



11º SIMPÓSIO
INTERNACIONAL
DE QUALIDADE
AMBIENTAL

02 A 04 DE
OUTUBRO
PORTO ALEGRE-RS
TEATRO DA PUCRS



TEMA
meio ambiente,
política & economia

TRATAMENTO DE EFLUENTE TÊXTIL VIA H₂O₂/UV E O USO DO ZEBRAFISH PARA AVALIAÇÃO ECOTOXICOLÓGICA

Lucas Pisoni da Silva – pisoni.lucas.s@gmail.com

Universidade La Salle, Av. Vitor Barreto 2288 – Canoas – RS

Fernanda Rosa da Silveira – fernanda.rsilveira@outlook.com

Universidade La Salle

Fernanda Siqueira Souza – fernanda.souza@unilasalle.edu.br

Universidade La Salle

Alessandra Marqueze – a.marqueze@uol.com.br

Universidade La Salle

Silvio Roberto Taffarel – silvio.taffarel@unilasalle.edu.br

Universidade La Salle

Resumo: A indústria têxtil é uma das grandes responsáveis pela degradação de corpos hídricos, pois gera efluentes com elevada carga orgânica, cor acentuada e alta toxicidade o que dificulta seu tratamento. A utilização de Processos Oxidativos Avançados (POAs) tem se tornado uma alternativa com potencial para reduzir a cor desses efluentes, que geralmente está relacionada à presença de substâncias recalcitrantes. O objetivo deste trabalho foi estudar a possibilidade e o potencial da aplicação do POA empregando H₂O₂/UV no tratamento de efluente da indústria têxtil (sintético) contendo Azo Corante (Acid Black 1) visando à descoloração e a degradação. Os resultados dos ensaios com base no planejamento experimental demonstraram que em pH básico e tempo elevado foi possível degradar cerca de 55,66%, contudo em análise da ecotoxicidade no efluente tratado apresentou morte aguda nos animais, demonstrando a formação de intermediários e resíduos de H₂O₂ (35 mg/L).

Palavras-chave: Processo oxidativo avançado, Efluente têxtil, Ecotoxicidade, Zebrafish

Treatment of textile effluent by H₂O₂/UV and zebrafish to ecotoxicology assessment

Abstract: Textile industry is one of the major responsible for the degradation of water matrices, as it generates effluents with high organic load, high color and high toxicity. Because these characteristics, the treatment is difficult. Advanced Oxidative Processes (POAs) has become a potential alternative to reduce color of these effluents, which has usually related to the presence of recalcitrant substances. The objective of the present work was to study the possibility and the potential of the application of POA by using H₂O₂ / UV in the treatment of textile effluent containing Azo Dye (Acid Black 1) for discoloration and degradation. The results based on the experimental design showed that at basic pH and high time it was possible to degrade about 55.66%. However, ecotoxicity analysis in the treated effluent showed acute death in the animals, demonstrating the formation of intermediates and H₂O₂ residues (35 mg / L).

Keywords: advanced oxidation process, textile effluent, ecotoxicity, zebrafish

Realização



Correalização



Informações:

qualidadeambiental.org.br
abes-rs@abes-rs.org.br
(51) 3212.1375



11º SIMPÓSIO
INTERNACIONAL
DE QUALIDADE
AMBIENTAL

02 A 04 DE
OUTUBRO
PORTO ALEGRE-RS
TEATRO DA PUCRS



TEMA
meio ambiente,
política & economia

1. INTRODUÇÃO

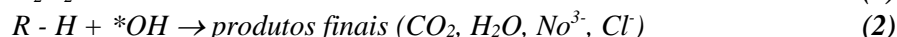
A indústria têxtil desempenha um papel importante na economia de muitos países. No Brasil, esta indústria ocupa lugar de destaque entre os 8 setores mais importantes da atividade industrial, ocupando o 2º lugar em geração de empregos diretos e entre os primeiros em faturamento, sendo o 5º maior produtor têxtil do mundo (IBIT, 2015). Também é uma das maiores geradoras de águas residuais, devido sua elevada necessidade de água em seu processo produtivo. Consome cerca de 15% de toda a água destinada à indústria usando-a como meio de transporte para os produtos químicos que entram no processo, para remoção do excesso daqueles produtos que são indesejáveis e como fluido térmico (aquecimento e resfriamento). (MACHADO, 2007). Na produção de tecidos de algodão, por exemplo, o consumo de água pode variar de 100 a 300 l/kg de tecido, onde a maior parte desse volume é oriundo nos setores de lavagem, alvejamento, tingimento, estampagem e secagem (HASSEMER, 2006).

O efluente têxtil apresenta em sua maioria carga orgânica, condutividade elevada - devida aos sais/aditivos do tingimento, cor elevada, pH alcalino e contaminação na forma solúvel (VANDEVIVERE, et al., 1998; RAMOS, 2002). Contudo, é a cor o primeiro contaminante a ser reconhecido nas águas residuais e pode ser proporcionada com pequenas quantidades de corante. Segundo Ramos, a concentração de corantes em efluentes têxteis pode variar de 10 a 25 mg.L⁻¹ o que vai depender do corante utilizado e do processo adotado. A classe que apresenta maior perda para o efluente é a classe de corantes Reativos, utilizado em fibras de celulose (algodão, viscose, linho, lã e seda), onde seu grau de fixação varia de 60 a 70%. (RAMOS, 2002.).

No que diz respeito aos corantes azóicos (Azo Corantes), os mesmos formam uma importante classe de compostos orgânicos sintéticos, onde são caracterizados pela presença de uma ou mais ligações do tipo azo (-N=N-). Podem ser encontrados nos processos de diferentes tipos de indústrias, tais como curtumes, indústrias têxteis, alimentícias, de cosméticos e de papel, sendo a indústria têxtil o maior consumidor, representando assim cerca de 50% da produção mundial de corantes. (SLEIMAN et al, 2007). Entre os problemas encontrados nesta cadeia produtiva, destacam-se os efluentes que contenham corantes azoicos, pois possuem alta toxicidade, apresentam alto custo e tempo em tratamentos convencionais (físico-químico e biológico). A ineficiência nos tratamentos de efluentes e a disposição inadequada de maneira irregular atingem a saúde humana e o meio ambiente. Nos seres humanos esses efeitos compreendem desde náuseas, dores de cabeça, irritações na pele e pulmões, entre outras complicações, até mesmo câncer. (HOUK, 1993).

Com isso, os tratamentos de efluente que utilizam os Processos Oxidativos Avançados (POA) representam uma área estratégica, pois sua inserção na indústria se justifica pelo potencial de aplicação em processos, tanto da degradação de poluentes como também no refinamento final de tratamento de efluentes. (NOGUEIRA, 2010). Estes processos têm sido descritos como alternativa para a remoção de poluentes persistentes e de efluentes com elevada carga orgânica, quando os tratamentos convencionais não alcançam a eficiência necessária. São definidos como processos formadores de radicais livres (*OH), o qual é altamente oxidante. O radical hidroxila é de extrema relevância, pois tem alto poder de oxidar diversos compostos orgânicos em CO₂, H₂O e íons inorgânicos provenientes de heteroátomos. (VOGELPOHL, et al. 2004).

O processo que utiliza H₂O₂ combinado com radiação UV gera dois radicais hidroxila (Equação 1) que agem degradando a matéria orgânica e formando compostos simples (Equação 2). Contudo, o excesso de H₂O₂ pode gerar uma reação paralela a qual diminui a razão de degradação da matéria orgânica (Equação 3). Isso ocorre devido o H₂O₂ em excesso capturar os radicais hidroxilas. (SCHRANK et al, 2005).



Realização

ABES-RS



Correalização



Informações:

qualidadeambiental.org.br
abes-rs@abes-rs.org.br
(51) 3212.1375



11º SIMPÓSIO
INTERNACIONAL
DE QUALIDADE
AMBIENTAL

02 A 04 DE
OUTUBRO
PORTO ALEGRE-RS
TEATRO DA PUCRS



TEMA
meio ambiente,
política & economia



No que se trata das análises que envolvem a ecotoxicidade, essas são de extrema relevância, pois irão permitir a avaliação do potencial e o nível de risco que o efluente submetido ao tratamento poderá a vir a apresenta ao homem e ao meio ambiente na ocorrência de seu descarte; porquanto somente as análises físico-químicas tradicionalmente realizadas (DQO, DBO, etc.), cujos limites encontram-se estabelecidos nas legislações ambientais, não são capazes de distinguir entre as substâncias que afetam os sistemas biológicos e as que são inertes no ambiente. (FERRARI et al., 2004; PANDARD et al., 2006). Também serviu para investigar e validar a eficiência no tratamento com o processo oxidativos avançado proposto.

Este trabalho teve como objetivo principal avaliar a eficiência do Processo Oxidativo Avançado pela aplicação de peróxido de hidrogênio (H₂O₂) combinado com radiação UVC no tratamento de efluente têxtil (sintético) contendo azo corante visando à descoloração e a degradação do efluente, a busca por melhores condições experimentais e uso de bioindicador como parâmetro da eficácia dos processos realizados.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Parte 1 – Estudo do Processo Oxidativo

Nesta primeira etapa do estudo foram realizados ensaios preliminares e, após, com base no planejamento experimental proposto neste trabalho.

2.1.1. Efluente - Ensaio Preliminar

O efluente utilizado nos ensaios preliminares foi sintetizado apenas com a adição de corante em água destilada com a concentração 0,10 g L⁻¹.

2.1.2. Efluente – Planejamento Experimental

O efluente utilizado neste trabalho foi sintetizado conforme metodologia apresentada por MO J. et al, (2007), compondo os seguintes reagentes (Tabela 1):

Tabela 1 – Composição do efluente sintético.

Composição	Concentração (g L ⁻¹)
Corante	0,10
Álcool polivinílico	0,50
NaCl	0,25
Na ₂ SO ₄	0,75

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

O efluente depois de preparado ficou acondicionado em bombona plástica de 20 litros sob resguardo de luz e em temperatura ambiente.

2.1.3. Corante

O corante utilizado foi o Preto de Amido 10B fabricado pela empresa Neon Comercial Ltda., a Tabela 2 apresenta os dados relacionados com este corante.

Tabela 2 – Características do corante Acid Black 1.

Realização



Correalização



Informações:

qualidadeambiental.org.br
abes-rs@abes-rs.org.br
(51) 3212.1375



11º SIMPÓSIO
INTERNACIONAL
DE QUALIDADE
AMBIENTAL

02 A 04 DE
OUTUBRO
PORTO ALEGRE-RS
TEATRO DA PUCRS



TEMA
meio ambiente,
política & economia

Formula molecular	$C_{22}H_{14}N_8Na_2O_9S_2$
Cor	Castanho escuro
Densidade bruta	~ 670 kg/m ³
Solubilidade 0,1% em Água	Líquido límpido azul escuro
CL50 (<i>Pimephales promelas</i>)	16,4 mg/l

2.1.4. Reagentes

Os reagentes utilizados no Processo Oxidativo Avançado – H₂O₂/UV foram: peróxido de hidrogênio 50% H₂O₂ (Breentag Química Brasil). Para os ajustes de pH foram utilizadas soluções de hidróxido de cálcio e ácido sulfúrico, ambos nas concentrações de 1 mol L⁻¹.

2.1.5. Equipamentos

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

2.1.6. Procedimento Analítico

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

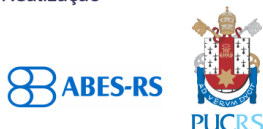
2.1.7. Estudo Preliminar

Na fase de estudos preliminares foram preparados aproximadamente 6 litros de efluente sintético e realizados 5 ensaios testes com as seguintes concentrações de peróxido de hidrogênio: 500, 750, 1000, 1200 e 1500 mg L⁻¹. Todos os ensaios foram realizados em pH natural da solução, sem ajuste. Durante o processo foram coletadas amostras nos tempos de: 5, 15, 30, 45, 60 e 90 minutos e na sequência as amostras foram analisadas em espectrofotômetro para determinação das concentrações residuais do corante após o processo de degradação.

2.1.8. Planejamento Experimental

O Planejamento Experimental utilizado foi do tipo Box-Behnken, 1960. Este planejamento permite a construção de um modelo polinomial de segunda ordem para caracterizar e/ou otimizar um processo com um menor número de experimentos. São utilizados 3 fatores testados em 3 níveis (baixo, médio e alto). Este modelo inclui pelo menos um nível intermediário (0), estabelecido para cada combinação de fatores. (Portal Action, 2016). O modelo apresenta a seguinte forma:

Realização



Correalização



Informações:

qualidadeambiental.org.br
abes-rs@abes-rs.org.br
(51) 3212.1375



11º SIMPÓSIO
INTERNACIONAL
DE QUALIDADE
AMBIENTAL

02 A 04 DE
OUTUBRO
PORTO ALEGRE-RS
TEATRO DA PUCRS



TEMA
meio ambiente,
política & economia

$$Y_i = a_0 + a_1X_1 + a_2X_2 + a_3X_3 + a_4X_1X_2 + a_5X_2X_3 + a_6X_1X_3 + a_7X_{12} + a_8X_{22} + a_9X_{32} + E \quad (4)$$

onde, a_0 - a_9 são os coeficientes de regressão, X_1 a X_3 denotam os fatores, Y é a resposta medida associada com as combinações dos fatores e E representa o erro experimental.

Para o estudo em questão, foram testados três fatores: tempo em minutos (X_1), pH (X_2) e a concentração de peróxido em mg L^{-1} (X_3). Os níveis estipulados para o teste no planejamento foram baseados nos resultados obtidos nos ensaios preliminares.

2.1.9. Procedimento de degradação por processo de $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UVC}$

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

2.1.10. Determinação da concentração residual de H_2O_2

O residual de Peróxido de Hidrogênio (H_2O_2) foi determinado na amostra em que se obteve o melhor resultado de degradação no processo de tratamento utilizado. Para determinação utilizou-se um método colorimétrico por meio do metavanadato de amônio, com a leitura em 450 nm. (NOGUEIRA, OLIVEIRA, PATERLINI, 2005).

2.2. Parte 2 – Estudo da ecotoxicidade

2.2.1. Testes de toxicidade

Os experimentos e as análises laboratoriais relacionados aos ensaios toxicológicos foram realizados utilizando uma população experimental de peixes da espécie *Danio rerio*, conhecido como zebrafish, que foram adquiridos na empresa Flower Fish no município de Porto Alegre, Rio Grande do Sul, Brasil.

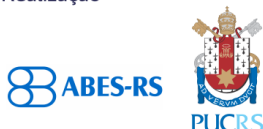
2.2.2. Aspectos Éticos

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

2.2.3. Tempo de Exposição

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

Realização



Correalização



Informações:

qualidadeambiental.org.br
abes-rs@abes-rs.org.br
(51) 3212.1375



11º SIMPÓSIO
INTERNACIONAL
DE QUALIDADE
AMBIENTAL

02 A 04 DE
OUTUBRO
PORTO ALEGRE-RS
TEATRO DA PUCRS



TEMA
meio ambiente,
política & economia

2.2.4. Procedimentos utilizando *Danio Rerio*

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

Após, foram divididos em grupos (n=12 por aquário) e colocados cada grupo em seu respectivo aquário. A bomba de oxigenação foi utilizada sem o carvão ativado para que não ocorra a degradação dos efluentes.

Foram utilizados 3 aquários nos ensaios com os efluentes, um aquário do grupo controle, este, sem a presença de efluente têxtil utilizado e dois os demais divididos em: um com o efluente bruto e o outro com o efluente tratado por H₂O₂/UVC.

Durante o período da exposição aguda, às 48 horas, foi analisado o pH, que deve ser de 6,5 a 7,5, o oxigênio dissolvido, que deve permanecer acima de 5 mg/L, e a temperatura que deve estar entre 23°C a 27°C. Após o período de exposição aguda de 48 horas os peixes foram capturados com rede e crio anestesiados (Wilson et al., 2009), consequentemente eutanasiados, ficando preservado sob congelamento em equipamento refrigerado até os dias das análises.

2.2.5. Análises bioquímicas dos peixes

Foi realizada as análises bioquímicas de todos os peixes dos aquários, foram separados um n=12 peixes de cada aquário para determinação bioquímica. Toda técnica foi baseada na metodologia descrita por VAN HANDEL, 1965. Após este procedimento as amostras foram usadas para as determinações de glicogênio, glicose e lactato conforme descrito abaixo.

a. Glicogênio

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

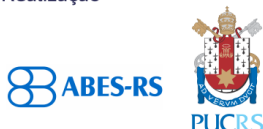
b. Glicose

Dando continuidade às análises, a glicose foi determinada por meio do kit de glicose, referência 133 da marca Labtest Diagnóstica S.A. para as quantidades amostrais, sendo utilizados 80 µl de amostra e 100 µl de reagente em cada tubo. A Glicose Liquiform tem a finalidade de ser um sistema enzimático para a determinação da glicose no sangue. Deve-se misturar vigorosamente e incubar em banho-maria a 37°C durante 10 minutos, sendo que o nível de água deve ser superior ao nível dos reagentes nos tubos de ensaio. Determinar as absorbâncias do teste e padrão em 505 nm, acertando o zero com o branco e a cor é estável por 30 minutos.

c. Lactato

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

Realização



Correalização



Informações:

qualidadeambiental.org.br
abes-rs@abes-rs.org.br
(51) 3212.1375



2.2.6. Avaliações estatísticas dos dados

Os resultados dos parâmetros metabólicos são expressos como médias \pm erro padrão, e para cada tratamento um foi utilizado um $n=12$. Posteriormente foi aplicado o teste estatístico ANOVA, seguido do teste de comparações múltiplas de Tukey. As análises têm nível de significância de $P<0,05$ e foram realizadas por meio do programa Graph Pad InStat 3.00 (GraphPad Software, San Diego, California, USA). (ROSA et al., 2013; ABREU et al., 2014).

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1. Parte 1 – Estudo do Processo Oxidativo

Esta primeira parte dos resultados e discussões se dedica aos dados obtidos nos ensaios relacionados com o estudo do Processo Oxidativo Avançado proposto.

3.1.1. Resultados do Estudo Preliminar

O Gráfico 1 demonstra os resultados dos espectros de absorção do corante Preto de Amido 10B para os tempos de degradação para a concentração de 1500 mg.L^{-1} . Pode-se observar que na medida em que o tempo de degradação aumenta as áreas dos espectros diminui. A taxa de remoção de cor é de 13,03% para os 5 min iniciais, 26,78% para 15 min, 41,48% para 30 min, 53,30% para 45 min, 62,7% para 60 min e 77,1% para 90 min de reação.

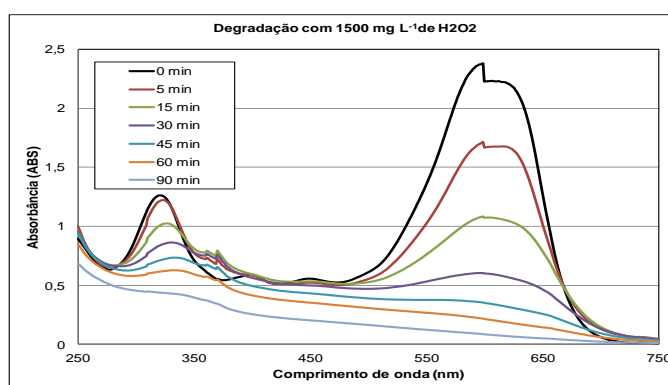


Gráfico 1 – resultado da absorbância com a aplicação de 1500 mg L^{-1} H_2O_2 no processo. Fonte: Própria do autor.

O Gráfico 2, mostra o percentual de degradação em função das concentrações de H_2O_2 , utilizados nos experimentos.

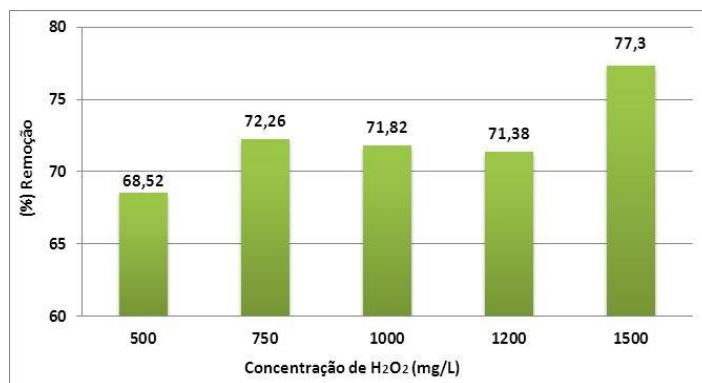


Gráfico 2 - % de Remoção em cada concentração de H₂O₂ utilizados nos ensaios. Fonte: Própria do autor.

Observa-se pelos resultados apresentados no gráfico acima que o percentual de remoção variou entre 68,52% à 77,3% não apresentando uma considerada diferença, inclusive entre as concentrações de 750 mg L⁻¹ e 1200 mg L⁻¹. O maior % de remoção foi apresentado na concentração de 1500 mg L⁻¹ de H₂O₂ mas não sendo um valor expressivo variando apenas 8,78 com relação a aplicação de 500 mg L⁻¹.

3.1.2. Análise dos ensaios de degradação através do Planejamento Experimental

A análise dos resultados obtidos para o tempo de reação, pH do meio reacional e concentração de peróxido, tendo como resposta o percentual de remoção de cor, foi realizada através de métodos estatísticos, utilizando-se o programa “Action” versão 2.9 de acordo com o planejamento fatorial Box Behnken com três repetições no ponto central, cuja a matriz do planejamento é apresentada na Tabela 4.

Tabela 4 - Planejamento Box Behnken com matriz das variáveis independentes reais e a variável resposta para os ensaios de degradação.

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

Fonte: Action versão 2.9.



3.1.2.1. Análise da ANOVA

A Tabela 5 apresenta o resultado do teste de variância realizado para o experimento.

Tabela 5 - Efeitos estimados do planejamento Box-Behnken.

Fatores	G.L.	Soma de Quadrados	Quadrado Médio	Estat. F	p-valor
Tempo	1	495,653	495,653	7,5162	0,040
pH	1	91,666	91,666	1,390	0,291
Peróxido	1	160,2946	160,2946	2,431	0,179
(tempo^2)	1	5,397	5,397	0,082	0,786
(pH^2)	1	291,785	291,785	4,425	0,089
(Peróxido^2)	1	0,241	0,241	0,004	0,954
tempo:pH	1	77,616	77,616	1,177	0,327
tempo:peróxido	1	95,160	95,160	1,443	0,283
pH:peróxido	1	44,622	44,622	0,677	0,448
Resíduos	5	329,723	65,945		

Fonte: Action versão 2.9.

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

a. Análise dos Efeitos

A Tabela 6 apresenta os efeitos principais e de interação das variáveis independentes, tendo como resposta o percentual de remoção para o modelo polinomial de segunda ordem, considerando as interações entre as variáveis com um limite de confiança de 95%. Conforme mostrado na Tabela 6 que envolve a variável tempo (min), pH, concentração de peróxido (mg L⁻¹) e a interação entre elas, os efeitos da média populacional e o tempo de reação (min), foram estatisticamente significativos sobre a variável resposta, percentual de remoção (%).

Tabela 6 - Efeitos estimados do planejamento Box-Behnken.

Efeitos Estimados; R ² = 0,7929; R ² Ajustado: 0,4201 MS Erro Puro = 1,748					
Fatores	Efeitos	Desvio Padrão	Test t	p-valor	Limite de Confiança ± 95, %
Média/Interação	32,117	4,688	6,850	0,001	(20,065; 44,169)
tempo	7,871	2,871	2,742	0,041	(0,491; 15,252)
pH	3,385	2,871	1,179	0,291	(-3,995; 10,765)
Peróxido	-4,476	2,871	-1,559	0,180	(-11,857; 2,904)
(tempo^2)	-0,550	4,226	-0,130	0,902	(-11,413; 10,314)
(pH^2)	8,883	4,226	2,102	0,090	(-1,981; 19,746)
(Peróxido^2)	0,255	4,226	0,060	0,954	(-10,608; 11,119)
tempo:pH	4,405	4,060	1,085	0,327	(-6,032; 14,842)
tempo:peróxido	4,878	4,060	1,201	0,283	(-5,560; 15,315)
pH:peróxido	3,340	4,060	0,823	0,448	(-7,097; 13,777)

Fonte: Action versão 2.9.

Realização



Correalização



Informações:

qualidadeambiental.org.br
abes-rs@abes-rs.org.br
(51) 3212.1375



Observa-se na Tabela 6 que o valor do coeficiente de determinação R^2 foi de aproximadamente 0,7929%, que resulta em um coeficiente de correlação de 0,8904 indicando que um modelo polinomial de segunda ordem tem uma correlação forte e representa bem a relação entre os efeitos e a variável resposta. Entretanto, para se conhecer o modelo polinomial de segunda ordem proposto possui significância estatística e se é útil para fazer previsão deve-se fazer uma análise de variância (ANOVA). De acordo com a Tabela 6 e partindo-se dos efeitos significativos propõe-se o modelo:

$$\hat{Y} = 32,12 + 7,87*X1 + 3,39*X2 - 4,48*X3 + 4,41*X1*X2 + 3,34*X2*X3 + 4,48*X1*X3 - 0,55*X12 + 8,88*X22 + 0,26*X32 \quad (5)$$

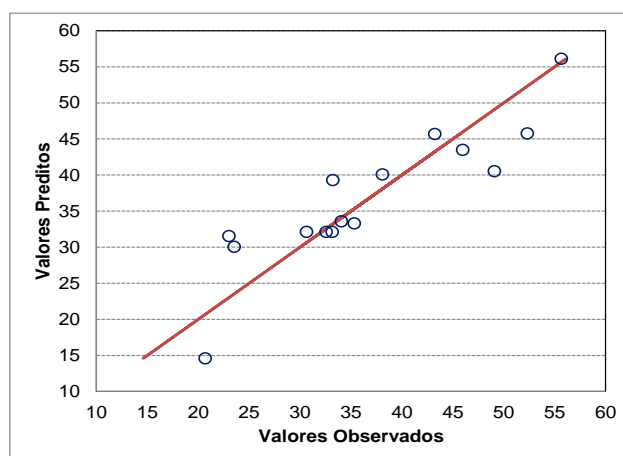
A síntese dos resultados da análise de regressão para todas as variáveis respostas analisadas é mostrada na Tabela 7.

Tabela 7 - Resultados da análise de regressão para tempo, pH e concentração de peróxido.

Fonte de variação	Soma quadrática	Graus de liberdade	Média quadrática	Estat. F
Regressão	1262,434	9	140,270	80,246
Resíduos	329,723	5	65,945	37,726
Falta de Ajuste	326,228	3	108,743	62,223
Erro Puro	3,495	2	1,748	
Total	1921,881	14		

Fonte: Action versão 2.9

A análise da ANOVA mostra que o modelo proposto possui significância estatística, ao nível de 95% de confiança, uma vez que o valor de F (calculado) é 4,14 vezes maior que F (tabelado) = 19,38. Entretanto a ANOVA mostra também que o modelo proposto não é útil para fazer previsões, uma vez que a relação entre F (calculado) e F (tabelado) para a falta de ajuste e o erro puro é muito maior que 1, na ordem de 3,24 vezes. O coeficiente de determinação R^2 foi de aproximadamente 79,3%, indicando que o modelo consegue explicar 79,3% da variação total em torno da média. A avaliação do modelo também pode ser feita através da observação do gráfico dos valores preditos versus os valores observados que são mostrados na Figura 1. Os valores preditos pelo modelo são representados pela reta, enquanto que os valores observados representam-se pelos pontos. Salienta-se que, embora o modelo não seja preditivo, os valores preditos se aproximam dos valores observados.



Realização



Correalização



Informações:

qualidadeambiental.org.br
abes-rs@abes-rs.org.br
(51) 3212.1375



Figura 1 - Valores observados versus valores preditos para o percentual de remoção de cor do processo de degradação pelo tratamento com UV/H₂O₂. Fonte: Própria do autor.

Observando as figuras de contorno de área e as superfícies de respostas obtêm-se também indícios que um modelo polinomial de segunda ordem parece representar bem a relação entre a resposta (porcentagem de Remoção de cor) e os fatores estudados. A Figura 2 - contorno de área e Figura 3 – superfície de resposta, mostram a superfície de resposta para porcentagem de remoção de cor em função do tempo (X1) e pH (X2). Observa-se que a degradação é mais efetiva nos extremos da variável pH e possui um rendimento em destaque no meio básico (pH 11). A degradação aumenta com o decorrer do tempo chegando ao seu grau máximo nos 120 minutos, onde o percentual de remoção aproxima-se de 60%.

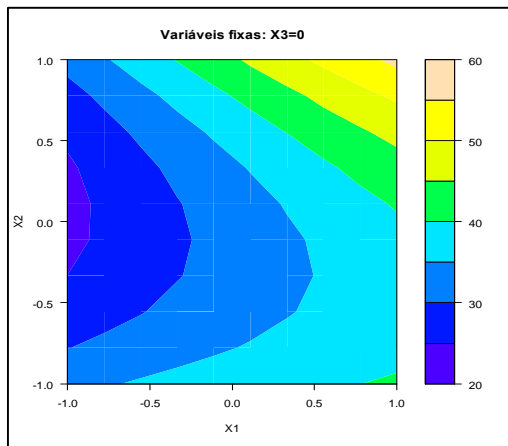


Figura 2 – Contorno (área) de tempo (X1) versus pH (X2). Fonte: Action versão 2.9.

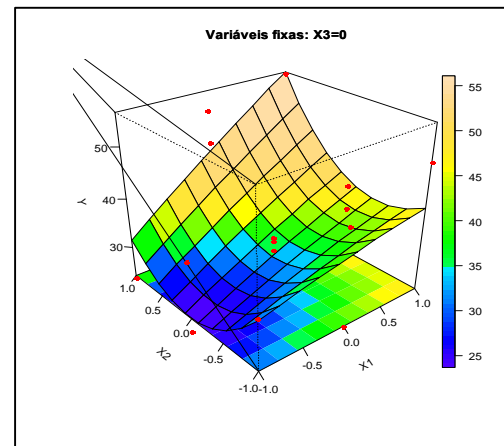


Figura 3 – Superfície de tempo (X1) versus pH (X2). Fonte: Action versão 2.9.

A Figura 4 - Contorno (área) e Figura 5 - superfície de resposta, mostram a porcentagem de remoção de cor em função do tempo (X1) e concentração de peróxido (X3). Podemos observar que neste caso a variável tempo tem maior relevância, pois em ambas as concentrações de H₂O₂ apresentaram valores parecidos no final do processo de degradação, onde o percentual de remoção aproxima-se de 40%.

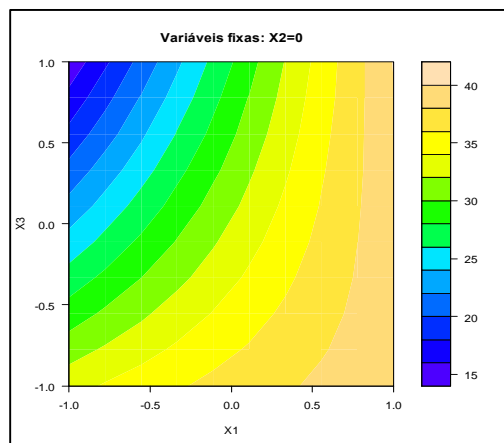


Figura 4 - Contorno (área) de H₂O₂ (x3) versus tempo (x1). Fonte: Action versão 2.9.

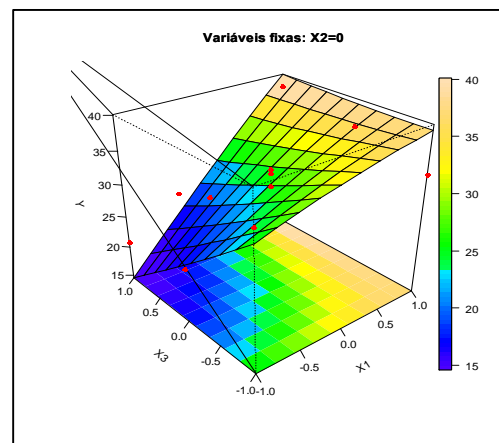


Figura 5 - Superfície de H₂O₂ (x3) versus tempo (x1). Fonte: Action versão 2.9.

A Figura 6 - Contorno (área) e Figura 7 - superfície de resposta, mostram a porcentagem de remoção de cor em função do pH (X_2) e concentração de peróxido (X_3). Assim podemos observar que neste caso o pH de reação sempre deverá ter aplicado nos extremos onde a degradação é mais efetiva. A melhor situação de trabalho que pode ser visualizada nos gráficos foi a aplicação do pH em meio básico, e em concentrações de H_2O_2 mais elevada apresentou uma degradação mais eficiente, onde o percentual de remoção aproxima-se de 45%.

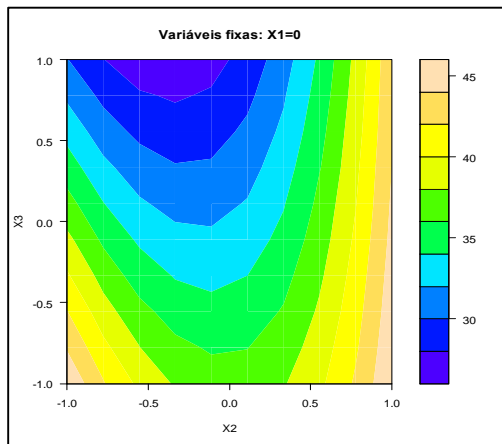


Figura 6 – Contorno (área) de pH (x_2) versus H_2O_2 (x_3). Fonte: Action versão 2.9.

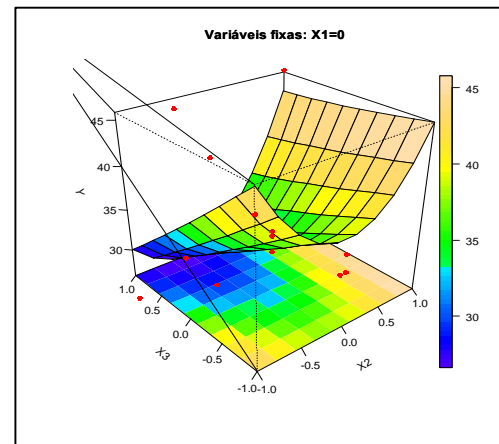
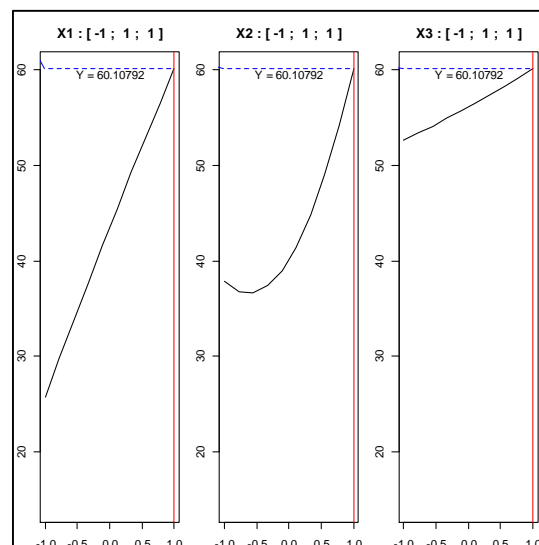


Figura 7 - Superfície de pH (x_2) versus H_2O_2 (x_3). Fonte: Action versão 2.9.

3.1.2.2. Processo de Otimização

Segundo Hassamer (2006), a velocidade de oxidação do poluente é limitada pela velocidade da formação do radical hidroxila, portanto, a chave para promover a eficiência do processo é otimizar as condições no sentido da aceleração do processo. Assim, a concentração do H_2O_2 , pH e o tempo são parâmetros críticos que interferem na cinética e na eficiência da degradação. A Figura 8 apresenta os resultados do processo de otimização realizado a partir dos experimentos realizados. O processo de otimização foi realizado por meio do Método de Superfície de Resposta (MSR).



Realização

Correalização

Informações:



11º SIMPÓSIO
INTERNACIONAL
DE QUALIDADE
AMBIENTAL

02 A 04 DE
OUTUBRO
PORTO ALEGRE-RS
TEATRO DA PUCRS



TEMA
meio ambiente,
política & economia

Figura 8 – Otimização no Planejamento Experimental proposto. Fonte: Action versão 2.9.

De acordo com a Figura 8 em todos os parâmetros foi indicado à utilização das condições em altos níveis (tempo de 120 min, pH = 11 e concentração de peróxido de 1500 mg L⁻¹) onde provavelmente obteríamos um percentual de remoção de 60,1%. MARTINS LM et al. (2011) já havia indicado em seus estudo que há proporcionalidade direta entre o aumento da concentração de H₂O₂ e a remoção de cor, ou seja, quanto maior a concentração do H₂O₂, maior eficiência. Contudo, ARAÚJO et al. (2006) observaram que, aumentando-se abusivamente a quantidade de H₂O₂, o processo terá uma menor eficiência. Isso acontece, provavelmente, pela captura do [•]OH pelo H₂O₂, formando um radical menos reativo HO₂.

3.2. Parte 2 – Estudo da Ecotoxicidade

Esta segunda parte dos resultados e discussões se dedica aos dados obtidos nos ensaios relacionados com estudo da ecotoxicidade do efluente bruto e do efluente tratado na melhor condição obtida. Os estudos de ecotoxicidade foram realizados de acordo com os procedimentos recomendados pela Associação Brasileira de Normas Técnicas NBR 15088 (ABNT, 2011), para estudos de ecotoxicologia aquática pelo método de ensaio com peixes, desta forma o *Danio rerio* foi submetido a uma exposição aguda (48 horas).

3.2.1. Análise Geral

Nos testes de ecotoxicidade ocorrem mortalidade de todos os animais submetidos ao efluente tratado. Isso ocorreu pela formação de intermediários com maior toxicidade para o *Danio rerio* do que o próprio efluente bruto, pelo fato das reações não terem sido completas. (DE LA CRUZ et al., 2013). A mortalidade também está vinculada pela presença de residual de H₂O₂, com a concentração de 35 mg/L.

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

3.2.2. Parâmetros metabólicos

De acordo com a Figura 9 pelos dados estatísticos analisados, com relação ao glicogênio, não ocorreram alterações significativas. Contudo, os níveis de Glicose demonstraram aumento significativo no grupo controle com relação ao efluente bruto, cerca de 31 %, possivelmente ocorre pela manutenção das reservas dos níveis de Glicose. Já os níveis de Lactato apresentaram aumento significativo no grupo do efluente bruto, aproximadamente 20 % maior do que o grupo controle. Esta elevação de Lactato observada pode refletir uma rápida mobilização do metabolismo anaeróbico para manter o suporte energético, esta estratégia pode induzir uma acidose metabólica (HAMMER, 1995). Nessa situação, o metabolismo anaeróbico vai estar ativado, favorecendo a produção de energia, como uma via mais rápida e o metabolismo aeróbico vai estar reduzido como observado no estudo realizado em *Clarias batrachus* e *Cyprinus carpio* (BEGUM, G.; VIJAYARAGHAVAN, S. 1999; ORUÇ; UNER, 1999).

Realização

ABES-RS



Correalização



Informações:

qualidadeambiental.org.br
abes-rs@abes-rs.org.br
(51) 3212.1375

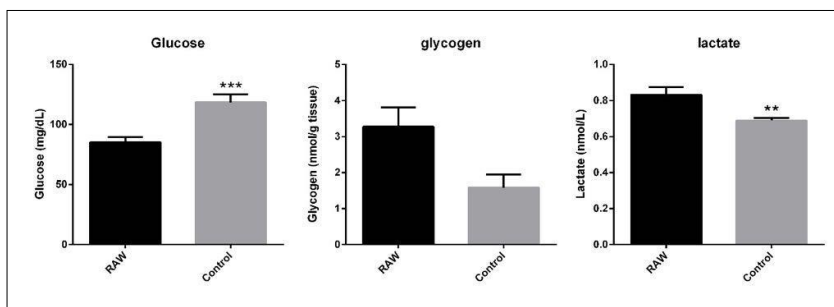


Figura 9 – Resultado da análise estatística com teste T normal (glucose and glucogen) e Mann-Whitney (lactate). * diferença significativa ($p < 0.05$).

O aumento da produção de lactato pode sugerir que outras rotas metabólicas estão sendo requisitadas para manter o suporte energético e corresponde a redução do nível de glicose plasmática encontrada, uma vez que a glicose estaria sendo utilizada na via anaeróbica. Em condições de hipóxia, o produto final da glicólise é o lactato e o aumento do lactato pode indicar que o organismo encontra-se em uma situação de estresse respiratório, observado em *Clarias batrachus*. (BEGUM, G.; VIJAYARAGHAVAN, S. 1999; CRESTANI et al., 2006).

4. CONCLUSÃO

Em função dos resultados observados é possível concluir que, o processo H_2O_2/UV demonstrou melhores condições de remoção e degradação do efluente sintético em níveis altos de pH, tempo e nível intermediário na concentração de H_2O_2 . No estudo de otimização foi demonstrado que para se obter melhores resultados seria necessário que todos os níveis estejam em condições de nível alto. Contudo, ainda assim obteríamos baixa degradação do efluente, cerca de 60,1 %. Nos resultados dos estudos preliminares foram mais satisfatórios com relação a remoção/degradação do corante, mas a composição do efluente facilitou a eficiência no processo, pois sua composição é de menor complexidade. Perante estes resultados sugere-se aprofundamento do estudo do processo de combinação do H_2O_2/UV e também a submissão do efluente sintético a outros processos oxidativos avançados podendo vir a ter combinações de processos convencionais. Em função da baixa eficiência de degradação observada no processo oxidativo utilizado é possível assumir que, nas condições em que este trabalho foi realizado, não é efetivo o processo para parâmetros que envolvem a ecotoxicidade, pois apresentou maior toxicidade para os animais utilizados após o tratamento do efluente, causando a mortalidade total no experimento.

REFERÊNCIAS

ABIT. Planejamento de experimento. Disponível em: < <http://www.abit.gov.br> > Acesso em: 10 abril 2017

ANDRADE, R.M.S.; 2004. **Efeitos da exposição de peixe zebra, *Danio rerio*, a um efluente têxtil.** Porto, 100 p., 2004. Dissertação (Mestrado) - Faculdade de Ciências da Universidade do Porto.

ARAÚJO, R.N.. **Degradação do corante azul reativo 19 usando UV; H_2O_2 ; UV/ H_2O_2 ; Fenton e foto-Fenton: aplicação em efluentes têxteis.** Campinas, 2002. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil). Curso de Pós-Graduação em Engenharia Civil, UNICAMP.

Realização



Correalização



Informações:

qualidadeambiental.org.br
abes-rs@abes-rs.org.br
(51) 3212.1375



11º SIMPÓSIO
INTERNACIONAL
DE QUALIDADE
AMBIENTAL

02 A 04 DE
OUTUBRO
PORTO ALEGRE-RS
TEATRO DA PUCRS



TEMA
meio ambiente,
política & economia

BEGUM, G.; VIJAYARAGHAVAN, S. Effect of acute exposure of the organophosphate insecticide rogor on some biochemical aspects of *Clarias batrachus* (Linnaeus). **Environmental Research**, v. 80, p.80-83, 1999.

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

DE LA CRUZ N , ESQUIUS L, GRANDJEAN D , MAGNET A , TUNGLER A , ALENCASTRO DE L F , PULGARIN C. Degradation of emergent contaminants by UV, UV/H₂O₂ and neutral photo-Fenton at pilot scale in a domestic wastewater treatment plant. **Water Res.** 2013; 47: 5836-5845

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

HAMMER, C. Fatigue and exercise tests with fish. **Comparative Biochemistry and Physiology. Part A: Physiology**, v.112, p.1–20, 1995.

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

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

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

MARTINS LM, SILVA CED, MOITA NETO JM, LIMA ÁS, MOREIRA RDFPM. Application of Fenton, photo-Fenton and UV/H₂O₂ in treating synthetic textile wastewater containing the dye Black Biozol UC. **Eng Sanit Ambient** 16(3):261–270. 2011.

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

NOGUEIRA M. R. C., Tratamento de efluentes líquidos através de adsorção e oxidação catalítica utilizando catalisadores mistos de ferro e manganês. Florianópolis, 2010. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). 2010. 85. Universidade Federal de Santa Catarina.

NOGUEIRA R. F. P., OLIVEIRA M. C., PATERLINI W. C. Simple and Fast Spectrophotometric Determination of H₂O₂ in Photo-Fenton Reactions Using Metavanadate. **Talanta**. V. 66, n. 1 p. 86-91, 2005.

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

Realização

ABES-RS



Correalização



Informações:

qualidadeambiental.org.br
abes-rs@abes-rs.org.br
(51) 3212.1375



11º SIMPÓSIO
INTERNACIONAL
DE QUALIDADE
AMBIENTAL

02 A 04 DE
OUTUBRO
PORTO ALEGRE-RS
TEATRO DA PUCRS



TEMA
meio ambiente,
política & economia

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

PORTAL ACTION. Planejamento de experimento. Disponível em: < <http://www.portalaction.com.br> > Acesso em: 20 maio 2017

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

SCHRANK, *et al.*, Applicability of Fenton and H₂O₂/UV reactions in the treatment of tannery wastewaters. **Chemosphere**, v. 60, p. 644-655, 2005.

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

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

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

VAN HANDEL, E. Estimation of glycogen in small amount of soft tissue. **Analytical Biochemistry**, v.11, p. 256-265, 1965.

WILSON, J.M.; BUNTE, R.M.; CARTY, A.J. Evaluation of rapid cooling and tricaine methanesulfonate (MS222) as methods of euthanasia in zebrafish (*Danio rerio*). **J.A. Assoc. Lab. Anim. Sci.**, 48: 785-789, 2009.

Realização



Correalização



Informações:

qualidadeambiental.org.br
abes-rs@abes-rs.org.br
(51) 3212.1375