

**THIAGO HENRIQUE GOMES DA SILVA**

**INFLUÊNCIA DA ESTRUTURA DE CORANTES AZO NA CINÉTICA DE DEGRADAÇÃO  
POR PROCESSOS FOTO-FENTON E FERRO ZERO E NA TOXICIDADE**

Dissertação apresentada ao Instituto de  
Química, Universidade Estadual Paulista,  
como parte dos requisitos para obtenção  
do título de Mestre em Química.

Orientadora: Profa. Dra. Raquel Fernandes Pupo Nogueira

Araraquara

2012

FICHA CATALOGRÁFICA

S586i Silva, Thiago Henrique Gomes da  
Influência da estrutura de corantes azo na cinética de  
degradação por processos foto-Fenton e ferro zero e na  
toxicidade / Thiago Henrique Gomes da Silva. –  
Araraquara : [s.n], 2012  
75 f. : il.

Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual Paulista,  
Instituto de Química  
Orientador: Raquel Fernandes Pupo Nogueira

1. Química Analítica. 2. Complexos de ferro.  
3. Toxicidade. I. Título.

## THIAGO HENRIQUE GOMES DA SILVA

Dissertação apresentada ao Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química.

Araraquara, 13 de agosto de 2012.

### BANCA EXAMINADORA

*Raquel F. Pupo Nogueira*

Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Raquel Fernandes Pupo Nogueira  
Instituto de Química – UNESP, Araraquara

*Ian Castro Gamboa*

Prof. Dr. Ian Castro Gamboa  
Instituto de Química – UNESP, Araraquara

*Antonio Eduardo da Hora Machado*

Prof. Dr. Antonio Eduardo da Hora Machado  
Universidade Federal de Uberlândia - UFU, Uberlândia

## **DADOS CURRICULARES**

### **Dados pessoais**

Thiago Henrique Gomes da Silva

Naturalidade: Osvaldo Cruz – SP

e-mail: dasilvathg@gmail.com

### **Formação acadêmica**

Mestrado em Química (2010-2012)

Instituto de Química – Universidade Estadual Paulista, UNESP.

Bolsista da FAPESP (2010/13874-0).

Bacharelado em Química Tecnológica (2006-2009)

Centro Universitário da Fundação Educacional de Barretos, UNIFEB.

Bolsista da FAPESP (2008/51362-1).

Técnico em Química (2004-2005)

ETE Amim Jundi – Centro Estadual de Educação Tecnológica Paula Souza, CEETEPS.

### **Atuação Profissional**

Embrafós Ind. e Com. de Fertilizantes Ltda. (2009-2010)

Químico. Desenvolvimento e implantação de laboratório de controle de qualidade.

JBS-Friboi (2006-2007)

Auxiliar de controle de qualidade. Análises físicas e biológicas de produtos para exportação.

Pharmacotécnica Só Fórmula (2005-2006)

Auxiliar de controle de qualidade. Análises físico-químicas de matérias-primas farmacêuticas.

## Trabalhos publicados em anais de congressos

R. F. P. Nogueira; T. H. G. Silva; L. A. V. Luna; G. A. Umbuzeiro; F. Kummrow. Effect of tartrate and light source on the photo-Fenton degradation of the azo dyes Orange II and Sunset Yellow. In: SPEA 7, 2012, Porto. Abstract Book of SPEA 7, 2012. (Apresentação oral).

Thiago H. G. Silva; Luis A. V. Luna; Fábio Kummrow; Gisela A. Umbuzeiro; Raquel F. P. Nogueira. Degradação de corante alimentício pelo processo foto-Fenton – Avaliação química e ecotoxicológica. In: VI ENQAmb, 2012, Londrina. Livro de Resumos do VI ENQAmb, 2012.

Luis A. Visani de Luna ; SILVA, T. H. G. ; Raquel F. Pupo Nogueira ; Fábio Kummrow ; Gisela A. Umbuzeiro . Ecotoxicity of textile dye C.I. Acid Orange 7 and studies in advanced oxidative process. In: SETAC North America 32nd Annual Meeting, 2011, Boston. Abstract Book of SETAC North America 32nd Annual Meeting, 2011.

Thiago Henrique Gomes da Silva; Luis A. Visani de Luna; Fábio Kummrow; Gisela A. Umbuzeiro; Raquel F. Pupo Nogueira. Degradação do corante têxtil Laranja II por processo foto-Fenton na presença de tartarato e avaliação da toxicidade. In: VI EPOA, 2011, Rio de Janeiro. Anais do VI EPOA, 2011. (Apresentação oral).

Jeosadaque J. Sene; Thiago Henrique Gomes da Silva; Modenes, M. A.; Dinelli, L. R.; Maria Valnice B. Zanoni. Degradação do corante têxtil Luganil Preto NT pelos métodos eletroquímico e fotoeletrocatalítico. In: XVII Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica, 2009, Fortaleza-CE. Anais do XVII Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica, 2009. p. 184-184.

Marco Antonio M. Junior; Thiago Henrique Gomes da Silva; Jeosadaque J. Sene. Degradação fotoeletrocatalítica do efluente da indústria cítrica utilizando eletrodo de TiO<sub>2</sub> dopado com ferro (III). In: V EPOA - Encontro sobre Aplicações Ambientais de Processos Oxidativos Avançados, 2009, São Paulo. V EPOA - Livro de Resumos. São Paulo : IQ/USP, 2009.

Thiago Henrique Gomes da Silva; Marco Antonio M. Junior; Jeosadaque J. Sene. Tratamento de efluente de laticínio por eletrocoagulação com ânodo de ferro e fotocatalise com TiO<sub>2</sub>. In: V EPOA - Encontro sobre Aplicações Ambientais de Processos Oxidativos Avançados, 2009, São Paulo. V EPOA - Livro de Resumos. São Paulo : IQ/USP, 2009.

Thiago Henrique Gomes da Silva; Marco Antonio M. Junior. Remoção de compostos nitrogenados e lipídicos do efluente de laticínio por eletrocoagulação. In: II Simpósio de Iniciação Científica do Unifeb, 2009, Barretos-SP. II SIC/Unifeb – Livro de resumos.

Modenes, M. A.; Silva, T. H. G. Estudo das propriedades eletroquímicas do TiO<sub>2</sub> puro e dopado com Fe (III). In: II Simpósio de Iniciação Científica do Unifeb, 2009, Barretos-SP. II SIC/Unifeb – Livro de resumos.

Sene, J. J.; Modenes, M. A.; Silva, T. H. G. Um procedimento simples para geração eletroquímica de ferrato. In: 31<sup>a</sup>. Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2008, Águas de Lindóia-SP. Anais da 31<sup>a</sup>. Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2008. p. 54-54.

Marco Antonio M. Junior; Thiago Henrique Gomes da Silva. Degradação eletroquímica de p-nitrofenol em função do pH. In: I Simpósio de Iniciação Científica do Unifeb, 2008, Barretos-SP. I SIC/Unifeb – Livro de resumos.

### **Prêmio**

2009 - Diploma de mérito de melhor aluno do curso de Bacharelado em Química Tecnológica, Conselho Regional de Química - IV Região.

Dedico este trabalho à profa. Adriana F. Barbosa e ao prof. Jeosadaque J. Sene  
por me mostrarem um mundo muito além da química.

Excelentes profissionais e pessoas.

Sempre serão grandes exemplos.

## **AGRADECIMENTOS**

Aos meus pais e irmãos pelo auxílio.

À professora Raquel pela oportunidade de trabalhar em seu laboratório e por ter paciência em relação às minhas decisões até mesmo quando não foi possível entendê-las completamente.

Aos professores Wagner Vilegas, Valnice Boldrin, Ian Castro-Gamboa e Antonio Eduardo H. Machado pela contribuição.

Ao Luis Visani pelos testes de toxicidade e pelas discussões.

À professora Gisela Umbuzeiro por compartilhar um pouco do seu conhecimento.

Ao pessoal do LaPOA pela boa recepção e contribuição nesse período.

Ao pessoal do NDCom pelo coleguismo. Em especial ao Thiago por estar sempre disposto a ajudar.

À CAPES pela bolsa concedida no início desse curso.

À FAPESP pela bolsa concedida (2010/13874-0) e auxílio financeiro (2008/10449-7).

A Deus pela oportunidade de fazer esses agradecimentos e por me “abastecer” com paciência e força continuamente.

Na cela da sociedade atual, personalidade não tem vez.

T. H. G. Da Silva

## RESUMO

Os processos convencionais de tratamento de efluentes não são capazes de remover corantes e seus produtos de degradação química e/ou biológica com eficiência e esses resíduos atingem os corpos d'água promovendo danos ao ecossistema aquático e posteriormente aos seres humanos. Neste contexto, o desenvolvimento de novos processos de tratamento de efluentes que contêm corantes é de fundamental importância. Neste trabalho estudou-se a degradação dos corantes Acid Orange 7 (AO7), Food Yellow 3 (FY3) e Food Red 17 (FR17) pelo processo foto-Fenton sob luz negra bem como solar. A influência do tartarato (TAR) e do citrato (CIT) como agentes complexantes de ferro, bem como a degradação em pH 5,0 também foram estudadas. Inicialmente verificou-se que a degradação de todos os corantes ( $50 \text{ mg L}^{-1}$ ) pelo processo foto-Fenton utilizando  $3,0 \text{ mmol L}^{-1}$  de peróxido de hidrogênio,  $0,2 \text{ mmol L}^{-1}$  de nitrato férrico em pH 2,5 foi a condição que resultou em alta porcentagem de mineralização. Verificou-se que o corante AO7 é degradado em menor velocidade quando comparado aos outros dois corantes devido à maior densidade eletrônica nas estruturas dos corantes FY3 e FR17, proveniente principalmente da presença dos grupos sulfônicos. A adição de TAR e CIT melhorou significativamente o processo de degradação devido ao maior rendimento quântico em relação à fotorredução do ferro, sendo que o processo na presença de TAR apresentou ligeira vantagem em relação ao CIT. A presença dos ligantes também promoveu deslocamento batocrômico na banda de absorção das espécies de ferro (III). Entretanto isso não foi suficiente para aumentar a velocidade inicial de degradação sob luz solar em relação ao processo usando luz negra quando comparados em função da dose de energia. A degradação dos corantes foi possível em pH 5,0 apenas na presença dos ligantes, sendo a velocidade semelhante ao processo em pH 2,5 na ausência dos ligantes. Os corantes também foram degradados pelo processo  $\text{Fe}^0/\text{N}_2$  e, assim como no processo foto-Fenton, não mostraram diferenças significativas na cinética de degradação. Os testes de toxicidade aguda e crônica mostraram que os produtos iniciais de degradação pelo processo foto-Fenton na presença de TAR podem apresentar riscos ao ambiente aquático. Entretanto, após 17 minutos de irradiação não foi observada toxicidade aguda nas amostras de todos os corantes. O mesmo processo foi capaz de diminuir em 10% a toxicidade crônica para as amostras tratadas de todos os corantes. Quando todos os corantes foram degradados pelo processo  $\text{Fe}^0/\text{N}_2$ , as amostras apresentaram 100% de toxicidade aguda possivelmente devido à alta concentração de ferro que foi dissolvida ( $195 \text{ mg L}^{-1}$ ), bem como pelos produtos formados, uma vez que a redução de corantes azo produz as aminas aromáticas correspondentes. Foi possível propor estruturas para os produtos de degradação do corante AO7 pelo processo foto-Fenton. Verificou-se que os radicais hidroxila também reagem com átomos de nitrogênio do grupo azo, o que pode ser o indício da alta velocidade de remoção de cor, mesmo quando as concentrações dos reagentes de Fenton foram  $[\text{corante}] = 50 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0,6 \text{ mmol L}^{-1}$ ;  $[\text{Fe}(\text{NO}_3)_3] = 0,04 \text{ mmol L}^{-1}$ .

**Palavras-chave:** Corantes azo. Complexos de ferro. Foto-Fenton. Ferro zero. Toxicidade

## ABSTRACT

The conventional processes of wastewater treatment are unable to remove dyes and their chemical and/or biological degradation products efficiently and these effluents reach the surface waters promoting damage to aquatic ecosystem and subsequently to humans. In this context, the development of new processes for wastewater treatment that contains dyes is required. In this work the degradation of dyes Acid Orange 7 (AO7), Food Yellow 3 (FY3) and Food Red 17 (FR17) was studied using photo-Fenton process under black light or sunlight irradiation. The influence of tartrate (TAR) and citrate (CIT) as complexing agents of iron, as well as the degradation at pH 5.0 were also studied. Initially it was found that the degradation of all dyes ( $50 \text{ mg L}^{-1}$ ) by photo-Fenton process using  $3.0 \text{ mmol L}^{-1}$  hydrogen peroxide,  $0.2 \text{ mmol L}^{-1}$  ferric nitrate at pH 2.5 was the condition that resulted in high percentage of mineralization. It was found that the dye AO7 degrades at a lower rate compared to the other two dyes due to a higher electron density in the structures of dyes FY3 and FR17, mainly from the presence of sulfonic groups. A significantly improvement on dyes degradation was observed when TAR and CIT were added due to the higher quantum yield of iron (III) photoreduction compared to aquocomplexes. The process in the presence of TAR had a slight advantage in relation to the CIT. The presence of ligands also promoted bathochromic shift in the absorption band of the species of iron (III), however it was not sufficient to increase the initial rate of degradation under sunlight in relation to process using black light when compared in function of the energy dose. The degradation of the dyes at pH 5.0 was possible only in the presence of ligands, with a similar rate when compared to the process at pH 2.5 without them. The dyes have also been degraded by the process  $\text{Fe}^0/\text{N}_2$  and, as in the photo-Fenton process, no important differences in degradation kinetics were observed. Tests for acute and chronic toxicity showed that the initial degradation products generated in photo-Fenton process in the presence of TAR may be a risk to aquatic environment due to higher toxicity. However, after 17 minutes of irradiation no acute toxicity was observed in samples from all dyes. The same process was able to decrease by 10% chronic toxicity of all samples treated. After treatment with  $\text{Fe}^0/\text{N}_2$  process, samples showed 100% acute toxicity, possibly due to high concentration of iron, which was dissolved ( $195 \text{ mg L}^{-1}$ ), as well as by products formed, because the reduction of azo dyes produce the corresponding aromatic amines. Structures have been proposed for the degradation products of the AO7 by photo-Fenton process. It was found that hydroxyl radicals also react with nitrogen atoms of the azo bond, which may be the indication of the high rate of decolorization, even when the Fenton reactant concentrations were  $[\text{dye}] = 50 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0.6 \text{ mmol L}^{-1}$ ,  $[\text{Fe}(\text{NO}_3)_3] = 0.04 \text{ mmol L}^{-1}$ .

**Keywords:** Azo dyes. Iron complexes. Photo-Fenton. Zero valent iron. Toxicity.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 01 – Esquema do reator utilizado no processo foto-Fenton com fonte de irradiação artificial. (1) reservatório, (2) agitador magnético, (3) bomba peristáltica, (4) tubo de vidro com lâmpada de luz negra. ....	27
Figura 02 – Esquema do reator CPC utilizado no processo foto-Fenton com fonte de irradiação solar. (1) reservatório, (2) agitador magnético, (3) bomba peristáltica, (4) tubo de vidro, (5) coletor parabólico composto. ....	29
Figura 03 – Esquema do reator utilizado no processo de degradação $\text{Fe}^0/\text{N}_2$ . (1) reservatório, (2) agitador magnético, (3) bomba peristáltica, (4) coluna de ferro. ....	30
Figura 04 – (A) Cromatogramas e (B) espectros de absorção no UV-vis obtidos da eluição dos corantes pelos métodos desenvolvidos. Detecção em 485 (AO7), 482 (FY3) e 505 nm (FR17). [corante] = 1,0 mg L <sup>-1</sup> ; pH 2,5. ....	40
Figura 05 – Processos que ocorrem paralelamente ao processo foto-Fenton. ....	42
Figura 06 – Efeito da concentração de $\text{H}_2\text{O}_2$ na degradação dos corantes (A) AO7, (B) FY3 e (C) FR17 (símbolos fechados) e na mineralização (símbolos abertos) por processo foto-Fenton sob irradiação com luz negra. [corante] = 50 mg L <sup>-1</sup> ; $[\text{Fe}(\text{NO}_3)_3]$ = 0,2 mmol L <sup>-1</sup> ; $[\text{H}_2\text{O}_2]$ = 1,0 (■), 2,0 (●) e 3,0 mmol L <sup>-1</sup> (▲); pH = 2,5. ....	44
Figura 07 – Consumo de peróxido de hidrogênio durante a degradação dos corantes pelo processo foto-Fenton com luz negra em pH 2,5. [corante] = 50 mg L <sup>-1</sup> ; $[\text{H}_2\text{O}_2]$ = 3,0 mmol L <sup>-1</sup> ; $[\text{Fe}(\text{NO}_3)_3]$ = 0,2 mmol L <sup>-1</sup> . ....	45
Figura 08 – Degradação dos corantes AO7, FY3 e FR17 pelo processo foto-Fenton com luz negra. [corante] = 50 mg L <sup>-1</sup> ; $[\text{H}_2\text{O}_2]$ = 0,6 mmol L <sup>-1</sup> ; $[\text{Fe}(\text{NO}_3)_3]$ = 0,04 mmol L <sup>-1</sup> ; pH = 2,5. ....	46
Figura 09 – Grupos substituintes presentes nos corantes AO7, FY3 e FR17. ....	47
Figura 10 – Simulações dos orbitais moleculares ocupados mais altos obtidos usando modelo semi-empírico PM6 no pacote AMPAC9. C = cinza; H = branco; N = azul; O = vermelho; S = amarelo; orbitais = marrom e verde. ....	48
Figura 11 - Estruturas e constantes de dissociação dos ácidos tartárico e cítrico. ....	49
Figura 12 – Efeito dos ligantes (●) TAR e (▲) CIT em relação ao (■) aquocomplexo na degradação (símbolos fechados) dos corantes (A) AO7, (B) FY3 e (C) FR17 e na mineralização (símbolos abertos) por processo foto-Fenton com luz negra. [corante] = 50 mg L <sup>-1</sup> ; $[\text{Fe}^{3+}]$ = [ligante] = 0,2 mmol L <sup>-1</sup> ; $[\text{H}_2\text{O}_2]$ = 3,0 mmol L <sup>-1</sup> ; pH = 2,5. ....	51

Figura 13 – Efeito dos ligantes TAR (●), CIT (▲) em relação ao aquocomplexo (■) na degradação (símbolos fechados) e na mineralização (símbolos abertos) dos corantes AO7 (A), FY3 (B) e FR17 (C) por processo foto-Fenton com luz negra. [corante] = 50 mg L <sup>-1</sup> ; [Fe <sup>3+</sup> ] = [ligante] = 0,2 mmol L <sup>-1</sup> ; [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] = 3,0 mmol L <sup>-1</sup> ; pH = 5,0.....	53
Figura 14 – Espectros de absorção UV-vis de soluções de nitrato férrico na ausência e na presença de tartarato e citrato. [Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] = [TAR] = [CIT] = 0,2 mmol L <sup>-1</sup> ; pH = 2,5.....	55
Figura 15 – Influência da fonte de irradiação e da presença de TAR na degradação (símbolos preenchidos) dos corantes AO7 (A), FY3 (B) e FR17 (C) e na mineralização (símbolos vazios). Luz solar = vermelho; Luz negra = azul; com TAR (O) e sem TAR (□); [corante] = 50 mg L <sup>-1</sup> ; [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] = 3,0 mmol L <sup>-1</sup> ; [Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] = [TAR] = 0,2 mmol L <sup>-1</sup> ; pH = 2,5. ....	56
Figura 16 – Degradação (■) dos corantes AO7 (A), FY3 (B) e FR17 (C) por processo Fe <sup>0</sup> /N <sub>2</sub> . COT (●); pH (▲); [corante] = 50 mg L <sup>-1</sup> ; Fe <sup>0</sup> = 2,5 g. ....	58
Figura 17 – Mecanismo proposto para a degradação dos corantes AO7, FY3 e FR17 pelo processo Fe <sup>0</sup> /N <sub>2</sub> . Adaptado de CAO et al., 1999. ....	59
Figura 18 – Cromatogramas dos corantes e espectros UV-vis dos produtos após 35 minutos de degradação pelo processo Fe <sup>0</sup> /N <sub>2</sub> . Detecção em 254 nm. [corante] = 50 mg L <sup>-1</sup> ; Fe <sup>0</sup> = 2,5 g.....	60
Figura 19 – Avaliação da toxicidade dos corantes e seus produtos de degradação durante o processo foto-Fenton com luz negra na presença de TAR em pH 2,5. [corante] = 50 mg L <sup>-1</sup> ; [Fe <sup>3+</sup> ] = [TAR] = 0,2 mmol L <sup>-1</sup> ; [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] = 3,0 mmol L <sup>-1</sup> . *Não foi observado efeito até 100 mg L <sup>-1</sup> . ....	63
Figura 20 – Valores médios de ferro dissolvido durante a degradação dos corantes AO7, FY3 e FR17 pelo processo Fe <sup>0</sup> /N <sub>2</sub> . [corante] = 50 mg L <sup>-1</sup> ; Fe <sup>0</sup> = 2,5 g. ....	65
Figura 21 – Espectro de massas em MS <sup>2</sup> do produto de degradação do AO7 com m/z 377.....	66
Figura 22 – Espectro de massas em MS <sup>2</sup> do produto de degradação do AO7 com m/z 137.....	67
Figura 23 – Espectro de massas em MS <sup>2</sup> do produto de degradação do AO7 com m/z 188,9.....	68

## LISTA DE TABELAS

Tabela 01 – Estruturas químicas, identificação e informações dos corantes utilizados neste trabalho.....	32
Tabela 02 – Reagentes utilizados nos processos de degradação e nas análises químicas. 33	
Tabela 03 – Condições cromatográficas para a determinação dos corantes AO7, FY3 e FR17.....	39
Tabela 04 – Equações das curvas analíticas, coeficientes de determinação, tempos de retenção ( $t_R$ ), comprimento de onda de detecção ( $\lambda$ ), limites de detecção e de quantificação e faixas lineares (FL). ....	41
Tabela 05 – Influência da filtração das amostras na recuperação dos corantes. ....	41
Tabela 07 – Toxicidades aguda e crônica dos corantes AO7, FY3 e FR17. ....	62

## SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO .....	15
2	REVISÃO DA LITERATURA .....	17
2.1	CORANTES AZO: OCORRÊNCIA E RISCOS AMBIENTAIS.....	17
2.2	PROCESSOS DE TRATAMENTO .....	18
2.3	PROCESSOS FENTON E FOTO-FENTON .....	19
2.4	PROCESSO FERRO ZERO .....	23
3	OBJETIVOS .....	25
4	MATERIAIS E MÉTODOS.....	26
4.1	PROCEDIMENTO DE DEGRADAÇÃO .....	26
4.1.1	Reator para foto-Fenton com luz negra.....	27
4.1.2	Reator para foto-Fenton com luz solar .....	28
4.1.3	Reator para ferro zero redutivo .....	30
4.2	REAGENTES.....	31
4.3	ANÁLISES QUÍMICAS.....	33
4.3.1	Determinação dos corantes .....	33
4.3.2	Determinação de peróxido de hidrogênio.....	34
4.3.3	Determinação de ferro (II) e ferro total .....	34
4.3.4	Determinação de carbono orgânico total (COT).....	35
4.3.5	Identificação dos produtos de degradação.....	35
4.4	ANÁLISES ECOTOXICOLÓGICAS .....	37
4.4.1	Toxicidade aguda com <i>Daphnia similis</i> .....	37
4.4.2	Toxicidade crônica com <i>Pseudokirchneriella subcapitata</i> .....	38
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	39
5.1	DESENVOLVIMENTO DOS MÉTODOS CROMATOGRÁFICOS .....	39
5.2	DEGRADAÇÃO DOS CORANTES POR PROCESSO FOTO-FENTON .....	42
5.2.1	Influência da concentração de peróxido de hidrogênio .....	43
5.2.2	Cinética de degradação .....	45
5.2.3	Influência de ligantes orgânicos .....	49
5.2.4	Influência da fonte de irradiação .....	54
5.3	DEGRADAÇÃO DOS CORANTES POR PROCESSO Fe <sup>0</sup> /N <sub>2</sub> .....	57
5.4	AVALIAÇÃO DA TOXICIDADE.....	61
5.5	IDENTIFICAÇÃO DOS PRODUTOS DE DEGRADAÇÃO DO PROCESSO FOTO-FENTON.....	66
6	CONCLUSÕES .....	70
	REFERÊNCIAS.....	72

## 1 INTRODUÇÃO

O alto crescimento demográfico e a expansão das atividades industriais têm sido responsáveis por um consumo de água crescente enquanto que o suprimento de água potável continua constante. Desta forma, existe uma grande preocupação em relação à qualidade da água adquirida, uma vez que os processos convencionais de tratamento não são capazes de degradar grande parte dos compostos orgânicos sintéticos que são utilizados em praticamente todos os setores industriais.

Os corantes do tipo azo estão entre esses compostos e compreendem 50% de todos os corantes comercializados (CHRISTIE, 2001). São utilizados para melhorar o aspecto visual de diversos produtos das indústrias farmacêutica, têxtil, alimentícia, cosmética entre outras. Durante o processo produtivo, esses corantes podem ser perdidos e em seguida, descartados em grande quantidade como no caso da indústria têxtil que é um exemplo clássico disso, pois se estima que 20-50% dos corantes utilizados são perdidos devido à má fixação na fibra (HESSEL et al, 2007). Além disso, os efluentes industriais podem ser direcionados aos corpos d'água sem qualquer tratamento prévio causando grandes danos ao ecossistema aquático, uma vez que esses efluentes coloridos prejudicam consideravelmente o processo de fotossíntese de algas (produtores primários) e consequentemente afeta outros níveis tróficos, bem como sua toxicidade inerente.

Neste contexto, faz-se necessário o desenvolvimento de processos capazes de degradar eficientemente essa classe de contaminantes, bem como avaliar a toxicidade dos produtos de degradação. Atualmente, os Processos Oxidativos Avançados (POA) são uma alternativa para a degradação de compostos

orgânicos sintéticos de alta complexidade que são encontrados em efluentes e águas superficiais. Os POA possuem a vantagem de produzirem radicais altamente oxidantes e pouco seletivos (radicais hidroxila) que são capazes de degradar os contaminantes levando-os a dióxido de carbono, água e ânions inorgânicos provenientes dos heteroátomos.

Processos redutivos também podem ser empregados para degradar corantes do tipo azo, uma vez que o grupo cromóforo nesses compostos é a  $-N=N-$ , em que os átomos de nitrogênio podem atuar como receptores de elétrons. Desta forma, os processos redutivos podem ser empregados quando se existe a necessidade de descoloração do efluente.

Levando em consideração os aspectos acima citados, este trabalho apresenta subsídios para o desenvolvimento de processos de tratamento de efluentes contendo corantes azo, seja por via oxidativa ou redutiva, uma vez que estudou-se a degradação de corantes azo por processos foto-Fenton e  $Fe^0/N_2$ . Também são apresentados dados no que diz respeito à influência das estruturas químicas na cinética de degradação, bem como o monitoramento da toxicidade e proposta de produtos formados durante esses processos.

## 2 REVISÃO DA LITERATURA

### 2.1 CORANTES AZO: OCORRÊNCIA E RISCOS AMBIENTAIS

As principais formas de entrada de corantes no ambiente são por descarte direto do efluente industrial nos corpos d'água ou por estações de tratamento de efluentes (ETE), as quais podem introduzi-los no ambiente tanto pela ineficiência dos processos de tratamento quanto pelo transporte do corante adsorvido no lodo gerado na ETE e, neste caso, o corante pode ser parcialmente reduzido, devido às condições anaeróbias, e gerar aminas aromáticas que podem apresentar maior efeito tóxico aos organismos aquáticos (BROWN, 1987).

No final da década de 1980, estimava-se que a concentração de corantes em efluentes após tratamento era da ordem de  $100 \text{ mg L}^{-1}$  e esses efluentes eram diluídos nos corpos d'água atingindo concentração final da ordem de  $30 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ , podendo alcançar  $2,0 \text{ mg L}^{-1}$  (BROWN, 1987; HOBBS, 1989). Atualmente existe pouca informação no que diz respeito à concentração desses contaminantes em águas superficiais, entretanto, o aumento na produção industrial e o descarte contínuo induzem a uma maior concentração de corantes no ambiente. Isto é preocupante porque se sabe que os corantes azo podem apresentar potencial mutagênico assim como as aminas aromáticas, que são seus principais produtos de (bio)degradação e/ou subprodutos de síntese, mesmo em baixas concentrações (OHE et al., 2004; TSUBOY et al., 2007).

Os corantes azo podem apresentar estruturas complexas o suficiente para diminuir significativamente sua degradação pelos processos convencionais de tratamento tanto em ETE quanto em estações de tratamento de água (ETA), uma vez que estudos detectaram atividade mutagênica atribuída a corantes até mesmo

em água tratada (OLIVEIRA et al., 2006; LIMA et al., 2007; OLIVEIRA et al., 2007). Essa contaminação pode ser correlacionada à presença de corantes e seus produtos gerados após tratamento por cloração da água em ETA (MAZZO et al., 2006).

Alguns processos de tratamento biológico como o anaeróbio são conhecidos por remover a cor dos efluentes, porém não são suficientes para remover a toxicidade das amostras, uma vez que estudos têm demonstrado que efluentes contendo corantes azo apresentam toxicidade crônica frente ao microcrustáceo *Daphnia magna* (IMMICH et al., 2009). Além disso, os corantes azo também são tóxicos para diversos tipos de algas, por exemplo *Selenastrum capricornutum* (NOVOTNY et al., 2006), o que é motivo de alerta uma vez que as algas fazem parte do grupo de produtores primários e são a base do ciclo de vida aquático, pois participam da manutenção do equilíbrio desses ambientes sendo responsáveis pela dinâmica dos nutrientes, em especial o carbono, oxigênio, nitrogênio, fósforo e silício, bem como servem de alimento para organismos aquáticos e terrestres.

## 2.2 PROCESSOS DE TRATAMENTO

Os efluentes dos processos que utilizam corantes apresentam uma limitação evidente para a reutilização no próprio processo, pois a qualidade da água requerida é alta em relação à ausência de cor. O desenvolvimento de tecnologias adequadas para o tratamento de efluentes tem sido objeto de grande interesse, devido ao aumento da conscientização e rigidez das leis ambientais. As principais técnicas disponíveis na literatura para degradação dos efluentes que contêm

corantes envolvem principalmente processos químicos, físicos e biológicos (SINGH; ARORA, 2011).

Processos biológicos convencionais podem ser ineficientes para a completa remoção da cor (LEDAKOWICZ; SOLECKA; ZYLLA, 2001), sendo aplicados principalmente processos físico-químicos baseados em coagulação-floculação seguido de tratamentos biológicos com lodo ativado (ROBINSON et al., 2001; KUNZ et al., 2002). Entretanto, esse tipo de processo de tratamento gera quantidade expressiva de lodo que é proveniente tanto do processo físico-químico quanto do processo biológico. Além disso, a remoção de cor não garante a não toxicidade dos produtos gerados nesse processo de tratamento, conforme observado por alguns autores (LIMA et al., 2007; OLIVEIRA et al., 2006).

Estudos demonstram que processos biológicos de tratamento podem formar aminas aromáticas, compostos que podem ser mais tóxicos do que os próprios corantes (GOTTLIEB et al., 2003). Além disso, efluentes coloridos que são descartados diretamente em corpos d'água também podem formar compostos potencialmente tóxicos devido à fotólise com radiação solar (PÉREZ-ESTRADA et al., 2008). Assim sendo, faz-se necessário estudar processos capazes de mineralizar uma grande variedade de compostos orgânicos.

### 2.3 PROCESSOS FENTON E FOTO-FENTON

Dentre os processos avançados para oxidação de poluentes orgânicos estão os que envolvem a decomposição do peróxido de hidrogênio catalisada por  $\text{Fe}^{2+}$  denominada reação de Fenton (Equação 01). A reação de Fenton foi conhecida

quando Henry J. Fenton observou a oxidação do ácido tartárico na presença de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e íons ferrosos (FENTON, 1894). Entretanto, o mecanismo de geração de radical hidroxila que ocorre por meio da decomposição catalítica do peróxido de hidrogênio em meio ácido foi proposto somente 40 anos mais tarde (Equação 01) (HABER; WEISS, 1934).



O pH ótimo para a reação de Fenton está relacionado com a especiação do  $\text{Fe}^{3+}$ , uma vez que com o aumento do pH o íon férrico começa a hidrolisar e, dependendo da concentração de ferro e da temperatura, a precipitação pode ocorrer em pH 2,5, e a co-precipitação dos íons ferrosos diminui a eficiência do processo.

A faixa de pH ótimo para a degradação de corantes azo por esse processo é de 2,5 a 3,0 (SOLOZHENKO et al., 1995; RODRIGUES et al., 2009), uma vez que abaixo de pH 2,5 o excesso de  $\text{H}^+$  compete com o composto alvo diminuindo a eficiência do processo (Equação 02), e em pH acima de 3,0 inicia-se a precipitação de hidróxido de ferro (III). Nesse processo de tratamento há também a necessidade de adição de  $\text{Fe}^{2+}$  em intervalos de tempo, pois a decomposição do peróxido de hidrogênio por  $\text{Fe}^{3+}$  (Equação 03), em meio ácido é lenta resultando em baixa porcentagem de mineralização.



Já no processo foto-Fenton a velocidade das reações de oxidação pode ser aumentada com a incidência de radiação UV ou UV-vis na amostra. Assim, os aquocomplexos de ferro presentes na solução promovem a transferência de carga

do ligante para o metal (TCLM), ocorrendo a fotorredução do Fe(III) para Fe(II) (Equação 04). O íon ferroso regenerado continua acelerando a decomposição do peróxido de hidrogênio via reação de Fenton e conseqüentemente gerando radicais hidroxila. Desta forma, o processo foto-Fenton é mais vantajoso em relação ao processo na ausência de irradiação.

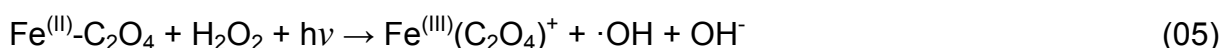


A simplicidade e o baixo custo do processo aliados à abundância e não toxicidade do ferro utilizado como catalisador fazem com que esse processo tenha aplicação no tratamento de efluentes (BAUER; FALLMANN, 1997). O Brasil, por ser um país tropical, tem a possibilidade de aplicar o processo foto-Fenton utilizando luz solar, já que as espécies de ferro presentes em soluções, na faixa de pH de 2,5 a 3,0, absorvem em comprimentos de onda de até 400 nm.

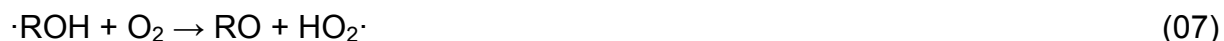
Complexos orgânicos de ferro, com ligantes como oxalato, malonato e citrato são outra possibilidade para empregar o processo foto-Fenton em pH próximo à neutralidade (APLIN et al., 2001; SILVA et al., 2007). Estes complexos além de permitirem a utilização das reações de Fenton em uma faixa mais ampla de pH, também contribuem para o aumento da eficiência da absorção de luz, pois deslocam a banda de absorção das espécies de ferro para a região do visível (ZUO; HOIGNÉ, 1992). A contribuição dos ligantes desses complexos no aumento da carga orgânica inicial não inviabiliza o processo, pois tais ligantes podem ser totalmente mineralizados durante o processo (LEE et al., 2003; NOGUEIRA et al., 2005).

O ferrioxalato (FeOx) é muito utilizado como fonte de ferro porque além das vantagens anteriormente citadas, apresenta rendimento quântico de geração de Fe<sup>2+</sup> igual a 1,24 em 300 nm enquanto que o da irradiação de aquocomplexos de

ferro é 0,14 em 313 nm (FAUT; HOIGNE, 1990). Assim a fotorredução de Fe(III) é muito mais favorecida quando FeOx é irradiado e desta forma o Fe(II) regenerado pode continuar catalisando a decomposição do peróxido de hidrogênio gerando radicais hidroxila via reação de Fenton. Além disso, a fotólise do FeOx gera Fe(II)-oxalatos que também reagem com peróxido de hidrogênio gerando radicais hidroxila (Equação 05).



Outro fator importante é que após o ataque do radical hidroxila ao composto alvo, há formação de outros radicais (Equação 06) que na ausência de FeOx reagem com o oxigênio formando o radical hidroperoxila (Equação 07) que é menos oxidante que o radical hidroxila.



A propriedade de absorver até aproximadamente 480 nm (SILVA et al., 2007) é outra vantagem ao se utilizar FeOx, pois o processo de degradação pode ser executado utilizando luz solar e desta forma diminui significativamente custos com energia. Todas essas vantagens impulsionaram as pesquisas utilizando tal processo e alguns corantes já foram eficientemente degradados (CARNEIRO et al., 2007; MONTEAGUDO et al., 2008; MONTEAGUDO et al., 2009).

Recentemente Monteagudo et al. (2010) estudaram a degradação do corante Orange II utilizando o processo foto-Fenton sob luz solar combinado à radiação UV artificial e ferrioxalato como fonte de ferro. Essa combinação foi capaz de remover 99% do carbono orgânico total em apenas 45 minutos de irradiação.

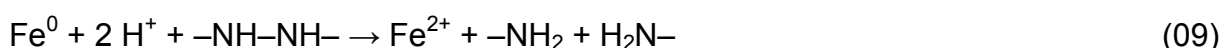
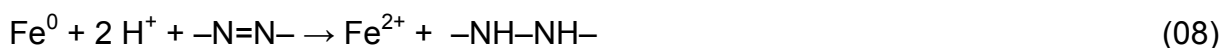
Além disso, tal sistema permitiu a utilização de baixas concentrações de ferro ( $2,0 \text{ mg L}^{-1}$ ) e desta forma não foi necessária sua remoção ao final do tratamento, cujo limite para descarte é  $15 \text{ mg L}^{-1}$  (CONAMA, 2005). Assim, o processo foto-Fenton na presença de ligantes é uma combinação eficiente para a degradação de compostos orgânicos.

#### 2.4 PROCESSO FERRO ZERO

Os POA são capazes de degradar completamente os poluentes orgânicos devido à alta reatividade dos radicais hidroxila, mas alguns compostos com centros deficientes em elétrons, tais como halogenados e/ou nitrogenados, reagem muito lentamente com esses radicais e nessas condições esses processos podem ser ineficientes. Uma alternativa é iniciar o processo de degradação por processos redutivos, condição em que as reações de eliminação são muito mais rápidas. O ferro de valência zero pode iniciar tais reações e é um processo promissor para a degradação de compostos orgânicos devido à sua eficiência na degradação de compostos recalcitrantes, facilidade de obtenção, baixo custo e por sua compatibilidade ambiental (PEREIRA; FREIRE, 2005).

O processo de degradação redutiva utilizando ferro zero envolve uma etapa inicial, a oxidação de  $\text{Fe}^0$  e a redução do contaminante orgânico em meio anóxico. O par redox formado pelo ferro metálico e o íon ferroso apresenta um potencial padrão de redução igual a  $-0,440 \text{ V}$ , o que o caracteriza como agente redutor relativamente forte frente a uma série de substâncias, tais como íons hidrogênio, carbonato, sulfato, nitrato e oxigênio e muitos compostos orgânicos, principalmente organoclorados e nitroaromáticos.

Nam e Tratnyek (2000) mostraram que vários corantes podem ser degradados pelo processo ferro zero reductivo, bem como corroboraram o mecanismo proposto por Cao et al. (1999), em que o processo reductivo ocorreria em duas etapas (Equações 08 e 09).



Apesar das altas velocidades de degradação observadas por Nam e Tratnyek (2000), o ferro metálico limita-se normalmente à redução de grupos funcionais de compostos orgânicos e não à sua mineralização (PEREIRA; FREIRE, 2005), o que pode significar uma desvantagem desse processo uma vez que subprodutos formados podem apresentar toxicidade maior do que o composto original. Deste modo, os processos de degradação devem ser estudados paralelamente à avaliação da toxicidade e identificação dos produtos gerados, fornecendo informações para o melhoramento de tais processos.

### 3 OBJETIVOS

O objetivo geral deste trabalho foi estudar a degradação de corantes azo pelos processos foto-Fenton e ferro zero e avaliar a existência de correlação entre a cinética de degradação e as estruturas químicas, bem como com a toxicidade após os diferentes processos de tratamento.

Os objetivos específicos foram:

- ✓ Avaliar a influência da fonte de irradiação e da adição de ligantes orgânicos no processo foto-Fenton;
- ✓ Avaliar a influência do pH inicial nos processos de degradação;
- ✓ Avaliar a influência do tempo de tratamento na toxicidade da mistura de produtos formados;
- ✓ Determinar as estruturas dos principais produtos de degradação.

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 PROCEDIMENTO DE DEGRADAÇÃO

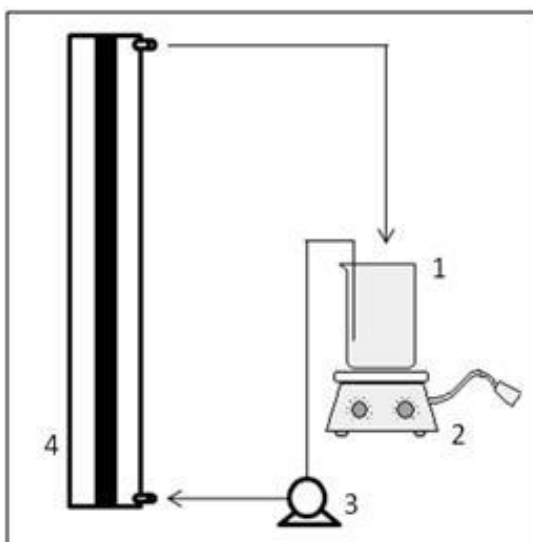
Tartarato e citrato foram utilizados como agentes complexantes de ferro no processo foto-Fenton e, neste caso, foram adicionados à água até uma concentração final de  $0,2 \text{ mmol L}^{-1}$ , seguido de ajuste do pH com ácido sulfúrico  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  ou hidróxido de sódio  $3,0 \text{ mol L}^{-1}$  para próximo ao que seria estudado. Em seguida, nitrato férrico foi adicionado na mesma proporção molar que o agente complexante. Esta solução ficou sob agitação por 15 minutos para que o ferro fosse complexado. Um determinado volume da solução-estoque do corante foi adicionada para se obter concentração de  $50 \text{ mg L}^{-1}$  ( $1,0 \cdot 10^{-4}$  a  $1,4 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ ) e o pH foi ajustado novamente para 2,5 ou 5,0. Peróxido de hidrogênio foi utilizado na concentração de  $1,0$  a  $3,0 \text{ mmol L}^{-1}$  e o efluente sintético foi recirculado a uma vazão de  $50 \text{ mL min}^{-1}$  utilizando uma bomba peristáltica (Masterflex L/S 7518-12).

O efluente sintético utilizado na degradação por ferro de valência zero foi composto apenas por corante a  $50 \text{ mg L}^{-1}$ . A massa de ferro utilizada foi de  $2,5 \text{ g}$ , a qual foi lavada com ácido sulfúrico  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ , e inserida no reator. Em seguida, a solução de corante foi recirculada a uma vazão de  $50 \text{ mL min}^{-1}$  e o pH foi ajustado durante os 5 minutos iniciais de reação.

Em todos os processos de degradação estudados neste trabalho, o tempo foi medido com um cronômetro a partir do momento em que a solução entrou em contato com a luz ou com o ferro metálico.

#### 4.1.1 Reator para foto-Fenton com luz negra

A evolução do tratamento de água/efluente por POA possibilitou a divulgação de diversas geometrias de reatores fotoquímicos, visto que estes são primordiais para que seja obtido sucesso na degradação dos poluentes. Neste trabalho optou-se por utilizar um reator de fluxo ascendente, composto por um tubo de vidro borossilicato com uma lâmpada de luz negra (15 W) inserida em seu interior (Figura 01), resultando em um caminho ótico de aproximadamente 1 cm em que a irradiância média é de  $0,53 \text{ mW cm}^{-2}$ , conforme descrito por Nogueira e Guimarães (2000). O volume irradiado foi de 280 mL e o volume total igual a 500 mL. Esse modelo de reator apresenta maior vantagem em relação à absorção da radiação quando comparado aos modelos em que a lâmpada fica na parte externa, pois não existe qualquer barreira entre a fonte de irradiação e o efluente a ser tratado.



**Figura 01** – Esquema do reator utilizado no processo foto-Fenton com fonte de irradiação artificial. (1) reservatório, (2) agitador magnético, (3) bomba peristáltica, (4) tubo de vidro com lâmpada de luz negra.

Neste tipo de reator, o volume de solução que é irradiado é diferente do volume total. Entretanto, os mesmos podem ser relacionados conforme a Equação 10:

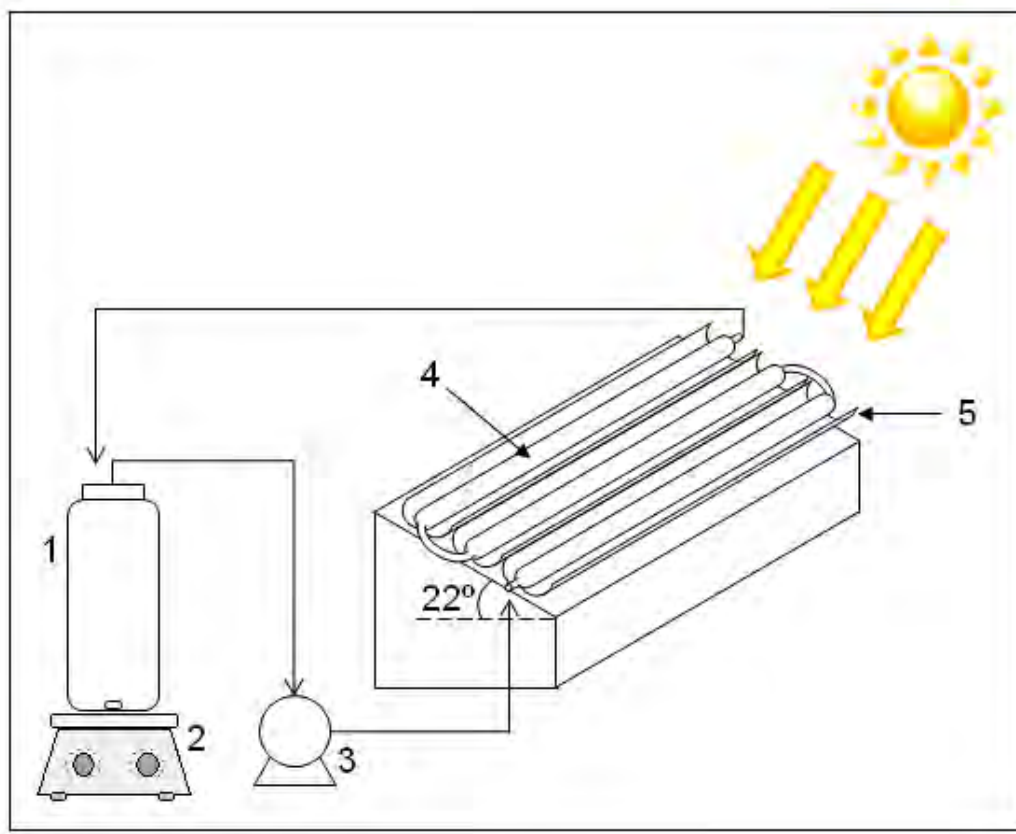
$$t_i = t_t \cdot \frac{V_i}{V_t} \quad (10)$$

Em que  $t_i$  é o tempo de irradiação,  $t_t$  o tempo total de experimento,  $V_i$  o volume da parte irradiada do reator e  $V_t$  o volume total de solução que é recirculada. Neste trabalho, a degradação é apresentada em função do tempo de irradiação.

#### 4.1.2 Reator para foto-Fenton com luz solar

Para processos de tratamento de efluentes que utilizam luz solar como fonte de irradiação, são necessários reatores muito mais complexos a fim de se obter maior rendimento em relação à absorção dos fótons pelo efluente e/ou pelo catalisador. Galvez e Rodríguez (2003) descrevem, em detalhes, as características dos principais modelos de reatores utilizados para essa finalidade. Portanto, para o desenvolvimento deste trabalho, construiu-se um reator do tipo coletor parabólico composto (CPC) conforme descrito por esses autores.

O reator construído é composto por três tubos de vidro borossilicato, cada um com 2,0 cm de diâmetro interno e 46,0 cm de comprimento, sendo o volume irradiado igual a 433 mL. Esses tubos foram conectados entre si e fixados no centro de cada coletor cuja área refletora total é de 830 cm<sup>2</sup>. Um suporte com inclinação de 22° (latitude aproximada de Araraquara, SP) em relação à superfície foi utilizado para fixar o coletor conforme a Figura 02. O volume total do efluente sintético recirculado com o auxílio de uma bomba peristáltica foi de 1000 mL.



**Figura 02** – Esquema do reator CPC utilizado no processo foto-Fenton com fonte de irradiação solar. (1) reservatório, (2) agitador magnético, (3) bomba peristáltica, (4) tubo de vidro, (5) coletor parabólico composto.

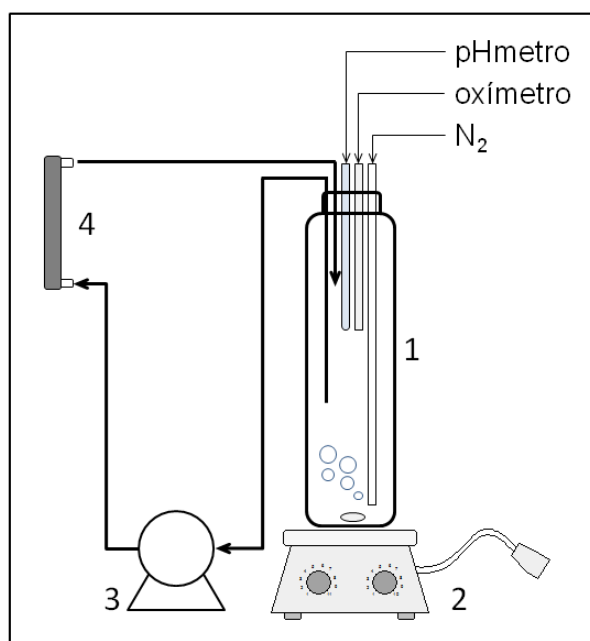
Os experimentos sob irradiação solar foram feitos em dias de céu claro e no período das 10 às 14 horas. Neste caso, as alíquotas foram retiradas em função da dose de energia, que foi medida em um radiômetro (PMA 2100, Solar Light Co.) com detector na faixa do UV-A (320-400 nm). A dose de energia medida ( $D_m$ ), em  $J\ cm^{-2}$ , foi calculada de acordo com a Equação 11:

$$D_m = \int_{t_1}^{t_2} I dt \quad (11)$$

Em que  $I$  é a irradiância ( $W\ cm^{-2}$ ) e  $t$  (s) o tempo de degradação.

### 4.1.3 Reator para ferro zero redutivo

A fonte de ferro utilizada nos experimentos de degradação redutiva foi palha de aço do tipo Bom Bril<sup>®</sup>. Uma massa de 2,5 g de palha de aço foi inicialmente lavada com 100 mL de ácido sulfúrico 1,0 mol L<sup>-1</sup> em um béquer e em banho de ultrassom por um minuto para a dissolução das camadas de óxidos superficiais (MATHESON; TRATNYEK, 1994). Em seguida, a palha de aço foi retirada do béquer e deixou-se escorrer o excesso da solução de ácido. A palha de aço foi então distribuída uniformemente em uma coluna de 2,0 cm de diâmetro e 16,0 cm de altura, totalizando um volume de 50 mL. Antes de recircular a solução na coluna contendo o ferro (Figura 03), nitrogênio foi borbulhado a uma vazão de 2 mL min<sup>-1</sup> durante 30 minutos no reservatório contendo 1000 mL de solução do corante e permaneceu durante todo o processo de degradação.



**Figura 03** – Esquema do reator utilizado no processo de degradação Fe<sup>0</sup>/N<sub>2</sub>. (1) reservatório, (2) agitador magnético, (3) bomba peristáltica, (4) coluna de ferro.

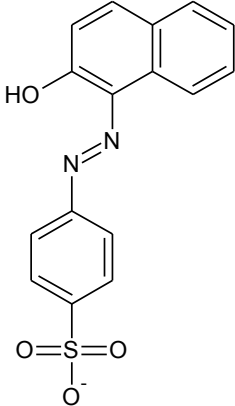
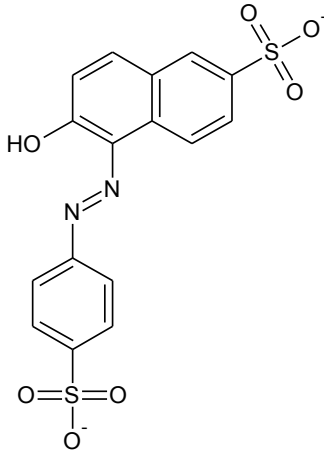
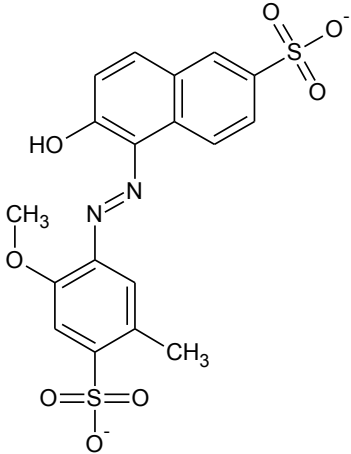
O pH foi ajustado em 2,5 com ácido sulfúrico  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  durante os 5 primeiros minutos do processo de degradação. As amostras foram coletadas, filtradas em membrana  $0,45 \text{ }\mu\text{m}$  (PVDF, Millipore) e imediatamente submetidas às análises cromatográficas.

## 4.2 REAGENTES

Os compostos-alvo utilizados neste trabalho (Tabela 01) foram corantes azo com estruturas químicas semelhantes, uma vez que pretendeu-se avaliar o efeito de diferentes substituintes na cinética de degradação e na toxicidade após os processos de tratamento.

Os três corantes foram obtidos da Sigma-Aldrich com pureza de 85, 90 e 80% para AO7, FY3 e FR17, respectivamente. Após verificar que esses compostos-alvo apresentavam hidrólise negligenciável (inferior a 2%) durante um período de 10 dias, soluções estoque na concentração de  $2,5 \text{ g L}^{-1}$  de cada corante foram preparadas e ficaram armazenadas em frascos de vidro âmbar a  $4^{\circ}\text{C}$ . As soluções dos demais reagentes empregados neste trabalho (Tabela 02) também foram preparadas com água Milli-Q, armazenadas em frascos de vidro âmbar e refrigeradas, quando necessário.

**Tabela 01** – Estruturas químicas, identificação e informações dos corantes utilizados neste trabalho.

Estrutura química	Identificação	Informações
	<p>C.I. Acid Orange 7 (AO7) Orange II C.I. 15510 CAS 633-96-5</p>	<p>Aplicação: têxtil. Solubilidade em água: 2,9 g L<sup>-1</sup> (25 °C) (<sup>1</sup>) Massa molar: 350,32 g mol<sup>-1</sup> (<sup>2</sup>) log K<sub>ow</sub>: 0,56 (<sup>3</sup>) pKa: 10,83</p>
	<p>C.I. Food Yellow 3 (FY3) Sunset Yellow FCF Amarelo Crepúsculo C.I. 15985 CAS 2783-94-0</p>	<p>Aplicação: alimentício, cosmético e farmacêutico. Solubilidade em água: 20,5 g L<sup>-1</sup> (25 °C) (<sup>1</sup>) Massa molar: 452,37 g mol<sup>-1</sup> (<sup>2</sup>) log K<sub>ow</sub>: - 1,18 (<sup>3</sup>) pKa: 10,36</p>
	<p>C.I. Food Red 17 (FR17) Allura Red AC Vermelho 40 C.I. 16035 CAS 25956-17-6</p>	<p>Aplicação: alimentício. Solubilidade em água: 3,12 g L<sup>-1</sup> (25 °C) (<sup>1</sup>) Massa molar: 496,42 g mol<sup>-1</sup> (<sup>2</sup>) log K<sub>ow</sub>: - 0,55 (<sup>3</sup>) pKa: 11,35</p>

(1) Sal de sódio.

(2) Calculado com o software EPI Suite (<http://www.epa.gov/oppt/exposure/pubs/episuite.htm>).

(3) (Pérez-Urquiza e Beltrán, 2001).

**Tabela 02** – Reagentes utilizados nos processos de degradação e nas análises químicas.

Reagente	Concentração (mol L <sup>-1</sup> )	Fabricante
nitrito férrico	0,25	Mallinckrodt
ácido cítrico	0,25	Mallinckrodt
1,10-fenantrolina	0,005	Mallinckrodt
hidroxilamina	1,4	Mallinckrodt
peróxido de hidrogênio	10,36	Synth
ácido sulfúrico	1,0	Synth
hidróxido de sódio	3,0	Synth
metavanadato de amônio	0,06	Vetec
ácido L (+) tartárico	0,25	Vetec
acetato de amônio	0,1	J.T. Baker
metanol	grau HPLC	J.T. Baker
catalase bovina	0,1 <sup>(1)</sup>	Sigma-Aldrich

(1) Concentração em g L<sup>-1</sup>.

### 4.3 ANÁLISES QUÍMICAS

#### 4.3.1 Determinação dos corantes

Para que as alíquotas fossem representativas do momento em que foram retiradas, adicionou-se catalase bovina para a eliminação do peróxido de hidrogênio. Este procedimento foi necessário porque na ausência de luz o íon ferroso fotogerado poderia gerar radicais hidroxila via reação de Fenton. Deste modo, o pH das alíquotas foi ajustado para a faixa entre 6 e 7 pela adição de NaOH 3,0 mol L<sup>-1</sup> imediatamente após a sua retirada, seguido de adição de catalase bovina 0,1 g L<sup>-1</sup> e

agitação por 10 minutos para que o peróxido de hidrogênio fosse decomposto completamente (MALATO et al., 2002). Em seguida, foram filtradas em membrana 0,45 µm (PVDF, Millipore) para serem analisadas posteriormente.

O monitoramento da degradação dos corantes e dos respectivos produtos de degradação foi realizado em um cromatógrafo Shimadzu LC-20AT Prominence acoplado a um detector de arranjo de diodos SPD-M20A. Uma coluna HyperClone C8-BDS (5µm, 250x4,6 mm, Phenomenex) foi utilizada como fase estacionária e as fases móveis foram compostas por metanol e acetato de amônio, as quais foram adaptadas da literatura e serão detalhadas na parte de resultados e discussão (KUCHARSKA; GRABKA, 2010).

#### **4.3.2 Determinação de peróxido de hidrogênio**

As determinações de peróxido de hidrogênio foram realizadas utilizando-se o método espectrofotométrico com metavanadato de amônio (NOGUEIRA et al., 2005) que se baseia na medida da absorvância do peroxovanádio formado pela reação entre o analito e metavanadato, que apresenta uma banda na faixa de 400 a 600 nm, cuja absorção máxima é em 450 nm. Os corantes utilizados nesse trabalho apresentam as bandas de absorção do cromóforo na faixa de 400 a 550 nm e o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> pôde ser quantificado somente após a degradação dos mesmos.

#### **4.3.3 Determinação de ferro (II) e ferro total**

A concentração de íons ferrosos e do ferro total foi determinada pelo método espectrofotométrico com 1,10-fenantrolina. Ferro (II) forma um complexo

com 1,10-fenantrolina o qual possui cor vermelha na faixa de pH de 2 a 9, bem como máxima absorção em 510 nm. Hidroxilamina foi usada nas determinações de ferro total, uma vez que reduz ferro (III) a ferro (II), sendo que este último forma o complexo  $\text{Fe}^{(II)}$ -fenantrolina. Tampão acetato pH 3,8 foi usado para diminuir a formação do complexo com o íon férrico, uma vez que essa reação é favorecida em meio com pH maior que 4.

#### **4.3.4 Determinação de carbono orgânico total (COT)**

A mineralização foi monitorada por medidas indiretas de COT utilizando um analisador de carbono Shimadzu TOC-5000A, o qual quantifica o Carbono Total (CT) pela da combustão da amostra a 680 °C catalisada por platina suportada em esferas de alumina, e posterior detecção do  $\text{CO}_2$  por absorção no infravermelho não dispersivo. No caso do Carbono Inorgânico (CI), é adicionado ácido fosfórico 25% à amostra sob fluxo de ar sintético de alta pureza. O  $\text{CO}_2$  proveniente de carbonatos e bicarbonatos é detectado igualmente à medida de CT. A concentração de COT é obtida pela diferença entre CT e CI. Essa medida inclui o carbono proveniente dos corantes, produtos de degradação e dos ligantes, quando utilizados. As determinações de COT sempre foram feitas imediatamente após a retirada das amostras sem nenhum pré-tratamento, diminuindo os efeitos da reação térmica.

#### **4.3.5 Identificação dos produtos de degradação**

As amostras a serem analisadas por LC-MS foram inicialmente extraídas pela técnica de extração em fase sólida usando cartuchos Sep-Pack C18 (Waters),

os quais foram condicionados com 3 mL de metanol e equilibrados com 3 mL de água. O cartucho foi carregado com 5 mL de amostra e lavado com 1 mL de água, em seguida, os compostos foram eluídos com 5 mL de metanol/acetato de amônio  $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$  na proporção 50:50. O eluato foi diluído aproximadamente 100 vezes e analisado.

Desenvolveu-se um método que consistiu primeiramente de uma varredura total (EMS - Enhanced Mass Spectrometry), enhanced resolution (ER) e enhanced product ion (EPI). Amostras foram separadas em uma coluna Hyperclone C8-BDS ( $5\mu\text{m}$ ,  $250 \times 4,6 \text{ mm}$ , Phenomenex) usando um amostrador automático Agilent 1200 e uma bomba Agilent 1200 HPLC (Agilent Technologies).

Os experimentos foram realizados em um espectrômetro de massas ion trap linear (QTrap; Applied Biosystems) equipado com um TurbolonSpray conectado ao sistema de cromatografia líquida. Para obter os dados espectrais, foram aplicados  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  na temperatura do vaporizador e uma voltagem de  $4,5 \text{ kV}$  no TurbolonSpray no modo de ionização negativo. O potencial de dessolvatação foi ajustado para  $50 \text{ V}$  e  $\text{N}_2$  foi usado como gás de colisão.

Os experimentos de ER foram realizados com uma velocidade de varredura de  $250 \text{ uma s}^{-1}$  por um tempo de  $50 \text{ ms}$ . Para as análises de EPI, a velocidade de varredura foi de  $4000 \text{ uma s}^{-1}$ , energia de colisão de  $30 \text{ V}$  e  $400 \text{ ms}$  para a captura de íon. Todos os experimentos foram realizados na faixa de  $50$  a  $600 \text{ m/z}$  com um potencial de entrada de  $8 \text{ V}$  e trapeamento em Q0 habilitado.

#### 4.4 ANÁLISES ECOTOXICOLÓGICAS

Os testes de ecotoxicidade foram realizados no Laboratório de Ecotoxicologia e Microbiologia Ambiental Prof. Dr. Abílio Lopes - LEAL, localizado na Faculdade de Tecnologia - UNICAMP em Limeira - SP, sob coordenação da profa. Dra. Gisela A. Umbuzeiro.

Catalase bovina foi utilizada para interromper a reação de Fenton em todas as amostras submetidas aos testes de ecotoxicidade, seguido de filtração em membrana 0,45  $\mu\text{m}$  (Acetato de celulose, Millipore). As amostras ficaram armazenadas durante, no máximo 48 horas, a 4 °C em frasco de vidro âmbar até a realização dos testes.

##### 4.4.1 Toxicidade aguda com *Daphnia similis*

O cultivo do microcrustáceo *D. similis* e os testes de toxicidade aguda foram realizados de acordo com a norma técnica NBR 12713 (2009). Neonatos (6-24 horas) foram expostos a cinco concentrações dos corantes e dos produtos de degradação por um período de 48 horas sem alimentação e renovação de solução. A resposta observada foi a porcentagem de imobilidade dos organismos.

Em cada recipiente foram colocados cinco organismos e os testes foram realizados em quadruplicata, com as concentrações determinadas mais o controle negativo (água de cultivo). Foram realizados periodicamente testes com cloreto de sódio como substância referência para avaliação da sensibilidade dos organismos de acordo com a carta controle do laboratório. Os testes foram realizados a temperatura entre 18 °C e 22 °C sem fotoperíodo. Os testes foram considerados

validados quando a porcentagem dos organismos imóveis no controle não excedeu 10%.

#### **4.4.2 Toxicidade crônica com *Pseudokirchneriella subcapitata***

O cultivo da alga *P. subcapitata* foi conduzido de acordo com a norma técnica NBR 12648 (2011). Os testes de toxicidade crônica foram realizados por meio de uma adaptação das normas EPS 1/RM/25 (2007) da agência ambiental *Environment Canada* e da ABNT, citada acima. Uma população de algas em fase de crescimento exponencial foi exposta a seis concentrações dos corantes e dos produtos de degradação por um período de 72 horas.

Os testes foram realizados em condições de esterilidade em microplacas de 96 poços, cada um com capacidade para 300 µL. Em cada poço foram adicionados 200 µL das diluições de cada corante, 10 µL de inóculo da alga e 10 µL de meio de cultivo. As amostras diluídas e o controle negativo foram realizados em triplicata. Após 72 horas, o crescimento da população de algas foi avaliado pela contagem do número de células que cresceram em cada repetição. Para a validação dos testes, as repetições do controle devem apresentar desvio padrão menor que 20% e o número final de células no controle deve ser no mínimo 16 vezes maior em relação à contagem realizada no início do teste.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 DESENVOLVIMENTO DOS MÉTODOS CROMATOGRÁFICOS

Inicialmente, amostras dos corantes parcialmente degradados pelo processo foto-Fenton foram analisadas por CLAE para se determinar as melhores condições cromatográficas. A execução dessa etapa foi a que se encontrou maior dificuldade, pois muitos métodos encontrados na literatura não puderam ser reproduzidos. Além de que, neste trabalho, o método a ser desenvolvido deveria separar os corantes de seus principais produtos de degradação.

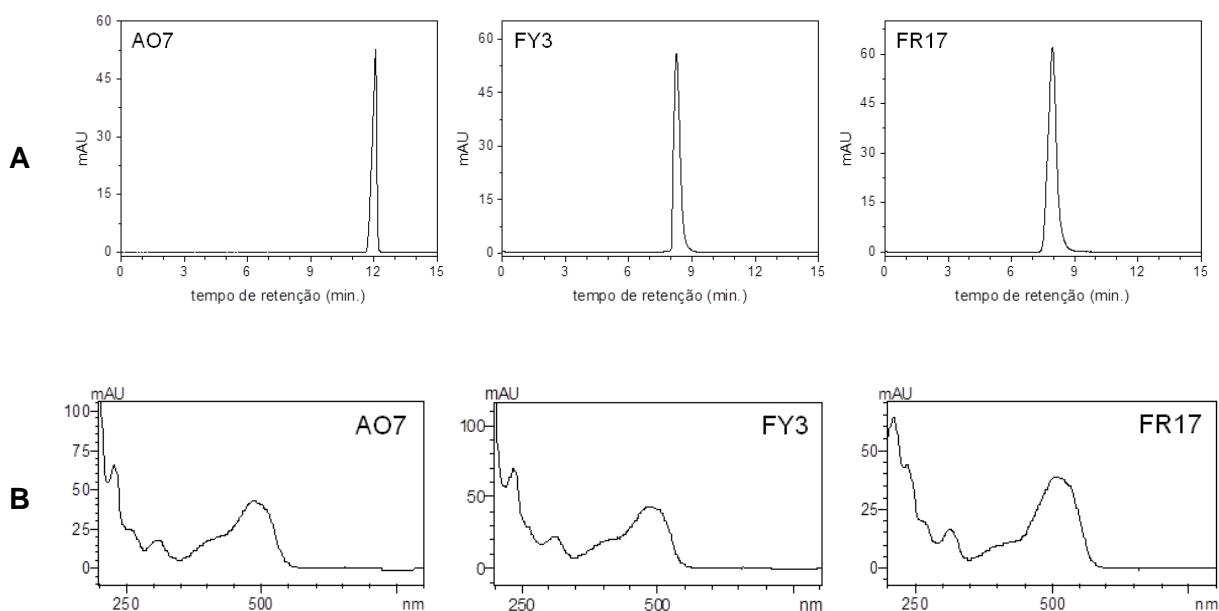
As fases móveis foram compostas por metanol e acetato de amônio na concentração de  $0,1 \text{ mmol L}^{-1}$  para a determinação do AO7, enquanto que na determinação de FY3 e FR17 a concentração foi de  $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ . A eluição foi feita em modo gradiente em todos os métodos (Tabela 03). O volume de injeção da amostra foi de  $50 \mu\text{L}$  à temperatura de  $40 \text{ }^\circ\text{C}$  para todos os corantes.

**Tabela 03** – Condições cromatográficas para a determinação dos corantes AO7, FY3 e FR17.

Corante	Metanol (%)	Tempo (min)	Q ( $\text{mL min}^{-1}$ )
AO7	10-60	0-15	1,0
	10	0-6	
FY3	10-100	6-7	0,2
	100	7-15	
FR17	10	0-3	0,2
	10-90	3-4	
	90	4-15	

Observou-se nos cromatogramas que os corantes eluídos, conforme as condições da Tabela 03, resultaram em sinais com boa resolução. Os picos foram

confirmados como sendo dos respectivos corantes pela captura dos espectros de absorção no UV-vis previamente obtidos de soluções aquosas dos respectivos corantes (Figura 04).



**Figura 04** – (A) Cromatogramas e (B) espectros de absorção no UV-vis obtidos da eluição dos corantes pelos métodos desenvolvidos. Detecção em 485 (AO7), 482 (FY3) e 505 nm (FR17). [corante] = 1,0 mg L<sup>-1</sup>; pH 2,5.

As curvas analíticas foram construídas na faixa de concentração de 0,01 a 1,00 mg L<sup>-1</sup> e, a partir delas, foram determinados os limites de detecção (LD) e de quantificação (LQ) (Equações 12 e 13), coeficientes de correlação linear ( $R^2$ ) e as faixas lineares para aplicação dos métodos (Tabela 04).

$$LD = 3 \cdot \frac{s}{b} \quad (12)$$

$$LQ = 10 \cdot \frac{s}{b} \quad (13)$$

Em que  $s$  é a estimativa do desvio-padrão do coeficiente linear da equação e  $b$  o coeficiente angular da equação da curva analítica.

**Tabela 04** – Equações das curvas analíticas, coeficientes de determinação, tempos de retenção ( $t_R$ ), comprimento de onda de detecção ( $\lambda$ ), limites de detecção e de quantificação e faixas lineares (FL).

Corante	Curva <sup>(1)</sup>	R <sup>2</sup>	$t_R$ (min.)	$\lambda$ (nm)	LD ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	LQ ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	FL ( $\text{mg L}^{-1}$ )
AO7	$A = 246661c - 55,7665$	0,9999	11,91	485	3,79	12,62	0,09-1,00
FY3	$A = 623262c - 717,536$	0,9999	8,29	482	8,36	27,86	0,01-1,00
FR17	$A = 101050c + 575,214$	0,9999	7,96	505	1,95	6,51	0,01-1,00

(1) A = área do pico cromatográfico; c = concentração do corante em  $\text{mg L}^{-1}$ .

A filtração das amostras para a determinação dos corantes poderia reter uma parte do analito, uma vez que o mesmo poderia ser adsorvido nos hidróxidos de ferro e/ou ficar retido na membrana do filtro. Desta forma, estudou-se a recuperação de todos os corantes em três concentrações (Tabela 05).

A recuperação de todos os corantes foi superior a 95% mostrando que uma pequena quantidade de corante fica retida no filtro de PTFE. Entretanto, os coeficientes de variação (CV) foram baixos, mostrando que os métodos são precisos.

**Tabela 05** – Influência da filtração das amostras na recuperação dos corantes.

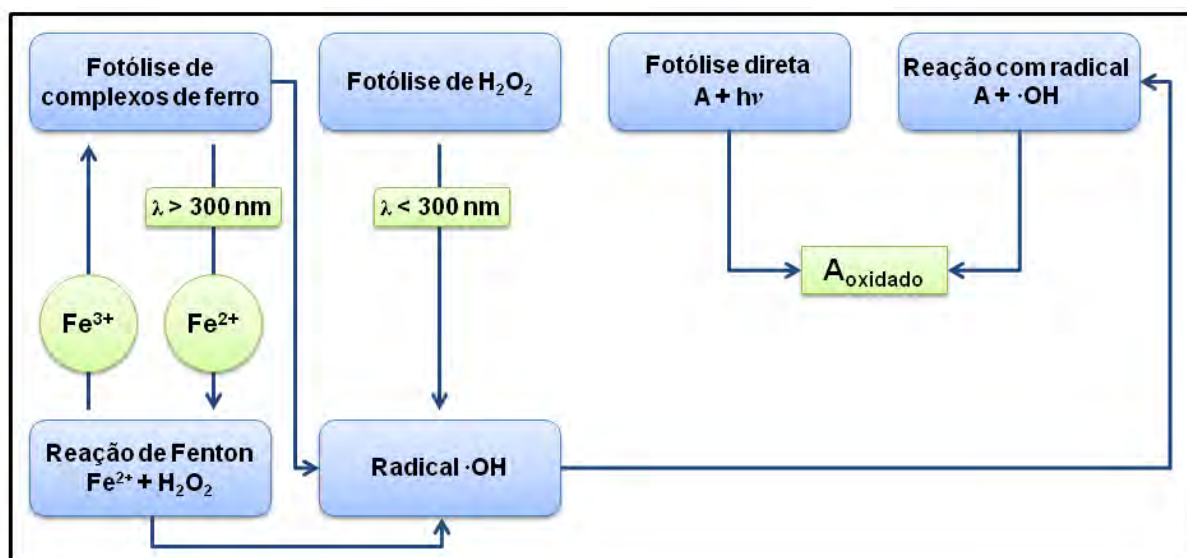
Corante	Concentração ( $\text{mg L}^{-1}$ )	Recuperação <sup>(1)</sup> (%)	CV (%)
AO7	0,01	96,30 (1,29)	1,34
	0,50	97,71 (0,83)	0,85
	1,00	97,33 (1,30)	1,34
FY3	0,01	95,89 (1,02)	1,06
	0,50	95,86 (0,54)	0,56
	1,00	98,41 (0,69)	0,70
FR17	0,01	97,29 (0,99)	1,02
	0,50	98,33 (1,13)	1,15
	1,00	98,92 (0,60)	0,61

(1) Valores entre parênteses são os desvios-padrão de três repetições.

## 5.2 DEGRADAÇÃO DOS CORANTES POR PROCESSO FOTO-FENTON

A degradação de compostos orgânicos pelo processo Fenton está baseada na oxidação desses via radical hidroxila. Quando esse processo ocorre sob irradiação UV, o Fe(III) na forma de aquocomplexo é fotorreduzido a Fe(II) (Equação 04), o qual acelera a decomposição heterolítica do peróxido de hidrogênio gerando radicais hidroxila, conforme a reação de Fenton (Equação 01).

Durante o processo foto-Fenton podem ocorrer outros processos paralelos capazes de degradar compostos orgânicos (Figura 05). Em vista disso, foram feitos controles previamente com a finalidade de verificar quais desses processos contribuíam para a degradação dos corantes.



**Figura 05** – Processos que ocorrem paralelamente ao processo foto-Fenton. Adaptado de: KIM et al., 1997.

Verificou-se que apenas a fotólise de Fe(III) na presença e na ausência dos ligantes, bem como Fe(III) na presença de ligante e peróxido de hidrogênio no escuro foram capazes de promover degradação, a qual foi inferior a 10% durante 60 minutos para todos os corantes. No entanto, nestes casos, praticamente não ocorre

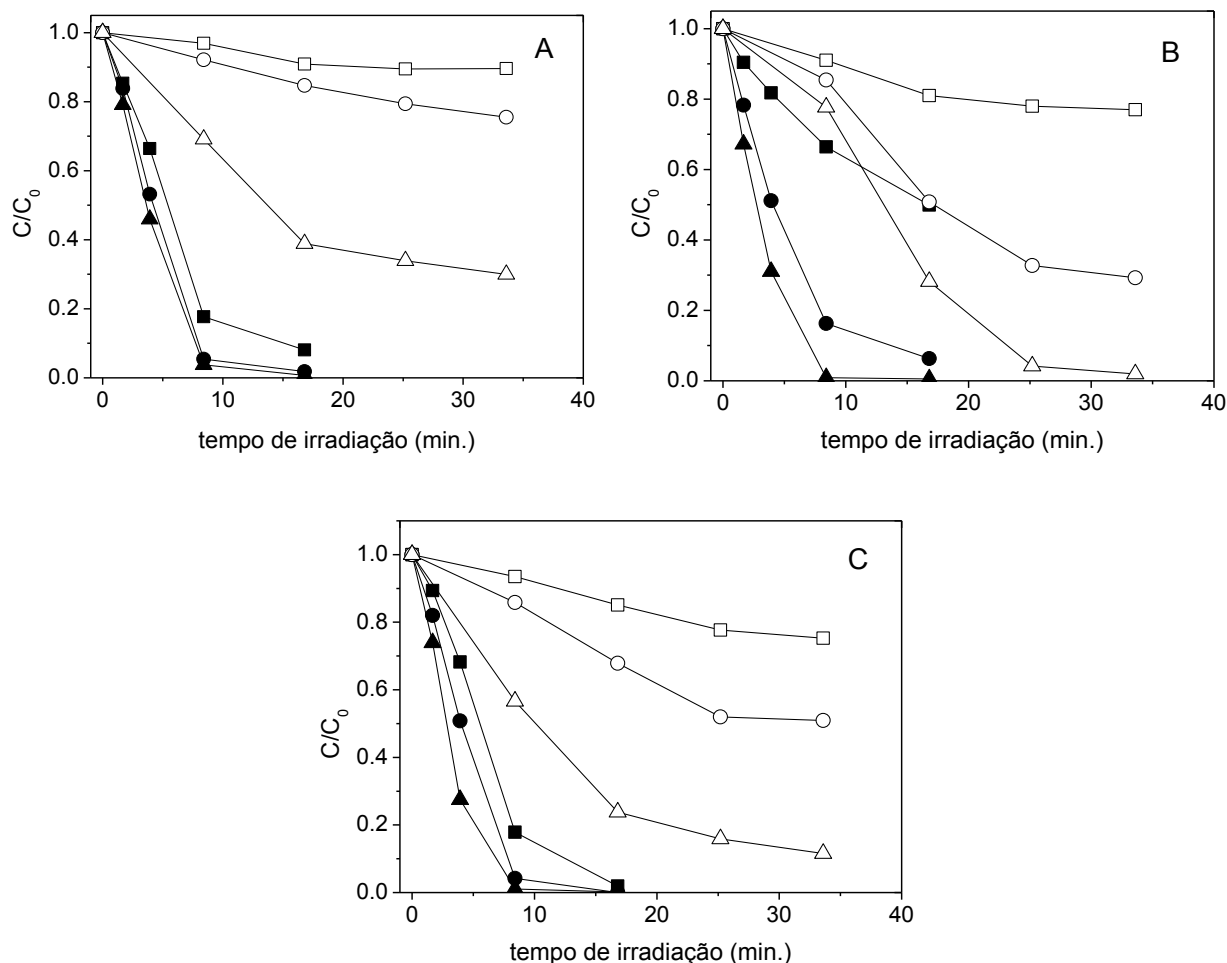
mineralização. Já a fotólise direta dos corantes e a fotólise do peróxido de hidrogênio não promoveram qualquer degradação.

### 5.2.1 Influência da concentração de peróxido de hidrogênio

A concentração de peróxido de hidrogênio tem grande importância nos POA que utilizam esse oxidante, visto que em baixas concentrações a degradação pode ser ineficiente. Já o seu excesso pode inibir a degradação devido à competição entre  $\text{H}_2\text{O}_2$  e o composto-alvo pelos radicais hidroxila (Equação 14) (DE LAAT; GALLARD, 1999).



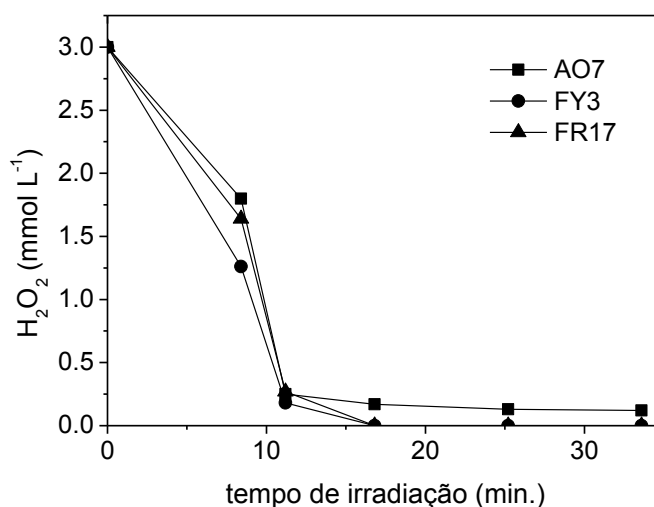
O processo foto-Fenton apresenta altas velocidades de degradação, uma vez que a fotorredução do Fe(III) ocorre com maior rendimento sob irradiação UV-A comparado aos outros POA. Devido a essa alta velocidade de degradação, estudou-se a influência da concentração de peróxido de hidrogênio no processo foto-Fenton, uma vez que se optou por manter a concentração de Fe(III) em  $0,2 \text{ mmol L}^{-1}$  em todos os experimentos (Figura 06). Além disso, procurou-se degradar os corantes de forma que os produtos iniciais de degradação pudessem ser submetidos aos testes de ecotoxicidade.



**Figura 06** – Efeito da concentração de  $H_2O_2$  na degradação dos corantes (A) AO7, (B) FY3 e (C) FR17 (símbolos fechados) e na mineralização (símbolos abertos) por processo foto-Fenton sob irradiação com luz negra. [corante] =  $50 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $[Fe(NO_3)_3]$  =  $0,2 \text{ mmol L}^{-1}$ ;  $[H_2O_2]$  =  $1,0$  (■),  $2,0$  (●) e  $3,0 \text{ mmol L}^{-1}$  (▲); pH = 2,5.

Não se observou, no intervalo de concentração estudado, muita diferença na velocidade de degradação dos corantes. Entretanto, quando a concentração inicial de  $H_2O_2$  foi  $3,0 \text{ mmol L}^{-1}$ , a porcentagem de mineralização após 34 minutos de irradiação foi de 70, 98 e 90%, respectivamente para os corantes AO7, FY3 e FR17, sendo muito superior à mineralização alcançada com  $1,0$  ou  $2,0 \text{ mmol L}^{-1}$  de  $H_2O_2$ , que variou de 10 a 70% para os diferentes corantes no mesmo intervalo de tempo. Nessas condições, o peróxido de hidrogênio foi totalmente consumido em aproximadamente 17 minutos de irradiação (Figura 07), tempo em que se observa

diminuição da velocidade de mineralização (Figura 06), o que se deve provavelmente à extinção do peróxido de hidrogênio. A partir daí, a degradação deve ocorrer apenas pelos radicais hidroxila produzidos a partir da fotólise dos aquocomplexos de Fe(III) (Equação 04) e/ou intermediários de degradação, o que justifica a perda de desempenho observada.



**Figura 07** – Consumo de peróxido de hidrogênio durante a degradação dos corantes pelo processo foto-Fenton com luz negra em pH 2,5. [corante] = 50 mg L<sup>-1</sup>; [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 3,0 mmol L<sup>-1</sup>; [Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] = 0,2 mmol L<sup>-1</sup>.

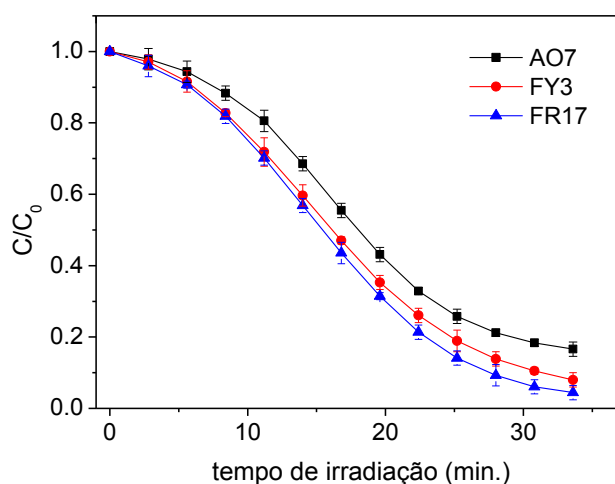
Devido à maior mineralização alcançada, os demais experimentos de degradação foram feitos utilizando peróxido de hidrogênio a 3,0 mmol L<sup>-1</sup>.

### 5.2.2 Cinética de degradação

O processo foto-Fenton é um POA muito eficiente em relação à geração de radicais hidroxila e por isso as reações de degradação mediadas por esse processo tendem ocorrer a velocidades muito altas. Para que fosse possível comparar as velocidades de degradação dos corantes utilizados neste trabalho,

optou-se por diminuir por um fator 5 as concentrações de Fe(III) e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> enquanto que a concentração dos corantes foi mantida em 50 mg L<sup>-1</sup>.

Os corantes AO7, FY3 e FR17 apresentam estruturas químicas muito semelhantes (Tabela 01). As diferenças devem-se apenas à presença de alguns grupos substituintes nos anéis benzênicos: sulfônico, hidroxila, metoxila e metila. Verificou-se que a cinética de degradação é sutilmente afetada por esses substituintes, mesmo quando a concentração dos reagentes de Fenton foi 5 vezes menor (Figura 08).



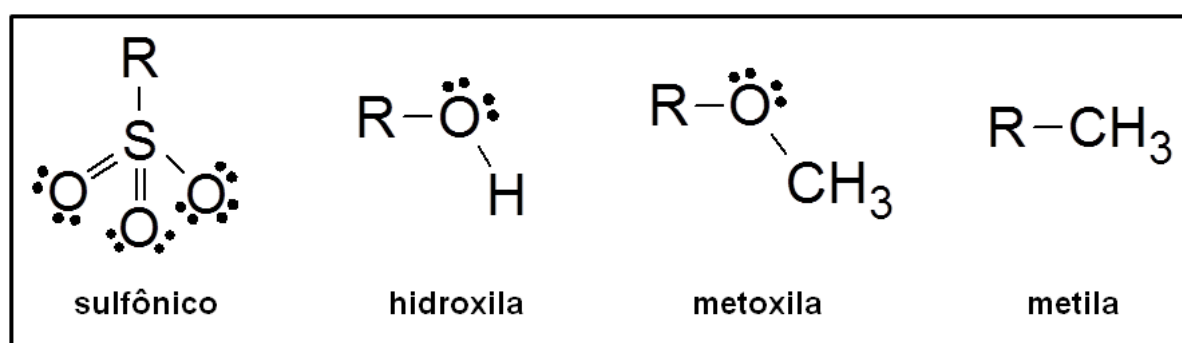
**Figura 08** – Degradação dos corantes AO7, FY3 e FR17 pelo processo foto-Fenton com luz negra. [corante] = 50 mg L<sup>-1</sup>; [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 0,6 mmol L<sup>-1</sup>; [Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] = 0,04 mmol L<sup>-1</sup>; pH = 2,5.

Nota-se que o processo pode estar ocorrendo em duas etapas, em que até 10 minutos de irradiação a degradação é lenta e, após esse período, a velocidade aumenta. É possível que inicialmente a degradação seja mais lenta devido à necessidade de geração dos radicais hidroxila (principal responsável pela degradação dos corantes) conforme a Equação 04, uma vez que o peróxido de

hidrogênio e o nitrato férrico estão em concentrações muito baixas. Após os 10 minutos iniciais de irradiação, existe a possibilidade de, além da degradação via radical hidroxila, ocorrerem reações entre os corantes e os radicais orgânicos formados nas reações iniciais que favoreceriam a degradação dos corantes.

Os grupos substituintes (Figura 09) afetam a densidade eletrônica no anel favorecendo as reações com os radicais hidroxila. Os grupos sulfônicos tendem a retirar a densidade eletrônica no anel, enquanto que os grupos hidroxila e metoxila aumentam tal densidade.

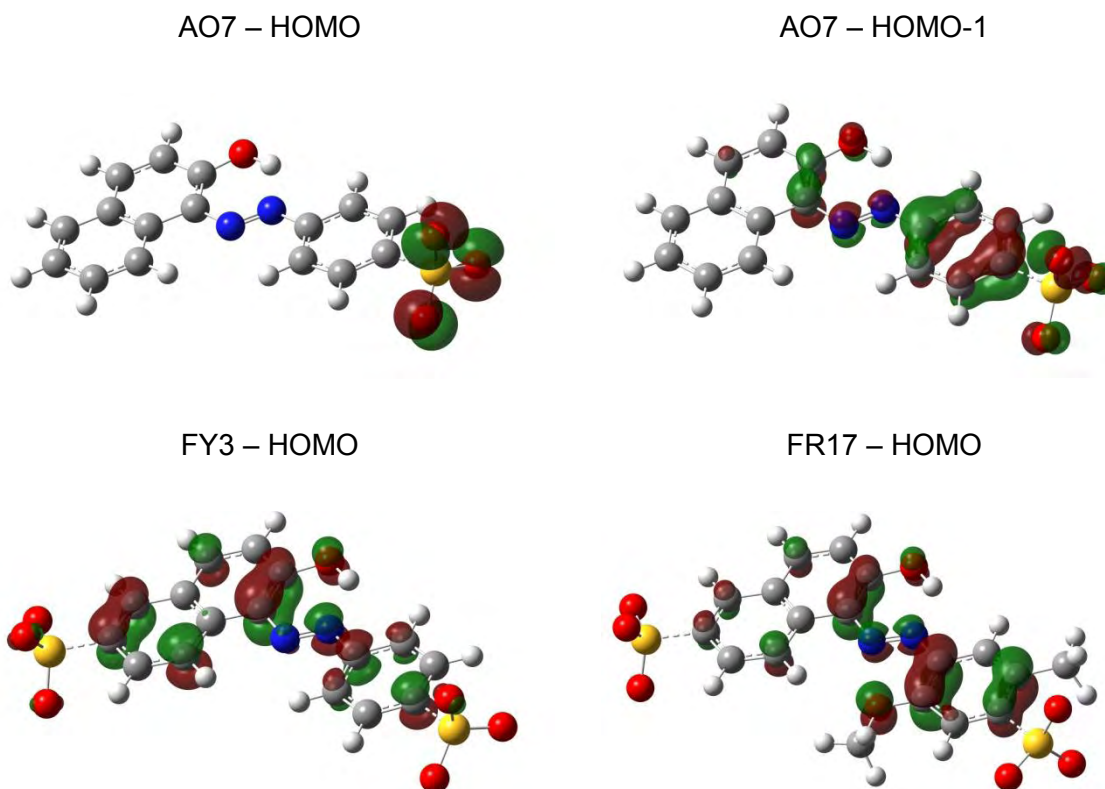
Apesar do corante FR17 apresentar maior densidade eletrônica, devido a um grupo metoxila a mais em relação ao FY3, sua velocidade de degradação pelo processo foto-Fenton não foi significativamente maior em relação a esse corante, mostrando que o que realmente afeta a velocidade é a presença do grupo sulfônico. Já o AO7 apresentou menor velocidade de degradação, uma vez que possui apenas um grupo sulfônico.



**Figura 09** – Grupos substituintes presentes nos corantes AO7, FY3 e FR17.

A densidade eletrônica sobre o AO7 se encontra mais deslocalizada, quando comparada aos outros dois corantes estudados, onde os grupos sulfônicos

tendem a concentrar a deslocalização eletrônica sobre as estruturas aromáticas parcialmente, preservando a densidade eletrônica entre os grupos azo. Essa densidade eletrônica pode ser acessada mais facilmente por radicais hidroxila, pois para os dois outros corantes se localiza no orbital molecular ocupado mais alto (HOMO, do inglês *highest occupied molecular orbital*). Para o AO7 essa densidade pode ser menor, além de se localizar em orbitais mais internos (o PM6 sugere que, no caso, o orbital molecular a ser acessado é o HOMO-1) (Figura 10).

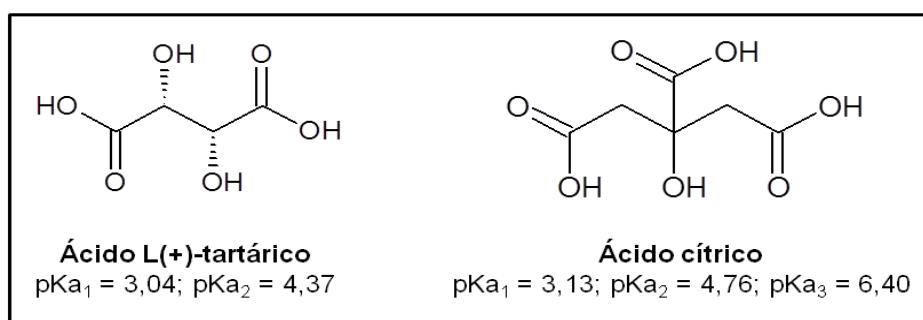


**Figura 10** – Simulações dos orbitais moleculares ocupados mais altos obtidos usando modelo semi-empírico PM6 no pacote AMPAC9. C = cinza; H = branco; N = azul; O = vermelho; S = amarelo; orbitais = marrom e verde.

### 5.2.3 Influência de ligantes orgânicos

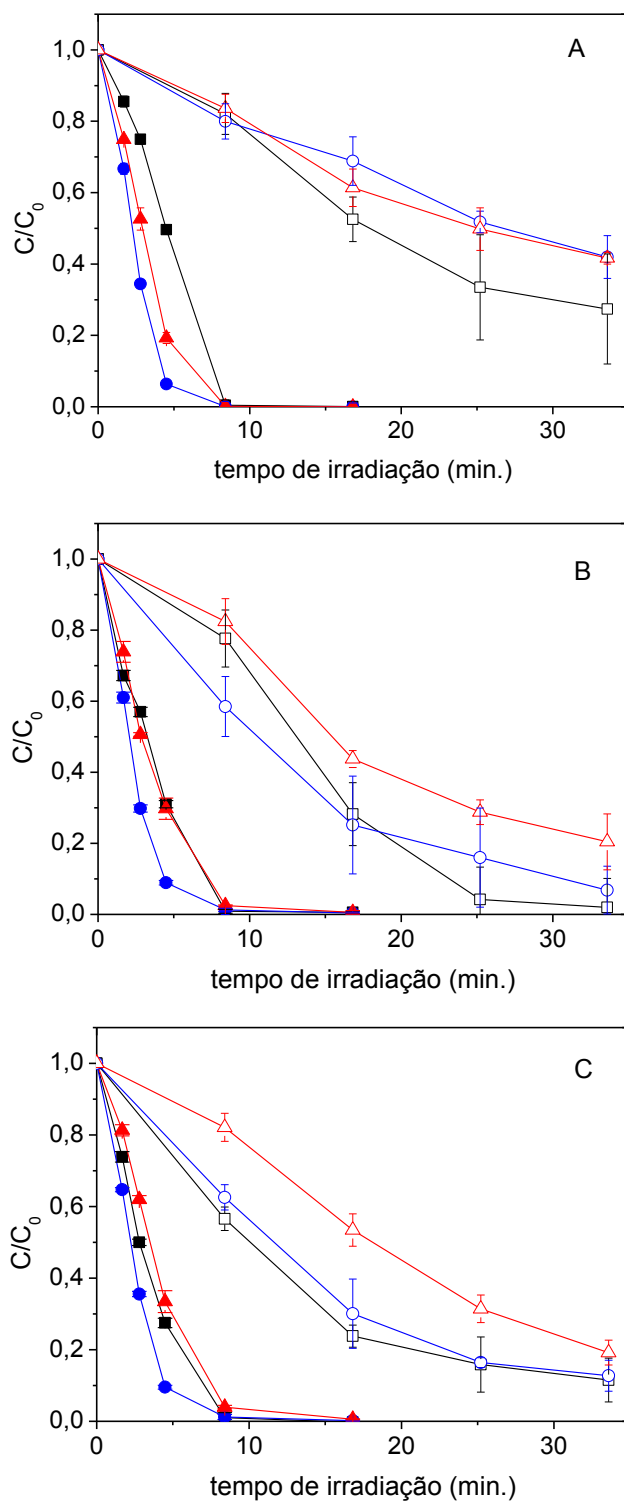
Os íons férricos estão principalmente na forma de  $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$  na faixa de pH de 2,5 a 5,0, espécie que apresenta máximo de absorção em 300 nm. Esses aquocomplexos produzem radicais hidroxila e  $\text{Fe}^{2+}$  quando irradiados devido à TCLM (Equação 04) e o  $\text{Fe}^{2+}$  regenerado acelera a degradação do peróxido de hidrogênio via reação de Fenton (Equação 01). Entretanto, fora dessa faixa de pH, outros aquo(hidroxi)complexos apresentam rendimento quântico muito baixo em relação à produção de radicais hidroxila. A presença de alguns ligantes orgânicos nesse processo pode permitir sua aplicação em pH próximo ao neutro devido à complexação do  $\text{Fe}^{3+}$  evitando sua precipitação na forma de hidróxido, bem como aumentar a velocidade de degradação devido ao maior rendimento quântico em relação à fotorredução de  $\text{Fe}^{3+}$  a  $\text{Fe}^{2+}$  quando comparados aos aquocomplexos, além de promoverem um efeito batocrômico possibilitando o uso de luz solar como fonte de irradiação (ZUO; HOIGNE, 1992).

Neste trabalho estudou-se a influência de tartarato (TAR) e citrato (CIT) (Figura 10) no processo foto-Fenton, pois ambos apresentam rendimento quântico de 1,102 e 0,589 em 365 nm, respectivamente, em relação à fotorredução do  $\text{Fe}^{3+}$ , muito maior que para os aquocomplexos (0,062 em 365 nm) (RODRÍGUEZ et al., 2009).



**Figura 11** - Estruturas e constantes de dissociação dos ácidos tartárico e cítrico.



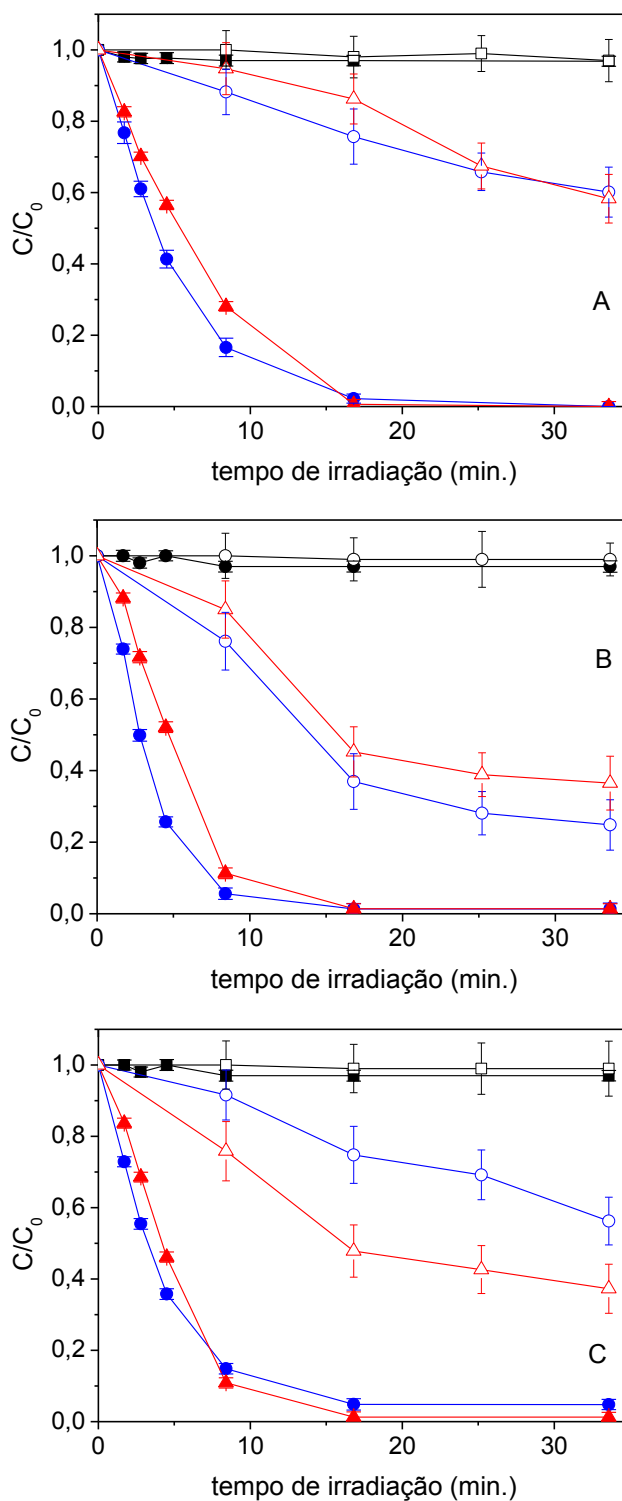


**Figura 12** – Efeito dos ligantes (●) TAR e (▲) CIT em relação ao (■) aquo-complexo na degradação (símbolos fechados) dos corantes (A) AO7, (B) FY3 e (C) FR17 e na mineralização (símbolos abertos) por processo foto-Fenton com luz negra.  $[\text{corante}] = 50 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $[\text{Fe}^{3+}] = [\text{ligante}] = 0,2 \text{ mmol L}^{-1}$ ;  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 3,0 \text{ mmol L}^{-1}$ ;  $\text{pH} = 2,5$ .

O carbono adicional referente aos ligantes (TAR = 9,6 mg L<sup>-1</sup> e CIT = 14,4 mg L<sup>-1</sup>) não influenciou de forma expressiva a mineralização ao final do tratamento de todos os corantes quando comparado ao processo sem adição de ligante. A remoção do carbono orgânico foi menor no tratamento do corante AO7, com um COT residual de aproximadamente 10 mg L<sup>-1</sup> enquanto que para os corantes FY3 e FR17 o COT residual foi de aproximadamente 3 mg L<sup>-1</sup>. O processo foto-Fenton na presença de CIT apresentou menor velocidade de mineralização quando comparado com o processo na presença de TAR possivelmente devido ao carbono adicional referente ao ligante.

Uma das limitações do processo foto-Fenton é a estreita faixa de pH (2,5-3,0) em que os aquocomplexos apresentam maior rendimento quântico em relação à fotorredução do Fe(III). Adicionalmente, a eficiência do processo diminui em meio com pH menor que 2,5, uma vez que os radicais hidroxila se recombinaem com H<sup>+</sup> (Equação 02), e quando o pH é maior que 3,0, o ferro tende a precipitar (FAUST; HOIGNE, 1990).

Silva e colaboradores (2007) obtiveram altas taxas de mineralização do herbicida tebutiuron aplicando o processo foto-Fenton na presença de CIT em pH 7,5. Neste trabalho, observou-se que em pH 5,0 a degradação dos corantes pelo processo foto-Fenton só ocorre na presença dos ligantes (Figura 12).



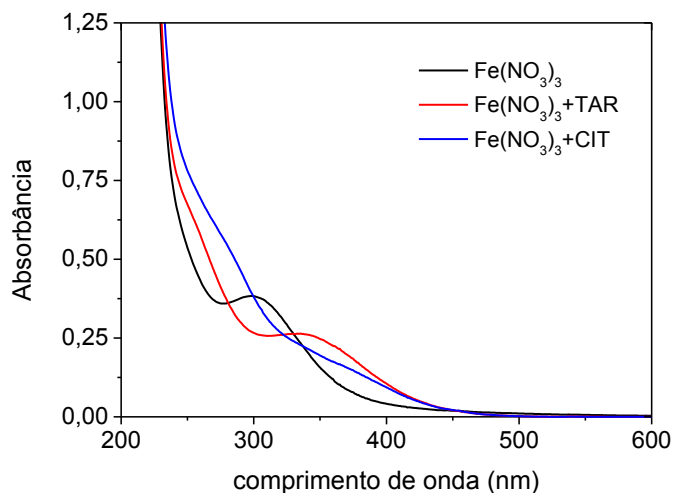
**Figura 13** – Efeito dos ligantes TAR (●), CIT (▲) em relação ao aquo-complexo (■) na degradação (símbolos fechados) e na mineralização (símbolos abertos) dos corantes AO7 (A), FY3 (B) e FR17 (C) por processo foto-Fenton com luz negra. [corante] = 50 mg L<sup>-1</sup>; [Fe<sup>3+</sup>] = [ligante] = 0,2 mmol L<sup>-1</sup>; [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 3,0 mmol L<sup>-1</sup>; pH = 5,0.

O processo na ausência de ligante não apresentou degradação significativa porque nesse pH o Fe(III) está na forma de  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  e este hidróxido é muito pouco solúvel ( $K_{ps} = 2,0 \times 10^{-39}$ , 25°C) (SKOOG et al., 2006). Além disso, os hidróxidos de ferro possuem baixo rendimento quântico em relação à fotorredução do ferro (FAUST; HOIGNE, 1990), assim a fração em solução não foi capaz de produzir radicais hidroxila em quantidade apreciável para degradar os corantes.

Na presença de TAR ou CIT o ferro complexado está solúvel e esses complexos quando irradiados produzem Fe(II) que participa na reação de Fenton. A absorvidade molar dos complexos formados aumenta com o aumento de pH (TIMBERLAKE, 1964). Entretanto, em pH 5,0, as respectivas fotoatividades podem ser diferentes, pois ambos os ligantes perderam dois hidrogênios dos grupos carboxílicos conforme seus valores de pKa (Figura 10) e conseqüentemente os complexos formados podem estar em concentrações diferentes em relação àqueles em pH 2,5.

#### **5.2.4 Influência da fonte de irradiação**

Os policarboxilatos de Fe(III) também apresentam a vantagem de absorverem na faixa UV-A do espectro eletromagnético (Figura 13), possibilitando sua aplicação em processos que utilizam luz solar como fonte de irradiação (RODRÍGUEZ et al., 2009).



**Figura 14** – Espectros de absorção UV-vis de soluções de nitrato férrico na ausência e na presença de tartarato e citrato.  $[\text{Fe}(\text{NO}_3)_3] = [\text{TAR}] = [\text{CIT}] = 0,2 \text{ mmol L}^{-1}$ ; pH = 2,5.

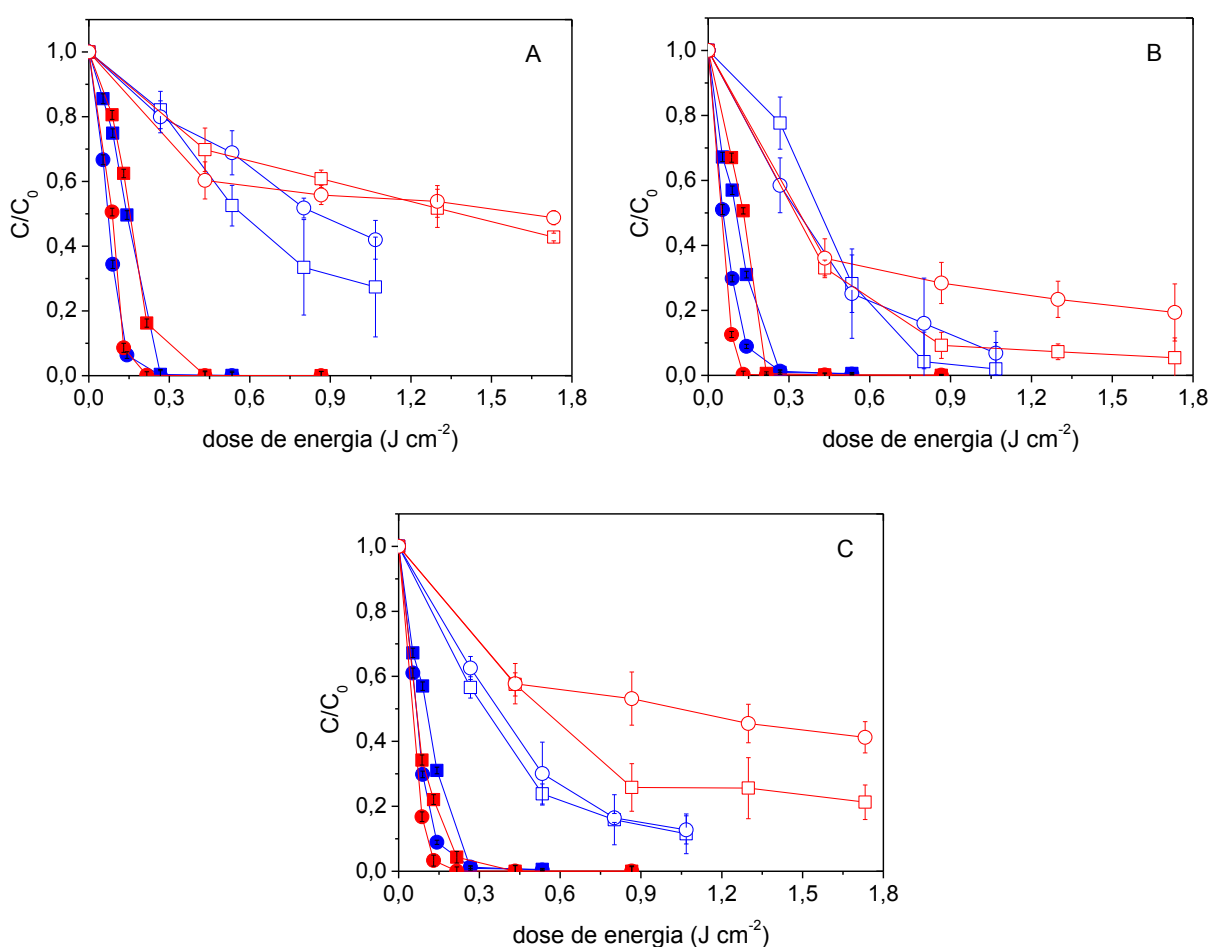
A adição de TAR e CIT promoveu um efeito batocrômico nos espectros de absorção das espécies de ferro. O complexo  $\text{Fe}^{\text{(III)}}\text{-TAR}$  apresentou máximo de absorção em 340 nm, enquanto que o  $\text{Fe}^{\text{(III)}}\text{-CIT}$ , além do deslocamento da banda para a região do visível, também apresentou aumento considerável na absorção na faixa de 250-300 nm. Ambos os complexos passaram a absorver até 450 nm e desta forma estudou-se a degradação dos corantes sob luz solar utilizando um reator do tipo CPC.

Uma correção da dose de energia medida ( $D_m$ ) foi necessária para que a comparação entre os processos com diferentes fontes de irradiação fosse feita em função da dose de energia que atinge o reator ( $D_r$ ),  $\text{J cm}^{-2}$ , uma vez que os volumes dos reatores eram diferentes (Equação 17).

$$D_r = D_m \cdot \frac{V_r}{V_t} \quad (17)$$

Em que  $V_r$  e  $V_t$  são os volumes do reator e total, respectivamente.

O aumento da velocidade inicial de degradação na presença de TAR e sob luz solar foi observado em todos os processos (Figura 14). Nessas condições, todos os corantes são completamente degradados depois que aproximadamente  $0,17 \text{ J cm}^{-2}$  de energia atingem o reator CPC. Quando o mesmo processo foi realizado sob luz negra, foram necessários aproximadamente  $0,25 \text{ J cm}^{-2}$ .



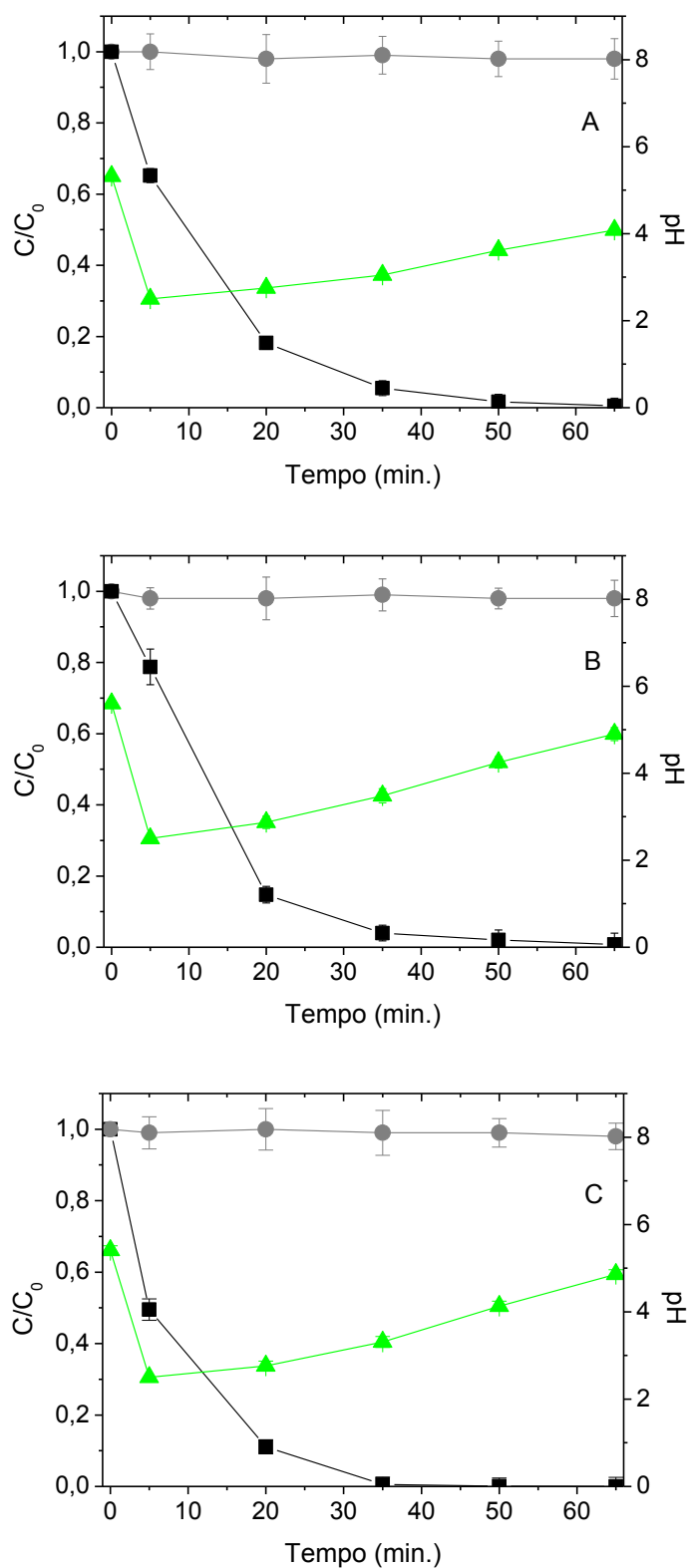
**Figura 15** – Influência da fonte de irradiação e da presença de TAR na degradação (símbolos preenchidos) dos corantes AO7 (A), FY3 (B) e FR17 (C) e na mineralização (símbolos vazios). Luz solar = vermelho; Luz negra = azul; com TAR (O) e sem TAR (□); [corante] =  $50 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 3.0 \text{ mmol L}^{-1}$ ;  $[\text{Fe}(\text{NO}_3)_3] = [\text{TAR}] = 0.2 \text{ mmol L}^{-1}$ ; pH = 2,5.

A irradiação solar compreende uma faixa espectral muito mais ampla do que a luz negra, inclusive na faixa de 350 a 450 nm que corresponde à banda de absorção do complexo  $\text{Fe}^{(III)}$ -TAR e deste modo a fotorredução do  $\text{Fe}^{(III)}$  é aumentada. Por outro lado, a melhora do processo de degradação pela contribuição da reação térmica, devido à absorção de radiação infravermelho no reator CPC (temperatura média da solução igual a 38 °C, contra 30 °C no processo com lâmpada), não foi observada, uma vez que a mineralização não foi consideravelmente afetada durante o processo com luz solar. Verificou-se apenas que, assim como com luz negra, a presença de TAR exerceu influência mínima na mineralização devido à contribuição do carbono orgânico.

### 5.3 DEGRADAÇÃO DOS CORANTES POR PROCESSO $\text{Fe}^0/\text{N}_2$

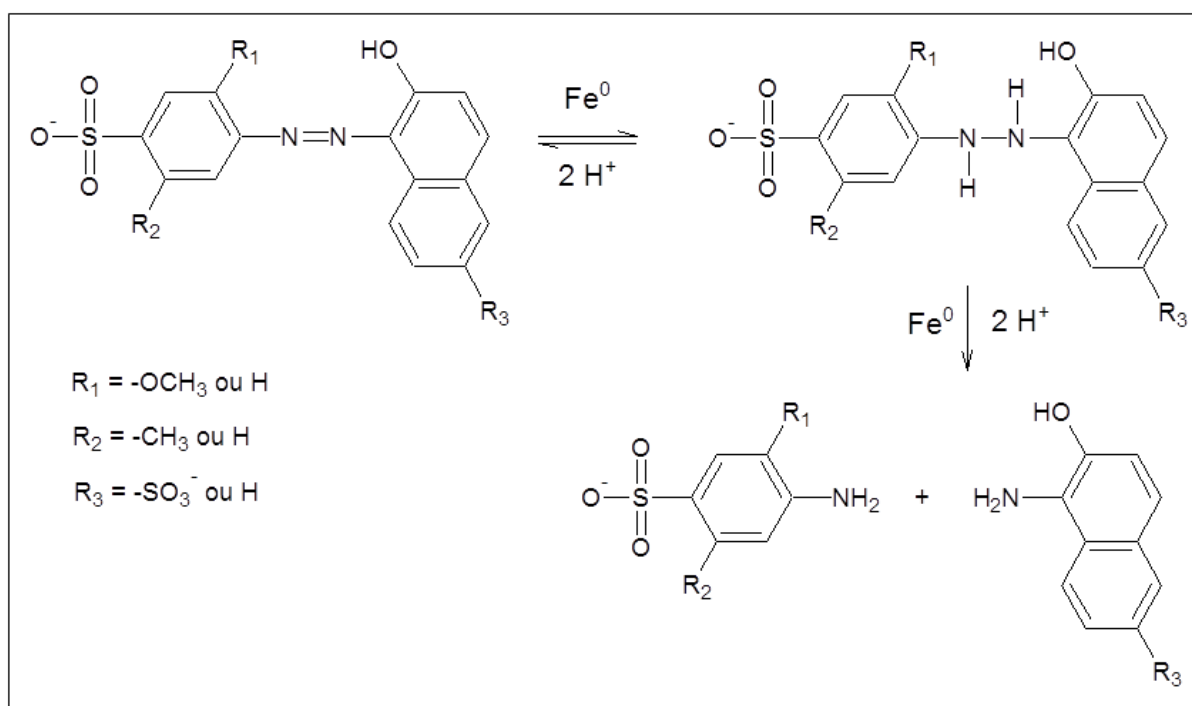
O processo de degradação com ferro de valência zero pode ser realizado tanto na presença como na ausência de oxigênio (PEREIRA; FREIRE, 2005). Neste trabalho optou-se por estudar a degradação dos corantes pelo processo redutivo, uma vez que apresentam o grupo azo como cromóforo, o qual pode ser prontamente reduzido.

Matheson e Tratnyek (1994) verificaram que é necessário remover o excesso de óxidos na superfície do ferro para aumentar a transferência eletrônica. Sendo assim, o ferro usado nesse processo de degradação foi lavado com ácido sulfúrico 1,0 mol L<sup>-1</sup>. O pH inicial das soluções dos corantes ficaram na faixa de 5 a 6 e por esse motivo, o ferro não foi lavado com água antes da degradação, pois o pH seria ajustado em 2,5 nos 5 minutos iniciais (Figura 15).



**Figura 16** – Degradação (■) dos corantes AO7 (A), FY3 (B) e FR17 (C) por processo  $\text{Fe}^0/\text{N}_2$ . COT (●); pH (▲); [corante] =  $50 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $\text{Fe}^0 = 2,5 \text{ g}$ .

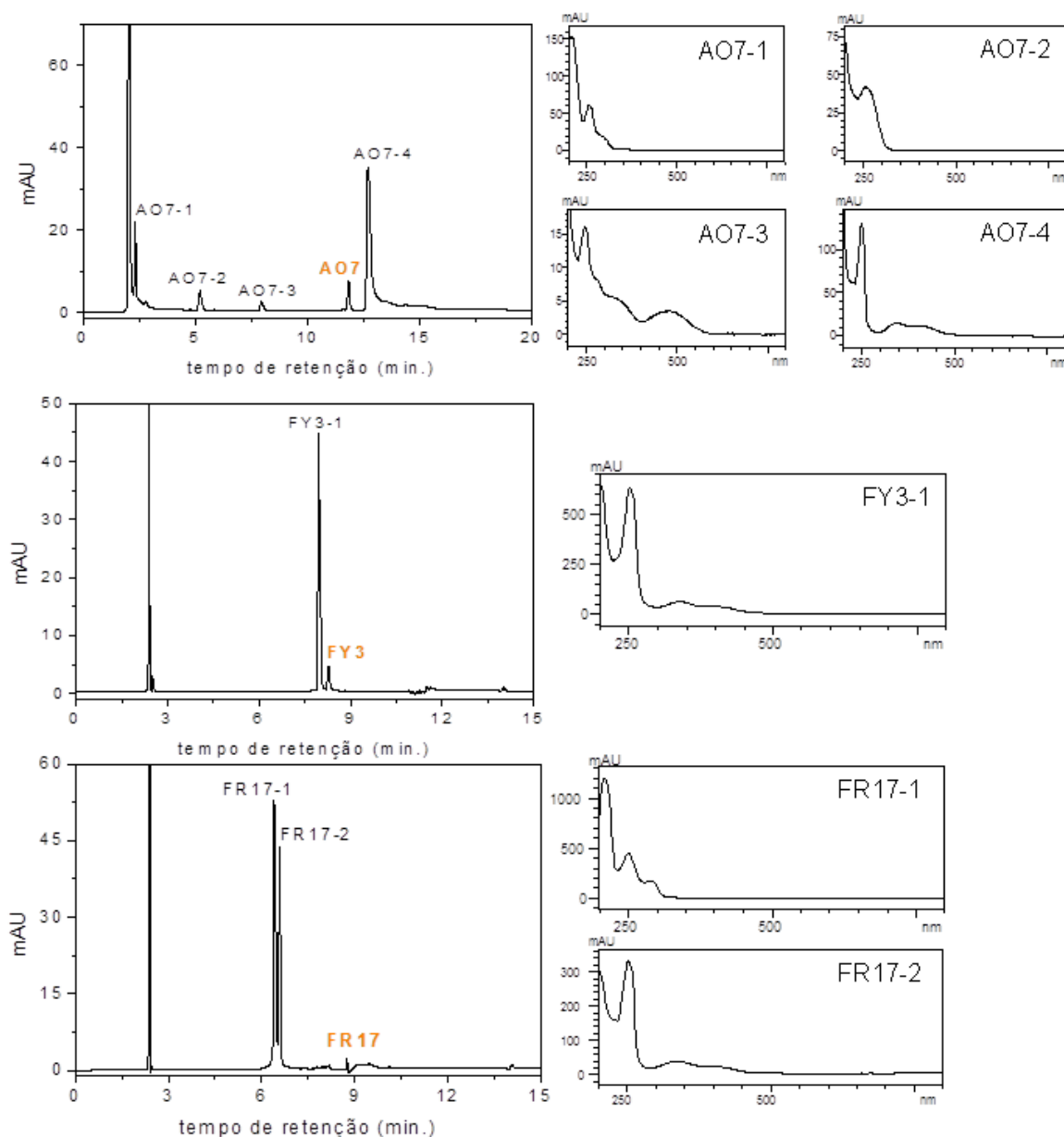
Os corantes AO7 e FY3 foram completamente degradados em 50 minutos de reação e o FR17 em 35 minutos. Observou-se ainda que não houve remoção por adsorção, uma vez que a concentração de COT foi constante durante a degradação de todos os corantes. O processo redutivo foi garantido, uma vez que a concentração de oxigênio dissolvido permaneceu constante em  $0,3 \text{ mg L}^{-1}$  durante todos os experimentos. Nessas condições, a degradação ocorreu em duas etapas principais (CAO et al., 1999) nas quais o corante é reduzido para sua forma hidrazo, seguido de outra redução com quebra da ligação N-N (Figura 16).



**Figura 17** – Mecanismo proposto para a degradação dos corantes AO7, FY3 e FR17 pelo processo  $\text{Fe}^0/\text{N}_2$ . Adaptado de CAO et al., 1999.

A quebra da ligação azo pode ser verificada nos espectros UV-vis dos produtos formados durante a degradação dos corantes (Figura 17), mostrando que o

mecanismo proposto por Cao et al. (1999) foi a principal rota de degradação dos corantes utilizando palha de aço como fonte de  $\text{Fe}^0$ .



**Figura 18** – Cromatogramas dos corantes e espectros UV-vis dos produtos após 35 minutos de degradação pelo processo  $\text{Fe}^0/\text{N}_2$ . Detecção em 254 nm. [corante] = 50 mg  $\text{L}^{-1}$ ;  $\text{Fe}^0$  = 2,5 g.

Observa-se que as semelhanças nas estruturas dos corantes também se refletem em alguns produtos de degradação pelo processo  $Fe^0/N_2$ . Por exemplo, os produtos AO7-4, FY3-1 e FR17-2 possuem espectros UV-vis muito semelhantes, os quais apresentam bandas em 250 nm e na faixa de 300 a 450 nm. Tais bandas podem ser atribuídas aos anéis conjugados (naftaleno) dos corantes associados ao efeito batocrômico dos substituintes  $-OH$  e  $-NH_2$ . Além disso, FY3-1 e FR17-2 têm tempo de retenção maior que os outros produtos e menor que os respectivos corantes, possivelmente devido às suas massas molares serem as maiores comparadas aos outros produtos. O produto AO7-4 apresenta espectro de absorção no UV-vis muito semelhante aos dos produtos FY3-1 e FR17-2, mostrando que esses compostos podem ser provenientes da parte naftalênica das estruturas dos corantes, uma vez que apresentam tempos de retenção relativamente altos comparados aos outros produtos, e isso seria devido à maior massa molar. Já no caso do AO7-4, seu tempo de retenção é maior do que o do AO7 porque esse corante não possui o grupo sulfônico no anel naftalênico, o que lhe conferiria maior polaridade.

#### 5.4 AVALIAÇÃO DA TOXICIDADE

Os processos de tratamento de efluentes geralmente são desenvolvidos baseando-se apenas na remoção dos poluentes primários, entretanto durante esses processos de tratamento podem ser formados compostos mais tóxicos do que os poluentes iniciais. Osugi e colaboradores (2006) avaliaram a toxicidade com a bactéria *Vibrio fischeri* antes e depois de tratamento fotoeletrocatalítico do corante Azul Remazol 15 e verificaram que, apesar da completa remoção de cor, após o

tratamento os produtos de degradação apresentaram maior toxicidade em relação à substância inicial.

Tendo em vista o estudo de processos mais eficientes para o tratamento de efluentes contendo corantes, além do monitoramento das concentrações dos corantes e de COT, também se avaliou as toxicidades aguda e crônica durante os processos de tratamento com *D. similis* e *P. subcapitata*, respectivamente, a fim de se verificar a eficiência dos processos de tratamento frente à remoção de toxicidade.

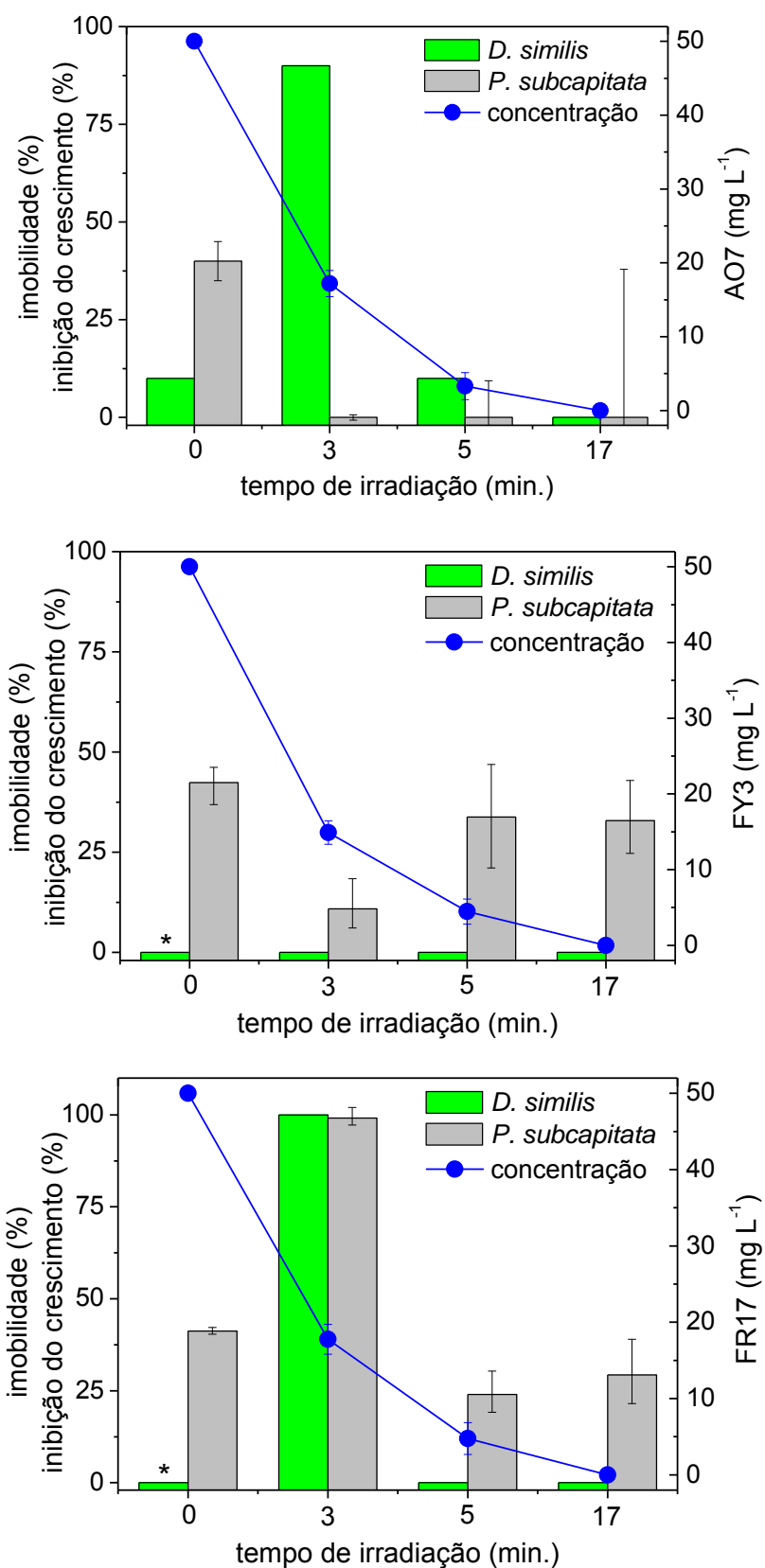
Inicialmente determinou-se a toxicidade dos corantes puros (Tabela 07) e dos reagentes utilizados nos processos de degradação (TAR;  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ; TAR+ $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ; corante+ $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  e corante+TAR+ $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ), todos nas mesmas concentrações iniciais utilizadas em todos os experimentos de degradação. Verificou-se que TAR e nitrato férrico, bem como suas misturas com os corantes não afetaram o efeito observado para os corantes puros.

**Tabela 06** – Toxicidades aguda e crônica dos corantes AO7, FY3 e FR17.

Corante	<i>D. similis</i>	<i>P. subcapitata</i>
	CE50(48h) <sup>(1)</sup> (mg L <sup>-1</sup> )	CI50(72h) <sup>(2)</sup> (mg L <sup>-1</sup> )
AO7	86,6	190
FY3	>1000	78,7
FR17	>1000	70,5

(1) Concentração de efeito 50% (imobilidade).  
 (2) Concentração de inibição 50% (inibição do crescimento).

As amostras e seus respectivos brancos ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ +TAR) degradados pelo processo foto-Fenton na presença de TAR e sob luz negra foram submetidos aos testes de toxicidade (Figura 18). Os brancos de todos os tempos de tratamento avaliados não apresentaram qualquer efeito deletério aos organismos.



**Figura 19** – Avaliação da toxicidade dos corantes e seus produtos de degradação durante o processo foto-Fenton com luz negra na presença de TAR em pH 2,5. [corante] = 50 mg L<sup>-1</sup>; [Fe<sup>3+</sup>] = [TAR] = 0,2 mmol L<sup>-1</sup>; [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 3,0 mmol L<sup>-1</sup>. \*Não foi observado efeito até 100 mg L<sup>-1</sup>.

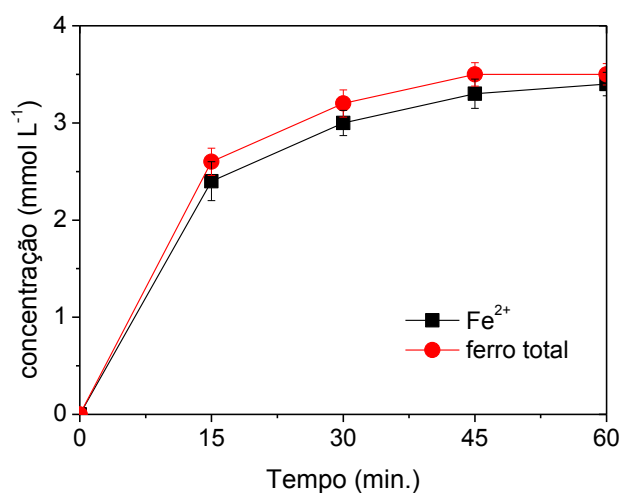
Todos os corantes apresentaram inibição do crescimento de *P. subcapitata* de aproximadamente 40% antes do tratamento. Nos 3 minutos iniciais de irradiação, as toxicidades crônicas das amostras de AO7 e FY3 caíram de 40% para zero e de 42,4 para 10,9%, respectivamente. No entanto, nesse mesmo tempo de irradiação, a amostra de FR17 promoveu 100% de inibição no crescimento da alga, mostrando que os produtos iniciais de degradação desse corante podem causar grandes danos à biota aquática, pois essa amostra ocasionou a mesma porcentagem de inibição quando foi diluída 60 vezes.

Apesar da variação na toxicidade crônica durante o processo de tratamento, após 17 minutos de irradiação, as amostras de todos os corantes promoveram inibição semelhante às dos corantes antes do tratamento. Esse efeito pode estar relacionado aos produtos finais de degradação, uma vez que nesse tempo de irradiação a remoção de COT foi de aproximadamente 30% para a degradação do AO7 e 70% para FY3 e FR17.

Em relação à toxicidade aguda, apenas o corante AO7 promoveu efeito deletério antes do tratamento, sendo que aproximadamente 10% de imobilidade foram observados. FY3 e FR17 não promoveram imobilidade, uma vez que suas CE50 são maiores que  $1000 \text{ mg L}^{-1}$  (Tabela 07). Entretanto, os produtos de degradação do AO7 e do FR17 nos 3 minutos iniciais de irradiação foram expressivamente tóxicos para *D. similis*, mas no decorrer do processo de tratamento tal efeito diminuiu e em 17 minutos de irradiação não foi mais observado.

Os produtos de degradação dos corantes pelo processo  $\text{Fe}^0/\text{N}_2$  durante 30 e 60 minutos foram submetidos aos testes de toxicidade aguda e todas as amostras promoveram 100% de imobilidade. Conforme discutido anteriormente, os

principais produtos de degradação desse processo são compostos aromáticos, os quais podem ter contribuído para o efeito observado. Outro problema foi a quantidade excessiva de ferro que foi dissolvida durante o processo (Figura 19). Em 60 minutos de reação, a concentração de ferro total foi de aproximadamente  $3,5 \text{ mmol L}^{-1}$  ( $195 \text{ mg L}^{-1}$ ), desta forma a quantidade de hidróxidos de ferro em pH 7,0 (execução do teste) possivelmente contribuiu para o efeito observado, uma vez que a *D. similis* é um organismo filtrador.



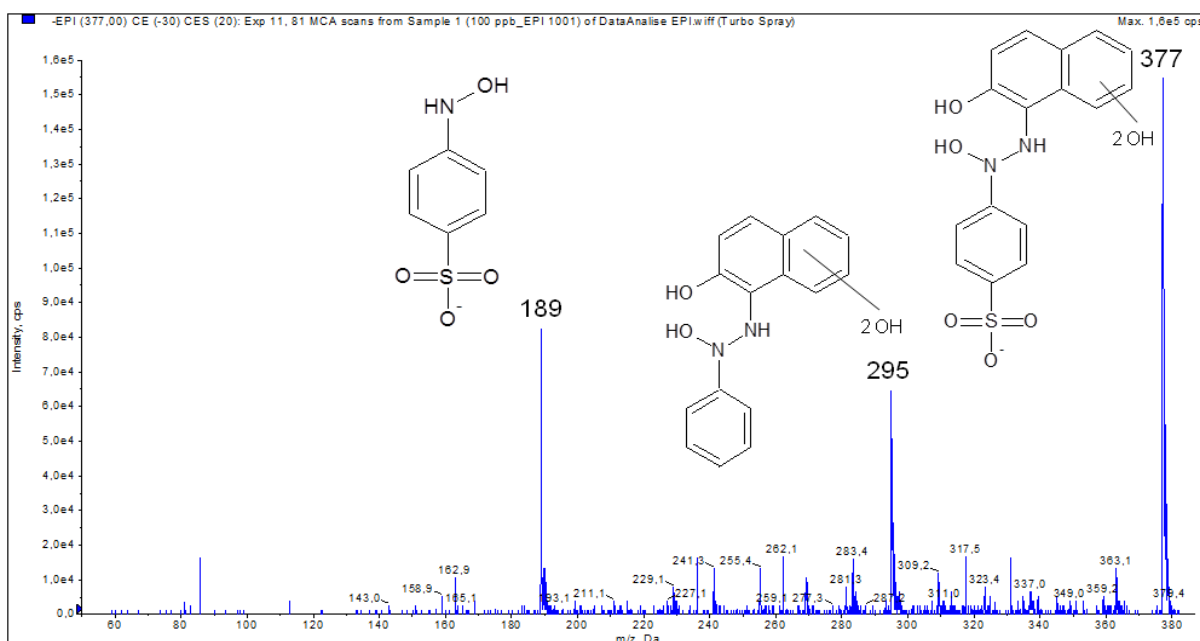
**Figura 20** – Valores médios de ferro dissolvido durante a degradação dos corantes AO7, FY3 e FR17 pelo processo  $\text{Fe}^0/\text{N}_2$ .  $[\text{corante}] = 50 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $\text{Fe}^0 = 2,5 \text{ g}$ .

O ferro poderia ser removido pelo ajuste de pH seguido de filtração, entretanto, os hidróxidos de ferro são excelentes agentes coagulantes e este procedimento removeria grande quantidade dos produtos formados tornando o teste não representativo do processo de degradação estudado.

## 5.5 IDENTIFICAÇÃO DOS PRODUTOS DE DEGRADAÇÃO DO PROCESSO FOTO-FENTON

Conforme observado, os produtos iniciais de degradação dos processos estudados podem conferir grande risco ao ecossistema aquático. Sendo assim, a identificação desses compostos é de fundamental importância, pois essa informação pode mostrar alguma correlação entre estrutura e toxicidade, bem como contribuir para o aprimoramento dos processos de degradação.

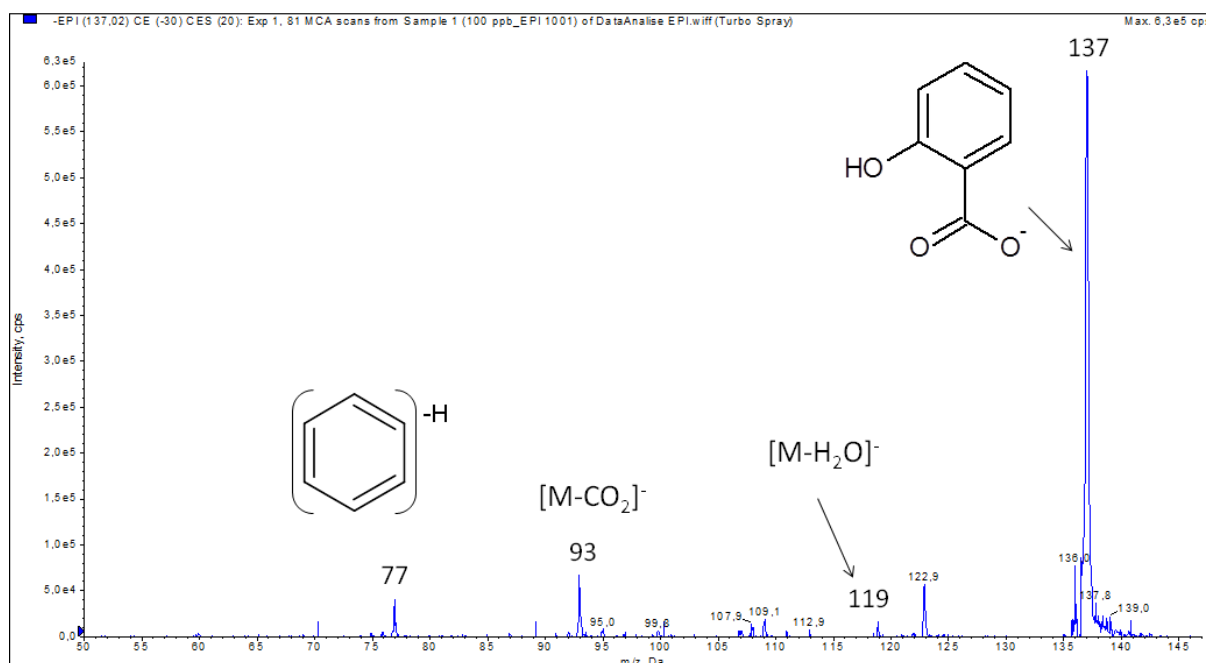
Após etapa de otimização das condições de operação do sistema LC-ESI-MS/MS Qtrap, foram realizados estudos de fragmentação dos produtos de degradação dos corantes e estágio MS<sup>2</sup> por meio do EPI utilizando N<sub>2</sub> como gás de colisão por meio do CID (dissociação induzida por colisão). Estes estudos possibilitaram propor as estruturas de alguns produtos de degradação do AO7 pelo processo foto-Fenton após 3 minutos de irradiação, entre os quais está o que possui *m/z* 377 (Figura 21).



**Figura 21** – Espectro de massas em MS<sup>2</sup> do produto de degradação do AO7 com *m/z* 377.

O intermediário de  $m/z$  377 apresentou fragmentação de  $m/z$  294,9 referente à perda do grupo sulfônico e um fragmento em  $m/z$  188,9 referente à clivagem da ligação N-N. Verifica-se que no início da degradação a reação radicalar não ocorre apenas nos anéis aromáticos, mas também em um dos nitrogênios da ligação azo, o que pode estar relacionado à alta velocidade na remoção da cor. O intermediário apresentado na Figura 21 está em concordância com dados obtidos por Prevot et al. (2008).

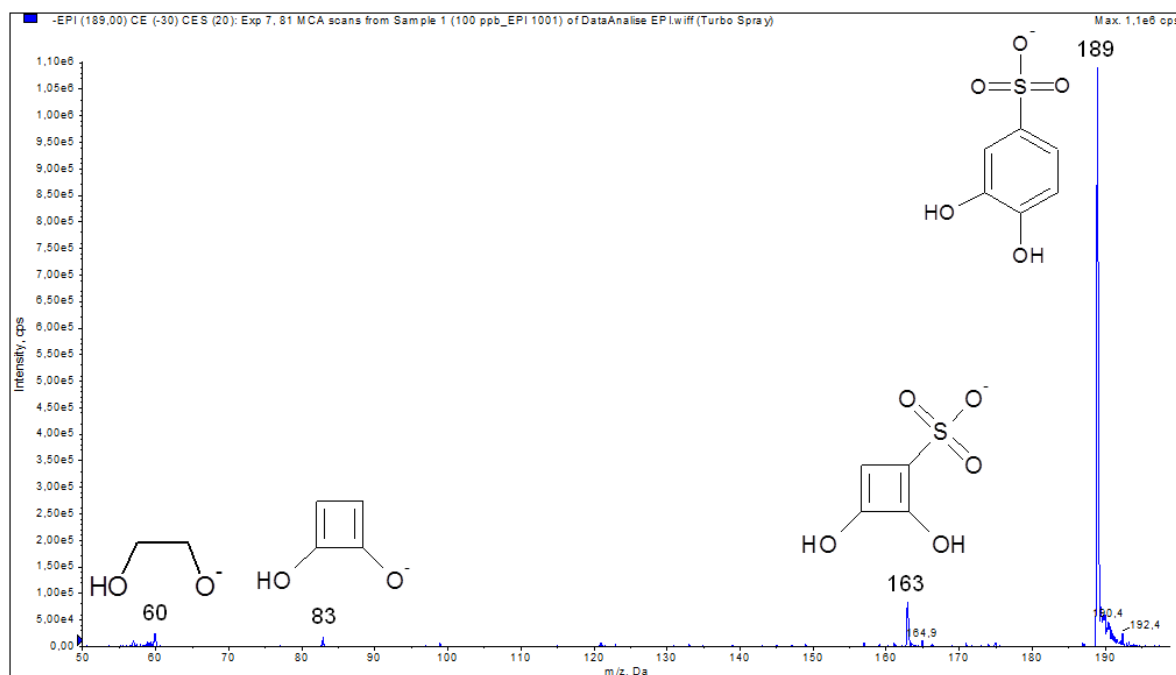
O composto de  $m/z$  137 também foi identificado (Figura 22), sendo que pode ser um produto formado nas etapas finais da degradação do AO7, conforme descrito por Zhao e colaboradores (2010), os quais propuseram um mecanismo da degradação do AO7 por processo eletroquímico.



**Figura 22** – Espectro de massas em MS<sup>2</sup> do produto de degradação do AO7 com  $m/z$  137.

Verifica-se uma fragmentação em  $m/z$  118,9 referente à perda de uma molécula de água, mostrando que um grupo OH está ligado na posição *orto* em relação ao grupo funcional do ácido carboxílico. Observa-se também uma fragmentação em  $m/z$  122,9 referente a  $[M-OH+2H]^-$ , além de uma perda de  $CO_2$  em  $m/z$  92,9 e um fragmento referente ao benzeno em  $m/z$  76,9.

A Figura 23 mostra o espectro de massas do composto com  $m/z$  188,9, o qual foi proposto por Prevot e colaboradores (2008) como sendo um dos produtos de degradação do AO7 por fotocatalise com  $TiO_2$ .



**Figura 23** – Espectro de massas em  $MS^2$  do produto de degradação do AO7 com  $m/z$  188,9.

O composto com  $m/z$  188,9 apresenta um grupo sulfônico como substituinte, o qual promove o deslocamento da nuvem de elétrons  $\pi$  do anel em sua direção. Sendo assim, observa-se um fragmento em  $m/z$  163 referente à contração

do anel causada pela perda de  $C_2H_2$  havendo a formação de um composto com anel de quatro membros. Em  $m/z$  82,9 observa-se o fragmento de um composto cuja tensão no anel é muito alta, desta forma o sinal não é muito intenso, o qual se fragmenta formando o composto de  $m/z$  59,9. Esse último fragmento mostra que os substituintes OH são adjacentes.

## 6 CONCLUSÕES

O processo foto-Fenton mostrou-se eficiente na degradação dos corantes estudados neste trabalho, mesmo em concentrações de peróxido de hidrogênio tão baixas quanto  $0,6 \text{ mmol L}^{-1}$ . Entretanto, não foi possível diferenciar as velocidades de degradação dos corantes FY3 e FR17, evidenciando que o grupo sulfônico influencia as velocidades de degradação, uma vez que o corante AO7 é degradado mais lentamente, o que pode estar relacionado à menor densidade eletrônica de sua estrutura.

Observou-se também que a adição de ligantes ao sistema, como CIT e TAR, promove um aumento na velocidade de degradação, sendo que se torna mais evidente sob luz solar como fonte de irradiação, uma vez que os complexos absorvem na região do visível. A presença de ligantes também promoveu um aumento significativo na degradação dos corantes em pH 5,0, sendo que o processo na ausência dos mesmos praticamente não promove degradação nesse pH devido à maior parte do ferro estar insolúvel.

O processo ferro zero redutivo mostrou ser eficiente em relação à degradação dos corantes. Neste processo houve apenas a quebra da ligação azo, pois os espectros de absorção UV-vis dos produtos mostram bandas características de compostos aromáticos. Verificou-se ainda que os três corantes apresentaram um produto em comum referente à parte naftalênica das estruturas dos corantes.

A avaliação da toxicidade durante o processo foto-Fenton mostrou que os intermediários iniciais promoveram um aumento significativo no efeito observado tanto para *D. similis* quanto para *P. subcapitata*. Entretanto, após 17 minutos de irradiação não foi observada toxicidade aguda. As amostras degradadas pelo

processo ferro zero redutivo causaram 100% de imobilidade à *D. similis*, o que se deve possivelmente à grande quantidade de ferro na solução, o qual precipita na forma de hidróxido quando o pH é ajustado para 7,0 (procedimento do teste), bem como a possível presença de aminas aromáticas conforme evidenciado pelos espectros de absorção UV-vis.

As análises de LC-ESI-MS-MS QTrap mostraram que o radical hidroxila reage tanto no grupo azo da molécula do corante AO7 quanto nos anéis aromáticos, o que possivelmente acarreta em altas velocidades de degradação. As informações obtidas pela identificação de alguns intermediários não possibilitaram correlação com o efeito tóxico observado, demandando mais estudos, uma vez que a toxicidade está diretamente relacionada aos produtos de degradação.

## REFERÊNCIAS

- ABRAHAMSON, H. B.; REZVANI, A. B.; BRUSHMILLER, J. G. Photochemical and spectroscopic studies of complexes of iron(III) with citric acid and other carboxylic acids. **Inorganica Chimica Acta**, v. 226, n. 1/2, p. 117-127, 1994.
- APLIN, R.; FEITZ, A. J.; WAITE, T. D. Effect of Fe(III)-ligand properties on effectiveness of modified photo-Fenton processes. **Water Science and Technology: A Journal of the International Association on Water Pollution Research**, v. 44, n. 5, p. 23-30, 2001.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 12713**: ecotoxicologia aquática - toxicidade aguda - método de ensaio com *Daphnia spp* (Crustacea, Cladocera). 2009. 23 p.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 12648**: ecotoxicologia aquática - toxicidade crônica - método de ensaio com algas (*Chlorophyceae*). 2011. 28 p.
- BAUER, R.; FALLMANN, H. The photo-Fenton oxidation: a cheap and efficient wastewater treatment method. **Research on Chemical Intermediates**, v. 23, n. 4, p. 341-354, 1997.
- BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução n. 430 de 17 de março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 18 de março de 2005. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf>>. Acesso em: 01 jun. 2012.
- BROWN, D. Effects of colorants in the aquatic environment. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 13, n. 2, p. 139-147, 1987.
- CAO, J.; WEI, L.; HUANG, Q.; WANG, L.; HAN, S. Reducing degradation of azo dye by zero-valent iron in aqueous solution. **Chemosphere**, v. 38, n. 3, p. 565-571, 1999.
- CARNEIRO, P. A.; NOGUEIRA, R. F. P.; ZANONI, M. V. B. Homogeneous photodegradation of C.I. Reactive Blue 4 using a photo-Fenton process under artificial and solar irradiation. **Dyes and Pigments**, v. 74, n. 1, p. 127-132, 2007.
- CHRISTIE, R. M. **Colour chemistry**. Cambridge: Royal Society of Chemistry Paperbacks, 2001. 215 p.
- DE LAAT, J.; GALLARD, H. Catalytic decomposition of hydrogen peroxide by Fe(III) in homogeneous aqueous solution: mechanism and kinetic modeling. **Environmental Science & Technology**, v. 33, n. 16, p. 2726-2732, 1999.

ENVIRONMENT CANADA. **EPS 1/RM/25**: biological test method - growth inhibition test using the freshwater alga. 2nd ed. Ottawa: Environmental Science and Technology Branch, 2007. 53 p.

FAUST, B. C.; HOIGNE, J. Photolysis of Fe(III)-hydroxy complexes as sources of OH radicals in clouds, fog and rain. **Atmospheric Environment Part A: General Topics**, v. 24, n. 1, p. 79-89, 1990.

FAUST, B. C.; ZEPP, R. G. Photochemistry of aqueous iron(III)-polycarboxylate complexes: roles in the chemistry of atmospheric and surface waters. **Environmental Science & Technology**, v. 27, n. 12, p. 2517-2522, 1993.

GALVEZ, J. B.; RODRIGUEZ, S. M. **Solar detoxification**. Paris: UNESCO, 2003. 237 p.

HABER, F.; WEISS, J. The catalytic decomposition of hydrogen peroxide by iron salts. **Proceedings of the Royal Society of London. Series A: Mathematical and Physical Sciences**, v. 147, n. 861, p. 332-351, 1934.

HOBBS, S. J. Acquisition and use of data for assessment of the environmental impact of colorants. **Journal of the Society of Dyers and Colourists**, v. 105, n. 10, p. 355-362, 1989.

IMMICH, A. P. S.; ULSON DE SOUZA, A. A.; ULSON DE SOUZA, S. M. D. A. G. Removal of Remazol Blue RR dye from aqueous solutions with neem leaves and evaluation of their acute toxicity with *Daphnia magna*. **Journal of Hazardous Materials**, v. 164, n. 2/3, p. 1580-1585, 2009.

KIM, S. M.; GEISSEN, S. U.; VOGELPOHL, A. Landfill leachate treatment by a photoassisted Fenton reaction. **Water Science and Technology**, v. 35, n. 4, p. 239-248, 1997.

KUCHARSKA, M.; GRABKA, J. A review of chromatographic methods for determination of synthetic food dyes. **Talanta**, v. 80, n. 3, p. 1045-1051, 2010.

LEE, Y.; JEONG, J.; LEE, C.; KIM, S.; YOON, J. Influence of various reaction parameters on 2,4-D removal in photo/ferrioxalate/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process. **Chemosphere**, v. 51, n. 9, p. 901-912, 2003.

MALATO, S.; BLANCO, J.; CÁCERES, J.; FERNÁNDEZ-ALBA, A. R.; AGUERA, A.; RODRÍGUEZ, A. Photocatalytic treatment of water-soluble pesticides by photo-Fenton and TiO<sub>2</sub> using solar energy. **Catalysis Today**, v. 76, n. 2/4, p. 209-220, 2002.

MATHESON, L. J.; TRATNYEK, P. G. Reductive dehalogenation of chlorinated methanes by iron metal. **Environmental Science & Technology**, v. 28, n. 12, p. 2045-2053, 1994.

MAZZO, T. M.; SACZK, A. A.; UMBUZEIRO, G. A.; ZANONI, M. V. B. Analysis of aromatic amines in surface waters receiving wastewater from a textile industry by liquid chromatographic with electrochemical detection. **Analytical Letters**, v. 39, n. 14, p. 2671-2685, 2006.

MONTEAGUDO, J. M.; DURÁN, A.; LÓPEZ-ALMODÓVAR, C. Homogeneous ferrioxalate-assisted solar photo-Fenton degradation of Orange II aqueous solutions. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 83, n. 1/2, p. 46-55, 2008.

MONTEAGUDO, J. M.; DURÁN, A.; SAN MARTÍN, I.; AGUIRRE, M. Effect of continuous addition of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and air injection on ferrioxalate-assisted solar photo-Fenton degradation of Orange II. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 89, n. 3/4, p. 510-518, 2009.

MONTEAGUDO, J. M.; DURÁN, A.; SAN MARTÍN, I.; AGUIRRE, M. Catalytic degradation of Orange II in a ferrioxalate-assisted photo-Fenton process using a combined UV-A/C-solar pilot-plant system. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 95, n. 1/2, p. 120-129, 2010.

NAM, S.; TRATNYEK, P. G. Reduction of azo dyes with zero-valent iron. **Water Research**, v. 34, n. 6, p. 1837-1845, 2000.

NOGUEIRA, R. F. P.; GUIMARÃES, J. R. Photodegradation of dichloroacetic acid and 2,4-dichlorophenol by ferrioxalate/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> system. **Water Research**, v. 34, n. 3, p. 895-901, 2000.

NOGUEIRA, R. F. P.; OLIVEIRA, M. C.; PATERLINI, W. C. Simple and fast spectrophotometric determination of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in photo-Fenton reactions using metavanadate. **Talanta**, v. 66, n. 1, p. 86-91, 2005.

NOGUEIRA, R. F. P.; SILVA, M. R. A.; TROVÓ, A. G. Influence of the iron source on the solar photo-Fenton degradation of different classes of organic compounds. **Solar Energy**, v. 79, n. 4, p. 384-392, 2005.

NOVOTNÝ, Č.; DIAS, N.; KAPANEN, A.; MALACHOVÁ, K.; VÁNDROVCOVÁ, M.; ITAVAARA, M.; LIMA, N. Comparative use of bacterial, algal and protozoan tests to study toxicity of azo and anthraquinone dyes. **Chemosphere**, v. 63, n. 9, p. 1436-1442, 2006.

OHE, T.; WATANABE, T.; WAKABAYASHI, K. Mutagens in surface waters: a review. **Mutation Research: Reviews in Mutation Research**, v. 567, n. 2/3, p. 109-149, 2004.

OSUGI, M. E.; UMBUZEIRO, G. A.; CASTRO, F. J. V.; ZANONI, M. V. B. Photoelectrocatalytic oxidation of remazol turquoise blue and toxicological assessment of its oxidation products. **Journal of Hazardous Materials**, v. 137, n. 2, p. 871-877, 2006.

PEREIRA, W. S.; FREIRE, R. S. Ferro zero: uma nova abordagem para o tratamento de águas contaminadas com compostos orgânicos poluentes. **Química Nova**, v. 28, p. 130-136, 2005.

PÉREZ-URQUIZA, M.; BELTRÁN, J. L. Determination of the dissociation constants of sulfonated azo dyes by capillary zone electrophoresis and spectrophotometry methods. **Journal of Chromatography A**, v. 917, n. 1/2, p. 331-336, 2001.

PREVOT, A. B.; FABBRI, D.; PRAMAURO, E.; BAIOCCHI, C.; MEDANA, C. High-performance liquid chromatography coupled to ultraviolet diode array detection and electrospray ionization mass spectrometry for the analysis of intermediates produced in the initial steps of the photocatalytic degradation of sulfonated azo dyes. **Journal of Chromatography A**, v. 1202, n. 2, p. 145-154, 2008.

RODRIGUES, C. S. D.; MADEIRA, L. M.; BOAVENTURA, R. A. R. Optimization of the azo dye Procion Red H-EXL degradation by Fenton's reagent using experimental design. **Journal of Hazardous Materials**, v. 164, n. 2/3, p. 987-994, 2009.

RODRÍGUEZ, E. M.; NÚÑEZ, B.; FERNÁNDEZ, G.; BELTRÁN, F. J. Effects of some carboxylic acids on the Fe(III)/UVA photocatalytic oxidation of muconic acid in water. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 89, n. 1/2, p. 214-222, 2009.

SILVA, M. R. A.; TROVÓ, A. G.; NOGUEIRA, R. F. P. Degradation of the herbicide tebutiuron using solar photo-Fenton process and ferric citrate complex at circumneutral pH. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 191, n. 2/3, p. 187-192, 2007.

SKOOG, A. D.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. **Fundamentos de química analítica**. 8. ed. São Paulo: Thomson Learning, 2006. 1026 p.

SOLOZHENKO, E. G.; SOBOLEVA, N. M.; GONCHARUK, V. V. Decolourization of azo dye solutions by Fenton's oxidation. **Water Research**, v. 29, n. 9, p. 2206-2210, 1995.

TIMBERLAKE, C. F. Iron-tartrate complexes. **Journal of the Chemical Society**, p. 1229-1240, 1964. DOI: 10.1039/JR9640001229.

TSUBOY, M. S.; ANGELI, J. P. F.; MONTOVANI, M. S.; KNASMÜLLER, S.; UMBUZEIRO, G. A.; RIBEIRO, L. R. Genotoxic, mutagenic and cytotoxic effects of the commercial dye CI Disperse Blue 291 in the human hepatic cell line HepG2. **Toxicology in Vitro**, v. 21, n. 8, p. 1650-1655, 2007.

ZHAO, H-Z.; SUN, Y.; XU, L-N.; NI, J-R. Removal of Acid Orange 7 in simulated wastewater using a three-dimensional electrode reactor: removal mechanisms and dye degradation pathway. **Chemosphere**, v. 78, n. 1, p. 46-51, 2010.

ZUO, Y.; HOIGNE, J. Formation of hydrogen peroxide and depletion of oxalic acid in atmospheric water by photolysis of iron(III)-oxalato complexes. **Environmental Science & Technology**, v. 26, n. 5, p. 1014-1022, 1992.