

ESTUDO ECOTOXICOLÓGICO DE EFLUENTE TÊXTIL TRATADO PELA REAÇÃO DE FOTO – FENTON INDUZIDO COM FERROXALATO UTILIZANDO ARTEMIA SALINA

Patrícia Simões Carraro de Souza (*), Ariádine Reder Custódio de Souza, Daniela Estelita Goes Trigueros, Aparecido Nivaldo Módenes, Diego Ricieri Manenti

* Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Estadual do Oeste do Paraná (UNIOESTE), patricia.carraro@hotmail.com.

RESUMO

As atividades industriais, principalmente as do setor têxtil, geram resíduos tóxicos que necessitam de tratamento antes do despejo em corpo receptor. Neste contexto, destaca-se o processo foto-Fenton obtendo elevada eficiência na redução dos poluentes orgânicos dos efluentes têxteis, porém, dependendo das características complexas que estes podem apresentar, pode ocorrer a complexação do ferro com os poluentes, vindo a precipitar e proporcionar um meio não favorável à reação Fenton. Como alternativa, estão sendo desenvolvidos complexos a partir de Fe(III) com ácidos orgânicos, como o ácido oxálico, neste caso o ferrioxalato. Estes complexos apresentam maior fotossensibilidade e estabilidade a irradiação UV, regenerando rapidamente o ferro dissolvido, proporcionando um meio reacional favorável à reação foto-Fenton. Desta forma, utilizando um protótipo de simulação de irradiação solar, de escala laboratorial, com as condições operacionais controladas. Os experimentos foram conduzidos utilizando um planejamento 33 com base nas superfícies de respostas (MSR). O objetivo deste trabalho foi avaliar a toxicidade aguda do efluente têxtil após o tratamento com a reação de foto-Fenton induzida com ferrioxalato, utilizando para os testes os microcrustáceos da espécie *Artemia salina*, para analisar os possíveis efeitos tóxicos.

PALAVRAS-CHAVE: Ecotoxicológico, Artemia, ferrioxalato, foto-Fenton e têxtil.

INTRODUÇÃO

A proteção do meio ambiente é um dos grandes desafios do século atual, tornando-se um tema do qual se discute e mobiliza a população de todo o mundo para a responsabilidade sócio-ambiental. A falta de estações de tratamento adequadas para o despejo de águas residuais industriais reforça e agrava cada vez mais o problema da contaminação dos recursos hídricos.

As atividades industriais do setor têxtil estão entre as maiores poluidoras, devido ao elevado potencial poluidor. Nos últimos anos os efluentes têxteis tem tornado-se alvo de inúmeras pesquisas, por apresentarem uma alta complexidade, compostos químicos e físicos, corantes sintéticos diferentes, potencialidade tóxica, sendo considerado o mais poluente e de difícil tratamento. Esta características, provocam uma grande preocupação com os problemas ligados aos resíduos causadores de impactos ambientais. Para sanar estes problemas têm se buscado novos métodos de tratamento para esses rejeitos (RODRIGUEZ *et al.*, 2002; HASSEMER, 2006; MARTINS *et al.*, 2011; PERALTA-ZAMORA *et al.*, 2002).

A utilização dos Processos Oxidativos Avançados (POAs) para o tratamento desses efluentes, esta cada vez mais freqüente, pois, caracterizam-se principalmente por transformar uma grande maioria dos poluentes em dióxido de carbono, água e ânions inorgânicos. A degradação é decorrente de uma série de reações químicas, que envolvem agentes de espécies transitórias oxidantes, principalmente o radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$). Esse é capaz de promover a degradação dos compostos orgânicos de diversas matrizes ambientais. Dentre os POAs, destaca-se o processo de foto-Fenton, baseado na decomposição catalítica do peróxido de hidrogênio em meio ácido. Porém, estudos relatam a precipitação do ferro após complexar-se com os poluentes presentes nos efluentes têxteis, implicando baixo rendimento quântico da reação, ocasionando um meio reacional não favorável durante o tratamento (PERALTA-ZAMORA, 1999; DOMÈNECH *et al.*, 2001; MALATO *et al.*, 2002; KNITTEL & SCHOLLMEYER, 2008, RIVAS *et al.*, 2008).

Neste contexto, a adição de ácidos orgânicos a reação de foto-Fenton surgem como alternativa para melhorar a eficiência da reação durante a degradação desses compostos. Os complexos de ácidos orgânicos formados com o Fe^{3+} , são mais ativos que os formado com os poluentes do efluente que, geralmente absorvem uma maior fração da radiação e apresentam um maior rendimento quântico de fotoredução. Sendo assim, a taxa de mineralizando desses compostos é aumentada, diminuindo a toxicidade desses efluentes (SAFARZADEH-AMIRI *et al.*, 1996).

Deste modo, o objetivo deste trabalho foi avaliar a toxicidade aguda do efluente têxtil utilizando testes com microcrustáceos da espécie *Artemia salina*, para analisar os possíveis efeitos tóxicos, ocasionados pelo efluente em estudo antes e após o tratamento com foto-Fenton induzido com ferrioxalato.

METODOLOGIA

O efluente foi coletado em uma tinturaria de algodão localizada na região centro-oeste do Paraná. As reações foram conduzidas em um fotoreator de escala laboratorial utilizando o sistema em batelada, constituído por três béqueres de borossilicato (250 mL) e três agitadores magnético posicionados no interior de uma caixa (80x80x50 cm) revestida em inox polido, com uma distância de ≈ 30 cm das fontes de radiação (3 lâmpadas de alta pressão de Hg-250 W). Com o reator preenchido (250 mL da amostra) e sob constante agitação (≈ 150 rpm) foi adicionado o ligante ácido oxálico, seguido da correção do pH da solução para valores pré-determinados. Após, foi adicionado o cloreto de ferro (III) hexahidratado para a formação do ferrioxalato na proporção 1:3 de Fe(III):oxalato, adicionou-se a dose de H_2O_2 (35%) dando início à reação. Por fim, ligaram-se as lâmpadas. A influência das principais variáveis operacionais do fotoreator como, pH da solução (2,0-3,6), concentrações de H_2O_2 (2-8 g L^{-1}) e Fe(III)+oxalato (1:3); foram avaliadas seguindo um delineamento experimental 3^3 completo (DEC) durante 240 minutos de irradiação. As respostas experimentais (redução da cor (mg Pt-Co L^{-1}) e da demanda química de oxigênio (mg DQO L^{-1})) foram avaliadas estatisticamente utilizando o software Statistica®. Após identificar as melhores condições operacionais, analisou-se individualmente cada parâmetro, utilizando-se de uma cinética de reação. As alíquotas do efluente irradiado foram retiradas nos tempos de 5, 10, 15, 20, 30, 45, 60, 90, 120, 180, 240, 300, 360 min. O pH do efluente foi ajustado para 7 antes da realização dos testes de toxicidade aguda que ocorreu em todos os pontos da cinética, com o intuito de avaliar em quais tempos haveria a presença de compostos nocivos..

Esta análise seguiu a metodologia descrita por Meyer *et al.* (1982). Para a eclosão dos cistos de *Artemia Salina*, foram preparados uma solução nutritiva de Meyer, contendo, 23 g de cloreto de sódio (NaCl), 11 g de cloreto de magnésio hexaidratado ($MgCl_2 \cdot 6H_2O$), 4 g de sulfonato de sódio (Na_2SO_4), 1,3 g de cloreto de cálcio diidratado ($CaCl_2 \cdot 2H_2O$) e 0,7 g de cloreto de potássio (KCl), em 1000 mL de água destilada. O pH da solução foi ajustado para 9,0 com solução de carbonato de sódio (Na_2CO_3 1 M).

A solução foi transferida para um béquer de borossilicato de 1000 mL, em seguida o béquer foi disposto próximo de uma lâmpada de filamento de tungstênio de 15 W. Adicionou-se 1 g L^{-1} de cistos de *Artemia Salina* no béquer. Após 48 h de exposição à luz e a uma temperatura de 28°C, ocorreu a eclosão dos microcrustáceos que seguiram para as análises. A Figura 1 ilustra o sistema montada para a eclosão dos cistos.

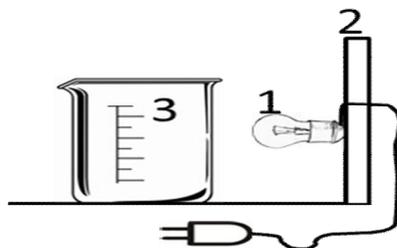


Figura 1 - Sistema montado para a eclosão dos cistos de *Artemia salina*. Desenho esquemático contendo: 1- lâmpada incandescente de 15 W; 2- Suporte de madeira e 3- béquer de 1000 mL. Fonte: Autor do Trabalho.

Antes das análises, as amostras do efluente bruto e tratado foram diluídas para 5 concentrações diferentes, a partir da solução de Meyer. A Tabela 1 apresenta as diferentes diluições realizadas.

Tabela 1. Dias amostras do efluente para os testes de toxicidade aguda com *Artemia salina* - Fonte: GARCIA, 2006.

Solução	% da amostra				
	20	40	60	80	100
Efluente (mL)	1	2	3	4	5
Solução de Meyer (mL)	4	3	2	1	0

Em tubos de ensaio, adicionaram-se as diluições das amostras, conforme a Tabela 1, logo, acrescentou-se 10 *Artemia salina* em cada tubo. Os recipientes foram acondicionados em câmara de fluxo laminar durante 24 h. A dose letal (DL₅₀) das amostras foram determinadas após a contagem do número de organismos vivos em cada tratamento. Os valores da DL₅₀ foram calculados utilizando o programa Trimmed Spearman-Kärber Method, versão 1.5 (HAMILTON *et al.*, 1977).

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Após a obtenção dos resultados experimentais obtidos no DEC 3³ (dados não apresentados), manteve-se fixo o tempo em 240 min., e variou os parâmetros (pH, [Fe] e [H₂O₂]) em função da redução da DQO e da cor. Verificou-se que os melhores valores de remoção tanto para a DQO como para a cor, foram obtidos com o fotoreator operando com o pH da solução ≈2,8, 0,17 g Fe(III) L⁻¹ e 8 g H₂O₂ L⁻¹. Posteriormente, foi realizada uma análise da cinética de reação do tratamento do efluente têxtil, mantendo-se fixas as melhores condições operacionais e variando o tempo de reação de 0 a 360 minutos.

Os testes de toxicidade são ferramentas indispensáveis, capaz de avaliar a qualidade de águas, bem como a carga poluidora de efluentes, assim, somente a realização das análises físico-químicas (DQO, DBO, etc.), não são capazes de detectar substâncias tóxicas que são inertes no ambiente, comprometendo os sistemas biológicos, deste modo, necessitam da análise de toxicidade, por não serem suficientes para avaliar o potencial de risco ambiental causado pelos contaminantes (COSTA *et al.*, 2008).

No estudo realizado, observou-se que em todas as amostras onde não ocorreu a diluição (100%), constatou-se uma mortalidade alta, indícios de elevados níveis de toxicidade para a espécie *Artemia salina*. Porém, nas diluições feitas para cada amostra, a mortalidade dos organismos variou de acordo com o tempo de tratamento. Nos tempos de tratamento entre 0 e 120 minutos, todos os organismos morreram, indicando que o efluente apresenta alta toxicidade, e que o tratamento de foto-Fenton induzido por ferrioxalato não é eficaz, mantendo a toxicidade do efluente em tratamento. Nas demais amostras onde o tempo de tratamento variou entre 180 e 360 minutos, o número de organismos mortos variou, não indicando níveis de toxicidade significativos. Com o total de microcrustáceos mortos em cada diluição foi possível calcular a dose letal (DL₅₀) do efluente. A Figura 2 apresenta os números de organismos mortos em relação a todas as diluições utilizadas, tanto para o efluente bruto como para o tratado em tempos diferentes. Para o efluente sem tratamento e para o efluente tratado entre os tempos de 5 min a 120 min não foi possível calcular a DL₅₀ devido ao elevado índice de mortalidade presente em todas as amostras. Os valores da DL₅₀ e dos intervalos de confiança (IC) estimados para os demais ensaios estão apresentados na Tabela 2.

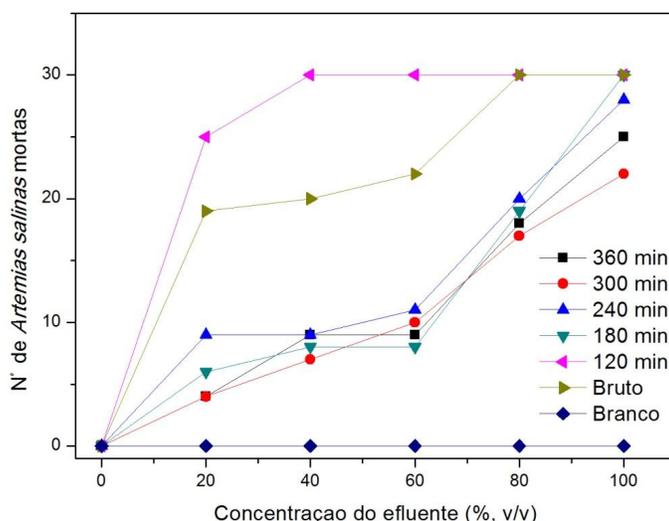


Figura 1: Número total de *Artemias salinas* mortas em relação às diluições utilizadas para o efluente sem tratamento e após tratamento entre 5 e 360 minutos nas melhores condições operacionais do fotoreator..

Fonte: Autor do Trabalho.

Tabela 1. Dias amostras do efluente para os testes de toxicidade aguda com *Artemia salina* - Fonte: Autor do Trabalho.

Tratamento	DL50	Intervalo Confiança (95%)
Bruto	--	--
5 min a 120 min	--	--
180 min	72,77	(62;85)
240 min	66,26	(54;80)
300 min	72,93	(61;85)
360 min	64,22	(53;76)

As amostras de efluente tratado a partir de 180 min. de irradiação, não apresentaram indícios de toxicidade diante da *Artemia salina*, devido a DL₅₀ ser maior que 0,1% (DL₅₀ > 1000 ppm). De acordo com a Organização Mundial de Saúde (OMS), para que uma substância possa ser considerada tóxica os valores de DL₅₀ deverão ser menores que 0,1 %, ou seja, DL₅₀ < 1000 ppm, em *Artemia salina* (Meyer *et al.*, 1982). Deste modo, devido à presença de elevada toxicidade tanto no efluente sem nenhum tipo de tratamento, quanto no tratado em tempos inferiores a 120 min., a reação de ferrioxalato não é eficaz quando utilizada unicamente em pequenos períodos de tempos. Porém, após períodos de tempos acima de 180 min. de irradiação, a reação proporcionou uma significativa remoção dos compostos tóxicos, indicando que este processo pode ser usado como alternativa de tratamento de águas residuárias têxteis.

CONCLUSÕES

O uso da reação de foto-fenton induzido por ferrioxalato para o tratamento de efluente têxtil demonstrou-se eficaz na degradação e mineralização de compostos orgânicos e inorgânicos. Deste modo, com o fotoreator operando em pH ácido ($\approx 2,8$), e com as concentrações de H₂O₂ e Fe (III) + oxálico em 8 e 0,17 g L⁻¹, em períodos de tempo superiores a 180 min. de irradiação, nota-se que este processo pode ser utilizado como alternativa eficaz para minimizar os riscos de poluição dos recursos hídricos oriundas das atividades industriais do segmento têxtil, pelo fato de não apresentar níveis de toxicidade, além de atender a legislação ambiental vigente.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Costa, Carla Regina; Olivi, Paulo; Botta, Clarice; Espindola, Evaldo. A toxicidade em ambientes aquáticos: discussão e métodos de avaliação. *Química Nova*, vol. 31, Nº. 7, 2008.
- Domènech, Xavier; Jardim, Wilson; Litter, Marta. Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes. In: Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogênea, cap. 1, Rede CYTED, La Plata, 2001.
- Garcia, Juliana Carla. Degradação fotocatalítica artificial e solar de efluentes têxteis por processos oxidativos avançados utilizando TiO₂. 205 f. Química, Universidade Estadual de Maringá. Tese (Doutorado), 2006.
- Hamilton, Martin; Russo, Rosemarie; Thurston, Robert. Trimmed Spearman-Kärber method for estimating median lethal concentrations in toxicity bioassays. *Environmental Science e Technology*, v.11, p. 714-719, 1977.
- Hassemer, Maria Elisa Nagel. *Oxidação fotoquímica - UV/H₂O₂ - para degradação de poluentes em efluentes da indústria têxtil*. Tese de Doutorado, Florianópolis, 2006.
- Knittel, Dierk, Schollmeyer, Eckhard. Functional group analysis on oxidized surfaces of synthetic textile polymers. *Journal of Hazardous Materials*, v. 154, p. 83-91, 2008.
- Malato, Sixto; Blanco, Julián; Vidal, Afonso; Alarcón, Diego; Maldonado, Manuel I.; Caceres, Julia; Gernjak, Waolfgang. Applied studies in solar photocatalytic detoxification: an overview. *Solar Energy*, v. 75, p. 329-336, 2002.
- Martins, Leonardo Mmadeira; Silva, Carlos Ernando; Neto, José Machado Moita; Lima, Alvaro Silva; Moreira, Regina Fátima Peralta Muniz. Aplicação de Fenton, foto-Fenton e UV/H₂O₂ no tratamento de efluente têxtil sintético contendo o corante Preto Biozol UC. *Engenharia Sanitária Ambiental*, v.16, p. 261-270, 2011.
- Meyer, B. N; Ferrigni, N. R; Putnam, J. E; Jacobsen, L. B; Nichols, D. E; McLaughlin, J. L. Brine shrimp: a convenient general bioassay for active plant constituents. *Planta Médica*, v.45, p.31-34, 1982.
- Peralta-Zamora, Patrício; Kunz Airton; Moraes Sandra Gomes; Pelegrini, Ronaldo; Moleiro Patrícia Campos; Reyes Juan; Durán Nelson. Degradation of reactive dyes I. A comparative study of ozonation, enzymatic and photochemical processes. *Chemosphere*, v. 38, p.835- 852. 1999.
- Peralta-Zamora, Patrício; Moraes, Sandra Gomes; Durán, Nelson. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. *Química Nova*, v. 25, n. 1, p.78-82, 2002.



12. Rivas, F.J.; Carbajo, M.; Beltrán, F.; Gimeno, O.; Frades, J. Comparison of different advanced oxidation processes (AOPs) in the presence of perovskites. *Journal of Hazardous Materials*, v. 15, p. 407-414, 2008.
13. Rodriguez, Miguel; Sarria, Victor; Esplugas, Santiago; Pulgarin, Cesar. Photo-Fenton treatment of a biorecalcitrant wastewater generated in textile activities: biodegradability of the photo-treated solution. *Journal of Photochemistry Photobiological*, v.151, p. 129-135, 2002.
14. Safarzadeh-amiri, Ali; Bolton, James. R.; Cater, Stephen. R. Ferrioxalate-mediated solar degradation of organic contaminants in water. *Solar Energy*, v. 56, p. 439-443, 1996.