbo foi medida em 365 nm com um radiômetro, Topcon UVR-2.

### 3.4.2 Avaliação Biológica

O fungo *Botryosphaeria rhodina* foi mantido em estufa bacteriológica a 28°C para manutenção e inoculação do microrganismo. Os ensaios com o fungo foram agitados na mesa agitadora orbital, Marconi MA 140 CFT. A biomassa micelial produzida pelo fungo foi secada a 100°C em estufa retilínea, FANEM 315-SE, e pesada em balança analítica, AND HR-200.

### 3.4.3 Análise Físico-química da Água

A demanda química de oxigênio (DQO) foi determinada pelo método de oxidação ácida por dicromato e analisada no COD Reactor - HACH DRB 200. A demanda bioquímica de oxigênio (DBO), produzidos após 5 dias de incubação, e o oxigênio dissolvido (OD) foram determinadas no Dissolved Oxygen Meter - YSI 5100. A turbidez da amostra foi medida pelo Turbidimeter - HACH 2100P. A cor foi analisada pelo Nessler Quanti 200 - Policontrol.

## 3.5 MÉTODOS

### 3.5.1 Planejamento e Otimização dos Experimentos

Fatores como concentração de peróxido de hidrogênio (1), sulfato ferroso (2) e pH (3), mostrados na Tabela 1, foram utilizados no planejamento fatorial  $2^3$  para investigar a degradação de quatro azo corantes (AO7, DO34, DR23 e DY86).

**Tabela 1** - Condições experimentais utilizadas no planejamento fatorial  $2^3$  a  $30^\circ\text{C}$  na degradação dos azo corantes AO7, DO34, DR23 e DY86 ( $1,5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ ) por processos Fenton e foto-Fenton.

Fator		Nível	
		-	+
1	$[\text{H}_2\text{O}_2] / \text{mol L}^{-1}$	$7,5 \times 10^{-3}$	$3,0 \times 10^{-2}$
2	$[\text{Fe}^{2+}] / \text{mol L}^{-1}$	$5,0 \times 10^{-5}$	$5,0 \times 10^{-4}$
3	pH	3,0	4,0

A Tabela 2 mostra a combinação dos três fatores em dois níveis (inferior e superior), no total de 8 experimentos para cada um dos processos, Fenton e foto-Fenton. Portanto, 16 experimentos foram realizados para cada azo corante. Nesta tabela, os níveis inferiores e superiores, mostrados na primeira coluna, foram alternados de um em um, na segunda de dois em dois e na terceira de quatro em quatro. A resposta usada no planejamento foi a constante de velocidade de degradação,  $k_{obs}$ , calculada graficamente a partir da inclinação da equação de velocidade de primeira ordem, sob condições de pseudo-primeira ordem, ou seja, usando a concentração do peróxido de hidrogênio muito maior que a do azo corante.

**Tabela 2** - Planejamento fatorial 23 obtido a partir da concentração de peróxido de hidrogênio, de sulfato ferroso e de pH na degradação dos azos corantes (AO7, DO34, DR23 e DY86) por processos Fenton e foto-Fenton.

Ensaio	Fator		
	[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] / mol L <sup>-1</sup>	[FeSO <sub>4</sub> ] / mol L <sup>-1</sup>	pH
1	7,5x10 <sup>-3</sup>	5,0x10 <sup>-5</sup>	3,0
2	3,0x10 <sup>-2</sup>	5,0x10 <sup>-5</sup>	3,0
3	7,5x10 <sup>-3</sup>	5,0x10 <sup>-4</sup>	3,0
4	3,0x10 <sup>-2</sup>	5,0x10 <sup>-4</sup>	3,0
5	7,5x10 <sup>-3</sup>	5,0x10 <sup>-5</sup>	4,0
6	3,0x10 <sup>-2</sup>	5,0x10 <sup>-5</sup>	4,0
7	7,5x10 <sup>-3</sup>	5,0x10 <sup>-4</sup>	4,0
8	3,0x10 <sup>-2</sup>	5,0x10 <sup>-4</sup>	4,0

### 3.5.2 Medida da Concentração do Corante Degradado

A concentração do corante degradado foi determinada no comprimento de onda,  $\lambda$ , de maior absorção no intervalo de 200 a 900 nm por espectrofotometria UV-VIS. Os comprimentos de onda de máxima absorção para o acid orange 7, o direct orange 34, o direct red 23 e o direct yellow 86 foram 485, 410, 505 e 373 nm, respectivamente.

### 3.5.2.1 Curva Analítica de Calibração para Determinação da Concentração de Corante

A curva analítica de calibração para cada azo corante foi obtida variando-se a concentração de  $4,0 \times 10^{-7}$  a  $2 \times 10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup>. A absorvidade molar,  $\epsilon$ , dos corantes investigados foram iguais a  $1,33 \times 10^4$  mol<sup>-1</sup> L cm<sup>-1</sup> ( $r^2=0,999$ ) para o AO7,  $1,06 \times 10^4$  mol<sup>-1</sup> L cm<sup>-1</sup> ( $r^2=0,999$ ) para o DO34,  $2,24 \times 10^4$  mol<sup>-1</sup> L cm<sup>-1</sup> ( $r^2=0,999$ ) para o DR23,  $1,89 \times 10^4$  mol<sup>-1</sup> L cm<sup>-1</sup> ( $r^2 = 0,997$ ) para o DY86, determinada a partir da lei de Beer-Lambert. As absorvâncias das amostras coletadas foram convertidas em concentração através da curva analítica de calibração.

### 3.5.3 Análise da Qualidade de Água

As análises de demanda química de oxigênio (DQO), de demanda bioquímica de oxigênio (DBO), de oxigênio dissolvido (OD), de cor, de turbidez e de pH foram realizadas para a água armazenada, em um recipiente plástico, após tratamento químico. Além disso, foram realizados os testes biológicos com o fungo *Botryosphaeria rhodina* e o microcrustáceo *Artemia salina*.

As análises de DQO, DBO, OD, cor, turbidez e pH foram realizadas no Laboratório de Hidráulica e Saneamento do Centro de Tecnologia e Urbanismo da UEL.

#### 3.5.3.2 Teste Biológico com o Fungo *Botryosphaeria rhodina*

A água descontaminada ou tratada pelos processos Fenton e foto-Fenton foi utilizada para avaliar o crescimento do fungo ligninolítico *Botryosphaeria rhodina* (Barbosa et al, 1996). Para isto, foram transferidas 3 discos de 0,7 mm de diâmetro do *Botryosphaeria rhodina* ao meio líquido, composto pelo meio mínimo de

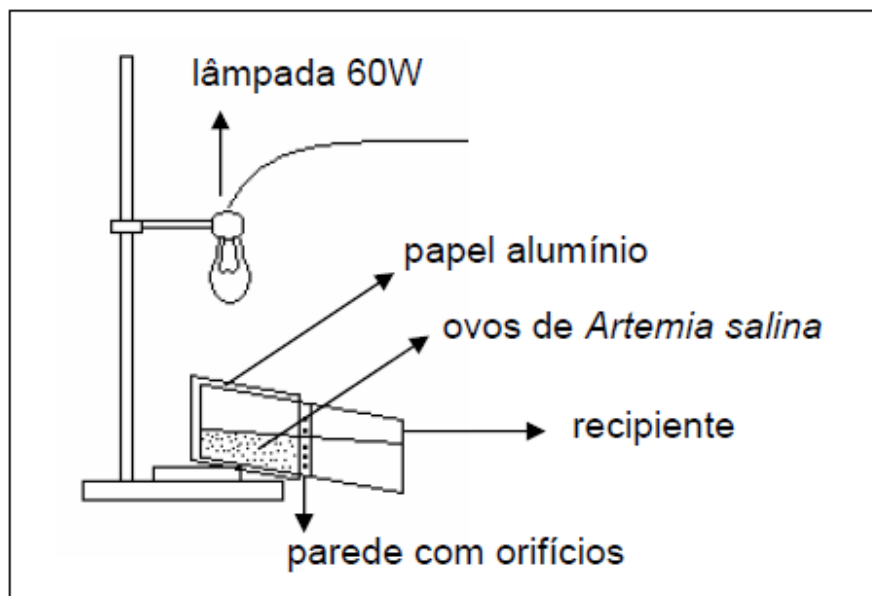
Vogel 2% (v/v), glucose 1% (m/v), água tratada (ensaios de A a C) ou água destilada (ensaios D, E), conforme a Tabela 3. Cada meio de cultivo foi desenvolvido em frasco de Erlenmeyer de 125 mL na proporção ar:meio (5:1). Nesta tabela, os cultivos A, B e C representam os meios para o crescimento do microrganismo, enquanto que D, E, F e G, mostram os meios de controle para avaliação do desenvolvimento do fungo. O meio D representa o controle do meio C e o E, o controle de A. Como os meios de cultivos foram realizados em triplicatas, os resultados constituem a média com desvio padrão. Estes frascos foram mantidos, sob agitação constante, durante 5 dias a temperatura ambiente. Todos os cultivos em meio líquido, inclusive os controles, foram interrompidos por centrifugação a 3000 rpm por 15 minutos. Destes, o fungo desenvolvido nos cultivos A, B, C, D e E foram levados para estufa a 100°C e mantidos por 24 horas para verificar a biomassa. Estas análises foram realizadas em um dos laboratórios do Departamento de Bioquímica e Biotecnologia do Centro de Ciências Exatas da UEL.

**Tabela 3** – Condições de cultivo do *Botryosphaeria rhodina* em água tratada pelos processos Fenton e foto-Fenton.

Cultivo	Fungo	Mínimo de Vogel/ mL	Glucose 1% (m/v)/ mL	Água tratada/ mL	H <sub>2</sub> O destilada/ mL
A	Sim	---	---	25,0	---
B	Sim	---	2,5	22,5	---
C	Sim	0,5	2,5	22,0	---
D	Sim	0,5	2,5	---	22,0
E	Sim	---	---	---	25,0
F	Não	0,5	2,5	---	22,0
G	Não	0,5	2,5	22,0	---

### 3.5.3.3 Teste de toxicidade com *Artemia salina*

O microcrustáceo *Artemia salina* foi submetido ao teste de toxicidade utilizando-se a solução salina artificial. Um recipiente (3x9x13 cm) foi dividido em dois compartimentos com uma placa de plástico (3x9 cm) colada com silicone (Figura 9). Esta placa continha orifícios de 2 mm de diâmetro separados por uma distância de aproximadamente 1 cm entre si para permitir a passagem dos microcrustáceos. A solução salina (~150 mL) foi adicionada ao recipiente em posição levemente inclinada. Em seguida, colocou-se uma quantidade de ovos de *Artemia* (~10 mg) na parte superior deste recipiente e cobriu-se com papel alumínio, mantendo-o sob iluminação de uma lâmpada incandescente (60 W) por 48 h para eclosão dos ovos.



**Figura 9** - Representação esquemática do teste de toxicidade com *Artemia salina*.

Subseqüentemente, a água tratada pelos processos Fenton e foto-Fenton ( $V_{at}$ ) foi adicionada aos 5 volumes diferentes de solução salina ( $V_{ss}$ ) para completar o volume de 5 mL conforme mostrado na Tabela 4.

**Tabela 4** – Proporção de solução salina ( $V_{ss}$ ) e água tratada ( $V_{at}$ ) usada no teste de toxicidade para *Artemia salina*.

Ensaio	$V_{ss}$ / mL	$V_{at}$ / mL	$V_{at} / V_{ss}$ / %
1	4,5	0,5	10
2	4,0	1,0	20
3	3,5	1,5	30
4	3,0	2,0	40
5	2,5	2,5	50

Com o auxílio de uma pipeta Pasteur, colocou-se de 10 a 12 *Artemias* em cada tubo e mantidos, sob iluminação, por 24 h.

Os cinco ensaios apresentados na Tabela 4 foram realizados em quadruplicata (a, b, c, d) e correspondem respectivamente a 10, 20, 30, 40 e 50% de água tratada/solução salina (v/v). A quantidade média,  $I_i$ , formada pelas quadruplicatas ( $I_{i a}$ ,  $I_{i b}$ ,  $I_{i c}$  e  $I_{i d}$ ) e o número de organismos vivos acumulados,  $V_i$  de cada ensaio foram calculados a partir das equações 14 e 15, respectivamente.

$$\bar{I}_i = \frac{(I_{ia} + I_{ib} + I_{ic} + I_{id})}{4} \quad (14)$$

$$V_i = \sum_{i=1}^{i=5} I_i \quad (15)$$

em que  $i$  representa os ensaios de 1 a 5.

A quantidade média,  $F_f$ , e o número de organismos vivos acumulados,  $M_m$ , após 24 h de inoculação em água tratada, foram calculados pelas equações 16 e 17, respectivamente.

$$\bar{F}_f = \frac{(F_{fa} + F_{fb} + F_{fc} + F_{fd})}{4} \quad (16)$$

$$M_m = \sum_{f=m}^{f=5} F_f \quad (17)$$

em que  $f$  e  $m$  correspondem aos ensaios de 1 a 5 após 24 h.

A porcentagem de organismos vivos em cada ensaio foi calculada através da equação 18:

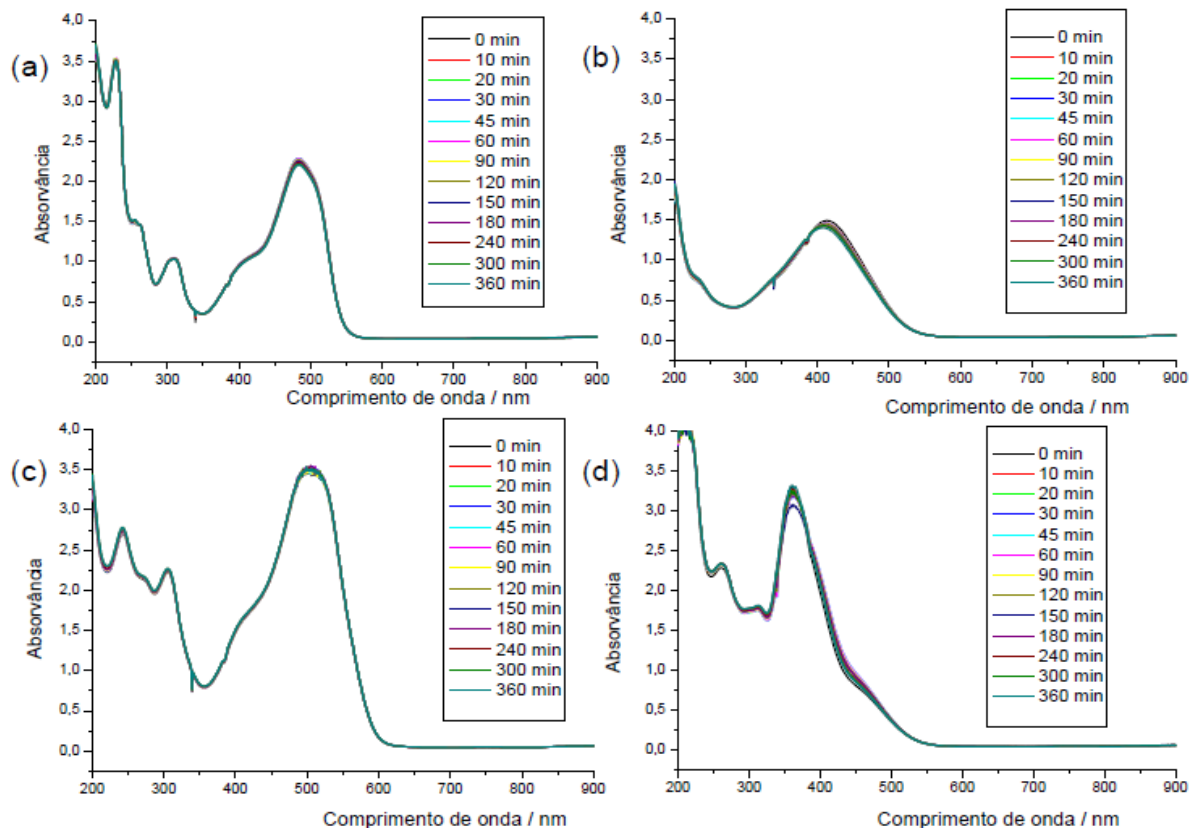
$$\% \text{ vivos} = \frac{V_n}{(V_n + M_n)} \times 100 \quad (18)$$

A dose letal para 50% de organismos-teste ( $DL_{50}$ ) é determinada pelo gráfico %vivos em função de  $\log(V_{at})$  e o seu valor (abscissa) é obtido interpolando-se 50% de organismos vivos na ordenada deste gráfico.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Fotólise Direta por Radiação Uv dos Azo Corantes

Todos os azos corantes AO7, DO34, DR23 e DY86, na concentração de  $1,5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ , foram submetidos à fotólise direta com a finalidade de averiguar a estabilidade à luz usando a lâmpada de vapor de Hg ( $350 \pm 30 \text{ cm}^{-2}$ ). Conforme as Figuras 10a-10d, estes azo corantes são pouco fotossensíveis, pois a absorvância diminuiu ao redor de 3% para AO7, 6% para DO34, 1% para DR23 e 6% para DY86 durante 6 h em pH natural a  $30^\circ\text{C}$  em reator fechado.



**Figura 10** - Espectros na região do UV-Vis que evidenciam a estabilidade dos azos corantes AO7 (a), DO34 (b), DR23 (c) e DY86 (d) a  $1,5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  submetidos à fotólise direta durante 6 h em pH natural a  $30^\circ\text{C}$

Conforme estes espectros, pode-se verificar a dificuldade de fotodegradação dos azo corantes, pois a espécie excitada por absorção de fóton de radiação UV (reação 19) não possui energia suficiente para degradá-lo adequadamente (Chacón et al., 2006). Além disso, a quantidade de moléculas de oxigênio dissolvida não oxida as moléculas de azo corante sob radiação, porque o ar sobre a solução é limitado em reator fechado e não supre a oxidação (Derosa & Crutchley, 2002).



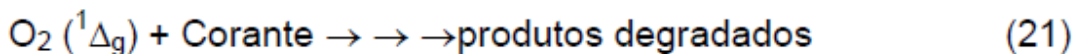
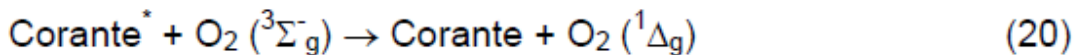
#### 4.2 DESCOLORAÇÃO DOS AZO CORANTES POR FOTÓLISE DE PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO

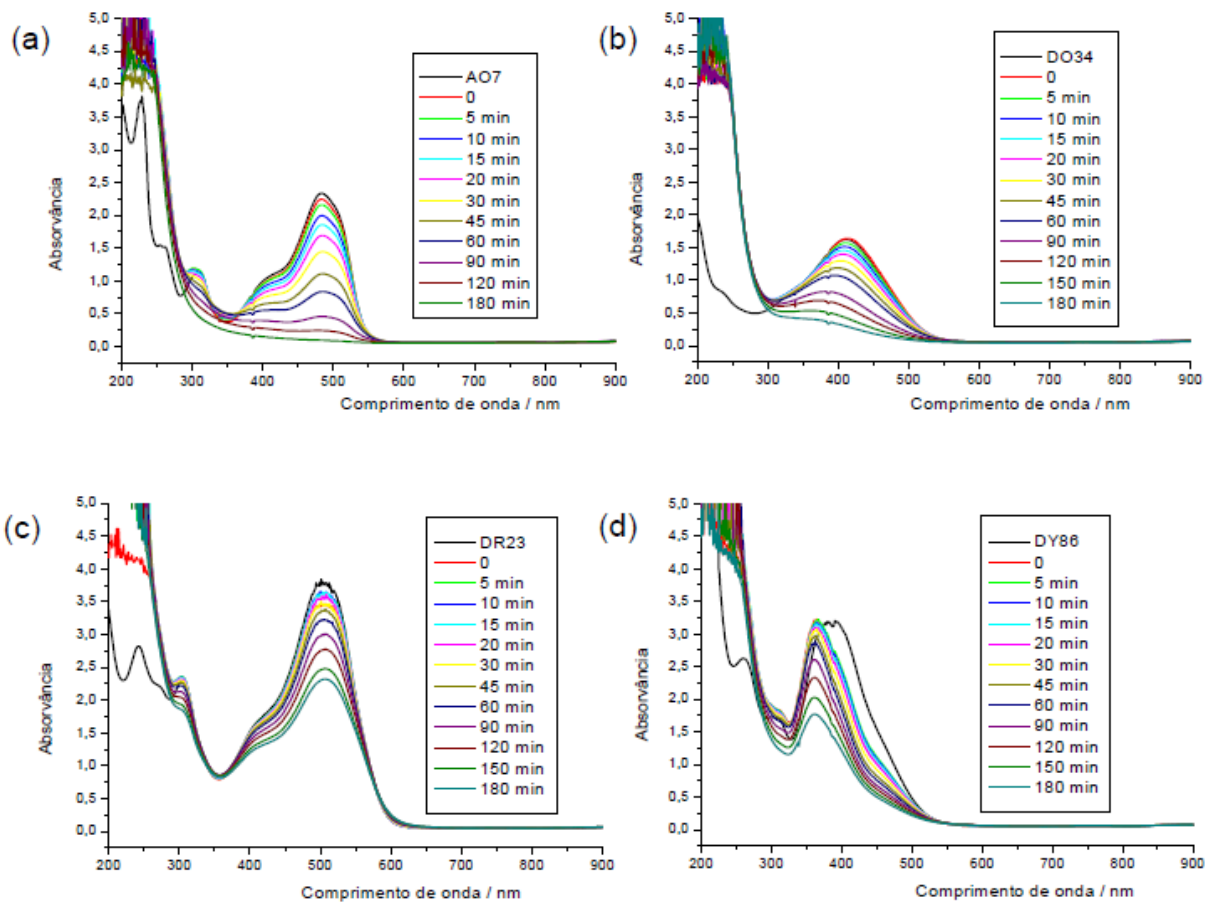
O efeito da concentração de peróxido de hidrogênio sobre a descoloração dos azos corantes cada qual com  $1,5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  foi investigado através da irradiação UV em pH natural em três concentrações ( $7,5 \times 10^{-3}$ ,  $3,0 \times 10^{-2}$  e  $1,5 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ ) de  $\text{H}_2\text{O}_2$  a  $30^\circ\text{C}$  por 3 h com o reator fechado. Nestas condições, a descoloração dos azo corantes foi maior em relação à fotólise direta como pode ser observada na Tabela 5. Este comportamento foi atribuído predominantemente à formação de radical hidroxila por fotólise do  $\text{H}_2\text{O}_2$ , conforme equação 1 ( $\text{H}_2\text{O}_2 + h\nu \rightarrow 2 \text{ } ^*\text{OH}$ ), desde que a contribuição do oxigênio presente no meio reacional foi pouco significativa, porque não há moléculas de  $\text{O}_2$  suficientes para promover e prosseguir a oxidação no reator fechado.

**Tabela 5** - Porcentagem de descoloração dos azo corantes na presença de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sob irradiação UV por 3 h a 30°C com o reator fechado.

[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] / mol L <sup>-1</sup>	% de descoloração			
	AO7	DO34	DR23	DY86
7,5x10 <sup>-3</sup>	0,7	1,7	0,1	0,7
3,0x10 <sup>-2</sup>	3,3	0,7	6,5	1,9
1,5x10 <sup>-1</sup>	2,5	2,9	0,8	4,3

Quando a irradiação dos azo corantes em 1,5x10<sup>-1</sup> mol L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> foi realizada com o reator aberto à atmosfera e agitação magnética, o AO7 foi 96% degradado, o DO34 82%, o DR23 32% e o DY86 45% em 3 horas a 30°C, conforme Figura 11a-11d. Estes resultados indicam o papel relevante do oxigênio no processo de descoloração do corante. Como no caso do reator fechado, o corante é excitado pela absorção de um fóton (equação 19). Neste caso o excesso de energia da molécula de corante é transferido para o oxigênio (<sup>3</sup>Z<sub>g</sub>) fotossensibilizando-o para o estado singleto (<sup>1</sup>A<sub>g</sub>), altamente reativo com tempo de vida maior, pois a transição ao estado fundamental é lento, devido à mudança de multiplicidade do spin, conforme equação 20. Este oxigênio singleto oxida o corante, degradando-o em moléculas menores (equação 21) ou desativando-o para o oxigênio tripleto, conforme equação 22 (Gutiérrez et al., 1995; Kuramoto, 1996; Derosa & Crutchley, 2002).





**Figura 11** - Espectros na região do UV-Vis durante a degradação de AO7 (a), DO34 (b), DR23 (c) e DY86 (d) a  $1,5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  em pH natural a  $30^\circ\text{C}$  sem a tampa do reator na presença de  $\text{H}_2\text{O}_2$   $1,5 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ .

### 4.3 PROCESSOS FENTON E FOTO-FENTON

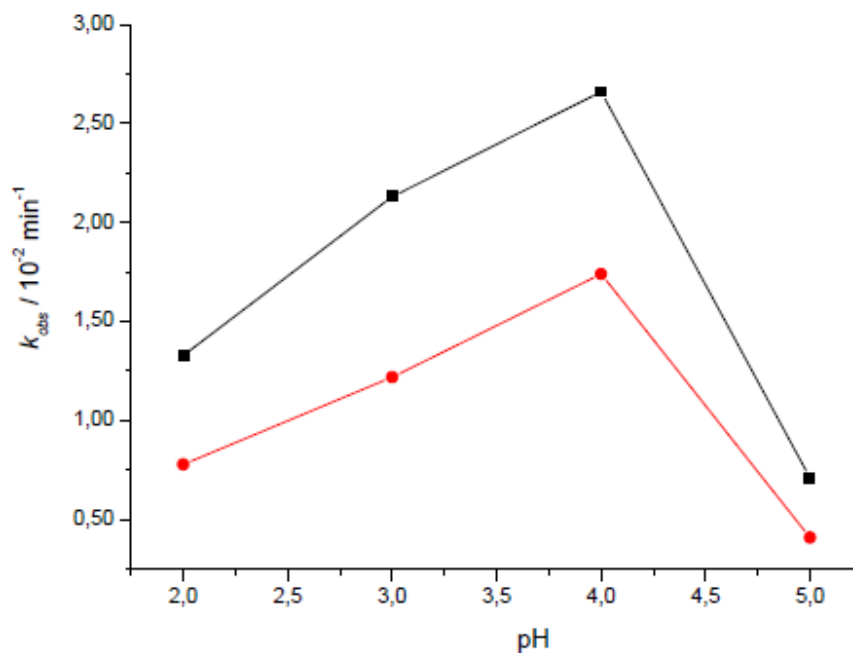
#### 4.3.1 Degradação de Direct Red 23

Inicialmente, os efeitos da variação do pH, da concentração de peróxido de hidrogênio e da concentração de sulfato ferroso foram investigados na degradação do diazo corante direct red 23 (DR23) pelos processos Fenton e foto-Fenton a  $30^\circ\text{C}$ ,

para encontrar os limites inferiores e superiores dos fatores do planejamento fatorial  $2^3$ . Estes limites foram utilizados para os três outros azo corantes.

#### 4.3.1.1 Efeito do pH

A degradação de direct red 23 (DR23)  $1,5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  pelos processos Fenton e foto-Fenton foi investigada, variando-se o pH de 2,0 a 5,0 em  $5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  e  $3,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$  a  $30^\circ\text{C}$ , conforme estão apresentadas na Figura 12.

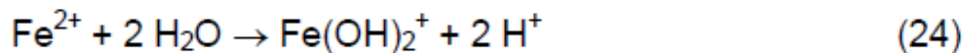


**Figura 12** - Constante de velocidade de degradação de direct red 23 ( $1,5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ ) em  $5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{FeSO}_4$  e  $3,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$  em função do pH pelos processos Fenton (•) e foto-Fenton (■) a  $30^\circ\text{C}$ .

As constantes de velocidade de degradação aumentaram de  $0,78 \times 10^{-2}$  para  $1,74 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$  para o processo Fenton e de  $1,33 \times 10^{-2}$  para  $2,66 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$  para o foto-Fenton, quando se variou o pH de 2,0 a 4,0. Este aumento na constante de velocidade pode ser justificado pelo aumento de íon  $\text{Fe}^{2+}$ , responsável pela formação de radical hidroxila e pela continuidade do processo de oxidação, pois o ferro é encontrado na forma de  $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ , segundo a reação 6 (pág. 14). A pequena percentagem de descoloração em  $\text{pH} < 4,0$  pode ser atribuída à formação de  $\text{H}_2\text{O}$  pela reação do radical hidroxila com o íon  $\text{H}^+$ , segundo a reação 23 (Lucas & Peres, 2006):



Em pH 5,0 houve diminuição na constante de velocidade de degradação de  $1,74 \times 10^{-2}$  para  $0,41 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$  para o processo Fenton e  $2,66 \times 10^{-2}$  para  $0,71 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ , para o foto-Fenton. Esta diminuição pode ser justificada pela precipitação de  $\text{Fe}^{2+}$ , como por exemplo, o  $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$  desativando o processo oxidativo e inibindo a formação de radical hidroxila pela reação do  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{H}_2\text{O}_2$  (Lucas & Peres, 2006), conforme reação 24.

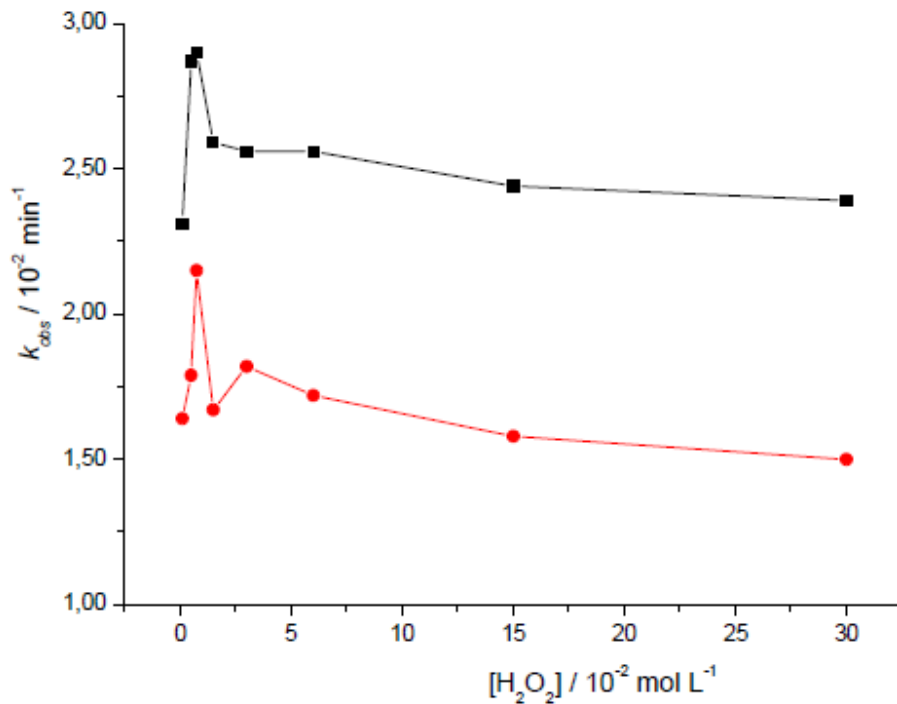


Portanto, o pH foi fixado em 4,0 na degradação de DR23 pelos processos Fenton e foto-Fenton a  $30^\circ\text{C}$ .

#### 4.3.1.2 Efeito da concentração de peróxido de hidrogênio

A degradação de DR23  $1,5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  pelos processos Fenton e foto-Fenton foi investigada variando-se a concentração do peróxido de hidrogênio de  $1,0 \times 10^{-2}$

<sup>3</sup> a  $3,0 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$  em  $5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  e pH 4,0 a  $30^\circ\text{C}$ . Os resultados obtidos estão apresentados na Figura 13.



**Figura 13** - Constante de velocidade de degradação de direct red 23 ( $1,5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ ) em  $5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{FeSO}_4$  e pH 4,0 em função da concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  pelos processos Fenton (•) e foto-Fenton (■) a  $30^\circ\text{C}$ .

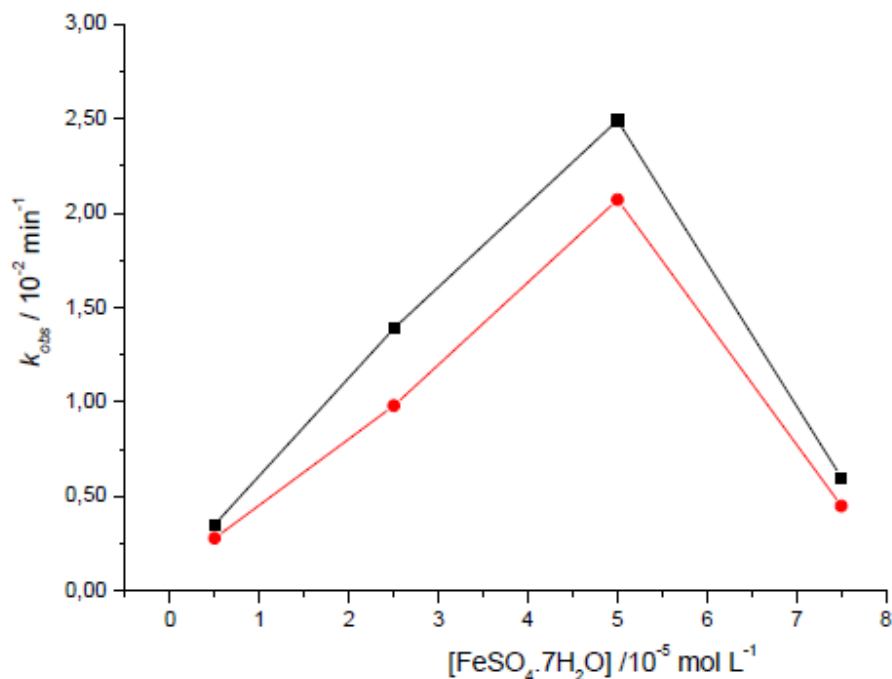
O aumento na concentração de peróxido de hidrogênio de  $1,0 \times 10^{-3}$  a  $7,5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ , favoreceu a formação do radical hidroxila para os dois processos. Por outro lado, quando foi aumentada de  $1,5 \times 10^{-2}$  a  $3,0 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ , houve diminuição na constante de velocidade de descoloração do DR23 em ambos os processos. Isto pode ser atribuído à reação do radical hidroxila com o  $\text{H}_2\text{O}_2$  formando espécies menos reativas como o hidroperoxila,  $^{\cdot}\text{O}_2\text{H}$ , conforme a reação 25. Estas espécies podem reagir com o radical hidroxila, equação 26, desativando o processo de oxidação (Schrank et al., 2005; Laa & Le, 2006; Lucas & Peres, 2006).



Portanto, a concentração de peróxido de hidrogênio foi fixada em  $7,5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  na degradação de DR23 pelos processos Fenton e foto-Fenton a  $30^\circ\text{C}$ .

#### 4.3.1.3 Efeito da concentração de sulfato ferroso

A concentração de sulfato ferroso na degradação de DR23 pelos processos Fenton e foto-Fenton foi variada de  $5,0 \times 10^{-6}$  a  $7,5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  para  $7,5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e pH 4,0 a  $30^\circ\text{C}$ , conforme a Figura 14.



**Figura 14** - Constante de velocidade de degradação do direct red 23  $1,5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  em  $7,5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e pH 4,0 em função da concentração de  $\text{FeSO}_4$  pelos processos Fenton (●) e foto-Fenton (■) a  $30^\circ\text{C}$ .

Quando se variou a concentração de íon  $\text{Fe}^{2+}$  de  $5,0 \times 10^{-6}$  a  $5,0 \times 10^{-5}$  mol  $\text{L}^{-1}$ , a constante de velocidade de degradação de DR23 aumentou de  $0,28 \times 10^{-2}$  e  $0,35 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$  para  $2,07 \times 10^{-2}$  e  $2,49 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ , respectivamente para os processos Fenton e foto-Fenton. Este aumento pode ser atribuído à formação de um maior número de radical hidroxila pelo íon  $\text{Fe}^{2+}$ , segundo a reação 3. Por outro lado, em  $\text{Fe}^{2+} 7,5 \times 10^{-5}$  mol  $\text{L}^{-1}$ , a diminuição da constante de velocidade pode ser justificada pela reação de  $\text{Fe}^{2+}$  com as espécies reativas  $^{\bullet}\text{OH}$  e  $^{\bullet}\text{O}_2\text{H}$  do meio reacional, conforme as equações 27 e 28 (Laat & Le, 2006):



Portanto, a concentração de sulfato ferroso foi fixada em  $5,0 \times 10^{-5}$  mol  $\text{L}^{-1}$  na degradação de DR23 pelos processos Fenton e foto-Fenton a  $30^{\circ}\text{C}$ .

#### 4.3.2 Planejamento Fatorial $2^3$

As constantes de velocidade de descoloração,  $k_{obs}$ , dos azo corantes (AO7, DO34, DR23 e DY86) pelos processos Fenton e foto-Fenton a  $30^{\circ}\text{C}$  são apresentadas na Tabela 6. De um modo geral, o processo foto-Fenton foi mais rápido. Dos quatro azo corantes, o AO7 apresentou a maior constante de velocidade ( $208,1 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ ) em  $\text{H}_2\text{O}_2 3,0 \times 10^{-2}$  mol  $\text{L}^{-1}$ ,  $\text{Fe}^{2+} 5,0 \times 10^{-5}$  mol  $\text{L}^{-1}$  e  $\text{pH} = 3,0$  (ensaio 2) enquanto que a menor ( $3,7 \times 10^{-8} \text{ min}^{-1}$ ) ocorreu para a degradação de DO34 nas mesmas concentrações de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e  $\text{Fe}^{2+}$  porém em  $\text{pH} 4,0$  (ensaio 6), ambos pelo processo Fenton.

**Tabela 6** - Constantes de velocidade de descoloração,  $k_{obs}$ , dos azo corantes, acid orange 7 (AO7), direct orange 34 (DO34), direct red 23 (DR23) e direct yellow 86 (DY86), pelos processos Fenton e foto-Fenton para oito condições do planejamento fatorial.

Ensaio	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Fe <sup>2+</sup>	pH	$k_{obs} / 10^{-3} \text{ min}^{-1}$							
				Fenton				Foto-Fenton			
				AO7	DO34	DR23	DY86	AO7	DO34	DR23	DY86
1	-	-	-	59,9	28,6	25,1	7,9	85,4	42,7	31,4	12,4
2	+	-	-	208,1	14,7	25,8	12,7	146,3	26,2	33,1	10,9
3	-	+	-	60,7	22,0	27,9	15,4	53,0	46,0	35,8	17,8
4	+	+	-	116,8	17,2	32,5	10,1	76,2	24,3	37,4	12,4
5	-	-	+	23,9	2,1	9,4	0,1	27,4	15,2	20,1	0,07
6	+	-	+	60,7	0,000037	20,1	1,4	78,2	0,6	30,7	1,1
7	-	+	+	7,2	0,037	19,5	1,2	23,0	8,4	25,4	0,05
8	+	+	+	44,4	0,035	29,8	0,08	65,5	1,4	31,2	0,08

#### 4.3.2.1 Degradação de acid orange 7 (AO7)

As percentagens de degradação do monoazo corante AO7 para os processos Fenton e foto-Fenton foram respectivamente iguais a 98% e 97% em 45 min de reação no ensaio 2 (pH 3,0, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>  $3,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$  e Fe<sup>2+</sup>  $5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ), apresentando as constantes de velocidade maiores equivalentes a  $208,1 \times 10^{-3}$  e  $146,3 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ . Isto significa que, utilizando a concentração de Fe<sup>2+</sup>  $5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  em pH 3,0, o aumento na concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> de  $7,5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  (ensaio 1) para  $3,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$  (ensaio 2), favoreceu a degradação do AO7 devido à formação de um maior número de radical hidroxila. Por outro lado, utilizando-se Fe<sup>2+</sup>  $5,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ , H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>  $7,5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  e pH 4,0 (ensaio 7), obteve-se o menor valor de  $k_{obs}$  ( $7,2 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ ). Aumentando a concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> para  $3,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$  (ensaio 8) a constante de velocidade aumentou para  $44,4 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$  indicando que H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> é o fator limitante na produção de \*OH nos dois processos.

#### 4.3.2.2 Degradação de direct orange 34 (DO34)

As constantes de velocidade de degradação do monoazo corante DO34, tanto no processo Fenton quanto no foto-Fenton, foram menores quando comparadas as de AO7, como podem ser observadas na Tabela 6.

O ensaio 6 (pH 4,0, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 3,0x10<sup>-2</sup> mol L<sup>-1</sup> e Fe<sup>2+</sup> 5,0x10<sup>-5</sup> mol L<sup>-1</sup>) foi extremamente lento (3,7x10<sup>-8</sup> min<sup>-1</sup>) para o processo Fenton e um pouco mais rápida para o foto-Fenton (0,6x10<sup>-3</sup> min<sup>-1</sup>), indicando que a molécula de direct orange 34 apresenta maior estabilidade e menor reatividade que o acid orange 7 em pH 4,0. Aumentando a concentração de Fe<sup>2+</sup> (ensaio 8) a constante de velocidade aumentou de 3,7x10<sup>-5</sup> para 1,4x10<sup>-3</sup> min<sup>-1</sup> respectivamente para Fenton e foto-Fenton, catalisando ambas as reações.

Entre as condições investigadas para o processo Fenton, no ensaio 1 (pH 3,0, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 7,5x10<sup>-3</sup> mol L<sup>-1</sup> e Fe<sup>2+</sup> 5,0x10<sup>-5</sup> mol L<sup>-1</sup>) o DO34 apresentou a maior constante de velocidade (28,6x10<sup>-3</sup> min<sup>-1</sup>), ou seja, 90% do azo corante foi degradado em 60 min de reação. Esta constante de velocidade está relacionada à concentração de Fe<sup>2+</sup>, já que a mesma diminuiu para 22,0x10<sup>-3</sup> min<sup>-1</sup> quando se utilizou 5,0x10<sup>-4</sup> mol L<sup>-1</sup> (ensaio 3).

Para o foto-Fenton, a presença de radiação UV na degradação de DO34 aumentou a constante de velocidade de 28,6x10<sup>-3</sup> para 42,7x10<sup>-3</sup> min<sup>-1</sup>, quando se utilizou H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 7,5x10<sup>-3</sup> mol L<sup>-1</sup>, Fe<sup>2+</sup> 5,0x10<sup>-5</sup> mol L<sup>-1</sup> e pH 3,0 (ensaio 1). Entretanto, a maior constante de velocidade foi obtida, quando se utilizou Fe<sup>2+</sup> 5,0x10<sup>-4</sup> mol L<sup>-1</sup>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 7,5x10<sup>-3</sup> mol L<sup>-1</sup> e pH 3,0 (ensaio 3) atribuída à presença de uma maior concentração do íon ferroso. Neste ensaio, o DO34 foi 88% degradado em 90 min de reação.

#### 4.3.2.3 Degradação de direct red 23 (DR23)

A partir da Tabela 6 observa-se que a degradação do diazo corante DR23 é mais rápida pelo processo foto-Fenton. As maiores constantes de velocidade de degradação de  $32,5 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$  para o Fenton e  $37,4 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$  para o foto-Fenton, ocorreram quando se utilizou  $\text{H}_2\text{O}_2$   $3,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$   $5,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  e pH 3,0 (ensaio 4), degradando respectivamente 99% e 98% em 90 min de reação, indicando que neste caso a luz parece não ser relevante. Mantendo-se fixo o pH em 3,0, as constantes de velocidade diminuíram de  $32,5 \times 10^{-3}$  para  $25,1 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$  no processo Fenton e de  $37,4 \times 10^{-3}$  para  $31,4 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$  no processo foto-Fenton. Esta tendência de diminuição na constante de velocidade pode ser atribuída à variação simultânea das concentrações de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e de  $\text{Fe}^{2+}$ .

Por outro lado, mantendo-se fixo o pH em 4,0, as constantes de velocidade variaram de forma aleatória para ambos os processos. Como as constantes de velocidade atingiram valores como  $29,8 \times 10^{-3}$  e  $31,2 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$  (ensaio 8,  $\text{H}_2\text{O}_2$   $3,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$   $5,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  e pH 4,0) respectivamente para os processos Fenton e foto-Fenton, pode ser atribuído que a dependência de pH na degradação de DR23 não é significativa.

#### 4.3.2.4 Degradação de direct yellow 86 (DY86)

As degradações do diazo corante DY86 apresentaram constantes de velocidades menores do que as de DR23 para os dois processos. Isto significa que o radical hidroxila formado durante o processo não interage com a molécula de DY86 devido ao caráter básico do anel triazínico.

As constantes de velocidade de degradação de DY86 variaram de forma aleatória em relação aos fatores investigados (concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , concentração de  $\text{Fe}^{2+}$  e pH) para os processos Fenton e foto-Fenton. Mantendo-se

constante o pH em 3,0, o ensaio 3 ( $\text{H}_2\text{O}_2$   $7,5 \times 10^{-3}$  mol  $\text{L}^{-1}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$   $5,0 \times 10^{-4}$  mol  $\text{L}^{-1}$ ) apresentou as maiores constantes de velocidade de  $15,4 \times 10^{-3}$  e  $17,8 \times 10^{-3}$   $\text{min}^{-1}$  para os processos Fenton e foto-Fenton respectivamente, ou seja, degradando respectivamente 95% e 80% em 180 min de reação. Por outro lado, em pH 4,0, as constantes de velocidade apresentaram os menores valores de  $8,0 \times 10^{-5}$   $\text{min}^{-1}$  para o processo Fenton, quando se utilizou  $\text{H}_2\text{O}_2$   $3,0 \times 10^{-2}$  mol  $\text{L}^{-1}$  e  $\text{Fe}^{2+}$   $5,0 \times 10^{-4}$  mol  $\text{L}^{-1}$ , e de  $5,0 \times 10^{-5}$   $\text{min}^{-1}$  para o foto-Fenton em  $\text{H}_2\text{O}_2$   $7,5 \times 10^{-3}$  mol  $\text{L}^{-1}$  e  $\text{Fe}^{2+}$   $5,0 \times 10^{-4}$  mol  $\text{L}^{-1}$ . Neste pH, o DO34 não foi totalmente degradado (<50%) em 3 h de reação.

#### 4.3.3 Análise Estatística do Planejamento Fatorial

##### 4.3.3.1 Acid orange 7

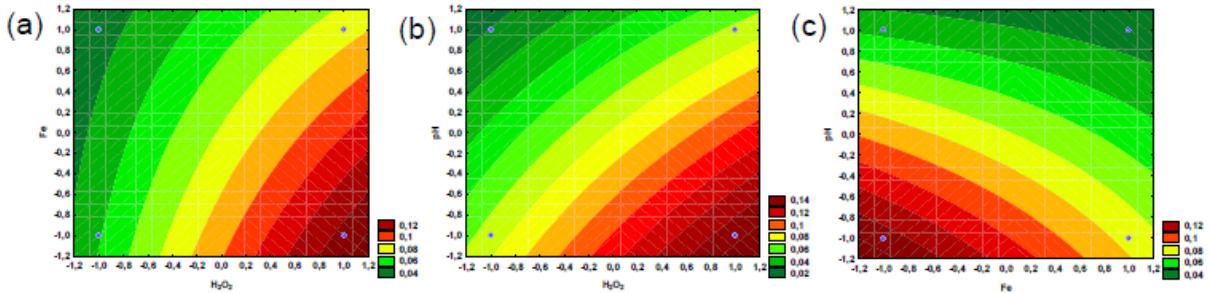
A análise de variância (ANOVA) mostrou que não há falta de ajuste no modelo linear, quando aplicados aos resultados obtidos pelo planejamento fatorial na descoloração do AO7.

Conforme a equação 29 houve aumento na constante de velocidade de descoloração de AO7, quando se aumentou a concentração de peróxido de hidrogênio e diminuiu a concentração de sulfato ferroso e pH, respectivamente.

$$\hat{y} = \frac{0,0710}{(\pm 0,0053)} + \frac{0,0258}{(\pm 0,0053)} \text{H}_2\text{O}_2 - \frac{0,0152}{(\pm 0,0053)} \text{Fe} - \frac{0,0298}{(\pm 0,0053)} \text{pH} \quad (29)$$

Isto também pôde ser verificado a partir das superfícies de resposta, na qual a degradação do corante AO7, para ambos os processos Fenton e foto-Fenton, foi favorecida quando se aumentou a concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  de  $7,5 \times 10^{-3}$  para  $3,0 \times 10^{-2}$  mol

$L^{-1}$ , se diminuiu a concentração de  $Fe^{2+}$  de  $5,0 \times 10^{-4}$  para  $5,0 \times 10^{-5}$  mol  $L^{-1}$  e o pH de 4,0 para 3,0, conforme Figura 15a-15c.



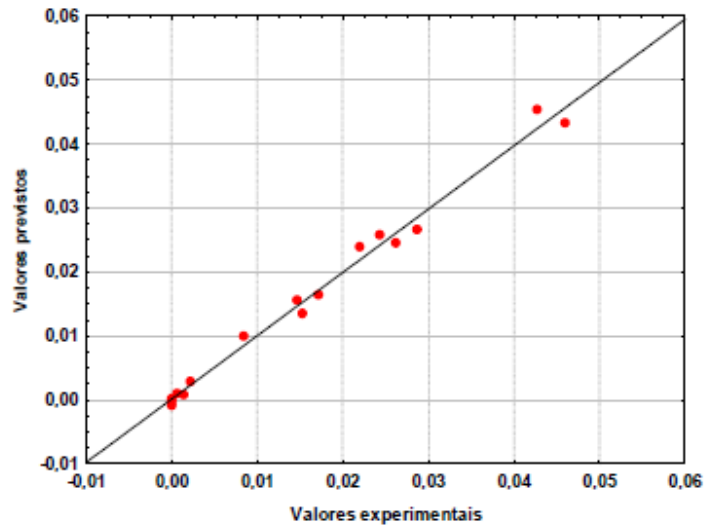
**Figura 15** - Superfície de resposta da degradação do corante acid orange 7 pelos processos Fenton e foto-Fenton a 30°C.

#### 4.3.3.2 Direct orange 34

Para o direct orange 34, o modelo quadrático para a degradação de DO34 pelos processos Fenton e foto-Fenton foi:

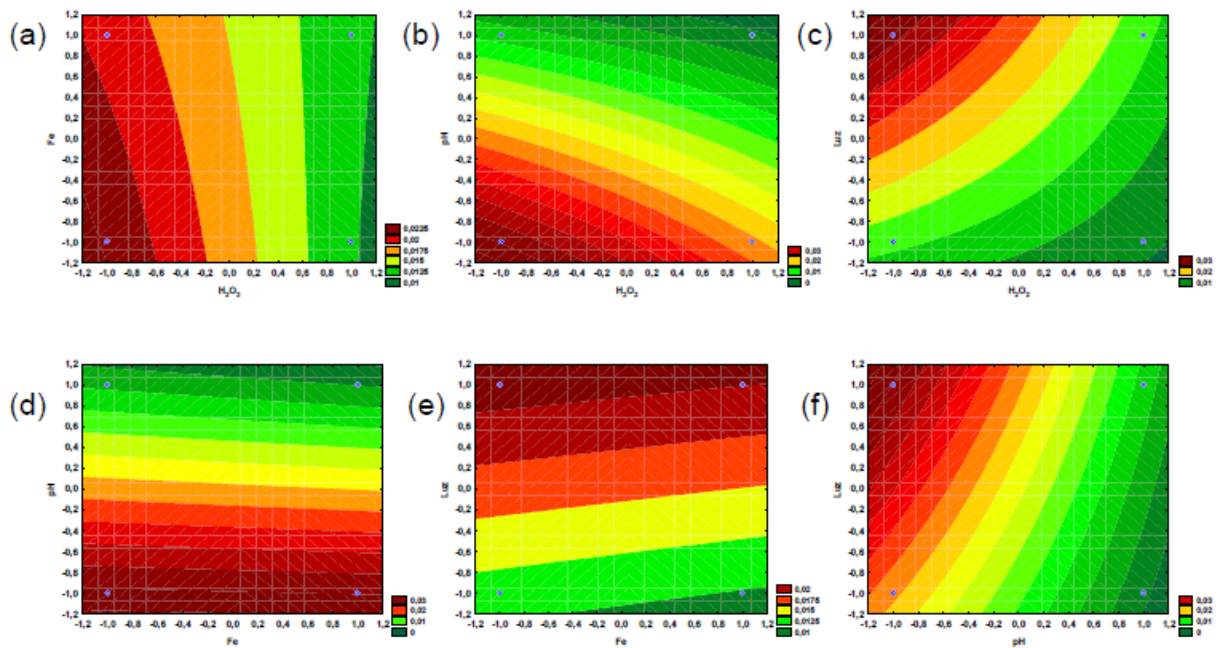
$$\hat{y} = \frac{0,0156}{(\pm 0,00068)} - \frac{0,0100}{(\pm 0,00136)} H_2O_2 - \frac{0,0242}{(\pm 0,00136)} pH + \frac{0,0100}{(\pm 0,00136)} Luz + \frac{0,0041}{(\pm 0,00136)} H_2O_2 \times pH - \frac{0,0049}{(\pm 0,00136)} H_2O_2 \times Luz - \frac{0,0042}{(\pm 0,00136)} pH \times Luz \quad (30)$$

Neste caso, não foi possível testar rigorosamente se existe falta de ajuste no modelo, porque não há muitos graus de liberdade. Como no gráfico da Figura 16 os valores previstos *versus* os valores experimentais apresentaram linearidade, a equação 30 foi usada para obter a superfície de resposta para o modelo quadrático.



**Figura 16** – Gráfico que evidencia a linearidade entre as constantes de velocidade de descoloração obtidas experimentalmente e as previstas pelo modelo para degradação de DO34 pelos processos Fenton e foto-Fenton a 30°C.

A partir do modelo e da superfície de resposta, pode-se dizer que a descoloração foi favorecida nos níveis inferiores de concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  ( $7,5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ), concentração de  $\text{Fe}^{2+}$  ( $5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ) e pH (3,0), segundo a Figura 17a-17c. Existe um efeito sinérgico entre  $\text{H}_2\text{O}_2$  x pH e antagônicos entre  $\text{H}_2\text{O}_2$  x luz e pH x luz. A constante de velocidade de degradação do DO34 foi aumentada, quando se aumentou a intensidade de luz, isto é, a degradação do DO34 foi favorecida pelo processo foto-Fenton, segundo a Figura 17d-17f.



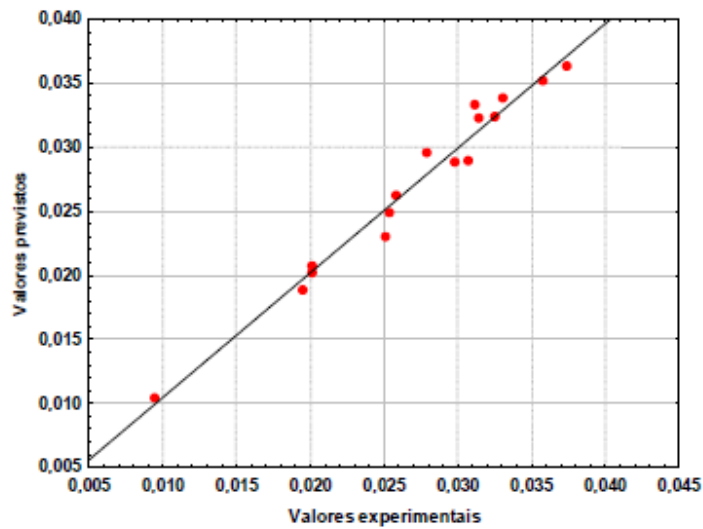
**Figura 17** - Superfície de resposta da degradação do direct orange 34: concentração de  $H_2O_2$  x concentração de Fe (a); concentração de  $H_2O_2$  x pH (b); concentração de  $H_2O_2$  x luz (c); concentração de Fe x pH (d); concentração de Fe x luz (e); pH x luz (f) pelos processos Fenton e foto-Fenton a  $30^\circ C$ .

#### 4.3.3.3 Direct red 23

O cálculo de efeitos para DR23 foi feito da mesma forma que o corante DO34 e o modelo ajustado foi:

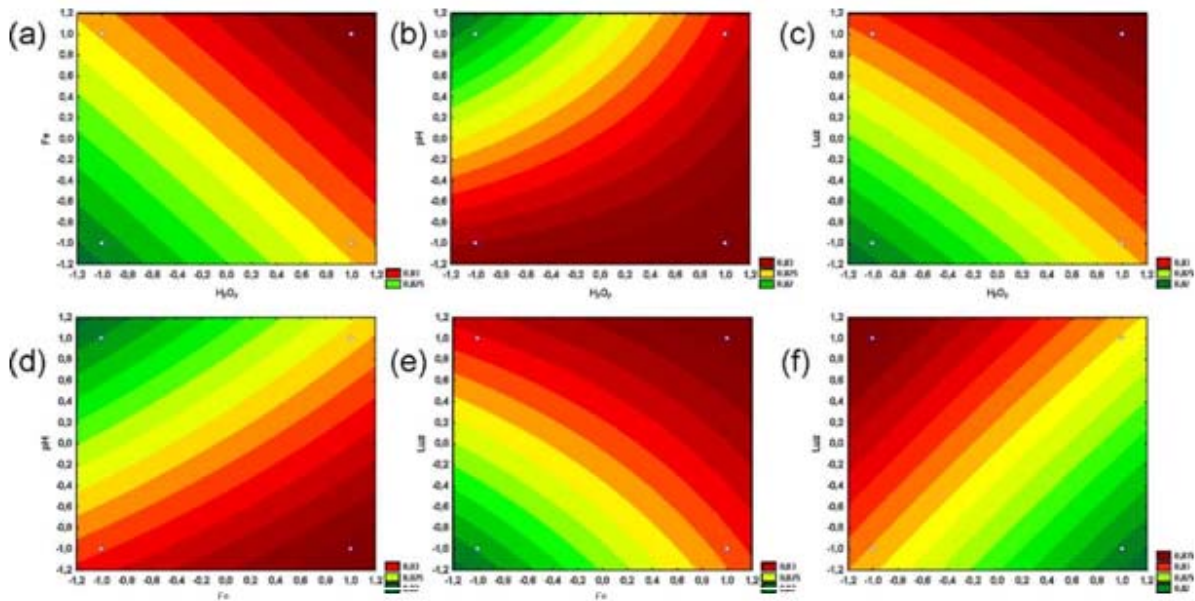
$$\hat{y} = \frac{0,0272}{(\pm 0,0005)} + \frac{0,0057}{(\pm 0,0010)} H_2O_2 + \frac{0,0055}{(\pm 0,0010)} Fe - \frac{0,0078}{(\pm 0,0010)} pH + \frac{0,0069}{(\pm 0,0010)} Luz + \frac{0,0036}{(\pm 0,0010)} H_2O_2 \times pH \quad (31)$$

e o gráfico dos valores previstos pelo modelo (equação 31) *versus* valores experimentais (Figura 18) também apresentou linearidade.



**Figura 18** - Gráfico que evidencia a linearidade entre as constantes de velocidade de descoloração obtidas experimentalmente e as previstas pelo modelo para a degradação de DR23 pelos processos Fenton e foto-Fenton a 30°C.

A partir do modelo e da superfície de resposta, pode-se dizer que a degradação do corante direct red 23 foi favorecida nos níveis superiores de concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  ( $3,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ ), concentração de  $\text{Fe}^{2+}$  ( $5,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ ) e no nível inferior de pH (3,0). Neste caso, também ocorreu um efeito sinérgico entre  $\text{H}_2\text{O}_2$  x pH. A constante de velocidade de degradação do DR23 foi aumentada quando se aumentou a intensidade de luz, isto é, a degradação do DR23 foi favorecida pelo processo foto-Fenton, segundo a Figura 19d-19f.



**Figura 19** - Superfície de resposta da degradação do direct red 23: concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> x concentração de Fe (a); concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> x pH (b); concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> x luz (c); concentração de Fe x pH (d); concentração de Fe x luz (e); pH x luz (f) pelos processos Fenton e foto-Fenton a 30°C.

#### 4.3.3.4 Direct yellow 86

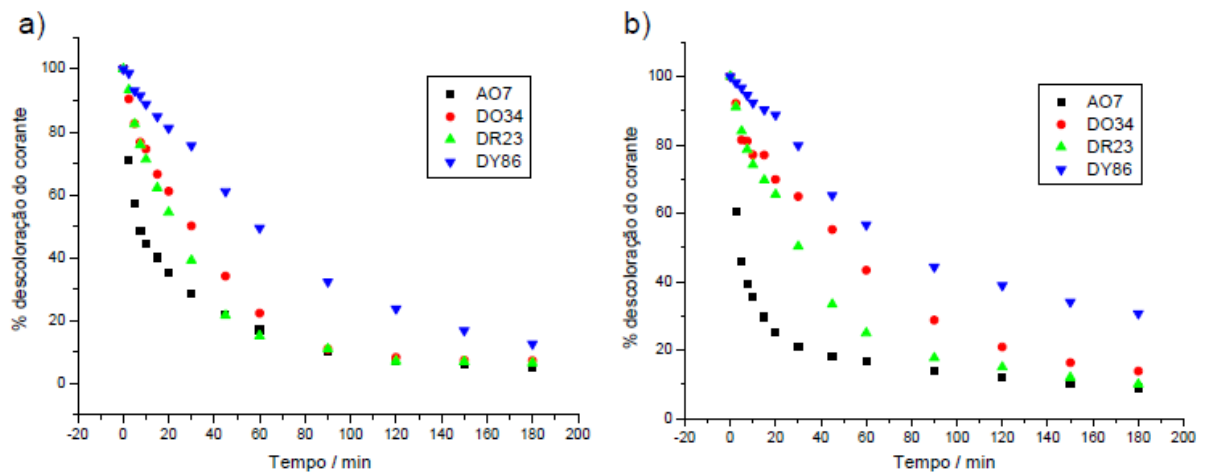
Para a degradação do corante direct yellow 86 o modelo linear ajustado foi

$$\hat{y} = \frac{0,0065}{(\pm 0,0006)} - \frac{0,0119}{(\pm 0,0011)} \text{pH} \quad (32)$$

na qual o único fator significativo foi o pH (equação 32), isto é, a constante de velocidade de degradação diminuiu quando o pH foi variado do nível inferior para o superior.

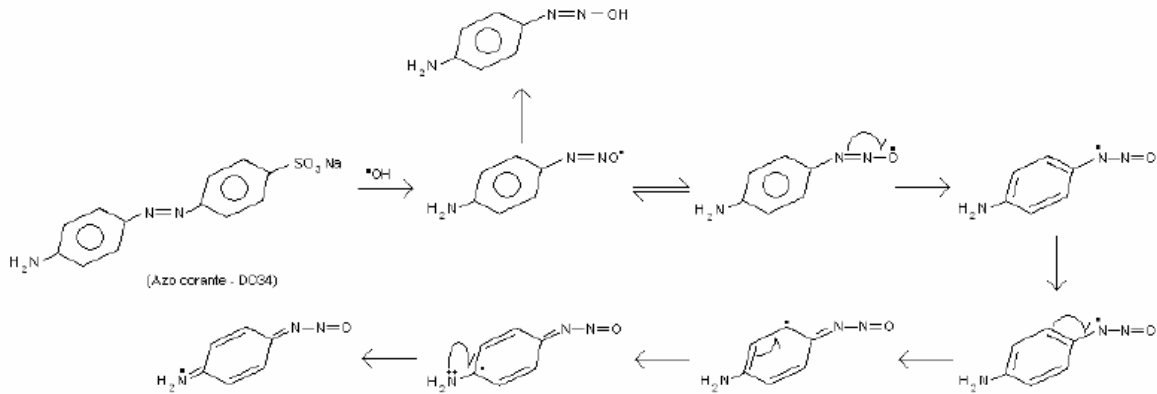
#### 4.3.4 Descoloração dos Azo Corantes por Processos Fenton e Foto-Fenton

A descoloração dos azo corantes pelos processos Fenton e foto-Fenton seguiu o comportamento de primeira ordem e de um modo geral, foi mais rápida pelo foto-Fenton. A degradação dos corantes em função do tempo de irradiação apresentadas na Figura 20 são resultantes das constantes de velocidade relativas ao ensaio 2 da Tabela 6.



**Figura 20** – Descoloração dos azo corantes em função do tempo de reação pelos processos Fenton (a) e foto-Fenton (b).

A partir da Figura 20, observamos que a descoloração de AO7 (■) é mais rápida que DO34 (●), conforme as constantes de velocidade de descoloração apresentadas na Tabela 6. A estabilidade da molécula de AO7 devido à deslocalização da nuvem eletrônica atribuída ao grupo 4-hidroxi-naftol, deveria dificultar a degradação do azo corante, porém verificou-se experimentalmente que o DO34 é mais estável. Isto é justificado pelos efeitos indutivo e de ressonância, proporcionados pela presença do grupo amino ( $-NH_2$ ), na qual o nitrogênio por ser mais eletronegativo que o oxigênio do grupo 4-hidroxi-naftol, estabiliza a molécula, segundo o mecanismo de oxidação via radical hidroxila (Carey & Sundberg, 1983):



**Figura 21** – Mecanismo de oxidação, via radical hidroxila, do azo corante DO34.

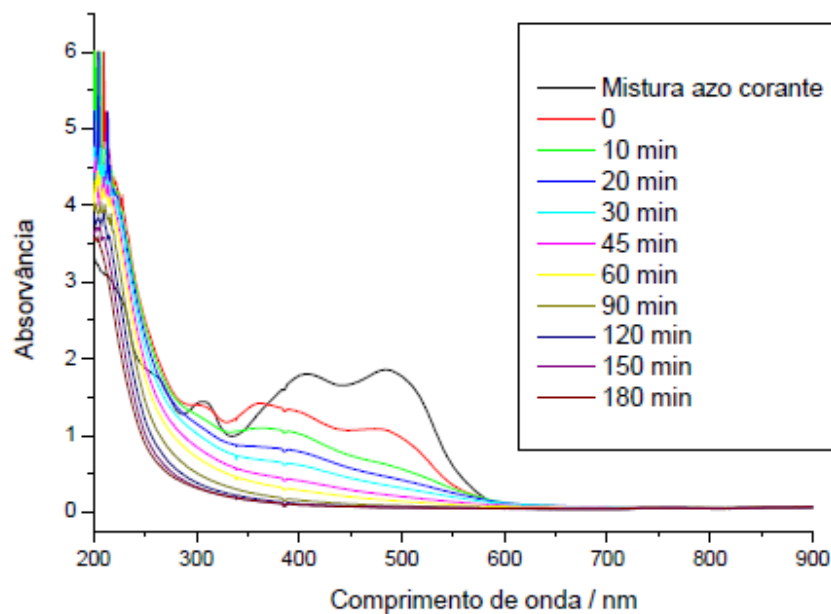
Quanto aos diazo corantes, a existência de 4 ânions sulfonatos aumenta a capacidade de solubilidade do corante em água, enquanto que os anéis benzênicos, naftalênicos e o grupo triazina estabilizam e diminuem a reatividade de DY86 ( $\blacktriangledown$ ). A maior reatividade de DR23 ( $\blacktriangle$ ) pode ser atribuída aos dois grupos hidroxinaftóis conjugados aos grupos azo que facilitam o ataque do radical hidroxila. Assim, a constante de velocidade de descoloração de DY86 adquire valores mais baixos em comparação ao DR23 (Figura 20).

Por outro lado, a maior estabilidade e, portanto a menor reatividade do diazo DR23 em relação ao monoazo AO7 pode ser atribuída à formação do equilíbrio tautomérico em ambos os fenilazo-orto-hidroxinaftaleno-sulfonato que formam ligações de hidrogênio intramoleculares fortes com o grupo azo que o torna menos suscetível à descoloração.

#### 4.3.5 Degradação da Mistura de Quatro Azo Corantes

Uma mistura dos quatro azo corantes (AO7, DO34, DR23 e DY86) foi degradada pelo processo foto-Fenton. Esta mistura, com concentração total de  $1,5 \times 10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup>, foi irradiada ( $350 \pm 30$  uW cm<sup>-2</sup>) na presença de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>  $3,0 \times 10^{-2}$  mol L<sup>-1</sup> e Fe<sup>2+</sup>

$5,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ . A Figura 21 mostra que, as bandas correspondentes aos azo corantes estão sobrepostas no tempo zero e as absorvâncias diminuíram (área integrada de 250 a 600 nm), ou seja, a mistura do azo corante descoloriu em pH natural ( $\sim 6,9$ ) durante 3 h a  $30^\circ\text{C}$ .



**Figura 22** - Espectros na região do UV-Vis de degradação da mistura de corantes (AO7, DO34, DR23 e DY86) com concentração total de  $1,5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  em meio de  $\text{H}_2\text{O}_2$   $3,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$   $5,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  em pH natural a  $30^\circ\text{C}$  pelo processo foto-Fenton.

#### 4.4 ANÁLISE QUÍMICA DE ÁGUA

A água armazenada, num recipiente plástico, após tratamento químico (Fenton e foto-Fenton), na ausência de íon ferro, foi analisada de acordo com as normas do CONAMA. Os resultados de pH, demanda bioquímica de oxigênio (DBO), demanda química de oxigênio (DQO), oxigênio dissolvido (OD), cor e turbidez estão apresentados na Tabela 7.

**Tabela 7** - Parâmetro experimental recomendado pelo CONAMA e encontrado na água tratada pelos processos Fenton e foto-Fenton.

Parâmetro	Unidade	Recomendado *	Encontrado
pH	----	6,0 a 9,0	6,7
DBO	mg L <sup>-1</sup>	< 10	Não detectável
DQO	mg L <sup>-1</sup>	----	19,4
OD	mg L <sup>-1</sup>	> 4	7,53
cor	mg Pt L <sup>-1</sup>	< 75	Não detectável
turbidez	UNT **	< 100	0,15

\*CONAMA, 2005; \*\* UNT: unidade nefelométrica de turbidez

Segundo a Resolução nº 357 do Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA de 17 de março de 2005, os resultados obtidos neste trabalho estão de acordo com as características de água doce de classe 3, que correspondem às águas após tratamento convencional ou avançado.

O teor de carbono orgânico total (COT) do corante *in natura*, da solução de cada azo corante ( $1,5 \times 10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup>) e da amostra após o tratamento químico foi analisado na Central Analítica do Instituto de Química da Universidade de São Paulo e os resultados estão apresentados na Tabela 8.

**Tabela 8** - Teor de carbono orgânico total (COT) do corante in natura, da solução de cada azo corante ( $1,5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ ) e da amostra após o tratamento químico em 4 h de irradiação.

Condição	Teor de carbono orgânico total / %			
	AO7	DO34	DR23	DY86
Corante <i>in natura</i>	21,37	21,58	21,16	21,23
[corante] $1,5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$	3,16	3,20	3,40	3,12
Após tratamento químico	0,16	0,21	0,45	0,67
Descoloração / %	94,9	93,4	86,8	78,5

Os resultados das análises de carbono orgânico mostraram que os processos Fenton e foto-Fenton foram eficientes na degradação dos azo corantes.

#### 4.5 BIOMASSA MICROBIANA

Considerando-se que o fungo *Botryosphaeria rhodina* necessita de um meio neutro para o seu crescimento, o pH da água tratada pelos processos Fenton e foto-Fenton, foi ajustado em 7,0 e a massa do lodo de ferro precipitada (~2,4 mg) em 1 L de água tratada, como  $\text{Fe(OH)}_2$  e  $\text{Fe(OH)}_3$ , foi removida por filtração (0,22  $\mu\text{m}$ ).

A quantidade de biomassa (material sólido), apresentada na Tabela 9, produzida pelo *Botryosphaeria rhodina* após 5 dias de cultivo a temperatura ambiente sob diversas condições (A a G), foi secada e pesada.

**Tabela 9** - Biomassa produzida a partir do cultivo de *Botryosphaeria rhodina* em água destilada e água tratada pelos processos Fenton e foto-Fenton.

Cultivo	Fungo	Mínimo de Vogel/ mL	Glucose 1% (m/v)/ mL	H <sub>2</sub> O destilada/ mL	Água tratada/ mL	Biomassa/ g L <sup>-1</sup>
A	sim	---	---	---	25,0	0,413±0,047
B	sim	---	2,5	---	22,5	1,531±0,084
C	sim	0,5	2,5	---	22,0	9,659±0,833
D	sim	0,5	2,5	22,0	---	9,556±0,834
E	sim	---	---	25,0	---	0,694±0,002
F	não	0,5	2,5	22,0	---	---
G	não	0,5	2,5	---	22,0	---

Estes resultados indicam que o fungo *Botryosphaeria rhodina* não se desenvolveu no meio contendo apenas água tratada (cultivo A) e água destilada (cultivo E), porque o meio não contém fonte de carbono (baixo teor de carbono orgânico - Tabela 8). No meio contendo glicose (cultivo B), como fonte de carbono, o fungo se desenvolveu cerca de 4 vezes mais. Quando as hifas foram adicionadas no meio de glucose 1% e mínimo de Vogel (cultivos C e D), o *Botryosphaeria rhodina* se desenvolveu cerca de 24 vezes, tanto na água destilada quanto em água tratada, indicando que esta água, tratada pelos processos Fenton e foto-Fenton, não foi prejudicial ao desenvolvimento do fungo.

#### 4.6 ANÁLISE DA TOXICIDADE DA ÁGUA TRATADA

A Tabela 10 foi construída baseando-se nas proporções de solução salina e água tratada da Tabela 4 e nos resultados das equações 14 a 18.

**Tabela 10** - Porcentagem de organismos vivos (%vivos) no início e após 24 h de inoculação em água tratada, obtidos a partir da quantidade média e acumulada de *Artemia salina*, em função do log do volume de água tratada.

Ensaio	$\bar{I}_i$	$\bar{F}_f$	$V_i$	$M_m$	$(V_i + M_m)$	$\log(V_{at})$	%vivos
1	11,50	10,50	11,50	52,25	63,75	0,40	18,04
2	10,75	10,75	22,25	41,75	64,00	0,30	34,77
3	11,25	11,00	33,50	31,00	64,50	0,18	51,94
4	10,00	10,00	43,50	20,00	63,50	0,00	68,50
5	10,25	10,00	53,75	10,00	63,75	-0,30	84,31

Isto significa que, por exemplo, o valor correspondente a 53,75 (coluna  $V_i$  organismos vivos acumulados, ensaio 5) representa a soma de todos os valores de  $\bar{I}_i$  (quantidade média de organismos vivos no início do teste), ou seja,  $11,50 + 10,75 + 11,25 + 10,00 + 10,25$ .

A partir da equação da reta obtida pela %vivos em função de  $\log(V_{at})$  ( $\% \text{ vivos} = 62,223 - 92,337 \log V_{at}$ ,  $r = 0,969$ ), a dose letal - DL50 (abscissa) para a água tratada pelos processos Fenton e foto-Fenton, obtida interpolando-se 50% de *Artemia salina* na ordenada, é correspondente a 1,36 mL de água tratada por 1 mL de solução salina.

Para confirmar a não toxicidade da água tratada pelos processos Fenton e foto-Fenton, realizou-se outro bioteste em quadruplicata, adicionando-se as *Artemias* em solução salina artificial usando a água deionizada, a água de torneira e a água tratada. Os resultados são apresentados na Tabela 11

**Tabela 11** - Quantidade média de *Artemia salina* viva em solução artificial preparada com água deionizada, água de torneira e água tratada pelos processos Fenton e foto-Fenton.

Solução salina artificial	Quantidade média de <i>Artemia salina</i> viva	
	Tempo Zero	Tempo 24 h
água deionizada	10,00	9,75
água de torneira	10,00	10,00
água tratada	10,00	9,75

Conforme a Tabela 11, a baixa mortalidade dos organismos-teste indica a não toxicidade da água tratada.

## 5 CONCLUSÃO

Os azo corantes são fotoestáveis, pois a absorvância diminuiu ao redor de 3% para AO7, 6% para DO34, 1% para DR23 e 6% para DY86, quando foram submetidos à fotólise sob radiação ultravioleta emitida pela lâmpada de vapor de Hg ( $350 \pm 30 \text{ cm}^{-2}$  em 365 nm).

A descoloração dos monoazo corantes AO7 e DO34 foram respectivamente iguais a 96% e 82%, enquanto que para os diazo DR23 e DY86 foram iguais a 32% e 45%, todos com o reator aberto, na presença de peróxido de hidrogênio ( $1,5 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ ), sob radiação UV por 3 h a 30°C.

Todos os azo corantes investigados foram descoloridos (>88%) pelos processos Fenton e foto-Fenton em, no máximo, 3 h de reação a 30°C. De modo geral, o processo foto-Fenton foi mais eficiente na descoloração dos azo corantes.

As percentagens de degradação do monoazo corante AO7 para os processos Fenton e foto-Fenton foram iguais a 98% e 97%, respectivamente, em 45 min de reação a 30°C, em meio contendo  $\text{H}_2\text{O}_2$   $3,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$   $5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  e pH 3,0, apresentando as constantes de velocidade equivalentes a  $2,08 \times 10^{-1}$  e  $1,46 \times 10^{-1} \text{ min}^{-1}$ , respectivamente.

Para o DO34, a maior constante de velocidade ( $2,86 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ ) foi obtida pelo processo Fenton contendo  $\text{H}_2\text{O}_2$   $7,5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$   $5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  e pH 3,0, degradando 90% do azo corante em 1 h de reação a 30°C.

A degradação do diazo corante DR23 foi mais rápida pelo processo foto-Fenton. As maiores constantes de velocidade de degradação de  $3,25 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$  para o Fenton e  $3,74 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$  para o foto-Fenton, ocorreram quando se utilizou  $\text{H}_2\text{O}_2$   $3,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$   $5,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  e pH 3,0, degradando 99% e 98%, respectivamente, em 90 min de reação a 30°C.

O diazo corante DY86 foi 95% degradado em 3 h de reação pelo processo Fenton contendo  $\text{H}_2\text{O}_2$   $7,5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$   $5,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  e pH 3,0, apresentando a constante de velocidade de  $1,54 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ .

A mistura contendo os quatro azo corantes ( $1,5 \times 10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup>) foi descolorida pelo processo foto-Fenton contendo  $7,5 \times 10^{-2}$  mol L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e  $5,0 \times 10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup> de Fe<sup>2+</sup> sob radiação UV em 3 h a 30°C.

A água purificada obtida através dos tratamentos Fenton e foto-Fenton seguiram os parâmetros experimentais recomendados pelo CONAMA (17 de março de 2005).

O fungo *Botryosphaeria rhodina* não se desenvolveu na água tratada por processos Fenton e foto-Fenton, por não apresentar fonte de carbono para o seu crescimento, indicando eficiência destes processos na degradação e mineralização dos azo corantes.

O microcrustáceo *Artemia salina* sobreviveu na água tratada indicando a não toxicidade desta água e a eficiência dos processos Fenton e foto-Fenton na purificação da água.

## REFERENCIAS

- [1] Aleboyeh, A.; Aleboyeh, H. *Effects of gap size and UV dosage on decolorization of C.I. Acid Orange 7 by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process*. Journal of Hazardous Materials B133 (2006) 167-171.
- [2] Aleboyeh, A.; Moussa, Y.; Aleboyeh, H. *Kinetics of oxidative decolourisation of Acid Orange 7 in water by ultraviolet radiation in the presence of hydrogen peroxide*. Separation and Purification Technology 43 (2005) 143-148.
- [3] Arami, M.; Limaee, N. Y.; Mahmoodi, N. M.; Tabrizi, N.S. *Removal of dyes from colored textile wastewater by orange peel adsorbent: Equilibrium and kinetic studies*. Journal of Colloid and Interface Science 288 (2005) 371-376.
- [4] Ashraf, S. S.; Rauf, M. A.; Alhadrami, S. *Degradation of Methyl Red using Fenton's reagent and the effect of various salts*. Dyes and Pigments 69 (2006) 74-78.
- [5] Baird, C. *Química Ambiental*. Porto Alegre - RS: Ed. Artmed S. A., 2002, p. 445-449.
- [6] Barbosa, A. M.; Dekker, R. F. H.; Hardy, G. E. St. *Veratryl alcohol as an inducer of laccase by an ascomycete, Botryosphaeria sp., when screened on the polymeric dye Poly R-478*. Letters in Applied Microbiology 23 (1996) 93-96.
- [7] Behnajady, M.A.; Modirshahla, N. *Kinetic modeling on photooxidative degradation of C.I. Acid Orange 7 in a tubular continuous-flow photoreactor*. Chemosphere 62 (2006) 1543-1548.
- [8] Bodzek, M.; Dudziak, M. *Elimination of steroidal sex hormones by conventional water treatment and membrane processes*. Desalination 198 (2006) 24-32.
- [9] Bollag, J. M. *Biorremediation of contaminated environmental sites*. Campinas - SP: Workshop sobre Biorremediagáo, 1996, p. 40-51.
- [10] Carey, F. A.; Sundberg, R. J. *Advanced Organic Chemistry*. 2<sup>th</sup> ed. New York: Plenum Press, 1983, p. 409-410.
- [11] Chacón, J. M.; Leal, M. T.; Sánchez, M.; Bandala, E. R. *Solar photocatalytic degradation of azo-dyes by photo-Fenton process*. Dyes and Pigments 69 (2006) 144-150.
- [12] Chan K. H.; Chu W. *Model applications and mechanism study on the degradation of atrazine by Fenton's system*. Journal of Hazardous Materials 118 (2005) 227-37.
- [13] Chen, J.; Zhu, L. *Catalytic degradation of Orange II by UV-Fenton with hydroxyl-Fe-pillared bentonite in water*. Chemosphere 65 (2006) 1249-1255.

- [14] Chen, Q. M.; Yang, C.; Goh, N. K.; Teo, K. C.; Chen, B. *Photochemical degradation of 1,3-dinitrobenzene in aqueous solution in the presence of hydrogen peroxide*. *Chemosphere* 55 (2004) 339-344.
- [15] CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE-CONAMA. *Resolução n° 357, de 17 de março de 2005*.
- [16] Cram, D. J.; Hammond, G. S. *Organic Chemistry*. 2<sup>th</sup> ed. Tokyo: Kogakusha Company Ltd, 1967, p. 220-223.
- [17] Derosa, M. C.; Crutchley, R. J. *Photosensitized singlet oxygen and its applications*. *Coordination Chemistry Reviews* 233-234 (2002) 351-371.
- [18] Dionysiou, D. D.; Suidan, M. T.; Bekou, E.; Baudin, I.; Lainé, J. *Effect of ionic strength and hydrogen peroxide on the photocatalytic degradation of 4-chlorobenzoic acid in water*. *Applied Catalysis B: Environmental* 26 (2000) 153171.
- [19] Doong, R. A.; Chang, W. H. *Photodegradation of parathion in aqueous titanium dioxide and zero valent iron solutions in presence of hydrogen peroxide*. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 116 (1998) 221-228.
- [20] Farré, M. J.; Franch, M. I.; Malato, S.; Ayllón, J. A.; Peral, J.; Doménech, X. *Degradation of some biorecalcitrant pesticides by homogeneous and heterogeneous photocatalytic ozonation*. *Chemosphere* 58 (2005) 1127-1133.
- [21] Fujishima, A.; Rao, T. N.; Tryk, D. A. *Titanium dioxide photocatalysis*. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* 1 (2000) 1-21.
- [22] Gerringa, L. J. A.; Rijkenberg, M. J. A.; Timmermans, K. R.; Buma, A. G. J. *The influence of solar ultraviolet radiation on the photochemical production of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in the equatorial Atlantic Ocean*. *Journal of Sea Research* 51 (2004) 3-10.
- [23] Guaratini, C. C. I.; Zanoni, M. V. B. *Corantes têxteis*. *Química Nova* 23 (2000) 71-78.
- [24] Gutiérrez, M. I.; Luiz, M.; García, N. A. *Modelling the photochemical fate of organic compounds in seawater: a study on singlet molecular oxygen-mediated reactions*. *Marine Pollution Bulletin* 30 (1995) 555-557.
- [25] Ghoreishi, S.M.; Haghghi R. *Chemical catalytic reaction and biological oxidation for treatment of non-biodegradable textile effluent*. *Chemical Engineering Journal* 95 (2003) 163-169.
- [26] Hart, J. P.; Smyth, W. F. *A spectral study of some azo dyes of biological importance*. *Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 36 (1980) 279-284.
- [27] Hoffmann, M. R.; Martin, S. T.; Choi, W.; Bahnemann, D. W. *Environmental applications of semiconductor photocatalysis*. *Chemical Reviews* 95 (1995) 6996.

- [28] Huh, C.; Youn, B.; Lee, S. *Degradation in Silicone Rubber Used for Outdoor Insulator by UV Radiation*. Proceedings of the 6<sup>th</sup> International Conference on Properties and Applications of Dielectric Materials (2000) 367370.
- [29] Irmak, S.; Kusvuran, E.; Erbatur, O. *Degradation of 4-chloro-2-methylphenol in aqueous solution by UV irradiation in presence of titanium dioxide*. Applied Catalysis B: Environmental 54 (2004) 85-91.
- [30] Jeffery, G. H.; Bassett, J.; Mendham, J.; Denney, R. C. *Vogel Análise Química Quantitativa*. Rio de Janeiro: Ed. Guanabara Koogan S. A., 1992, p. 301-305.
- [31] Jørgensen, K. S.; Puustinen, J.; Suortti, A. M. *Bioremediation of petroleum hydrocarbon-contaminated soil by composting in biopiles*. Environmental Pollution 107 (2000) 245-254.
- [32] Kaneko, S.; Rahman, M. A.; Suzuki, T.; Katsumata, H.; Ohta, K. *Optimization of solar photocatalytic degradation conditions of bisphenol A in water using titanium dioxide*. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 163 (2004) 419-424.
- [33] Kang, S.; Liao, C.; Po, S. *Decolorization of textile wastewater by photo-Fenton oxidation technology*. Chemosphere 41 (2000) 1287-1294.
- [34] Katsumata, H.; Kaneko, S.; Suzuki, T.; Ohta, K.; Yobiko, Y. *Degradation of linuron in aqueous solution by the photo-Fenton reaction*. Chemical Engineering Journal 108 (2005) 269-276.
- [35] Kavitha, V.; Palanivelu, K. *The role of ferrous ion in Fenton and photo-Fenton processes for the degradation of phenol*. Chemosphere 55 (2004) 1235-1243.
- [36] Kim, S. D.; Cho, J.; Kim, I. S.; Vanderford, B. J.; Snyder, S. A. *Occurrence and removal of pharmaceuticals and endocrine disruptors in South Korean surface, drinking, and waste waters*. Water Research 41 (2007) 1013-1021.
- [37] Konstantinou, I. K.; Albanis, T. A. *TiO<sub>2</sub>-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations. A review*. Applied Catalysis B: Environmental 49 (2004) 1-14.
- [38] Kuramoto, N. *The photodegradation of synthetic colorants*. In: Peters, A. T.; Freeman, H. S. *Physico-chemical Principles of Color Chemistry. Advances in Color Chemistry Series*. London: Ed. Blackie Academic and Professional Publishers, 1996, p. 196-253.
- [39] Kusic, H.; Koprivanac, N.; Srsan, L. *Azo dye degradation using Fenton type processes assisted by UV irradiation: A kinetic study*. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 181 (2006) 195-202.

- [40] Kunz, A.; Peralta-Zamora, P. *Novas técnicas no tratamento de efluentes têxteis*. Química Nova 25 (2002) 78-82.
- [41] Laat, J.; Le, T. G. *Effects of chloride ions on the iron(III)-catalyzed decomposition of hydrogen peroxide and on efficiency of the Fenton-like oxidation process*. Applied Catalysis B: Environmental 66 (2006) 137-146.
- [42] Larpent, J. P. & Larpent-Gourgaud, M. *Microbiologia Prática*. São Paulo -SP: Ed. EDUSP, 1975, p. 162.
- [43] Lee, C.; Yoon, J. *Temperature dependence of hydroxyl radical formation in the  $hv/Fe^{3+}/H_2O_2$  and  $Fe^{3+}/H_2O_2$  systems*. Chemosphere 56 (2004) 923-934.
- [44] Legrini, O.; Oliveros, E.; Braun, A. M. *Photochemical process for water treatment*. Chemical Reviews 93 (1993) 671-698.
- [45] Liu, S.; Sulflita, J. M. *Ecology and evolution of microbial populations for bioremediation*. Trends in Biotechnology 11 (1993) 344-352.
- [46] Lucas, M. S.; Peres, J. A. *Decolonization of the azo dye Reactive Black 5 by Fenton and photo-Fenton oxidation*. Dye and Pigments 71 (2006) 236-244.
- [47] Madhavan, J.; Muthuraaman, B.; Murugesan, S.; Anandan, S.; Maruthamuthu, P. *Peroxomonosulphate, an efficient oxidant for the photocatalysed degradation of a textile dye, acid red 88*. Solar Energy Materials & Solar Cells 90 (2006) 1875-1887.
- [48] Malato, S.; Blanco, J.; Vidal, A.; Richter, C. *Photocatalysis with solar energy at a pilot-plant scale: an overview*. Applied Catalysis B: Environmental 37 (2002) 1-15.
- [49] Maldonado, M. I.; Passarinho, P. C.; Oller, I.; Gernjak, W.; Fernández, P.; Blanco, J.; Malato, S. *Photocatalytic degradation of EU priority substances: A comparison between  $TiO_2$  and Fenton plus photo-Fenton in solar pilot plant*. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 185 (2007) 354-363.
- [50] Martínez, F.; Calleja, G.; Melero, J. A.; Molina, R. *Heterogeneous photo-Fenton degradation of phenolic aqueous solutions over iron-containing SBA-15 catalyst*. Applied Catalysis B: Environmental 60 (2005) 181-190.
- [51] Meriç, S.; Kaptan, D.; Ölmez, T. *Color and COD removal from wastewater containing Reactive Black 5 using Fenton's oxidation process*. Chemosphere 54 (2004) 435-441.
- [52] Mitchell, M.; Ernst, W. R.; Rasmussen, E. T.; Bagherzadeh, P.; Lightsey, G. R. *Adsorption of textile dyes by activated carbon produced from agricultural, municipal and industrial wastes*. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology 19 (1978) 307-311.

- [53] Moreira, R. F. P. M.; Sauer, T. P.; Casaril, L.; Humeres, E. *Mass transfer and photocatalytic degradation of leather dye using TiO<sub>2</sub>/UV*. Journal of Applied Electrochemistry 35 (2005) 821-829.
- [54] Morrison, R.; Boyd, R. "Química Orgânica" 13<sup>a</sup> ed. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1996.
- [55] Muneer, M.; Qamar, M.; Saquib, M.; Bahnemann, D. W. *Heterogeneous photocatalysed reaction of three selected pesticide derivatives, protham, propachlor and tebuthiuron in aqueous suspensions of titanium dioxide*. Chemosphere 61 (2005) 457-468.
- [56] Murray, C. A.; Parsons, S. A. *Removal of NOM from drinking water: Fenton's and photo-Fenton's processes*. Chemosphere 54 (2004) 1017-1023.
- [57] Nogueira, R. F. P.; Jardim, W. F. *A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental*. Química Nova 21 (1998) 69-72.
- [58] Nunes, B. S.; Carvalho, F. D.; Guilhermino, L. M.; Stappen, G. V. *Use of the genus Artemia in ecotoxicity testing*. Environmental Pollution 144 (2006) 453-462.
- [59] Obara, F. W. H.; Varéa-Pereira, G.; Miyagui, D. T.; Silva, M. L. C. *Purificação de lacases PPO-I de Botryosphaeria rhodina*. Acta Scientiarum Biological Sciences 27 (2005) 303-310.
- [60] Paterlini, W. C.; Nogueira, R. F. P. *Multivariate analysis of photo-Fenton degradation of the herbicides tebuthiuron, diuron and 2,4-D*. Chemosphere 58 (2005) 1107-1116.
- [61] Pera-Titus, M.; García-Molina, V.; Baños, M. A.; Giménez, J.; Esplugas, S. *Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: a general review*. Applied Catalysis B: Environmental 47 (2004) 219-256.
- [62] Richardson, S. D. *Water analysis: emerging contaminants and current issues*. Analytical Chemistry 79 (2007) 4295-4324.
- [63] Robert, D.; Malato, S. *Solar photocatalysis: a clean process for water detoxification*. The Science Total Environmental 291 (2002) 85-97.
- [64] Rosenfeldt, E.; Linden, K. G.; Canonica, S.; Gunten, U. *Comparison of the efficiency of 'OH radical formation during ozonation and the advanced oxidation processes O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>*. Water Research 40 (2006) 3695-3704.
- [65] Sauer, T. P.; Casaril, L.; Oberziner, A. L. B.; José, H. J.; Moreira, R. F. P. M. *Advanced oxidation processes applied to tannery wastewater containing Direct Black 38 - Elimination and degradation kinetics*. Journal of Hazardous Materials B 135 (2006) 274-279.

- [66] Schrank S. G.; José, H. J.; Moreira, R. F. P. M.; Schröder, H. Fr. Applicability of Fenton and  $H_2O_2/UV$  reactions in the treatment of tannery wastewaters. *Chemosphere* 60 (2005) 644-655.
- [67] Senan, R.; Abraham, T. E. *Bioremediation of textile azo dyes by aerobic bacterial consortium*. *Biodegradation* 15 (2004) 275-280.
- [68] Singh, P.; Sanghi, R.; Pandey, A.; Iyengar, L. *Decolonization and partial degradation of monoazo dyes in sequential Wxed-Wlm anaerobic batch reactor (SFABR)*. *Bioresource Technology* 98 (2007) 2053-2056.
- [69] Silva, A. C. Tratamento do percolado de aterro sanitário e avaliação da toxicidade do efluente bruto e tratado. 2002. 126 p. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal do Rio de Janeiro: Faculdade de Engenharia Civil. Rio de Janeiro, RJ.
- [70] Smith, H.; Wingfield, M. J.; Petrini, O. *Botryosphaeria dothidea* endophytic in *Eucalyptus grandis* e *Eucalyptus nitens* in South Africa. *Forest Ecology & Management*, 1996, p. 189-195.
- [71] Song, S.; Ying, H.; He, Z.; Chen, J. *Mechanism of decolonization and degradation of CI Direct Red 23 by ozonation combined with sonolysis*. *Chemosphere* 66 (2007) 1782-1788.
- [72] Stackelberg, P. E.; Furlong, E. T.; Meyer, M. T.; Zaugg, S. D.; Henderson, A. K.; Reissman, D. B. *Persistence of pharmaceutical compounds and other organic wastewatercontaminants in a conventional drinking-water-treatment plant*. *Science of the Total Environment* 329 (2004) 99-113.
- [73] Svensson, B. M.; Mathiasson, L.; Mårtensson, L. Bergström, S. *Artemia salina* as test organism for assessment of acute toxicity of leachate water from landfills. *Environmental Monitoring and Assessment* 102 (2005) 309-321.
- [74] Tiburtius, E. R. L.; Peralta-Zamora, P. *Degradação de BTXS via processos oxidativos avançados*. *Química Nova* 28 (2005) 61-64.
- [75] Tiburtius, E. R. L.; Peralta-Zamora, P.; Emmel, A. *Treatment of gasoline-contaminated waters by advanced oxidation processes*. *Journal of Hazardous Materials B* 126 (2005) 86-90.
- [76] Trovó, A. G.; Villa, R. D.; Nogueira, R. F. P. *Utilização de reações foto-Fenton na prevenção de contaminações agrícolas*. *Química Nova* 28 (2005) 847-851.
- [77] Tse, K. C. C.; Ng, F. M. F.; Yu, K. N. *Photo-degradation of PADC by UV radiation at various wavelengths*. *Polymer Degradation and Stability* 91 (2006) 2380-2388.
- [78] Tundisi, J. G. *Água no século XXI. Enfrentando a escassez*. São Carlos: Ed. RiMa/Instituto Internacional de Ecologia, 2003, cap. 1 a 4, 1-66.

[79] Vogel, H. J. A. "A convenient growth for *Neurospora crassa*". *Genetic Bulletin* 13 (1956) 42-43.

[80] Yang, B.; Zhou, M.; Lei, L. *Synergistic effects of liquid and gas phase discharges using pulsed high voltage for dyes degradation in the presence of oxygen*. *Chemosphere* 60 (2005) 405-411.

[81] Yuan, Z. Q.; Mohammed, C. Investigation of fungi associated with stem cankers of *Eucalyptus* in Tasmania, Austrália. *Australasian Plant Pathology*, 1997, p. 78-84.

[82] Zhang, X.; Wang, Y.; Li, G.; Qu, J. Oxidative decomposition of azo dye C.I. Acid Orange 7 (AO7) under microwave electrodeless lamp irradiation in the presence of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. *Journal of Hazardous Materials B134* (2006) 183-189.

[83] Zollinger, H. "Color chemistry: syntheses, properties, and applications of organic dyes and pigments". 2<sup>a</sup> ed. New York: VHC Publishers, 1991, p. 130135.