



PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM AVALIAÇÃO DE IMPACTOS AMBIENTAIS

MARCOS GEPPERT

**AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA DE DEGRADAÇÃO DE AZO CORANTE AMIDO
BLACK 10B EM SOLUÇÃO AQUOSA POR OZONIZAÇÃO**

CANOAS, 2018

UNIVERSIDADE LA SALLE

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM AVALIAÇÃO DE IMPACTOS AMBIENTAIS

MARCOS GEPPERT

**AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA DE DEGRADAÇÃO DE CORANTE AMIDO
BLACK 10B EM SOLUÇÃO AQUOSA POR OZONIZAÇÃO**

Dissertação de Mestrado Acadêmico apresentada para a banca examinadora do Curso de Mestrado em Avaliação de Impactos Ambientais da Universidade LaSalle, como um dos requisitos para obtenção do grau de Mestre em Avaliação de Impactos Ambientais.
Orientador: Prof. Dr. Silvio Roberto Taffarel
Coorientadora: Profa. Dra. Fernanda Rabaioli da Silva.

CANOAS, 2018

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

G353a Geppert, Marcos.

Avaliação da eficiência de degradação de Azo Corante Amido Black 10B em solução aquosa por ozonização / Marcos Geppert – 2018.
221 f.; 30 cm.

Dissertação (mestrado em Avaliação de Impactos Ambientais) – Universidade La Salle, Canoas, 2018.

“Orientação: Prof. Dr. Silvio Roberto Taffarel”.

“Coorientação: Prof^a. Dra. Fernanda Rabaioli da Silva”.

1. Impactos ambientais. 2. Processo oxidativo avançado. 3. Indústria têxtil. 4. Toxicidade. 5. Cinética. I. Taffarel, Silvio Roberto. II. Silva, Fernanda Rabaioli da. III. Título.

CDU: 504.06

Programa de Pós-Graduação em Avaliação de Impactos Ambientais

BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. Silvio Roberto Taffarel
Universidade La Salle, Orientador e Presidente
da Banca



Prof.ª Dr.ª Fernanda Rabañoli da Silva
Coorientadora



Prof.ª Dr.ª Fernanda Siqueira Souza
Universidade La Salle



Prof. Dr. Rubens Müller Kautzmann
Universidade La Salle



Prof.ª Dr.ª Beatriz Stoll Moraes
UNIPAMPA

Área de Concentração: Avaliação de Impactos Ambientais

Canoas, 06 de dezembro de 2018.

À minha esposa Susana da Mata
Ramos Geppert que me acompanha,
apoia e incentiva.

AGRADECIMENTOS

A DEUS.

À minha família.

Ao Prof. Dr. Silvio Roberto Taffarel (orientador) e Profa. Dra. Fernanda Rabaioli da Silva (coorientadora), que me conduziram sabiamente nesta Pesquisa.

Aos examinadores da banca de defesa desta Dissertação.

À Escola de Desenvolvimento da UFRGS - EDUFGS pelo incentivo financeiro, através de bolsa de estudo.

Aos colegas, Técnicos e Professores da Escola de Engenharia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS. Agradecimento especial ao Msc Eng. Lucas Ranzan.

Aos colegas e Professores do Programa de Pós-graduação em AIA (Mestrado) e demais Servidores da Universidade LaSalle.

À empresa MaxTur e demais colegas dos laboratórios dessas duas Instituições.

Aos meus amigos.

RESUMO

A necessidade de adequação à legislação ambiental em vigor impõe às indústrias têxteis, custos cada vez maiores para projetos de sistemas de tratamento de efluentes gerados. Dessa forma, as empresas ou instituições precisam se adaptar às exigências e ajustarem seus orçamentos para a redução de impacto ambiental. As indústrias têxteis têm grande responsabilidade na degradação de corpos hídricos. Essas empresas geram efluentes com carga orgânica, cor e toxicidade elevadas. Assim, essas precisam adotar sistemas que tornam os processos têxteis mais eficientes e com aproveitamento e uso de tecnologias, as quais se utilizam de Processos Oxidativos Avançados (POAs). O objetivo principal deste trabalho foi desenvolver por equipamento de ozonização em escala de bancada, a redução de um dos corantes presentes nos efluentes do processo industrial têxtil. Enquadra-se assim, com o que é estipulado pela legislação ambiental. Esse equipamento é formado por um sistema de geração de ozônio com reator em regime de batelada, específico para formação desse POA. Avaliou-se a eficiência ou capacidade de ozonização na degradação de corante Amido *Black* 10B em solução aquosa (concentração de 100mg/L) nesse Sistema Batelada. Ensaio preliminares de ozonização foram realizados, a fim de verificar seus efeitos na degradação do corante. Os experimentos dessa eficiência de degradação foram conduzidos em três etapas com a influência de parâmetros (condições) como: (1) efeito do pH (3, 7 e 11) na ozonização (O_3); (2) efeito da adição de agente oxidante Peróxido de Hidrogênio - H_2O_2 (2, 5, 10 e 15mmol/L) para avaliação do sistema O_3/H_2O_2 pH 7; (3) efeito da adição (dosagem) de reagente catalisador químico homogêneo – Ferro - do sulfato ferroso heptahidratado empregado - Fe^{2+} (razão de 15:1) para avaliação do sistema $O_3/H_2O_2/Fe^{2+}$ pHs 3 e 7. Os experimentos foram realizados durante 30min de reação com coletas periódicas ao longo do tempo (2, 5, 10, 20 e 30 minutos) com uma vazão de ozônio de 3 g/h. A concentração de corante nas amostras coletadas foi avaliada por espectrofotometria no comprimento de onda de 620nm e caracterizou-se quimicamente a solução aquosa tratada na melhor condição de remoção. Ainda, buscou-se avaliar a eficiência de remoção (realizaram-se comparações) de diferentes concentrações do corante 10B em solução aquosa nesse Sistema Batelada (50, 75 e 100mg/L) em pH 3. Para avaliar a efetiva ozonização e mineralização da solução aquosa, foram feitas análises de redução de Carbono Orgânico Total (COT); foi avaliada a geração de subprodutos da degradação (sulfatos e nitratos), através de análise por Cromatógrafo de Íons (IC); estudou-se o efeito do pH da solução aquosa do 10B antes e após processo de ozonização (bruto e tratado), através de análise de Espectrofotometria de Fluorescência 2D (EF2D). Foi realizado um estudo envolvendo a solução aquosa de corante 100 mg/L bruta e tratada por ozônio nos três diferentes pHs através de metodologia não supervisionada – PCA do sistema batelada. Não se conseguiu caracterizar satisfatoriamente a solução envolvida nesse parâmetro através de escores de PCA, então será realizado estudo em trabalho futuro, da viabilidade de utilização da técnica de EF2D no sistema com processo (regime de operação) contínuo (planta piloto com colunas de PVC). Os resultados mostram que o sistema O_3/H_2O_2 apresentou a melhor eficiência de remoção na concentração de 10mmol/L de H_2O_2 (pH 11). Já para o sistema $O_3/H_2O_2/Fe^{2+}$, a melhor condição observada foi de 10mmol/L de H_2O_2 e razão de 15:1 de Ferro. Obteve-se a total eficiência de remoção de cor do corante, a partir de dez minutos de reação para o pH 11. A maior mineralização aconteceu em pH 7, correspondendo a 85%. O sistema de ozonização apresentou em

aproximadamente dez minutos de reação (nos três pHs), cem por cento de degradação do corante e em pH 11 e em trinta minutos, 41,6% de mineralização. Ainda, obteve-se um percentual de remoção de DQO de 80% em trinta minutos para o mesmo pH. A DQO inicial da solução estudada foi de 123mgO₂/L e o residual ficou em 25mgO₂/L. Determinaram-se parâmetros indicativos do metabolismo de carboidratos - glicose e lactato (ecotoxicidade) da solução aquosa bruta de corante Amido *Black* 10B frente à concentração de 100mg/L e após o tratamento com ozônio (O₃) com o bioindicador *Danio rerio* (*Zebrafish*). Nesse contexto, o sistema estudado mostrou-se uma alternativa eficaz para o tratamento de efluentes que possuam corantes derivados da indústria têxtil.

Palavras-chave: Processo Oxidativo Avançado: ozonização, corante Amido *Black* 10B, efluente de indústria têxtil, cinética, mineralização e toxicidade.

ABSTRACT

The need to adapt to the current environmental legislation imposes increasing costs of systems of treatment projects of generated effluents on the textile industries. This way, companies or institutions need to adapt to the requirements and adjust their budgets to reduce environmental impact. The textile industries have a great responsibility in the degradation of water bodies. These companies generate effluents with high organic load, color and toxicity. Thus, these adopt systems that make the textile processes more efficient and using technologies, which use Advanced Oxidative Processes (AOPs). The main objective of this work was to develop, through ozonation by benchtop scale equipment, the reduction of one of the dyes that are present in the industrial textile process effluents. This goes along with what is stipulated by the environmental legislation. This equipment is formed by an ozone generator with a batch reactor system, specific for the formation of Advanced Oxidative Process: Ozonation. The efficiency (or ozonation capacity) was evaluated in the degradation of Amido Black 10B dye in aqueous solution (100mg/L concentration) in a Batch System. Preliminary ozonation tests were performed to verify their effects on the dye degradation. The experiments of this degradation efficiency were conducted in three stages with the influence of parameter conditions such as: (1) effect of pH (3, 7 and 11) on ozonation (O_3); (2) effect of the addition of Hydrogen Peroxide - H_2O_2 oxidizing agent (2, 5, 10 and 15mmol/L) for evaluation of the O_3/H_2O_2 pH 7 system; (3) effect of the addition dosage of homogeneous chemical catalyst reagent ferrous sulfate heptahydrate - Fe^{2+} (15:1 ratio) that was applied in order to evaluate the $O_3/H_2O_2/Fe^{2+}$ pHs 3 and 7 system. The experiments were carried out during 30 minutes reactions with periodic collections over time (2, 5, 10, 20 and 30 minutes) with an ozone flow rate of 3g/h. The dye concentration in the collected samples was evaluated by spectrophotometry at the wavelength of 620nm and the treated aqueous solution in the best removal condition was chemically characterized. Furthermore, with the objective to evaluate the effectiveness of the removal (comparisons were made) of different 10B dye concentrations in aqueous solution in this batch systems (50, 75 and 100 mg/L) in pH 3. To evaluate the effective ozonation and mineralization of the 10B dye in aqueous solution (100mg/L concentration), total organic carbon reduction (TOC) analyzes were performed; the generation of by-products of the degradation (sulfates and nitrates), was evaluated through an analysis by Ion Chromatograph (IC); the effect of the pH of the 10B aqueous solution before and after the ozonation process (raw and treated) was studied through 2D Fluorescence Spectrophotometry (EF2D) analysis. A study was carried out involving the aqueous solution of 100mg/L raw and treated by ozone dye at three different pHs through unsupervised methodology - PCA of the batch system. It was not possible to satisfactorily characterize the solution involved in this parameter by means of PCA scores, then in the future work a study will be made on the viability of using the EF2D technique in the system with continuous (operation regime) process (pilot plant consist of PVC pipes). The results show that the O_3/H_2O_2 system presented the best removal efficiency in the concentration of 10 mmol/L H_2O_2 (pH 11). For the $O_3/H_2O_2/Fe^{2+}$ system, the best observed condition was 10 mmol/L H_2O_2 and Fe^{2+} in 15:1 ratio. The total color removal efficiency of the dye was obtained from ten minutes of reaction to pH 11 on. The highest mineralization occurred at pH 7, corresponding to 85%. The ozonation system presented in approximately ten minutes of reaction (in the three pHs), one hundred percent of dye degradation, and at pH 11 and in thirty minutes,

41,6% of mineralization. In addition, a COD removal percentage of 80% was obtained in thirty minutes for the same pH. The initial COD of the studied solution was 123 mgO₂/L and the residual COD was 25 mgO₂/L. Changes in indicative parameters of the carbohydrate metabolism – glucose and lactate (ecotoxicity) were determined of the raw aqueous solution of Amido Black 10B dye against of 100 mg/L concentration, and after the treatment with ozone (O₃) with the bioindicator *Danio rerio* (Zebrafish). In this context, the system studied system proved to be an effective alternative for the treatment of effluents containing dyes derived from the textile industry.

Keywords: Advanced Oxidative Process; Ozonation; Amido Black 10B Dye; Textile industry effluent; Kinetics; Mineralization and toxicity.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	19
1.1 Objetivo geral.....	22
1.2 Objetivos Específicos	22
2 REFERENCIAL TEÓRICO	24
2.1 Problemática da Água	24
2.2 Indústria Têxtil.....	25
2.3 Identificação e Caracterização de Efluentes da indústria Têxtil.....	28
2.4 Processos (Tratamentos) Convencionais, Físicos, Biológicos e Químicos	32
2.5 Processos Oxidativos Avançados (POAs) e Aplicação em Indústrias Têxteis	43
2.6 Ozonização ou Oxidação utilizando O ₃	53
2.7 Subprodutos da Ozonização	64
2.8 Métodos Óticos para Caracterização de Compostos	70
2.8.1 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier	71
2.8.2 Espectroscopia por (de) Fluorescência 2D (ou bidimensional)	74
2.9 Quimiometria e Análise de Componentes Principais - PCA	79
2.10 Toxicidade de Azocorantes.....	84
2.11 Ecotoxicologia	85
2.12 Biomarcadores: Metabolismo de Carboidratos	87
2.13 Legislação ambiental e limites de descarte de efluentes de indústria têxtil ..	89
2.14 Bioindicadores aplicados em estudos de ecotoxicidade.....	92
2.15 <i>Danio rerio</i> (zebrafish).....	94
3 MATERIAIS E MÉTODOS	98
3.1 Materiais e Reagentes Bioquímicos	98
3.1.1 Corante	99
3.1.2 Reagentes.....	100
3.1.3 Solução Aquosa.....	101
3.1.4 Equipamentos	101
3.2 Experimentos	104
3.2.1 Estudos de Bancada (em batelada).....	104
3.2.1.1 Avaliação da cinética de degradação de corante	104
3.2.1.2 Avaliação do efeito do pH, H ₂ O ₂ e Fe ²⁺ na eficiência de degradação de corante	106
3.2.1.3 Avaliação da concentração inicial na degradação de corante	107

3.3 Metodologias Analíticas	108
3.3.1 Análise do ozônio residual na fase (corrente) Gasosa (off-gás) através do Método Iodométrico	108
3.3.2 Medidas de pH, Turbidez, Condutividade, Colorimetria e Sólidos Totais ...	113
3.3.3 Determinação da eficiência de Degradação dos Grupos Cromóforos (Descoloração)	113
3.3.4 Curvas de Calibração	115
3.3.5 Determinação da (eficiência de) Mineralização	116
3.3.6 Determinação (Análises) da Demanda Química de Oxigênio (DQO)	118
3.3.7 Determinação dos componentes gerados na ozonização (análise de íons)	120
3.3.8 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	122
3.4 Coleta dos Espectros de Fluorescência em 2D	123
3.5 Análise de Componentes Principais (PCA)	125
3.6 Sugestão para trabalho futuro: Estudo do Processo de Ozonização em Colunas de Contato Gás-líquido (Planta Piloto)	126
3.6.1 Sistema de Ozonização em Escala Piloto	126
3.6.2 Procedimento de Degradação por Processo de Ozonização (Escala piloto)	130
3.7 Estudo da ecotoxicidade	130
3.7.1 Aspectos éticos	130
3.7.2 Aspectos experimentais	131
3.7.3 Análises bioquímicas dos peixes	134
3.7.4 Glicose (Extração conforme método de Van Handel)	135
3.7.5 Lactato (Método enzimático colorimétrico)	135
3.7.6 Avaliações estatísticas dos dados	135
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	136
4.1 Etapa 1: Efeito do pH (O₃) no meio reacional	138
4.2 Etapa 2: Efeito do Peróxido de Hidrogênio (O₃/H₂O₂)	140
4.3 Etapa 3: Efeito do Peróxido de Hidrogênio e Ferro (O₃/H₂O₂/Fe²⁺)	142
4.4 Comparação entre os sistemas avaliados	143
4.5 Avaliação da concentração inicial na degradação de corante (cinética da reação)	144
4.6 Determinação da (eficiência) de Mineralização (remoção de COT)	147
4.7 Remoção de DQO em função dos pHs estudados	149
4.8 Cromatografia de íons	150
4.9 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	154

4.10 Espectros de Fluorescência em 2D	156
4.11 Análise integrada dos fatores de fluorescência (Análise de Componentes Principais)	157
4.12 Ensaios de ecotoxicidade: avaliação no metabolismo de carboidratos	160
5 CONCLUSÕES	163
REFERÊNCIAS	166
APÊNDICE E ANEXO.....	205
APÊNDICE - Tabelas de Análise de Variância (ANOVA).....	206
ANEXO - Ficha de Informações de Segurança de Produtos Químicos (FISPQ)	213

LISTA DE SIGLAS

ABIT - Associação Brasileira da Indústria Têxtil e de Confecção

ABNT NBR - Associação Brasileira de Normas Técnicas e Norma brasileira

ANOVA - Análise da Variância

APHA - Livro *Standard Methods*

ATP - trifosfato de adenosina

CAS - Registro de um composto químico, polímero, sequência biológica e liga

CETESB - Companhia Ambiental do Estado SP

C I – Índice de cores

CL₅₀ 48h- Concentração letal média em quarenta e oito horas

CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente

CONSEMA - Conselho Estadual do Meio Ambiente

DNA - Ácido desoxirribonucleico

DBO – Demanda biológica de oxigênio

DQO - Demanda química de oxigênio

E°red - Potencial padrão de redução

ETE - Estação de tratamento de efluentes

FISPQ - Ficha de Informações de Segurança de Produtos Químicos

FTIR UATR – Espectroscopia de Infravermelho com transformada de Fourier atenuado

LACOR - Laboratório de Corrosão, Proteção e Reciclagem de Materiais

LATEQ - Laboratório Tecnologia em Engenharia Química

NTU - Grau de turbidez nefelométrica

PBTAs - fenilbenzoatriazóis

PCA - *Principal Component Analysis*

pH - Potencial hidrogeniônico

PIB - Produto Interno Bruto

POA - Processo Oxidativo Avançado

PSA - Unidade de purificação de oxigênio do ar (concentrador de O₂)

TOC - Carbono orgânico total

UFRGS - Universidade Federal do Rio Grande do Sul

USEPA - Agência de Proteção Ambiental dos EUA

UV / US – Irradiação ultravioleta e ultrassom

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Representação do Sistema de Tratamento do Processo de Lodo Ativado	37
Figura 2 - Etapas básicas do tratamento de efluentes	42
Figura 3 - Combinações dos processos geradores de radical hidroxila - POAs.....	45
Figura 4 - Caminhos de oxidação de compostos (substrato) durante a ozonização da água (via de reações do ozônio em soluções aquosas)	60
Figura 5 - Esquema demonstrativo das principais espécies formadas na decomposição do ozônio em água pura pela interação com o íon hidróxido (OH-).....	67
Figura 6 - Concentração de ozônio em água pura, em função do tempo para Temperaturas de 10, 25 e 40°C.	70
Figura 7 - Diagrama de um espectrômetro com transformada de Fourier	73
Figura 8 - Estados eletrônicos excitados singleto/triplete. As setas representam a direção do <i>spin</i> das moléculas	75
Figura 9 - Diagrama de níveis de energia parciais, mostrando alguns dos processos que ocorrem para um sistema (moléculas) fotoluminescente	77
Figura 10 - Componentes de um Espectrofluorômetro	79
Figura 11 - Representação esquemática da Glicólise com processo anaeróbio	89
Figura 12 - <i>Danio rerio</i>	95
Figura 13 - Estrutura molecular do corante Amido <i>Black</i> 10B	99
Figura 14 - Estrutura molecular tridimensional do corante Amido <i>Black</i> 10B.....	100
Figura 15 - Sistema de gerador de ozônio e frascos Erlenmeyer com difusor poroso usado nos experimentos de ozonização	105
Figura 16 - Fluxograma ilustrativo do processo de ozonização	106
Figura 17 - Titulação da solução de iodeto de potássio borbulhada pelo ozônio com tiosulfato de sódio	109
Figura 18 - Titulação Iodométrica para a determinação da quantidade de ozônio absorvida na lavagem da corrente gasosa que deixa o gerador de ozônio em solução de iodeto de potássio	110
Figura 19 - Reação do iodo residual com íons iodeto	110
Figura 20 - Fluxograma do experimento de ozonização	111
Figura 21 - Espectrofotômetro UV/Vis e Turbidímetro	114
Figura 22 - Espectro eletromagnético completo, com destaque para a região visível ..	115
Figura 23 - Ensaio com equipamento analisador de COT.....	118
Figura 24 - Sistema do Cromatógrafo de íons marca Metrohm modelo 883 e marca Dionex ICS 3000	121
Figura 25 - Equipamento de IR Frontier FTIR <i>Spectrometer</i> (Perkin Elmer)	123
Figura 26 - Analisador de Espectro de fluorescência 2D (EF2D) (a) Espectrofluorômetro Fluoromax 4 marca Horiba com lâmpada de xenônio de 150W e range de Emissão/Excitação de 200 a 900nm e (b) cubeta de quartzo com caminho ótico de 1cm utilizada	124
Figura 27 - Sistemas de Ozonização em escala piloto	126
Figura 28 - By-pass com Venturi, registros e duas tomadas de pressão.	127
Figura 29 - By-pass com Venturi, registro e bomba, conforme fabricante do gerador de O ₃	128
Figura 30 - Materiais para a ozonização em escala piloto	129
Figura 31 - Ilustração dos aquários de aclimação e unidades usadas nos testes de toxicidade na concentração 100mg/L de Amido <i>Black</i> 10B.....	132

Figura 32 - Unidades usadas nos testes de toxicidade na concentração 100mg/L de Amido <i>Black</i> 10B, pH natural.....	133
Figura 33 - Solução aquosa bruta de 100mg/L e tratada (antes e após a ozonização). pH inicial dessa solução de 3, 7 e 11.	138
Figura 34 - Efeito do pH no meio reacional para a concentração de 10B de 100mg/L	139
Figura 35 - Efeito da concentração de H ₂ O ₂ na ozonização em pH 7.....	141
Figura 36 - Efeito da concentração de H ₂ O ₂ e Fe ²⁺ na ozonização em pH 7.....	142
Figura 37 - Comparação da eficiência de ozonização do corante Amido <i>Black</i> 10B dos sistemas avaliados em diferentes tempos de reação.....	143
Figura 38 - Comparação da eficiência de remoção do corante Amido <i>Black</i> 10B nas diluições preestabelecidas na pesquisa (pH 3)	144
Figura 39 - Efeito da concentração inicial de 10B (pH 3) na constante aparente de reação de segunda ordem	146
Figura 40 - Comparação em diferentes pHs da Concentração de COT (ppm) x Tempo da solução aquosa de corante Amido <i>Black</i> 10B 100mg/L por O ₃	148
Figura 41 - Comparação em diferentes pHs da Porcentagem de Remoção de COT x Tempo até 30 min de reação da solução aquosa de corante Amido <i>Black</i> 10B 100mg/L por O ₃	148
Figura 42 - Percentual de remoção de DQO em função do pH do meio reacional para a ozonização	150
Figura 43 - Cromatogramas de íons das amostras de solução do azo corante 10B após tratamento de ozonização usando concentração de 100mg/L, pH 7.....	151
Figura 44 - Evolução dos íons nitrato ao longo da ozonização para uma concentração inicial de 10B de 100mg/L, pHs 3, 7 e 11	152
Figura 45 - Comparação com diferentes corantes azo (Baygenal 210 e Solvader 21C) do pó sólido sem pastilha de KBr (Absorbância) e corante Amido <i>Black</i> 10B (Transmitância)	155
Figura 46 - Espectros de fluorescência das amostras de solução aquosa tratada nos três pHs	156
Figura 47 - Variância Explicada versus Número de PCs	158
Figura 48 - Gráficos de Scores para os três primeiros PCs.....	159
Figura 49 - Redução da média dos níveis de glicose (expressos em mmol g tecido ⁻¹) no <i>Danio rerio</i> exposto ao corante Amido <i>Black</i> 10B na concentração 100mg/L e pH natural.....	160
Figura 50 – Média dos níveis de lactato (expressos em μmol g tecido ⁻¹) do <i>Danio rerio</i> exposto ao Amido <i>Black</i> 10B na concentração 100mg/L e pH natural	161

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Padrões de potabilidade do CONAMA	30
Tabela 2 - Valores característicos dos parâmetros encontrados nos efluentes têxteis ..	31
Tabela 3 - Principais Processos Envolvendo Membranas e a Força Motriz Necessária à Separação.....	36
Tabela 4 - Potencial de oxidação (redução) de vários oxidantes fortes em água	52
Tabela 5 - Características Físico-Químicas do Ozônio	56
Tabela 6 - Ozonização de efluentes: Mecanismos de oxidação	61
Tabela 7 - Mineralização do corante Preto Ramazol B, de acordo com o processo empregado	65
Tabela 8 - Grupos que ativam e desativam compostos aromáticos.....	66
Tabela 9 - Mecanismo de decomposição do ozônio em água pura a 20°C.....	68
Tabela 10 - Mecanismo de decomposição do ozônio em água pura a 20°C e condições alcalinas.....	68
Tabela 11 - Exemplo de organismos utilizados em testes de toxicidade.	94
Tabela 12 - Níveis adequados e parâmetros recomendados.....	96
Tabela 13 - Características do corante Amido <i>Black</i> 10B.....	99
Tabela 14 - Condições experimentais do processo de O ₃	107
Tabela 15 - Determinação dos parâmetros de Análises para caracterização da solução aquosa	120
Tabela 16 - Valores obtidos para as constantes aparentes da reação entre o ozônio e o 10B, de acordo com a concentração inicial de corante	146
Tabela 17 - Picos das principais bandas do espectro de infravermelho observadas no corante Amido <i>Black</i> 10B e suas possíveis atribuições	154

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Posição do Brasil no mercado têxtil internacional	27
Quadro 2 - Métodos para a geração do Radical Hidroxila com ozônio	42
Quadro 3 - Vantagens e Desvantagens do processo de ozonização	62
Quadro 4 - Classe de vazão, padrões de toxicidade e prazos para atendimento da Resolução CONSEMA.....	92
Quadro 5 - Leitura de produção de Ozônio a 20°C e Oxigênio 95%	103
Quadro 6 - Caracterização da solução aquosa bruta de 10B pH 11 e tratada com O ₃ de 2 até 30min (melhor resultado).....	137
Quadro 7 - Concentração de íons sulfato durante a ozonização, para uma concentração inicial de 10B de 100mg/L, pHs 3 e 7 e 11	153

1 INTRODUÇÃO

A água é intensamente usada como recurso natural, sendo essencial para manutenção da vida e existência humana. Deve estar no ambiente com qualidade e quantidade adequadas (LIBÂNEO, 2010). É indispensável para as necessidades metabólicas, suprimento industrial, irrigação agrícola, petróleo e energia, navegação e diluição de efluentes. Existe em todo o mundo, uma grande preocupação com a água, não só de sua escassez em algumas regiões, mas também, em função aos processos constantes de poluição, principalmente em países ditos desenvolvidos (BRAGA *et al.*, 2010).

A indústria têxtil é uma das principais indústrias de todo o mundo e está associada a grande parte dos produtos utilizados no nosso dia-a-dia, desde vestuário até cintos de segurança veiculares. O Brasil é o quinto principal fabricante no mundo em qualidade e quantidade de produtos oferecidos (ABIT, 2013).

Para Machado (2007); Cogo (2011); Nojavan *et al.* (2013) e Abe *et al.* (2017), esse setor requer grandes quantidades de água nos seus processos, consumindo em torno de 15% de toda água industrial brasileira. Além disso, essa água é devolvida ao meio ambiente altamente contaminada. Nos processos têxteis, a água é o meio de transporte, que leva os produtos químicos às fibras (naturais e sintéticas) e que elimina o excesso de produtos indesejáveis. Portanto, os efluentes têxteis caracterizam-se por serem altamente contaminados e coloridos, devido à presença de corantes que não se fixam na fibra, durante o processo de tingimento (TOLEDO, 2004).

Conforme O'Neill *et al.* (1999); Kunz *et al.* (2002); Ody (2014) e Rosa (2009):

Os efluentes têxteis são demasiadamente coloridos, devido à presença de corantes que durante o processo de tingimento não se agregam na fibra, ficando presente no efluente. Gera-se assim, grande impacto ambiental, a luz solar é impedida de chegar até o ecossistema aquático, a qualidade de água para consumo e o desenvolvimento da biota são prejudicados (CHUNG & STEVENS, 1993; SCHÖENBERGER, 1994; ASHRAF *et al.*, 2005; ODY, 2014; RAJKUMAR & KIM, 2006).

Os corantes naturais ou sintéticos (azo) têm, em sua maioria, natureza xenobiótica (ou recalcitrantes) e permanecem no ambiente de maneira inalterada (estável) ou mostram-se com uma lenta cinética de degradação para os processos biológicos convencionais, geram efluentes finais, após o tratamento, com uma

coloração ainda intensa (BAHORSKY & BRYANT, 1995; PERES, 1997; CRINI, 2005; PANDEY *et al.*, 2007; ROSA, 2009; ALMEIDA, 2010; SCOTTI *et al.*, 2018).

Para Ramos (2002), a concentração de corante em efluente de indústria têxtil varia de dez a vinte e cinco miligramas por litro, dependendo do processo adotado e do corante utilizado. Os corantes reativos são usados em fibras celulósicas de algodão, linho, viscose, lã e seda e são a classe que apresenta maior perda para o efluente. Para a autora, o grau de fixação de corante a essas fibras, varia de 60 a 70% (sessenta a setenta por cento).

A molécula de corante apresenta uma estrutura encarregada pela exposição da cor e absorção da radiação visível. Corantes azoicos caracterizam-se por apresentarem na sua estrutura química, um ou mais grupamentos do tipo azo (-N=N-) ligados a sistemas aromáticos, que conferem a esses corantes, resistência à biodegradação (GREGORY, 1990; WANG *et al.*, 2002; KUNZ *et al.*, 2002; HUNGER, 2003; WANG & LI, 2007; IQBAL, 2008; ALMEIDA, 2010; FERRAZ, 2011; ISENMANN, 2014; CASTRO, 2016). A família dos azocorantes é a mais empregada e corresponde a cerca de 60 a 70% de todos os corantes têxteis elaborados ou utilizados no mundo (VANDEVIVERE *et al.*, 1998; MORAES *et al.*, 2000; STOLZ, 2001; WU & WANG, 2001; KUNZ *et al.*, 2002; PEREIRA & FREIRE, 2005; FERNANDES, 2010; SRINIVASAN & VIRARAGHAVAN, 2010; SHAH, 2014). Um exemplo de azo corante é o Preto de Amido 10B, que foi usado na pesquisa dessa dissertação.

Para Andreozzi *et al.* (2002) e Nogueira (2010), os processos de oxidação avançada (POAs) representam uma estratégica área e uma importante classe de tecnologia para a remoção, destruição, oxidação e polimento final, em efluentes e águas. Para os autores, esses sistemas são usados em uma vasta gama de poluentes com elevada carga orgânica e persistência e quando os convencionais processos ou tratamentos de efluentes não atingem a necessária eficiência, como por exemplo, em corantes azo (SOUZA & PERALTA-ZAMORA, 2005; ROSA, 2009).

Vogelpohl & Kim (2004) definem POAs como processos formadores de radicais livres (HO•) altamente oxidantes. Os autores destacam que o radical hidroxila é de extrema importância por ter grande poder de oxidar vários compostos

orgânicos em CO₂, água e sais minerais ou íons inorgânicos provenientes de heteroátomos (VOGELPOHL & KIM, 2004).

Conforme Cisneros *et al.* (2002), “os POAs são ótimos na degradação de corantes e na remoção de cor. Esse processo quebra as moléculas orgânicas poluentes e as transformam em espécies inertes como CO₂, água, íons inorgânicos e O₂” (LIU *et al.*, 2014).

A formação de radical hidroxila surge de reações que envolvem oxidantes fortes. Além do ozônio (O₃), outros exemplos desses fortes oxidantes são o Peróxido de Hidrogênio (H₂O₂), o dióxido de titânio (TiO₂), a irradiação ultravioleta (UV) e o óxido de zinco (ZnO) (MANSILLA *et al.*, 1997; KONSTANTINOU & ALBANIS, 2004; HASSAN & HAMEED, 2011; SILVA, 2015).

O ozônio pode ser combinado com outros agentes oxidantes e catalisadores, visando a aumentar a eficiência de degradação, como: O₃/UV, O₃/H₂O₂, O₃/Fe²⁺, O₃/Fe²⁺/UV, O₃/H₂O₂/Fe²⁺, entre outros (KURBUS *et al.*, 2003).

Salienta-se que corantes têxteis são poluentes de difícil degradação, constantemente liberados por essas atividades industriais. Assim, essa questão tem crescente preocupação com a Avaliação de Impactos Ambientais, já que intensifica o estudo de técnicas de remoção dessas cargas poluidoras dos efluentes líquidos (medida mitigadora). A ozonização é um dos processos que vem sendo investigados com essa finalidade.

Alguns processos avançados de tratamento de efluentes, como a Ozonização, possuem grande capacidade de oxidação. Assim, ressalta-se que a Ozonização é um Processo Oxidativo Avançado, eficiente na remoção do corante em meio aquoso.

Conforme Taffarel (2007) e Gottschalk *et al.* (2010), os “Processos Oxidativos Avançados baseiam-se na formação de um radical não seletivo, agente altamente oxidante e reativo (radicais hidroxila, •OH) como iniciador da degradação oxidativa”.

Estudos demonstram a eficiência da ozonização na remoção de corante de indústria têxtil. Os POAs atraem interesse no que tange à sustentabilidade, em longo prazo. Estudos também buscam as possibilidades de minimização ou segregação de subprodutos na ozonização de efluentes nesses setores e redução da toxicidade.

Portanto, neste trabalho, empregou-se o processo de ozonização visando a

avaliar a eficiência de degradação (remoção) de corante 10B em solução aquosa em reator de batelada. Para isso foram realizadas amostragens para análises (estudos) de espectrofotometria UV/Vis, DQO e mineralização (redução de carbono orgânico total), espectrofotometria de fluorescência 2d (EF2D), cromatografia de íons e método de Ecotoxicologia com bioindicador *Danio rerio* (*Zebrafish*). Também, fez-se um estudo sobre a concepção de um sistema piloto ou contínuo desse POA através da construção de um reator de contato gás / líquido em colunas de PVC e estudo da viabilidade da utilização da técnica EF2D em processo de ozonização contínua nesse sistema.

1.1 Objetivo geral

O objetivo principal deste trabalho é avaliar a eficiência de degradação (remoção de cor) e mineralização (redução de carbono orgânico) de um corante em solução aquosa de interesse ambiental. O Processo Oxidativo Avançado estudado foi o de ozonização em sistema batelada, utilizando-se para essa degradação ou descoloração o azo corante Amido *Black* 10B.

1.2 Objetivos Específicos

Os objetivos específicos do trabalho são:

- Avaliar a eficiência do processo de degradação do corante Amido *Black* 10B em solução aquosa num Sistema Batelada tomando como base a influência do pH do meio reacional, a adição de um agente oxidante Peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e adição do catalisador químico homogêneo – Ferro (Fe^{2+}). Caracterizar quimicamente a solução aquosa tratada na melhor condição de remoção;
- Verificar as condições de mineralização de corante 10B em solução aquosa na concentração de 100mg/L por ozonização nas condições de pHs supracitados (3, 7 e 11), através de análise de redução de Carbono Orgânico Total (COT);
- Avaliar a geração de íons nitratos e sulfatos formados durante a ozonização;
- Estudar a concepção de uma alternativa tecnológica para futura avaliação da eficiência ou capacidade de ozonização na degradação de corante Amido *Black* 10B em colunas de PVC (regime de operação: sistema contínuo) e a viabilidade de

utilização da técnica Espectrofotometria de fluorescência 2d (EF2D) nessa planta piloto;

- Verificar a ecotoxicidade da solução aquosa bruta de corante 10B, na concentração acima, antes e após o tratamento com ozônio (O_3), através da avaliação do seu efeito no metabolismo de carboidratos do bioindicador *Danio rerio* (Zebrafish). Determinar os valores de glicose e de lactato em indivíduos expostos a esse corante em solução aquosa bruta e tratada com ozônio (O_3) e comparar com o grupo controle.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

Neste ítem são apresentados fundamentos teóricos relevantes para o desenvolvimento do presente trabalho, como a ocorrência de efluentes têxteis com corante no meio ambiente e Processos Oxidativos Avançados, com foco no processo de ozonização.

2.1 Problemática da Água

Conforme o Princípio nº 01 da Declaração de Dublin sobre Água e Desenvolvimento Sustentável (1992), “a água é um recurso finito e vulnerável, essencial para sustentar a vida. A escassez e o mau uso desse recurso são fatores de crescente risco ao desenvolvimento sustentável e à proteção do meio ambiente. A água atua como um veículo de desenvolvimento e possui valor econômico em todos os usos competitivo e deve ser reconhecida como tal” (SOUZA *et al.*, 2004).

Segundo a Política Nacional do Meio Ambiente (BRASIL, 1981), contida na lei nº 6938 de 31 de agosto de 1981, a poluição hídrica é definida como “qualquer alteração nas características físicas, químicas e/ou biológicas das águas que possa constituir prejuízo à saúde, à segurança e ao bem-estar da população e, ainda, possa comprometer a fauna ictiológica e a utilização das águas para fins comerciais, industriais, recreativos e de geração de energia”.

De acordo com Mota (2003), a poluição hídrica tem diversas consequências negativas para o meio ambiente. Essas consequências podem ser de caráter ecológico, econômico, sanitário ou social, tais como:

- Prejuízos ao abastecimento humano, tornando-se veículos de doenças;
- Prejuízos a outros usos da água, tais como: industrial, irrigação, pesca, entre outros e elevação do custo do tratamento da água;
- Agravamento dos problemas de escassez de água de boa qualidade;
- Assoreamento dos mananciais, resultando em inundações;
- Desequilíbrios ecológicos, causando danos aos peixes e organismos aquáticos;
- Proliferação excessiva de vegetação aquática e de algas;
- Degradação da paisagem e impactos sobre a qualidade de vida da população.

2.2 Indústria Têxtil

Segundo Hassemer (2006) e Castro (2016), na produção de tecidos de algodão, tem-se um consumo de água que varia de 100 a 300L/kg de tecido. A maior parte desse volume procede de divisões como lavanderia, alvejamento, tingimento, estampagem e secagem.

Para Guaratini & Zanoni (2000) e Senthilkumar *et al.* (2014), durante o processo industrial, perde-se de 15 a 20% (quinze a vinte por cento) da produção mundial de corantes para o meio. Devido ao fato de grande parte dos corantes não se fixarem nas fibras, esse resíduo contém contaminantes que tornam o colorido efluente de difícil tratamento (SHU & CHANG, 2005; SANTOS *et al.*, 2007).

Conforme Vandevivere *et al.* (1998); Ramos (2002); Koseoglu-Imer (2013) e Lofrano *et al.* (2013), “algumas condições encarecem e dificultam o tratamento dos efluentes têxteis que apresentam em sua maioria, elevada condutividade devido aos sais e sais de cromo e aditivos de tingimento, taninos (naturais ou sintéticos), surfactantes, ácidos e solventes, cor e carga orgânica elevadas, pH alcalino e com contaminantes na forma solúvel, entre outras caracterizações”. Entretanto, para os autores, a cor é a primeira característica reconhecida nos efluentes. Isso é proporcionado com pequena quantia ou massa de corante.

A indústria têxtil tem como objetivo a transformação de fibras (algodão, lã, seda, viscose, poliéster, poliamida, entre outros) em fios e de fios em tecidos e de tecidos em peças de vestuário, têxteis domésticos (roupa de cama e mesa) ou em artigos para aplicações técnicas (geotêxteis, cintos de segurança). Têm seu processo produtivo muito diversificado e realizam o acabamento de materiais em vários estágios de produção, ou seja, algumas podem possuir todas as etapas do processo têxtil (fiação, tecelagem e beneficiamento) outras podem ter apenas algumas (somente fiação, somente tecelagem, somente beneficiamento ou somente fiação e tecelagem, entre outros) (MACHADO, 2007; USEPA, 1996; DUTRA, 2010, COGO, 2011).

Para os autores, as principais etapas de processo da indústria têxtil são descritas a seguir.

- Fiação: compreende uma série de operações nas quais as fibras são abertas, limpas, paralelizadas e torcidas para que se prendam umas às outras formando assim o fio.
- Tecelagem: o tecimento é uma das artes mais antigas. Existem basicamente dois tipos de tecidos - planos e malhas. Tecidos planos são formados por fios longitudinais (urdume) e transversais (trama), enquanto os tecidos de malha são produzidos, tendo por base a formação de laçadas. A tecelagem, princípio da indústria têxtil, é conhecida por ser uma das formas de artesanato mais antigas e ainda existentes nos dias de hoje (ABIT, 2013).
- Beneficiamento: são todos os processos (físicos e químicos) que um tecido é submetido após a tecelagem com a finalidade de melhorar as características físicas, químicas e visuais para atender determinada finalidade.

Conforme dados da ABIT (Associação Brasileira da Indústria Têxtil e de Confecção), o setor têxtil, no Brasil, é bastante expressivo, existem cerca de trinta e três mil empresas de todos os portes instaladas em todo território nacional, que empregam mais 1,7 milhões de trabalhadores (segundo lugar em geração de empregos diretos) e gerou um faturamento no ano de 2012 de US\$56,7 bilhões. O Setor Têxtil e de Confecção Brasileiro tem destaque no cenário mundial, não apenas por seu profissionalismo, criatividade e tecnologia, mas também pelas dimensões de seu parque têxtil: é a quinta maior indústria têxtil do mundo, o segundo maior produtor de denim e o terceiro na produção de malhas, sendo autossuficiente na produção de algodão, o Brasil produz 9,8 bilhões de peças fabricadas ao ano, conforme Quadro 1 (ABIT, 2013; DÁVILA, 2016; CASTRO, 2016).

Quadro 1 - Posição do Brasil no mercado têxtil internacional

<i>Produtores de Têxteis</i>			<i>Produtores de Vestuário</i>		
País	Produção (mil ton)	% mundial	País	Produção (mil ton)	% mundial
1. China	38.561	50,7%	1. China	21.175	46,4%
2. Índia	5.793	7,6%	2. Índia	3.119	6,8%
3. EUA	4.021	5,3%	3. Paquistão	1.523	3,3%
4. Paquistão	2.820	3,7%	4. BRASIL	1.271	2,8%
5. BRASIL	2.249	3,0%	5. Turquia	1.145	2,5%
6. Indonésia	1.899	2,5%	6. Coreia do Sul	990	2,2%
7. Taiwan	1.815	2,4%	7. México	973	2,1%
8. Turquia	1.447	1,9%	8. Itália	935	2,0%
9. Coreia do Sul	1.401	1,8%	9. Malásia	692	1,5%
10. Tailândia	902	1,2%	10. Polônia	664	1,5%

Fonte: Adaptado de ABIT (2013).

No Estado do Rio Grande do Sul, esse setor é expressivo somente no município de Farroupilha. Existem poucas empresas distribuídas ao longo do Estado, ao contrário do que ocorre em Santa Catarina e São Paulo, por exemplo, que têm polos têxteis com muitas empresas bastante próximas.

No ano de 1910, no Estado do Rio Grande do Sul, a primeira indústria têxtil com a produção de tecidos de lã no país foi a Rheingantz e Vater na cidade do Rio Grande, posteriormente chamada de União Fabril (VOGT, 2003). No ano de 1981, foi fundada a empresa FIATECI, no município de Canoas.

O setor têxtil é a principal atividade econômica de alguns países emergentes ou é responsável por grande parte da economia dos países desenvolvidos. A partir de 1950, a indústria têxtil apresentou grande evolução do ponto de vista tecnológico devido ao desenvolvimento de novos produtos, emprego de novas tecnologias no processo produtivo e a incorporação e inovação nos produtos químicos (UEDA, 2006; MACHADO, 2007).

A indústria têxtil está presente em todos os países por conta de uma necessidade humana de vestuário e usos utilitários variados como, por exemplo, na decoração, na área hospitalar, militar, entre outros. Tem assim um significado importante nas dimensões cultural, econômica, social e política a ponto de influenciar tendências e costumes com consequências no modo de vida em diferentes épocas (FUJITA & JORENTE, 2015).

Tal indústria foi trazida para o Brasil por imigrantes europeus e após um lento período de evolução, consolidou-se no século passado, como uma fonte potencial de riqueza e desenvolvimento industrial para o país, gerando milhares de empregos diretos (produção fabril) e indiretos (produção de matéria-prima e insumos). O setor têxtil também é responsável pela criação de outras indústrias que compreendem máquinas têxteis, fibras artificiais e sintéticas, de embalagens e corantes e favorece também a produção agrícola, na lavoura e pecuária ovina (FORGIARINI, 2006; ALMEIDA, 2010).

O Estado de Santa Catarina é o segundo maior polo têxtil da América Latina e responsável por aproximadamente dez por cento do faturamento nacional do setor e por trinta por cento do total de produtos exportados por toda a cadeia têxtil brasileira. Também é responsável por oitenta por cento da produção de artigos de cama, mesa e banho e malharia do Brasil (ABIT, 2013).

Os processos têxteis caracterizam-se por um elevado consumo de água e, conseqüentemente, pela geração de elevados volumes de efluentes líquidos, regularmente com elevada DQO e expressiva coloração devido à presença de corantes, intermediários e outras substâncias químicas auxiliares. Em virtude desse elevado potencial poluidor, uma atuação responsável por parte das indústrias é absolutamente essencial (SOTTORIVA, 2002).

Para Braile & Cavalcanti (1993) e Trevizani (2015), as indústrias têxteis de grande e médio porte utilizam processos de tratamento com *Sistemas físico-químicos*, seguidos de *Tratamento biológico por lodos ativados*, com remoção de aproximadamente 80% (oitenta por cento) da carga de corante.

2.3 Identificação e Caracterização de Efluentes da indústria Têxtil

Os efluentes gerados pela indústria têxtil variam à medida que a pesquisa e o desenvolvimento produzem novos processos, novos reagentes, novas técnicas e maquinários, tudo isso aliado à demanda do consumidor e aos ditames da moda (BRAILE & CAVALCANTE, 1993).

Além dos corantes, os efluentes têxteis apresentam grande carga de compostos orgânicos como amido, dextrinas, gomas, graxas, pectinas, álcoois, ácido acético, sabões e detergentes (DUTRA, 2010; SCOTTI *et al.*, 2018); e compostos inorgânicos como hidróxido de sódio, carbonatos, sulfatos e cloretos (PATEL & VASHI, 2015; DÁVILA, 2016). O pH varia entre ácido e alcalino, enquanto que a turbidez e a cor dependem do corante utilizado; os sólidos totais variam de 1000-1600mg/L e o teor de sólidos em suspensão, de 30 a 50mg/L.

Esse conjunto de características faz com que os efluentes desse tipo apresentem toxicidade à vida aquática, diminuindo o conteúdo de oxigênio dissolvido e modificando as propriedades e características físicas dos cursos d'água.

As tecnologias normalmente utilizadas para o tratamento desses efluentes, embora eficientes para a redução de várias substâncias isoladas, não consideram o efeito conjunto desses poluentes (ANDRADE *et al.*, 2005). É importante ressaltar que as amostras aquáticas ambientais contêm uma mistura de substâncias que podem apresentar efeitos sinérgicos, antagônicos, neutros ou aditivos (DUTRA, 2010). Portanto, para os autores, uma simples determinação dos parâmetros físico-químicos não permite avaliar esses efeitos em termos, por exemplo, de toxicidade.

No Brasil, desde a década de 70, pesquisadores da CETESB avaliaram a toxicidade de vários despejos industriais e constaram que os efluentes têxteis estavam entre os mais tóxicos. Recentemente, no Estado de São Paulo, a Secretaria do Meio Ambiente editou Resolução sobre a utilização do parâmetro Toxicidade aguda e crônica, no controle da poluição industrial (Resolução SMA N° 3 - 23/02/2000). Dessa forma, as indústrias têxteis foram obrigadas a investir na prevenção de poluição, na implantação de programas para a redução do consumo de água e energia, minimização de resíduos, bem como na produção limpa, visando a reduzir os impactos ambientais do processo produtivo.

As características dos efluentes gerados na indústria têxtil dependem da tecnologia e dos processos industriais utilizados e dos tipos de fibras e produtos químicos empregados.

As indústrias têxteis geram efluentes com forte coloração, devido ao fato de parte do corante não se fixar completamente à fibra. O tratamento desses efluentes é bastante complexo devido à sua composição heterogênea e a grande quantidade

de material tóxico presente. Geralmente, os efluentes têxteis apresentam altos valores de DBO e DQO, temperatura elevada, alta concentração de matéria orgânica e de metais pesados, pH variável, compostos orgânicos clorados e tensoativos e grande quantidade de sólidos suspensos (CISNEROS *et al.*, 2002; VERMA, DASH & BHUNIA, 2012; WANG *et al.*, 2011; WIJANNARONG *et al.*, 2013; CARVALHO, 2016; RIBAS, 2016).

Segundo dados da EPA (2005), os processos de tinturaria e lavagem utilizam cerca de 45 a 60 litros de água por quilograma de tecido processado.

A legislação evolui continuamente para o desenvolvimento de padrões mais restritivos, objetivando maior qualidade dos efluentes lançados nos corpos de água (CONAMA Nº 430/2011 - Complementa e altera a resolução CONAMA Nº 357/2005 e Nº 397/2008). Alguns padrões são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 - Padrões de potabilidade do CONAMA

Parâmetros	Valor Máximo
Físicos e Organolépticos	
Cor	Até 15 mg/L Pt ^a
Turbidez	Até 40 UNT ^b
Sabor	Nenhum
Odor	Nenhum
Alcalinidade	250 mg.L ⁻¹
pH	6,0 a 9,0
Químicos	
Alumínio	0,1 mg.L ⁻¹ Al
Arsênio total	0,01 mg.L ⁻¹ As
Chumbo	0,01 mg.L ⁻¹ Pb
Cloretos total	250 mg.L ⁻¹ Cl
Ferro dissolvido	0,3 mg.L ⁻¹ Fe
Sólidos totais dissolvidos	500 mg.L ⁻¹
DBO (5 dias a 20 °C)	Até 3 mg.L ⁻¹ O ₂
OD	Não inferior a 6 mg.L ⁻¹ O ₂

Fonte: Von Sperling (2014); CONAMA Nº 430/2011 (Complementa e altera a resolução Nº 357/2005) e CONAMA Nº 397/2008.

Nota: a) A unidade de cor é expressa em mg/L de Pt-Co ou graus Hazen, °H.

b) UNT = unidades nefelométricas de turbidez.

Devido ao grau de variedade de fibras, corantes auxiliares e produtos utilizados, esses processos geram efluentes de grande complexidade (HASSEMER, 2002). A composição típica de um efluente em uma indústria têxtil, geralmente apresenta as seguintes características, apresentadas na Tabela 2.

Tabela 2 - Valores característicos dos parâmetros encontrados nos efluentes têxteis

Parâmetros	Valor Médio
DBO (mg/L)	200 a 600
Sólidos Totais (mg/L)	3400
Sólidos Suspensos (mg/L)	970
DQO (mg/L)	942
Óleos e Graxas (mg/L)	65
Fenóis (mg/L)	0,053
Sulfetos (mg/L)	0,005
Temperatura (°C)	35 a 45
Nitrogênio Amoniacal (mg/L)	15
Fósforo Solúvel (mg/L)	1,8
Detergentes (mg/L)	12,6
Cloretos (mg/L)	1106
Cromo total (mg/L)	0,07
Cobre (mg/L)	0,16
Zinco (mg/L)	0,33
pH	8 a 11
Cor (mgPt/L)	2750
Turbidez (NTU)	1328

Fonte: Medeiros (2011).

Esses valores são superiores aos estabelecidos pelas Resoluções CONAMA Nº 430/2011 (Complementa e altera a resolução Nº 357/2005) e CONAMA Nº 397/2008.

Cogo (2011) identificou os contaminantes de efluente de uma indústria têxtil (empresa Fiaterci) no município de Canoas / RS.

As elevadas concentrações de DQO nos efluentes líquidos dessa indústria têxtil gera uma grande carga de compostos orgânicos presentes nesse tipo de efluente. Aproximadamente 50% dos corantes acabam sendo descartados junto com o efluente, sendo o maior contaminante desse (COGO, 2011; VALANDRO, 2012).

Ainda, conforme a autora, esses efluentes gerados na empresa do município de Canoas são provenientes dos setores de tinturaria, carbonização e do acabamento. Em cada um desses setores são realizados processos que geram diferentes cargas poluidoras, mas tudo é misturado na estação de tratamento e tratado junto. Os poluentes encontrados nesse efluente final são: principalmente os corantes residuais dos processos de tinturaria; em menor quantidade o ácido sulfúrico proveniente do processo de carbonização; os diferentes produtos, utilizados no acabamento, para impermeabilizar, aumentar a resistência e tornar os tecidos não inflamáveis; e os auxiliares de tingimento - que são basicamente substâncias para o ajuste do pH e tensoativos, ou seja, surfactantes (exemplo – alquilfenoletoxilado) que realizam a modificação da solubilidade de algum dos componentes na superfície do tecido (USEPA, 1996).

2.4 Processos (Tratamentos) Convencionais, Físicos, Biológicos e Químicos

Segundo Schimmel (2008); Dávila (2016) e Castro (2016), os corantes caracterizam-se por ter difícil remoção no tratamento de efluente e são substâncias de difícil biodegradabilidade, sendo o processo de lodos ativados geralmente ineficiente na sua remoção. Normalmente, para os autores, a adsorção em carvão ativado e a coagulação por um agente químico são aplicadas. Contudo, esses métodos simplesmente transferem o corante da água para o sólido, transferindo o problema de fase, além de ser necessária a regeneração do adsorvente (TANAKA *et al.*, 2000; CASTRO, 2016).

a) PROCESSOS CONVENCIONAIS

Com o aumento do conhecimento dos contaminantes encontrados na água, os limites de descarga de efluentes contendo certos compostos têm-se tornado mais restritos. Outro fator primordial é o da conscientização mundial com relação à

preservação do meio ambiente, em especial dos recursos hídricos que se tornam a cada ano mais escassos, devido ao aumento exacerbado da população mundial e aos tratamentos ineficientes que as indústrias têm dado aos seus efluentes (SOTTORIVA, 2002).

Esses fatores têm favorecido para que a legislação se torne mais restritiva, referente a pedidos de licença de descarga de um determinado efluente, obrigando as indústrias a buscarem tratamentos eficientes para remoção de sólidos suspensos, matéria orgânica, nutrientes e substâncias tóxicas específicas, em níveis que não se conseguem atingir com tratamentos primários e secundários convencionais. Sob esse aspecto, os processos de produção de água para consumo humano e industrial por membranas poliméricas têm expandido consideravelmente nos últimos anos, envolvendo microfiltrações (MF), ultrafiltração (UF) e os processos de membranas a baixas pressões (SOTTORIVA, 2002; SONUNE & RUPALI, 2004; FERSI *et al.*, 2005; PARASKEVA & GRAHAM, 2005; NAVEED & ALI, 2006; HARRELKAS *et al.*, 2009; GALLEGO-MOLINA *et al.*, 2013).

Os pobres recursos hídricos disponíveis em algumas regiões criaram a necessidade de reutilizar efluente tratado, tomando mais restrito os limites para a presença de certos compostos. Na indústria têxtil a grande variedade de matérias-primas de tingimento e de produtos químicos faz com que, praticamente, cada caso de tratamento de efluentes seja um caso específico. Em função da sua natureza, os diversos processos de tratamento podem ser classificados em físicos, biológicos e químicos (SOTTORIVA, 2002; OLIVEIRA, 2005).

Conforme Mestanza (2012) e Dávila (2016), na classificação convencional considera-se o “tipo de processo” que ocorre no composto do efluente. Para essa autora, os tratamentos físicos são aqueles onde o composto não sofre transformação na sua estrutura, já nos tratamentos químicos, é produzida uma transformação química do composto, e os tratamentos biológicos trabalham microrganismos para remover os contaminantes.

A aplicação de métodos físico-químicos é de suma importância na remoção de cor do efluente da indústria têxtil, sendo esses os mais comumente empregados (ROBINSON *et al.*, 2001; HASSEMER & SENS, 2002; HENRIQUES, 2004; IMMICH *et al.*, 2009; DUTRA, 2010).

b) PROCESSOS (OU MÉTODOS) FÍSICOS

Para Oliveira (2005), a técnica de adsorção recebe destaque pela possibilidade de retenção de compostos químicos resistentes aos tratamentos convencionais. Para a autora, esse processo é economicamente viável e produz resultados de alta qualidade.

Conforme Guaratini & Zanoni (2000) e Dutra (2010) “a adsorção é um processo de acumulação de substâncias que estão em solução em uma determinada interface”. Para os autores é um processo lento, não econômico, porém efetivo principalmente para volumes de escala pequena.

Conforme Robinson *et al.* (2001) e Dutra (2010), “o material mais comum e efetivo na adsorção de vários tipos de corantes e pigmentos, é o carvão ativado”. Essa técnica para os autores é de alto custo. Pode ser ativado a posteriori para utilização em novos processos, porém ao ativar, dez a quinze por cento do material adsorvido é liberado e necessita de adequada disposição.

Para Anjaneyulu *et al.* (2005); Cervantes (2009) e Dutra (2010), a remoção de cor por adsorção é influenciada por fatores físico-químicos como: interações corante-adsorvente, tamanho da partícula, área superficial do adsorvente, pH, temperatura, tempo de contato e tipo de adsorbato e de adsorvente (CASTRO, 2016).

A adsorção em carvão ativado, para Ong *et al.* (2008) não apresentou bons resultados na remoção de DQO de um efluente têxtil, mesmo associado ao processo de biodegradação anaeróbica, sendo observada a remoção de até 100% (cem por cento) de corante azo (DUTRA, 2010; YAGUB *et al.*, 2014; CASTRO, 2016).

Segundo Robinson *et al.* (2001), a estrutura celular da turfa a torna um excelente adsorvente, com habilidade de retenção de alguns compostos orgânicos e metais presentes em efluentes de indústrias têxteis. Tem custo mais baixo e não necessita de ativação como o carvão. Porém, para os autores o carvão é um adsorvente mais eficiente porque possui maior área superficial.

O emprego de limalha de madeira, para os autores, pode ser utilizado como auxiliar na remoção de alguns corantes ácidos, porém necessita de muito tempo de contato e não é tão eficiente. Após esse processo, essa madeira pode ser queimada para produção de energia (ROBINSON *et al.*, 2001).

A sílica gel, para Soares (1998) e Robinson *et al.* (2001), pode ser utilizada na remoção de corantes de caráter alcalino, embora reações adversas possam ocorrer, como reação da sílica com ar ou umidade.

Para Sottoriva (2002), nos processos físicos, há predominância de um sistema ou dispositivo que permite a remoção das substâncias que são fisicamente separáveis dos líquidos. Para Dutra (2010) geralmente os principais tratamentos físicos estão representados por processos de separação de fases (decantação, sedimentação, filtração centrifugação e flotação), transição de fases (destilação, evaporação, cristalização), transferência de fases (extração por solventes, adsorção), e separação molecular (hiperfiltração, ultrafiltração, osmose reversa e diálise). Dentre esses processos, o uso de membranas permite realizar a separação de substâncias de diferentes propriedades (tamanho, forma, difusibilidade, entre outros), fundamentando-se na semi-permeabilidade das membranas.

Ainda, conforme a autora existe vários processos de separação por membranas, grande parte os quais são classificados em função da força motriz necessária à separação (ver Tabela 3). Esses processos permitem uma efetiva depuração dos efluentes, contudo, as substâncias contaminantes não são degradadas ou eliminadas, mas apenas transferidas para uma nova fase, na qual se encontram concentradas (FORTINO, 2012)

Para Robinson *et al.* (2001); Oliveira (2005) e Arruda (2011), a filtração em membrana tem a capacidade de clarear, concentrar e principalmente separar corantes do efluente. Essa técnica é incapaz de retirar material dissolvido. Para os autores, o resíduo após a filtração causa problemas de disposição, além de ser uma técnica de custo alto. Se o efluente contiver baixas concentrações de corantes, pode-se aplicar essa metodologia em processos de reuso de água dentro da indústria têxtil.

Tabela 3 - Principais Processos Envolvendo Membranas e a Força Motriz Necessária à Separação

Processo	Força motriz necessária
Osmose Reversa	Diferença de pressão
Ultrafiltração	Diferença de pressão
Microfiltração	Diferença de pressão
Pervaporação	Diferença de pressão (Vácuo)
Diálise	Diferença de concentração
Eletrodiálise	Diferença de potencial elétrico

Fonte: Adaptado de Sottoriva (2002).

c) PROCESSOS (OU MÉTODOS) BIOLÓGICOS

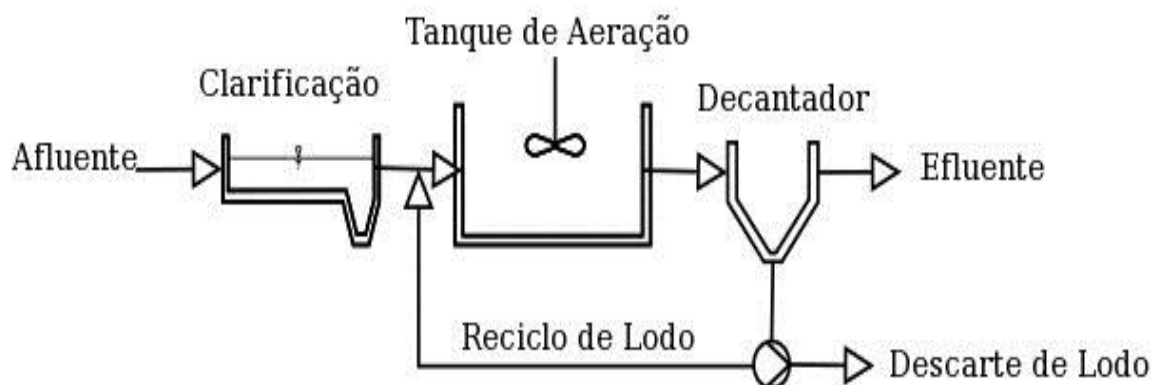
De acordo com Santos *et al.* (2007); O'Neill (2000) e Dutra (2010) são relativamente recentes o uso de métodos biológicos aplicados à remoção de cor de efluentes têxteis.

Conforme Sottoriva (2002), “os processos biológicos são fundamentados na utilização de microrganismos, os quais proliferam na presença dos resíduos, utilizando-os como fonte de carbono e nitrogênio. São utilizados desde 1897 na Inglaterra e, a partir de 1910, no Brasil. Os principais processos biológicos utilizados em rotinas de tratamento são fundamentados em processos de oxidação biológica aeróbia (ex. sistema de lodos ativados, filtros biológicos, valos de oxidação e lagoas de estabilização), anaeróbia (reatores anaeróbios de fluxo ascendentes) e mista (digestão do lodo e fossas sépticas)”.

Para Dutra (2010) “a degradação biológica aeróbia ou anaeróbia é capaz de reduzir a carga orgânica de efluentes têxteis. Normalmente, os processos biológicos removem os componentes biodegradáveis do efluente, portanto compostos xenobióticos mais complexos permanecerão no efluente” (MORAN, 1998). Para os autores, esses processos não apresentam remoção de cor satisfatória (< 65%), apesar da remoção de DBO e DQO vir a ser satisfatória (> 80%). Obtém-se maior remoção de cor utilizando tratamento anaeróbio e remoção de DBO e DQO maior em processo aeróbio (O'NEILL *et al.*, 2000; ROBINSON *et al.*, 2001; SANTOS *et al.*, 2007; DUTRA, 2010).

Conforme Sottoriva (2002) e Trevizani (2015), dentre as várias alternativas biológicas desenvolvidas com o objetivo de remediar resíduos industriais, cabe ao sistema de lodo ativado um lugar de destaque, principalmente em função da sua elevada capacidade para remoção de DBO em tempos relativamente pequenos. Trata-se de um processo fundamentado na utilização de microrganismos que, além de apresentarem a capacidade de metabolizar matéria orgânica, tendem a formar flocos que decantam com facilidade. Nesses processos, o efluente e o lodo ativado são intimamente misturados, agitados e aerados, o que leva à conversão da matéria orgânica em CO_2 , H_2O , NH_4 e nova biomassa (CAMMAROTA, 2011). Após o tratamento, o lodo é separado do efluente por sedimentação em decantadores (Figura 1). Para as autoras, devido ao custo mais acessível e a facilidade de implantação, quando comparados aos processos físico-químicos, os sistemas biológicos são os mais utilizados em indústrias têxteis.

Figura 1 - Representação do Sistema de Tratamento do Processo de Lodo Ativado



Fonte: Adaptado de Sottoriva (2002); Metcalf & Eddy (2003) e Arruda (2011).

Embora a elevada eficiência de degradação desses sistemas tenha propiciado a sua popularização no meio industrial, para Sottoriva (2002), existem pelo menos três importantes inconvenientes (desvantagens) que limitam significativamente a sua aplicabilidade.

São estes:

1. Extrema sensibilidade do sistema à composição do resíduo: fator bastante limitante, uma vez que implica em baixa eficiência ou completa inativação do sistema quando na presença de cargas de choque, bastante usuais em indústrias

que produzem de acordo com esquemas sazonais (ex. Indústria têxtil).

2. Produção de grandes quantidades de lodo: acúmulo de biomassa que, por apresentar uma elevada capacidade de adsorção, tende a se contaminar, impossibilitando a sua reutilização. Seu reaproveitamento é inviável pela possível presença de: metais pesados, sulfetos e corantes adsorvidos durante o tratamento.

3. Baixa eficiência na degradação de compostos orgânicos denominados "recalcitrantes", o que implica longos tempos de retenção (GRASSI *et al.*, 2012; DÁVILA, 2016).

Conforme Forgacs *et al.* (2004); Twardokus (2004) e Castro (2016), "a maioria das indústrias de tingimento utiliza o sistema de lodos ativados no tratamento secundário de efluentes líquidos. Os autores reportaram que esse processo é ineficiente na mineralização e/ou remoção de corantes sintéticos devido à sua estabilidade química" (PEREIRA & ALVES, 2012). Para Oliveira (2005), "no Estado de São Paulo, as indústrias de corante e de tingimento têm utilizado esse sistema para o tratamento de seus efluentes".

O tratamento por lodos ativados consiste na agitação de efluentes na presença de microrganismos e ar, durante o tempo necessário para metabolizar e flocular grande parte da matéria orgânica, seguido de decantação e recirculação do lodo, produzindo um grande volume desse material (KUNZ *et al.*, 2002; OLIVEIRA, 2005; SOARES, 2005; FERRAZ, 2011).

Shaul *et al.* (1991) e Kunz *et al.* (2002), estudaram dezoito tipos de corantes azoicos, desses, onze passaram pelo tratamento com lodos ativados praticamente inalterados, quatro foram adsorvidos ao lodo e apenas três foram biodegradados (OLIVEIRA, 2005).

Conforme Oliveira (2005), "um estudo realizado pela USEPA (1989), utilizando o corante azoico C.I. *Disperse Blue 79*, mostrou que, após o tratamento com lodos ativados, cerca de oitenta e cinco por cento permanecia no sistema. Desses, três por cento eram retidos no lodo primário, sessenta e dois por cento no lodo ativo e vinte por cento era encontrado no efluente final".

Para Gulyas (1997) e Silva (2015), o maior problema em efluentes é a recalcitrância de certas substâncias. O processo de tratamento para os autores pode ser dividido em quatro grupos: processos de *separação* (concentração de orgânicos sem alteração química), processos de *degradação* (processos oxidativos que tem a intenção de mineralizar os orgânicos para a forma de CO₂), e processos que *modificam quimicamente* os constituintes do efluente, mas não levam a mineralização (processos de redução, como por exemplo: desalogenação). O quarto grupo é a *preparação* de efluentes pela adição de certos químicos para tratamento subsequente por degradação ou separação, floculação, precipitação ou ajuste de pH ou quebra de emulsões (RODRIGUES, 2003).

Já para Damszel *et al.* (2009) e Arruda (2011), métodos para tratamento de efluentes (incluindo os de indústrias têxteis) dividem-se em químicos (redução, oxidação, troca iônica, neutralização), físicos (precipitação, adsorção, filtração, membranas de osmose reversa) e biológicos (DUTRA, 2010).

d) PROCESSOS (OU MÉTODOS) QUÍMICOS

Para Oliveira (2005), dos processos de descoloração, os mais usados são os de oxidação, devido principalmente à simplicidade de aplicação.

Para a autora, o reagente Fenton é um agente bastante efetivo no tratamento de efluentes contendo compostos resistentes ao tratamento biológico. Para Robinson *et al.* (2001); Kunz *et al.* (2002); Rosa (2009) e Garcia (2013), a principal desvantagem desse método é a geração de grande volume de lodo através da floculação do reativo com as moléculas do corante. Esse lodo, para os autores, contém contaminantes concentrados e ainda tem que ser disposto adequadamente para proteção ambiental ou incinerado para produzir energia.

Para Guaratini & Zanoni (2000); Robinson *et al.* (2001); Kunz *et al.* (2002) e Oliveira (2005), o tratamento de efluentes contendo corantes por ozonização tem se mostrado eficiente na mineralização desses compostos, sendo, para os autores, também eficiente na degradação de hidrocarbonetos aromáticos e clorados, pesticidas e fenóis, com a vantagem da não formação de metabólitos tóxicos e de lodo. Em solução aquosa, essa forma tri atômica de oxigênio, decompõem-se em oxigênio e em espécies radiculares. Funciona como poderoso oxidante em

comparação com o H_2O_2 . Aplica-se sobre o efluente em forma de gás, não elevando o volume final de resíduo. Segundo os autores, a técnica de ozonização tem como principal desvantagem a baixa estabilidade (cerca de vinte minutos), além do elevado custo de implantação.

O método fotoquímico decompõe as moléculas de corante em CO_2 e água por irradiação de luz ultravioleta em presença de H_2O_2 . Dependendo do material inicial, para Robinson *et al.* (2001); Oliveira (2005) e Garcia (2013), podem ser formados produtos de transformação, tais como ácidos inorgânicos e orgânicos, aldeídos e metais. Esse método, para os autores, reduz os odores e não gera lodo. A luz ultravioleta ativa a decomposição do H_2O_2 em dois radicais que oxidam o material orgânico.

Conforme Shiozawa *et al.* (1999); Oliveira (2005) e Ferraz (2011), “o método utilizando hipoclorito de sódio (NaOCl) baseia-se no ataque da ligação azo da molécula do corante pelo Cl^+ ”. Para os autores, esse tratamento não é recomendável, pois forma aminas aromáticas, muitas delas mutagênicas e carcinogênicas provenientes da geração de outros compostos (exemplo: benzoatrizóis) e do corante.

Para Robinson *et al.* (2001); Carneiro *et al.* (2004) e Oliveira (2005) desenvolveu-se o processo de destruição eletroquímica das moléculas de corante. Praticamente não se usa reagentes químicos e não gera lodo. Para os autores, os produtos de degradação gerados não são tóxicos e podem ser lançados nos corpos d'água sem impacto na qualidade da água.

Como o nome indica, os processos químicos caracterizam-se pela utilização de produtos químicos, sendo raramente adotados isoladamente. Dentre os mais comuns, contam-se: floculação, precipitação química, elutriação, oxidação química, cloração e correção do pH. Alguns desses processos, como a cloração, apresentam utilidade indiscutível, o que faz com que, mesmo com restrições de índole ambiental, a sua substituição seja bastante difícil. Outros processos, no entanto, apresentam deficiências crônicas, que depõem contra a sua real utilidade. Dentro desse contexto, salientam-se as rotinas de remediação fundamentadas em processos de precipitação seguidos de floculação e decantação, os quais, embora bastante eficientes em relação à depuração do resíduo, apresentam o sério inconveniente de

produzir grandes quantidades de lodo contaminado, de difícil disposição (SLOKAR & MARECHAL, 1998; KUNZ *et al.*, 2002; FERRAZ, 2011; AZBAR *et al.*, 2004; ODY, 2014). Recentemente, a atenção dos pesquisadores tem se voltado para uma família de eficientes processos de degradação, genericamente chamados de “Processos Oxidativos Avançados” (POAs) (SOTTORIVA, 2002).

Peralta-Zamora *et al.* (1998) definiram POAs como processos em que o principal agente oxidante corresponde ao radical hidroxila. Os processos químicos são promissores sistemas de tratamento de resíduos industriais, pois permitem que compostos contaminantes, de modo especial os compostos orgânicos ditos recalcitrantes, sejam transformados em CO₂ e H₂O em tempos de reação relativamente curtos (horas) (PERALTA-ZAMORA *et al.*, 1998).

Para Secco (2015), o radical hidroxila do processo químico é um poderoso agente oxidante (E°=2,8 V), capaz de reagir com diversos compostos orgânicos, abstraindo hidrogênios e gerando radicais orgânicos (Equação (1)). A adição de oxigênio molecular leva a produção de radicais peróxido (Equação (2)), os quais, pouco estáveis, tendem a degradar formando fragmentos de menor toxicidade (LEGRINI *et al.*, 1993).



Em função da sua elevada reatividade, o radical hidroxila deve ser gerado no próprio meio de reação. Com esse objetivo, é possível recorrer a processos heterogêneos ou homogêneos, assistidos (ou não) por radiação ultravioleta (SOTTORIVA, 2002).

Podem-se dividir os POAs em dois grupos: aqueles que envolvem reações homogêneas utilizando H₂O₂, O₃ e/ou ultravioleta e aqueles que envolvem reações heterogêneas utilizando óxidos ou metais foto – ativos (DANTAS, 2005).

O Quadro 2 apresenta os principais métodos de degradação usando o ozônio.

Quadro 2 – Métodos para a geração do Radical Hidroxila com ozônio

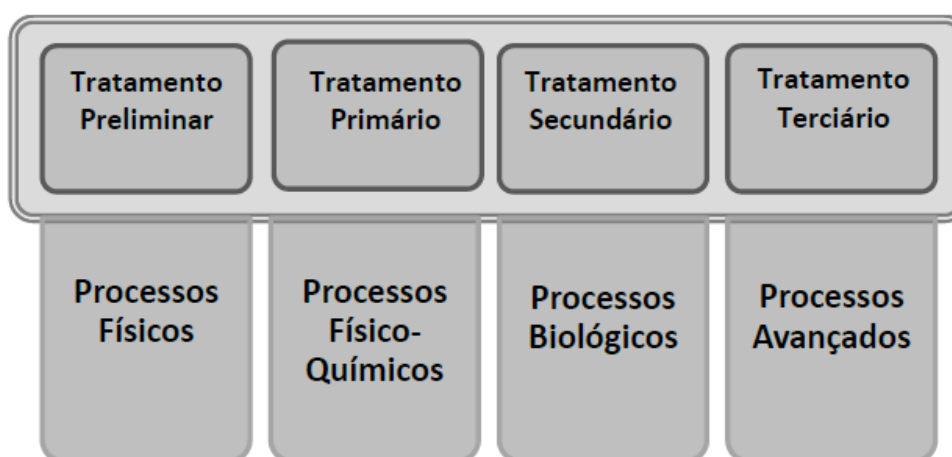
	Não fotoquímicos	Fotoquímicos
Sistemas homogêneos	O ₃ /H ₂ O ₂ O ₃ /metal	O ₃ /UV O ₃ /H ₂ O ₂ /UV O ₃ /metal/UV
Sistemas heterogêneos	O ₃ /catalisador	O ₃ /catalisador/UV

Fonte: Adaptado de Fioreze *et al.* (2014) e Souza & Feris (2015).

Para Vargas (2016), os sistemas de efluentes fundamentam-se na transformação dos poluentes em gases inertes e/ou sólidos sedimentáveis para uma posterior separação de fases. Utilizam-se esses sistemas não só com o intuito mínimo de tratar os efluentes, mas também de atender a outras demandas, como as legislações ambientais vigentes. Geralmente, um sistema de tratamento compõe um conjunto de operações unitárias que envolvem tratamentos: preliminar, primário, secundário e terciário ou avançado (GIORDANO, 2004; METCALF & EDDY, 2006; RITTER, 2016), conforme Figura 2.

Para Oliveira (2005), a maioria desses tratamentos citados acima representa estudos de laboratório, porém a aplicação desses processos em escala real nem sempre é viável.

Figura 2 - Etapas básicas do tratamento de efluentes



Fonte: Ritter (2016).

2.5 Processos Oxidativos Avançados (POAs) e Aplicação em Indústrias Têxteis

Conforme Al-Kdasi *et al.* (2004) e Alaton *et al.* (2002), “a oxidação convencional de corantes e compostos orgânicos de estruturas complexas em baixas concentrações não é fácil”. Para os autores as reações de oxidação são, às vezes, muito lentas para serem aplicadas em tratamentos de efluentes. Essas limitações podem ser solucionadas pelo desenvolvimento de Processos Oxidativos Avançados, que geram radicais hidroxila através de diferentes técnicas (DUTRA, 2010).

A oxidação química propicia a mineralização de contaminantes para dióxido de carbono, água e compostos inorgânicos, transformando-os em produtos inofensivos (ANDREOZZI *et al.*, 1999). Obviamente que os métodos que se baseiam na destruição química, quando desenvolvidos com propriedade, proporcionam a completa destruição dos poluentes, diferentemente daqueles em que apenas uma separação de fases é realizada com o conseqüente problema da disposição final (HERMANN, 1999; ARRUDA, 2011).

Observa-se frequentemente que poluentes incapazes de serem tratados biologicamente são caracterizados pela alta estabilidade química e/ou pela forte dificuldade de serem completamente mineralizados. Nesses casos, é necessário adotar sistemas reativos mais eficientes que aqueles adotados em processos de purificação convencional (SAUER, 2006).

Tratamentos utilizando poderosos oxidantes como o ozônio (O₃) e o Peróxido de Hidrogênio (H₂O₂) estão sendo incorporados nas estações de tratamento de efluentes (ETE) (GARCIA, 2013) e servindo como objeto de pesquisa para muitos grupos em todo o mundo. Toda essa importância é devido à promissora eficiência de tais técnicas para o tratamento de água e efluentes. Além desses oxidantes em sua forma natural, processos que usam a sua combinação com outros reagentes também estão sendo estudados. Esses tratamentos são chamados de Processos Oxidativos Avançados (POAs), e como exemplo, pode-se citar o reagente Fenton e a fotocatalise heterogênea (LAHKIMI *et al.*, 2007; ANDRADE, 2010; RIVAS *et al.*, 2012; SEGNEANU *et al.*, 2013; OLIVEIRA, 2013).

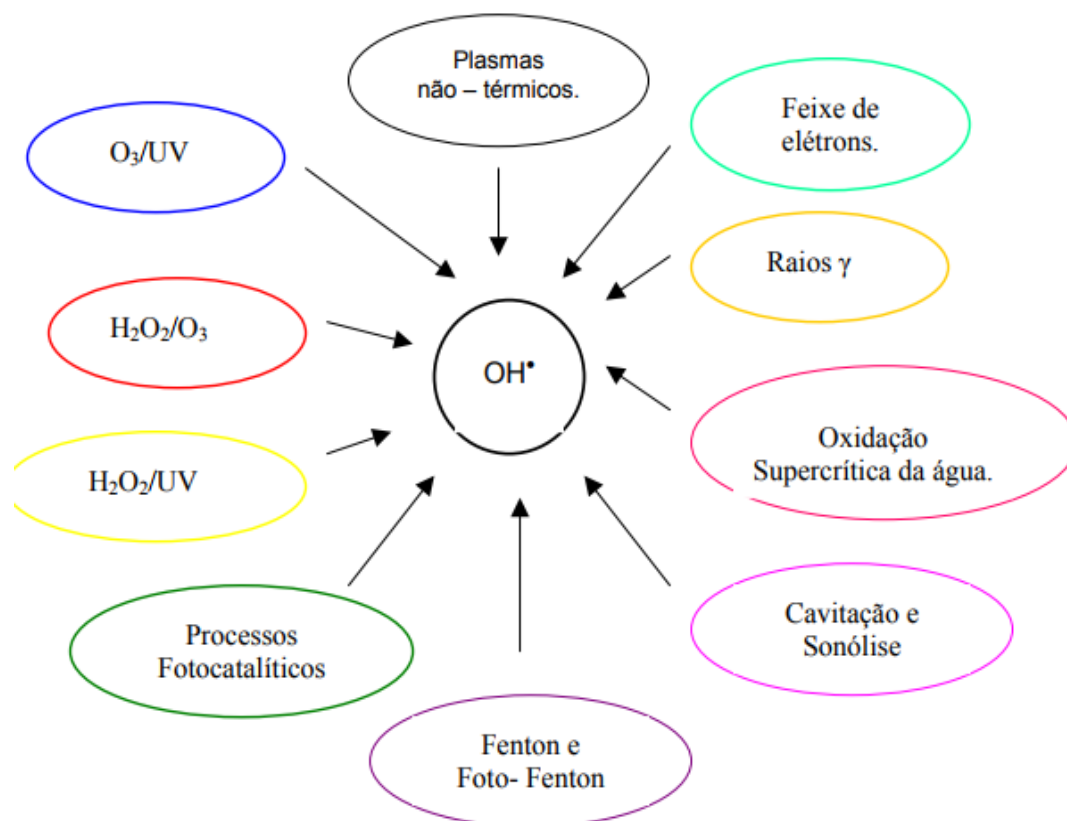
Alguns POAs são conhecidos há mais de um século, porém somente na década de noventa foram feitos estudos mais específicos para sua utilização no tratamento de efluentes.

Na maioria dos casos, os POAs usam a combinação de oxidantes fortes (O_3 e H_2O_2), catalisadores (íons de metais de transição ou fotocatalisadores) e irradiação ultravioleta (UV), ultrassom (US) ou feixe de elétrons (FE) (HUANG *et al.*, 1993; SILVA, 2015).

Os POAs baseiam-se em processos físico-químicos que são hábeis para produzir profundas mudanças na estrutura química dos poluentes e são definidos como processos envolvendo a geração e uso de agentes altamente oxidantes, principalmente os radicais hidroxil ($HO\cdot$) (PERALTA-ZAMORA *et al.*, 1998). Apesar de existirem controvérsias quanto ao fato de ser o radical hidroxil a única espécie envolvida nos POAs, na maioria dos casos parece ser esse radical a espécie ativa responsável pela destruição dos contaminantes. Tais radicais reagem rápida e não seletivamente com diferentes compostos orgânicos, inclusive corantes, permitindo, até mesmo, a sua completa mineralização em CO_2 , H_2O e ácidos minerais (ANDREOZZI *et al.*, 1999; NEYENS & BAEYENS, 2003; ARRUDA, 2011; VERLICCHI, AL AUKIDY & ZAMBELLO, 2015; CARVALHO, 2016). Por outro lado, a decomposição parcial dos contaminantes orgânicos não biodegradáveis, como compostos aromáticos halogenados, leva a intermediários biodegradáveis (BAUER *et al.*, 1999). O grande sucesso desses processos é devido ao fato de apresentarem constantes de velocidade elevadas, usualmente, da ordem de $10^6 - 10^9 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ (HUANG *et al.*, 1993).

A geração dos radicais $HO\cdot$ pode ser realizada por vários caminhos (Figura 3). A eficiência de um Processo Oxidativo Avançado está ligada à geração de radicais hidroxila; entretanto, por serem extremamente reativos, esses radicais são também bastante instáveis (ESPLUGAS *et al.*, 2002).

Figura 3 - Combinações dos processos geradores de radical hidroxila - POAs



Fonte: Dantas (2005) e Dezotti *et al.* (2008).

Os POAs apresentam uma série de vantagens, podendo-se citar:

- Mineralizam o poluente e não somente transferem-no de fase;
- São muito usados para a degradação de compostos refratários transformando-os em compostos biodegradáveis;
- Podem ser usados combinados com outros processos (pré e pós-tratamento);
- Tem forte poder oxidante, com rápida cinética de reação;
- Geralmente não necessitam um pós-tratamento ou disposição final;
- São capazes de mineralizar os contaminantes e não formar subprodutos, se quantidades adequadas de oxidante forem utilizadas;
- Geralmente melhoram as propriedades organolépticas da água tratada;
- Em muitos casos, consomem menos energia, acarretando menor custo (TEIXEIRA & JARDIM, 2004; SILVA, 2015);
- Possibilitam tratamento *in situ* (CERVANTES *et al.*, 2009; CASTRO, 2016).

A maioria dos processos industriais têm efluentes líquidos de características variadas como resíduo de suas atividades, porém devem se enquadrar em parâmetros de qualidade para que sejam adequadamente dispostos.

Com suas propriedades oxidantes, o ozônio reduz as demandas químicas e bioquímicas de oxigênio (DQO e DBO), torna compostos não biodegradáveis em degradáveis, oxida metais pesados, funciona como desinfetante, além de reduzir a cor e o odor. Tanto para efluentes industriais como domésticos sua aplicação auxilia de forma eficaz o processo de tratamento.

O ozônio é capaz de reagir com uma numerosa classe de compostos orgânicos, devido, principalmente, ao seu elevado potencial de oxidação. Em determinadas condições, o ozônio leva à formação de radicais hidroxilas, podendo ser mais efetivo no tratamento de certos compostos recalcitrantes (ALMEIDA *et al.*, 2004, CARVALHO, 2016). A instabilidade desse gás é uma característica desejável, porque quando o efluente é lançado no meio ambiente não haverá residual de oxidante que possa ser danoso à biota aquática (TREVIZANI, 2015). O alto poder oxidante diminui as concentrações e o tempo necessário para a desinfecção por esse gás (BASSANI, 2003).

Inúmeras aplicações da ozonização em escala real podem ser encontradas para tratamento de efluentes industriais, geralmente são associadas a processos biológicos (ASSALIN & DURÁN, 2006; ANDRIOLI *et al.*, 2014). De modo geral, o processo de ozonização apresenta-se eficiente, principalmente, na descoloração, desinfecção e remoção de compostos refratários e no aumento da biodegradabilidade de diferentes tipos de efluentes (DANTAS, 2005).

A separação física de sólidos suspensos e óleos e graxas e os tratamentos biológicos têm se mostrado sistemas extremamente confiáveis e econômicos na maioria dos casos (efluentes municipais, efluentes do processamento de alimentos, entre outros). Existem, contudo, casos em que a eficiência desses tratamentos é bastante reduzida (substâncias solúveis na separação física, substâncias não biodegradáveis e/ou tóxicas nos processos biológicos) (JORDÃO & PESSOA, 2009; TAFFAREL, 2012).

Processos como cloração, ozonização, irradiação com raios ultravioleta e processos que se baseiam no ataque de radicais hidroxila têm sido investigados em busca de melhor eficiência na eliminação de substâncias tóxicas. A maioria desses tratamentos têm se mostrado merecedores de destaque, atingindo bons resultados na destruição de poluentes. A maioria da pesquisa nesse campo está dirigida para a mineralização dos poluentes (conversão da matéria orgânica em CO₂ e água), até mesmo empregando doses maciças de agentes oxidantes (JARDIM & CANELA, 2004).

Para Dutra (2010):

A vantagem básica dos processos oxidativos fundamenta-se no fato de serem processos destrutivos, quando comparados com processos físicos, tais como precipitação e adsorção, que apenas transferem os poluentes de uma fase aquosa para uma segunda fase. Entretanto, em alguns casos a oxidação química pode ter tanto uma velocidade de reação lenta quanto uma baixa seletividade, acarretando necessidade de reatores de grandes dimensões ou aumentando o custo com oxidantes. Por sua vez, a oxidação biológica aeróbia é limitada quando a alimentação é recalcitrante à biodegradação, e/ou inibitória e tóxica à biocultura. Esse é um caso típico em que a integração dos processos oxidativos com processos biológicos é conceitualmente vantajosa. Efluentes desse tipo poderão ser pré-tratados por oxidação, para produzir compostos biogênicos (TAFFAREL, 2012).

Nos processos de oxidação química, os mecanismos de reação mudam a estrutura e as propriedades químicas das substâncias orgânicas. As moléculas são quebradas em fragmentos menores e elevadas porcentagens de oxigênio aparecem nessas moléculas na forma de álcoois, ácidos carboxílicos, entre outros, que, na maioria dos casos, são mais facilmente biodegradáveis do que os compostos de origem. Essa é a ideia geral que faz com que alguns pesquisadores pensem numa combinação de um processo de oxidação química seguido de um biológico (TAFFAREL, 2012).

O uso de agentes oxidantes fortes para o tratamento e desinfecção de água é antigo, sendo o primeiro trabalho realizado por De Meritens, em 1886, o qual utilizou ozônio como desinfetante. Fujishima e Honda, em 1972, descreveram a oxidação da água em suspensão de TiO₂, gerando hidrogênio e oxigênio. Porém, somente em 1973, foi usada a terminologia “Tecnologias de Oxidação Avançada”, durante o primeiro Simpósio Internacional em Ozônio para o Tratamento de Águas e Efluentes.

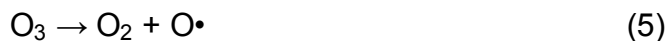
Entre estratégias e/ou tecnologias empregadas para o tratamento de lixiviados com altas concentrações de compostos orgânicos e inorgânicos estão os Processos Oxidativos Avançados (POAs), que tratam efluentes complexos, transformando-os em compostos simples e facilmente biodegradáveis, através da ação de radicais hidroxila (WU *et al.*, 2004; DEZOTTI & BASSIN, 2008; SILVA *et al.*, 2013; CASTRO, 2016).

Um dos processos oxidativos é a ozonização, cujo agente oxidante é ozônio (O_3). É gerado a partir de descargas elétricas nas moléculas de oxigênio (O_2). As reações envolvidas no tratamento por ozonização podem ser diretamente do ozônio com as substâncias orgânicas presentes no efluente ou indiretamente através dos radicais $\cdot OH$, que são preferencialmente formados em pH básico (MAHMOUD & FREIRE, 2007). As reações das Equações (3) e (4) apresentam o princípio de formação (geração) do ozônio.



A *reação indireta* envolve radicais livres. O primeiro passo é o decaimento do ozônio para formar oxidantes secundários como o radical $\cdot OH$. A taxa (velocidade) de geração desses radicais hidroxila é dependente do pH do meio, sendo que a reação indireta apresenta melhores resultados (tendência de aumento) em valores de pH alcalinos ($pH > 9$); e o caminho da reação é bastante dependente das características do efluente a ser tratado (ESPLUGAS *et al.*, 2002; ALMEIDA *et al.*, 2004; SCHRANK *et al.*, 2004; BELTRAN, 2005; ROSAL *et al.*, 2009; GOTTSCHALK *et al.*; 2010; TAFFAREL, 2012; GARCIA, 2013).

Em pH básico, a partir da decomposição do ozônio é gerado radicais hidroxila $\cdot OH$, que possuem alto poder oxidativo e que reagem não seletivamente e imediatamente com compostos presentes em solução, como ilustram as Equações (5) e (6) (GOTTSCHALK *et al.*, 2010).



Hoigné (1998) constatou que a reação entre os poluentes da água e o ozônio ocorre tanto por oxidação direta ($\text{pH} < 6$) ou por uma via indireta ($\text{pH} > 6$), em que os radicais oxigênio ($\text{O}\cdot$), resultantes da decomposição do ozônio, servem como agentes oxidantes. Para o autor, a ozonização também pode ser utilizada para a remoção de substâncias inorgânicas, como adjuvante para os processos de floculação e coagulação.

Tem aumentado o interesse para tratamento de efluentes com a utilização do ozônio devido às diversas vantagens. Dentre elas, pode-se citar o alto potencial de oxidação do ozônio que, mesmo em baixas concentrações, apresenta alta eficiência na decomposição de matéria orgânica, a adição de oxigênio à água e a baixa sensibilidade sob alteração da temperatura (BARCELLOS *et al.*, 2016).

Para Etchepare (2012), o O_3 é uma alternativa passível de substituição do cloro e não tem sido muito utilizado no Brasil, mas é amplamente empregado na Europa e nos Estados Unidos.

Em alguns casos, o O_3 é utilizado de forma integrada com Peróxido de Hidrogênio, demonstrando um alto potencial oxidativo no tratamento de efluentes, visando à desinfecção, redução de DBO e DQO, compostos refratários, remoção de cor e odor, controle de microrganismos filamentosos, oxidação de compostos orgânicos e inorgânicos e outras substâncias (METCALF & EDDY, 2006; DUTRA, 2010).

Os POAs têm como principal característica a geração de radicais hidroxilas ($\text{HO}\cdot$), que são reativos e não seletivos. Quando gerados, os radicais hidroxila reagem rapidamente e indiscriminadamente com muitos compostos orgânicos. Esses radicais podem reagir com a matéria orgânica, propiciando uma série de reações de degradação terminando nos produtos de mineralização, como CO_2 e H_2O (GOTTSCHALK *et al.*, 2010).

O radical hidroxila ($\text{HO}\cdot$) apresenta alto poder oxidante ($E^\circ \sim +2,07\text{V}$, 25°C) e baixa seletividade, possibilitando a transformação de um grande número de contaminantes tóxicos, em tempos relativamente curtos (ANDREOZZI *et al.*, 1999; ARRUDA, 2011; TAFFAREL, 2012).

A maneira como o radical $\text{HO}\cdot$ é gerado varia entre os POAs, o que permite que se escolha o processo adequado para cada situação/efluente. Os POAs dividem-se em sistemas homogêneos e heterogêneos, onde o radical hidroxila é gerado com ou sem irradiação ultravioleta (LEGRINI *et al.*, 1993; ARRUDA, 2011). Alguns desses já são disponíveis comercialmente, como o reagente de Fenton, combinações entre $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ e fotocatalise heterogênea, enquanto outros são avaliados em escalas piloto e em laboratórios, como o ultrassom (TAFFAREL, 2007).

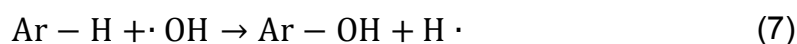
Os POAs vêm atraindo grande interesse por serem mais sustentáveis em longo prazo. Devido à sua alta reatividade ($E^\circ = 2,07\text{V}$), o radical hidroxila pode reagir com uma grande variedade de classes de compostos, promovendo sua total transformação em compostos inócuos como CO_2 , água e ácidos minerais. Entre as vantagens desse tipo de processo, salienta-se a sua relativa simplicidade operacional e elevada eficiência de degradação, totalmente ou parcialmente, de compostos poluentes orgânicos e persistentes (POPs) que não são degradados em sistemas biológicos de tratamento (TAFFAREL, 2007; NOGUEIRA, 2010).

Os POAs são amplamente reconhecidos pela alta eficiência de efluentes recalitrantes, sendo os contaminantes destruídos ao invés de serem removidos para outra fase, como ocorre nos processos de adsorção ou membranas (MAHMOUD & FREIRE, 2007; DUTRA, 2010; GARCIA, 2013). Esse processo caracteriza-se por transformar a grande maioria dos poluentes orgânicos em dióxido de carbono, água e ânions inorgânicos, através de reações de degradação que envolve espécies transitórias oxidantes, principalmente radicais hidroxila, que são altamente reativos e não seletivos, podendo degradar diversos compostos, independentemente da presença de outros (ANDREOZZI *et al.*, 1999; TEIXEIRA & JARDIM, 2004; MARTINS *et al.*, 2011; SILVA, 2015; CARVALHO, 2016). Esses radicais têm potencial de oxidação de $2,8\text{V}$, menor apenas que o Flúor, que é de $3,03\text{V}$, como é apresentado na Tabela 4. Assim, as potencialidades oferecidas pelos POAs podem ser exploradas para integrar os tratamentos biológicos de substâncias

tóxicas ou refratárias, que entram ou saem da etapa biológica (ANDREOZZI *et al.*, 1999; CASTRO, 2016).

Os radicais hidroxila, formados nos POAs, podem reagir com os contaminantes orgânicos por mecanismos distintos, dependendo da estrutura do composto-alvo. Hidrocarbonetos alifáticos são susceptíveis a reações de abstração de hidrogênio, produzindo radicais orgânicos que rapidamente se ligam ao oxigênio molecular e geram radicais peróxidos que, por sua vez, iniciam reações oxidativas em cadeia, levando o substrato orgânico a CO₂, H₂O e sais inorgânicos (mineralização). Compostos orgânicos que contém ligações π (insaturados e aromáticos) reagem preferencialmente por adição eletrofílica, formando radicais orgânicos (LEGRINI *et al.*, 1993; ARRUDA, 2011). No caso de hidrocarbonetos halogenados ou com alto grau de impedimento estérico, os mecanismos de reação supracitados são desfavorecidos e predomina a transferência eletrônica (MELO *et al.*, 2009).

A elevada reatividade do radical hidroxila (e o conseqüente baixo tempo de meia-vida) faz com que seja necessária a sua produção no próprio meio reacional. O radical hidroxila reage rapidamente com as diversas moléculas orgânicas, presentes no efluente, através de reações que podem ser: adição eletrofílica (Equação (7)), abstração de hidrogênio (Equação (8)) ou transferência de elétrons, além de geração de outros agentes oxidativos menos ativos ou prejudiciais (ANDREOZZI *et al.*, 1999; FERRAZ, 2011).



Nessas equações *Ar* representa um composto aromático, *R* representa um composto orgânico de cadeia aberta e *R*• o composto oxidado.

A Tabela 4 apresenta os potenciais de redução dos principais oxidantes usados nos processos de tratamento de água, além do flúor. Ainda, a referida tabela apresenta os potenciais termodinâmicos de oxidação de várias espécies oxidantes e mostra que o radical $\bullet OH$ apresenta o segundo maior potencial (EPA, 1998).

Tabela 4 - Potencial de oxidação (redução) de vários oxidantes fortes em água

Agente Oxidante (espécie)	Potencial de Oxidação ou Redox (V)
F ₂ (Flúor)	3,08
$\bullet OH$ (Radical hidroxila)	2,80
O(¹ D) (Oxigênio atômico ou singlete)	2,42
O ₃ (Ozônio)	2,07
H ₂ O ₂ (Peróxido de Hidrogênio)	1,78
Radical hidroperóxido (HO ₂ \bullet)	1,70
Íon Permanganato	1,68
Dióxido de Cloro	1,50
HClO (Hipoclorito)	1,49
Cl ₂ (Cloro)	1,36
O ₂	1,23

Fonte: Legrini *et al.* (1993); Barlow (1994); EPA (1998); Nogueira, Raquel F. P. & Jardim, Wilson F. A. (1998); Balakrishnan *et al.* (2002); Teixeira, Claudia P. A. B. & Jardim, Wilson F. (2004); Beltran (2005); Tambosi (2005); Montañó (2007); Martins, L. M. (2011); Takashina (2013) e Silva (2015).

Nota-se que, das substâncias empregadas em processos oxidativos, o ozônio é a segunda mais poderosa, sendo superado apenas pelo radical hidroxila. A maneira como o radical $\bullet OH$ é gerado varia entre os POAs, o que permite que se escolha o processo adequado para cada situação/efluente (ANDREOZZI *et al.*, 1999).

2.6 Ozonização ou Oxidação utilizando O₃

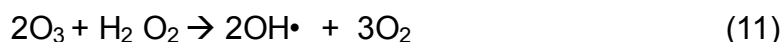
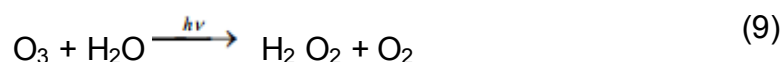
Para Kammradt (2004), o ozônio foi utilizado pela primeira vez no início da década de 1970, sendo um bom agente oxidante devido a sua grande instabilidade e ao seu elevado potencial de oxidação (2,07) (Tabela 4). A oxidação por ozônio é capaz de degradar hidrocarbonetos clorados, fenóis, pesticidas e hidrocarbonetos aromáticos. A dosagem aplicada ao afluente depende da cor total e da DQO residual a ser removida, sem resíduos ou geração de lodo. A ozonização deixa o efluente sem cor e com baixa DQO, em condições para ser lançado ao ambiente. A maior vantagem é que o ozônio pode ser aplicado em estado gasoso e, portanto, não aumenta o volume da água residual e do lodo. Remove cor e matéria orgânica ao mesmo tempo e tem-se facilidade de lidar com o ozônio residual (PREETHY *et al.*, 2009; SILVA, 2015).

Segundo os autores supracitados, uma das desvantagens da oxidação com ozônio é que esse não pode ser armazenado e deve ser produzido do ar seco isento de pó ou do oxigênio puro por descarga elétrica no local de sua aplicação. Depois disso, o gás é injetado, através de diferentes técnicas, na água ou no efluente a ser tratado. Isso leva a um elevado custo de processo.

O ozônio pode reagir com a matéria orgânica através de dois diferentes mecanismos. No mecanismo direto, o ozônio "*in situ*" reage diretamente com substâncias orgânicas. Essa oxidação envolve um sistema heterogêneo no qual o ozônio está presente na forma gasosa e os contaminantes na fase líquida (ALONSO *et al.*, 2002). No mecanismo *indireto*, há a formação de radicais hidroxil pela decomposição da substância em meio aquoso (POA) (DANTAS, 2005).

A ozonização vem sendo proposta como um pré-tratamento para efluentes que contenham compostos orgânicos recalcitrantes, com a finalidade de aumentar a biodegradabilidade desses efluentes (ANDREOZZI *et al.*, 2002; AGUSTINA *et al.*, 2005; AUGUGLIARO *et al.*, 2006; GARCIA, 2013), como polimento de efluentes e também desinfecção de águas (LAZAROVA *et al.*, 1999; MASSCHELEIN, 2000; LIMA & AISSE, 2003; MONARCA *et al.*, 2000; LAGE FILHO, 2008). A oxidação de compostos orgânicos por ozônio em água conduz a produtos oxigenados e ácidos com baixo peso molecular que em geral são mais biodegradáveis (DANTAS, 2005).

Quando combinado com radiação UV, o ozônio absorve no comprimento de onda de 254nm e se decompõe em radicais (HO·). Os radicais hidroxil gerados podem se recombinar e formar H₂O₂ que pode sofrer fotólise ou reagir com ozônio. Assim, tem-se um mecanismo radicalar bastante complexo (Equações (9) a (11)) (DANTAS, 2005).



Selçuk *et al.* (2006), estudaram o efeito da pré ozonização na diminuição da toxicidade aguda e DQO (solúvel, 900mgO₂/L e total, 1560mgO₂/L) de um efluente têxtil real. Após 30 minutos de reação, a toxicidade aguda do efluente foi reduzida em 80-90% usando concentração de 129–200mg/L de O₃ transferido. Simultaneamente houve de 86–96% de descolorização, de 33–39% de remoção de DQO solúvel e 57–64% de DQO total, dependendo das condições de operação.

Guyer & Ince (2004) estudaram a degradação do corante Ácido Laranja 7 pelo sistema O₃/UV a 25°C e obtiveram completa descolorização e 35% de mineralização do corante após 60 minutos de reação. O uso combinado do sistema O₃/UV/Ultrassom (US) produz completa remoção de cor em 45 minutos e a mineralização do corante chegou a 40% no final de 60min de reação.

A oxidação por O₃/UV possui limitações em relação às características do meio que não pode ser turvo ou conter sólidos em suspensão, haja vista que a transmissão de luz UV é fundamental para a formação de radicais hidroxila (ROSA, 2009).

Entretanto, muitos são os efluentes que não atendem a essas especificações. Uma maior eficiência do tratamento com ozônio pode ser conseguida quando combinadas com técnicas de filtração por membranas (KAMMRADT, 2004).

A ozonização é considerada um dos mais promissores processos de oxidação, com o qual se pode controlar os níveis de poluentes orgânicos em efluentes de indústrias têxteis. Para a autora supracitada, a ozonização combinada com a coagulação - floculação representa uma eficiente alternativa para o tratamento desses efluentes. Esse tratamento oferece eficiência satisfatória, apresentando um efluente com pouca cor, baixa DQO, e adequado para ser lançado ao meio ambiente ou retornar ao processo. O tratamento utilizando ozônio funciona com a injeção de ozônio, por meio de um difusor poroso, através do efluente, quando esse se encontra no interior de uma coluna de bolhas. O ozônio é obtido a partir do oxigênio puro por um gerador de ozônio (COGO, 2011).

O ozônio reage facilmente com a maior parte dos corantes utilizados na indústria têxtil, ele ataca as suas ligações duplas, que é justamente a parte associada à cor. Num primeiro momento, a ozonização é empregada principalmente para quebrar as moléculas de corantes, e depois para a descoloração. O pré-tratamento com ozônio é um método promissor de oxidação dos corantes transformando-os em substâncias degradáveis (KUNZ *et al.*, 2002).

Para Cogo (2012), além de degradar os corantes, a ozonização também facilita a coagulação, pois a adição de um oxidante como o ozônio, no efluente têxtil, altera a natureza ou a quantidade de cargas na superfície das partículas. Dependendo do pH, pode ocorrer a formação de precipitados metálicos, que são removidos por sedimentação ou filtração (LIU & LIPTÁK, 2000).

Esse tipo de tratamento tem dado bons resultados quando utilizado em efluentes de indústrias que utilizam corantes dos tipos ácido, catiônicos e diretos. Já para corantes dispersos a remoção é mais complicada, mesmo utilizando altas concentrações de ozônio, já que esse não se dissolve na água (TOSATO & HALASZ, 2011).

O ozônio (O₃) é uma forma alotrópica instável do oxigênio. É um poderoso oxidante que em grandes concentrações ou quando liquefeito, apresenta cor azul. Etimologicamente, o nome *ozônio* é derivado da palavra em grego *ózo* ou *ozein*, que significa “cheiro”, “aroma” (RUFINO & FARIA, 2007; ALVES, 2013).

Mesmo em pequenas quantidades, o ozônio é facilmente percebido devido ao seu odor característico mesmo em concentrações muito baixas, da ordem de 0,5ppm em volume (METCALF & EDY, 2016; FORNARI, 2011; CAVALCANTI, 2009). No Brasil, o Ministério do Trabalho, através da Norma Regulamentadora (NR 15) da Portaria 3214/78, indica no Anexo 11, exposição máxima de 0,08ppm (partes por milhão) para jornadas de trabalho de até 48 horas por semana e ainda classifica o ozônio com grau de insalubridade máximo no caso de sua caracterização (MINISTÉRIO DO TRABALHO E EMPREGO – MTE).

Algumas características pertinentes ao ozônio estão apresentadas na Tabela 5.

Tabela 5 - Características Físico-Químicas do Ozônio

Propriedades Físico-químicas	Valor
Massa molar	47,998g.mol ⁻¹
Ponto de Fusão	-192,5°C
Ponto de Ebulição	-111,9°C
Temperatura crítica	-12,1°C
Pressão Crítica	5,46MPa
Massa Volumétrica a 0°C e 1atm	2,15g.L ⁻¹
Entalpia a partir de O ₂	142,12kJ/mol O ₃
Solubilidade em água a 0°C	20g/m ³
Solubilidade em água a 30°C	1,5g/m ³
Comprimento de onda de máxima absorção	253,7nm
Potencial de Oxidação a 25°C	2,076V

Fonte: Adaptado de Vidal (2003); Silva, A. C. (2006); Silva *et al.* (2011) e Trevisani (2015).

Para diminuir o risco de intoxicação, os locais de trabalho de ozonização devem possuir dispositivos de ventilação e meios de destruição do ozônio residual no ar ambiente, de modo que o teor de ozônio nas vizinhanças e local de trabalho não ultrapasse o valor de 10ppb (KECHINSKI, 2007).

Esse gás foi considerado um agente desinfetante como alternativa ao cloro. Contudo, essa visão alterou-se completamente, e assim passou a ser considerada parte integrante de tratamento de águas. Isso se deve principalmente à redução de custos e ao aumento do controle do processo de produção de ozônio.

O ozônio é usado para oxidar vários compostos orgânicos sintéticos, matéria orgânica de ocorrência natural e na desinfecção de águas. Na indústria têxtil, é largamente usado na remoção de cor de efluentes. É usado também, combinado com técnicas de adsorção, na degradação de pesticidas, pois destrói fenóis, ao contrário do cloro, que se liga a esses compostos formando subprodutos. A matéria orgânica é degradada por esse de modo a formar produtos biodegradáveis, ao invés de organoclorados como na cloração (TREVIZANI, 2015; LEME, 2014; KAMMRADT, 2004).

Tal gás remove o gosto e o odor da água pela oxidação da matéria orgânica e outros compostos que as causam. Também auxilia o processo de coagulação, no tratamento primário de efluentes. Segundo Richter & Azevedo Netto (2003), o ozônio é o germicida mais eficiente que se conhece; atua na desinfecção de vírus, bactérias e na eliminação de esporos, cistos, amebas e poli vírus. Comparado com o cloro, é dez vezes mais eficiente e três mil vezes mais rápido. Embora tenha elevado poder desinfetante, é recomendada a pós-cloração do efluente, a fim de garantir um residual de cloro, visto que o ozônio se decompõe rapidamente, não deixando residual.

Em alguns países da Europa, como a França, no início da década de 90, o ozônio já era amplamente empregado no tratamento de água (RICHTER & AZEVEDO NETTO, 2003). A utilização do ozônio para a desinfecção de água potável e remoção de cor é conhecida desde 1906, em Nice, na França. O ozônio vem sendo utilizado também para outros fins, como: oxidante no controle da flora e odor, remoção (redução de compostos) de ferro e manganês e no auxílio da floculação (DI BERNARDO & DANTAS, 2008; JANKNECHT *et al.*, 2001; VACLAVIK, 2010).

O ozônio é usado no tratamento de água potável (CAMEL & BERMOND, 1998; HUA *et al.*, 2006; JASIM *et al.*, 2006; VIENO *et al.*, 2007; GARCIA, 2013) e tratamento de efluentes (ETE) para: Desinfecção bacteriana, desodorização, descoloração e desintoxicação de efluentes e melhoria da biodegradabilidade, inativação de vírus, oxidação de manganês e/ou ferro solúvel, remoção de algas (oxidação), remoção de cor (oxidação) e oxidação de compostos orgânicos (RICE *et al.*, 1996; CASTRO, 2016). Em contrapartida, para Bacarim (2007), a principal desvantagem desse processo é a possível formação de subprodutos (CARVALHO, 2016).

O ozônio é um agente de oxidação muito poderoso ($E^\circ = +2,07$ V) que pode reagir com a maioria das espécies que contém ligações múltiplas (tais como C=C, C=N, N=N, entre outras) (ZANETI *et al.*, 2012; GOGATE & PANDIT, 2004). Esse composto é comumente produzido por descarga elétrica / plasma frio (FERNANDEZ, 2016) no ar ou oxigênio puro e essa reação pode ser catalisada por radiação, ultrassom, H_2O_2 e catalisadores homogêneos (metais: Mn^{2+} , Fe^{2+} , Ti^{2+} , entre outros) (MA & GRAHAM, 1997; NI *et al.*, 2002; ASSALIN & DURAN, 2006; TAFFAREL, 2007).

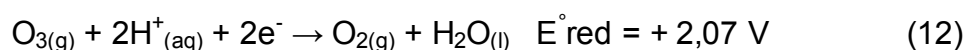
O ozônio molecular, que é produzido “*in situ*”, reage diretamente com as substâncias orgânicas presentes no meio, oxidando-as. Contudo, a reação direta é seletiva (pouca decomposição do ozônio) e somente parte dos componentes orgânicos são degradados. Normalmente, a ozonização direta ocorre em valores de pH ácidos (pH<4) (LAPOLLI *et al.*, 2003; GOTTSCHALK *et al.*, 2010; ALMEIDA *et al.*, 2004).

Os radicais formados reagem com as substâncias orgânicas presentes, formando compostos cada vez mais oxidados, de menor massa molar. O processo pode levar a mineralização total das substâncias orgânicas ou a intermediários que, muitas vezes, apresentam maior biodegradabilidade (PERA-TITUS *et al.*, 2004). A eficiência do processo é dependente do pH e das substâncias orgânicas presentes (VON GUNTEN, 2003).

O processo oxidativo, utilizando ozônio, muitas vezes vem acoplado a outros processos como, por exemplo, processos biológicos e membranas. A ozonização pode ser aplicada para polimento de efluentes, como a remoção de cor em efluentes de indústrias têxteis, como pré-tratamento para efluentes que contém recalitrantes

com a finalidade de aumentar a sua biodegradabilidade e possíveis outras combinações (ANDREOZZI *et al.*, 2002; SILVA, 2006).

O ozônio pode agir diretamente, na sua forma molecular, quando o meio reacional for ácido. Em pH básico ou na presença de Peróxido de Hidrogênio ou radiação UV, o ozônio produz radicais hidroxila, que são os mais poderosos oxidantes empregados no tratamento de efluentes. A reação que apresenta o *Potencial padrão de redução* (E°_{red}) do ozônio pela reação direta é mostrada pela Equação (12) (ALVES, 2013):



Os processos de desinfecção ocorrem predominantemente via ozônio molecular, enquanto a oxidação ocorre pelas duas formas: direta ou indireta.

O ozônio é um composto dipolar e por isso pode atuar como agente nucleofílico ou eletrofílico (LANGLAIS *et al.*, 1991; SILVA, 2006; CARVALHO, 2016). De um modo geral, na *forma direta*, são atacados grupos com densidade de carga negativa (N, S, O, P), ligações C=C, C=N, N=N. Além de grupos funcionais, como OH, CH₃ e OCH₃ (ALMEIDA *et al.*, 2004; HASSEMER, 2006). A reação indireta não é seletiva, promove ataques mais rápidos que outros agentes oxidantes. As reações que ocorrem via ozônio molecular geralmente resultam em menor taxa de degradação da carga orgânica comparado com as que ocorrem via reação indireta, ou seja, não promove a oxidação completa de compostos orgânicos complexos ou recalcitrantes (GOTTSCHALK *et al.*, 2010; BELTRAN, 2005; ALMEIDA *et al.*, 2004; ASSALIN & DURÁN, 2007; CARVALHO, 2016).

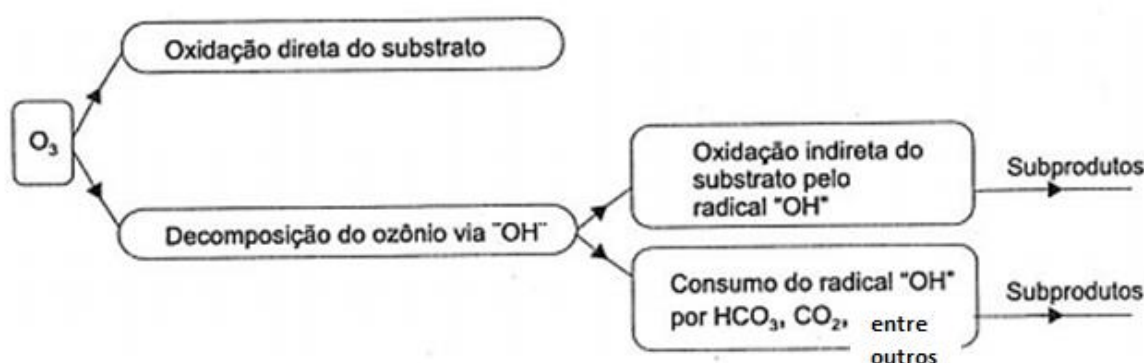
Outras possibilidades de utilização do ozônio para a oxidação de compostos, além das vias direta e indireta, são: ozônio combinado com Peróxido de Hidrogênio (O₃/ H₂O₂), com radiação ultravioleta (O₃/UV), com ou uma combinação desses (O₃/ UV/ H₂O₂), além de O₃/TiO₂ e O₃/ultrassom (BALCIOGLU *et al.*, 2003; ALMEIDA *et al.*, 2004; GARCIA, 2013).

Para Almeida *et al.* (2004), recentes avanços na tecnologia de geração de ozônio têm tornado a utilização desse processo bastante atrativa, reduzindo custos para sua aplicação, e na energia requerida para sua produção. Existem tecnologias emergentes, como a nanocatálise heterogênea e ozonização catalítica e, que se mostram promissoras para processos de ozonização (NI *et al.*, 2003).

Segundo Hoigné & Bader (1983); Bablon *et al.* (1991); Langlais *et al.* (1991); USEPA (1999); Hassemer (2000); Gottschalk *et al.* (2010); Di Bernardo & Dantas (2008) e Franco *et al.* (2008); o Ozônio pode reagir em solução aquosa, a partir de dois mecanismos distintos:

- oxidação ou reação *direta* de compostos pelo ozônio molecular ($O_{3(aq)}$) e
- oxidação ou reação *indireta* de compostos orgânicos pelos $\bullet OH$ – radicais livres de hidroxila (RLH) produzidos durante a decomposição do ozônio (Figura 4). Para Mahmoud & Freire (2007), a reação indireta apresenta alto potencial de oxidação e rápida cinética de reação. Para os autores, essa rota de reação é complexa e pode ser influenciada pela natureza / concentração de espécie química presente e por uma gama de fatores experimentais.

Figura 4 – Caminhos de oxidação de compostos (substrato) durante a ozonização da água (via de reações do ozônio em soluções aquosas)



Fonte: Adaptado de Di Bernardo & Dantas (2008) e USEPA (1999).

A Tabela 6 apresenta resumidamente as características principais do mecanismo de reação na ozonização de efluentes.

Tabela 6 – Ozonização de efluentes: Mecanismos de oxidação

Reação direta	Reação indireta
Lenta e seletiva	Rápida (fácil) e não seletiva
Eletrofílica	Radicalar
Ocorre em condições ácidas	Ocorre em condições alcalinas
Usada em desinfecção	Usada em compostos recalcitrantes
Forma subprodutos, tais como aldeídos e ácidos orgânicos	OH• é o agente oxidante mais poderoso que se conhece, $E^{\circ}=2,81V$

Fonte: Autor (2018).

Dentre as aplicações dos POAs e ozonização, tem-se maior utilização para:

- Desinfecção: Na presença de matéria orgânica, são produzidos compostos indesejáveis (trihalometanos). Em substituição à cloração, o O_3 ganha espaço no tratamento de água. Por apresentar um grande poder de desinfecção, o ozônio inativa um número grande de agentes patológicos. Devido ao tempo de meia vida curto, é utilizado no início do tratamento, isso impossibilita uma concentração residual (DEZOTTI *et al.*, 2008; VIEIRA, 2012; ZHENG *et al.*, 2013).
- Tratamento de efluentes industriais: A redução da carga orgânica é uma importante aplicação no tratamento de efluentes. O ozônio tem se mostrado eficiente alternativa para a remoção de carga orgânica sintética e natural, compostos tóxicos, compostos que conferem cor e odor, entre outros. Aplicações importantes são os tratamentos de efluentes de indústrias de celulose e papel, têxtil e couro, queijeiro, pesticidas e farmacêuticas, alimentos e plásticos (DEZOTTI *et al.*, 2008; ALMEIDA *et al.*, 2004; DEL VECCHIO, LOPEZ & FÉRIS, 2018).
- Tratamento de água: O ozônio é usado em várias etapas do tratamento de água. Suas principais funções são a remoção de sabor e odor, auxiliar no processo de floculação/coagulação, remoção de material inorgânico (metais) e orgânico e na desinfecção (BALCIOGLU *et al.*, 2003; DEZOTTI *et al.*, 2008; GARCIA, 2013).

No Quadro 3, observam-se vantagens e desvantagens do processo de ozonização.

Quadro 3 - Vantagens e Desvantagens do processo de ozonização

Vantagens	Desvantagens
O ozônio é mais eficiente que o cloro, cloraminas e dióxido de cloro para inativação de vírus, <i>Cryptosporidium</i> e <i>Giardia</i> (SILVEIRA, 2004; RAKNESS, 2005; PRESTES, 2007);	Baixas dosagens de ozônio podem não ser efetivas na inativação de alguns vírus, esporos e cistos;
Oxida (reduz) ferro e manganês (VACLAVIK, 2010);	Não mantém residual para água de abastecimento;
Controla cor, sabor e odor;	Deficiência dos métodos de injeção de ozônio;
O único residual é o oxigênio dissolvido sobre decomposição;	O ozônio é altamente corrosivo e reativo, portanto requer materiais resistentes à corrosão, tais como aço inoxidável;
Por ser gerado no local, existem poucos problemas associados à segurança do transporte e manuseio;	Tecnologia mais complexa de desinfecção quando comparada ao cloro e a radiação ultravioleta, requerendo complicados equipamentos e eficientes sistemas de contato;
Eleva a concentração de oxigênio dissolvido no efluente, podendo assim eliminar a necessidade de reaeração e necessidade de se elevar a concentração de oxigênio dissolvido no corpo receptor;	A geração de ozônio requer muita energia, devendo ser gerado no local de uso; Decai rapidamente em altos valores de pH e temperaturas;
Tratamento de água com ozônio não conduz a uma elevação dos sólidos totais dissolvidos;	Subprodutos orgânicos halogenados são formados particularmente na presença de bromo e matéria orgânica;
Pequenos tempos de tratamento (aproximadamente dez minutos para o ozônio, comparando com 30 a 45 do cloro).	O ozônio é extremamente irritante e possivelmente tóxico, portando o gás não utilizado deve ser destruído para prevenir a exposição dos trabalhadores.

Fonte: Adaptado de Metcalf & Edy (2016); Vigneswaran & Visvanathan (1985); USEPA (1999) e Trevisani (2015).

De acordo com Ornelas & Aisse (2004), as vantagens do uso do ozônio são:

- O ozônio é 3125 vezes mais rápido do que o cloro na inativação de bactérias, sendo 100 vezes mais solúvel em água;
- Não produz toxinas na água;
- É gerado no local de utilização;
- Quando consumido, decompõe-se naturalmente em oxigênio;
- Gastos com transporte, manuseio e estoque não são necessários;
- No tratamento de águas e alimentos configura tecnologia de fácil manejo, apresentando resultados satisfatórios;

- Os subprodutos orgânicos da ozonização de efluentes domésticos tratados em nível secundário apresentam pouca ou nenhuma toxicidade em nível agudo;
- A redução da cor, mesmo em dosagens baixas necessárias para desinfecção, tem se mostrado efetiva.

Atribuem-se como significativas vantagens sobre alternativas físico-químicas, complementando o Quadro 3, o preconizado por Gonçalves & Kechinski (2011), os quais fundamentam que a tecnologia do ozônio: i) pode ser gerada *in situ*; ii) é uma das mais ativas frente aos agentes oxidantes disponíveis; iii) não produz compostos halogenados tóxicos nas reações; iv) atua de forma mais rápida e completa do que outros agentes desinfetantes comuns; v) reage de forma mais efetiva com a maioria dos vírus.

O ozônio tem as seguintes vantagens, segundo os autores supracitados:

- i) É o oxidante e desinfetante mais forte disponível comercialmente para o tratamento de soluções aquosas e misturas gasosas contaminadas com poluentes oxidáveis e / ou microrganismos;
- ii) Somente parcialmente solúvel em água, essa solubilidade é suficiente e estável de modo que suas propriedades de oxidação e / ou desinfecção possam ser aproveitadas;
- iii) À medida que o ozônio trabalha com a oxidação / desinfecção, ou quando se decompõe automaticamente, o produto indeterminado do próprio ozônio é o oxigênio; e reage com uma grande variedade de compostos orgânicos, através de diferentes taxas;
- iv) Os subprodutos orgânicos da ozonização são oxigenados. Os produtos orgânicos halogenados não podem ser produzidos durante a ozonização, a menos que o íon brometo esteja presente. A capacidade do ozônio na produção livre de brometos na oxidação de íons brometo é uma desvantagem do ozônio no tratamento de piscinas e torres de resfriamento;
- v) A tecnologia do ozônio é limpa, sustentável e segura para manuseio, pois não pode ser armazenado e, portanto, deve ser usado *in situ*. Se um vazamento de ozônio for detectado, cessa o fluxo de energia elétrica para o gerador de ozônio isso interrompe a produção de ozônio adicional.

Para os autores, o ozônio tem as desvantagens:

- i) Alto custo em comparação com outras técnicas de oxidação/ desinfecção devido ao fato de que o ozônio deva ser gerado *in situ*, isso elimina a economia de produtos químicos;
- ii) A geração de ozônio mais econômica comercialmente (por efeito corona) é um processo eletricamente ineficiente devido ao fato de mais de 75 % da energia elétrica enviada para um gerador ser convertida em calor e luz. Portanto, o principal custo operacional da produção de ozônio é a energia elétrica. Mesmo tendo em conta esse fato, o ozônio pode ser e muitas vezes é mais econômico que as técnicas de tratamento alternativas;
- iii) Enquanto o ozônio é um oxidante potente e pode reduzir os níveis bacterianos em cultura, o uso em operações de processamento de alimentos onde existem bactérias dentro da matéria orgânica é mais difícil;
- iv) Uma vez que o ozônio é o agente mais poderoso disponível, também é o mais perigoso dos oxidantes. Esse perigo foi reconhecido nos estágios iniciais da pesquisa de ozônio e as técnicas foram desenvolvidas para garantir a prevenção de acidentes de ozônio.

2.7 Subprodutos da Ozonização

Para Trevizani (2015), o ozônio tem um alto potencial de oxidação, existe preocupação quanto à natureza dos subprodutos formados e dificuldades de identificação e quantificação de possível toxicidade dos compostos individuais.

Para a autora, mesmo com poucas informações, alguns compostos específicos como aldeídos, cetonas e ácidos carboxílicos, têm sido identificados como subprodutos da ozonização (TREVIZANI, 2015; VIDAL, 2003; GOTTSCHALK *et al.*, 2010; LANGLAIS *et al.*, 1991).

Os intermediários e subprodutos formados na degradação de muitos corantes podem apresentar potencial altamente perigoso, como os dos corantes azo (aminas aromáticas), muito deles carcinogênicos e tóxicos (KAO *et al.*, 2001; TREVIZANI, 2015; MARTINS *et al.*, 2006; SLEIMAN *et al.*, 2007). Esses compostos são difíceis de serem removidos da água devido à alta solubilidade e podem ser transportados pelo

efluente e permanecer nos corpos receptores. Mesmo assim, os corantes azo são considerados a maior classe de corantes utilizados na indústria têxtil (ABRAHAM *et al.*, 2003; CASTRO, 2016).

Conforme Wang *et al.* (2002), “os testes de toxicidade têm mostrado ser um meio econômico e efetivo e podem ser incluídos na rotina de monitoramento de efluentes, a fim de avaliar o risco ambiental do tempo de exposição de corantes azo ao ozônio e das substâncias auxiliares de tingimento usados no acabamento em indústrias têxteis” (TREVIZANI, 2015).

De acordo com Mahmoud (2006) a mineralização dos compostos a dióxido de carbono e água não é sempre viável do ponto de vista econômico para compostos difíceis de degradar, pois requereria alta dosagem de ozônio (necessidade de otimização). A autora estudou a mineralização do corante Preto Ramazol B com ozônio puro em duas condições de pHs (3 e 11) e ozônio combinado com catalisadores em pH 3. A Tabela 7 mostra os resultados obtidos pela autora, ou seja, indicam a porcentagem de mineralização desse corante, de acordo com o processo empregado.

Tabela 7 - Mineralização do corante Preto Ramazol B, de acordo com o processo empregado

Processo	% mineralização
O ₃ /pH 3	35
O ₃ /pH 11	57
O ₃ /pH 3/H ₂ O ₂	50
O ₃ /pH 3/Mn ²⁺	68
O ₃ /pH 3/H ₂ O ₂ /Mn ²⁺	89
O ₃ /pH 3/Fe ³⁺	60
O ₃ /pH 3/MnO ₂	63

Fonte: Mahmoud (2006).

O ozônio reage lentamente com compostos alicíclicos e trihalometanos. Compostos aromáticos com grupos substituintes desativadores reagem mais lentamente do que compostos com grupos substituintes ativadores. Grupos desativadores tendem a diminuir a densidade negativa dos grupos benzênicos e naftalênicos. Na Tabela 8, são mostrados grupos que funcionam como desativadores e ativadores e seus respectivos graus de efeito (SILVA, 2006).

Tabela 8 - Grupos que ativam e desativam compostos aromáticos

Ativador	Efeito	Desativador
-NH ₂ , -NHR, -R ₂ , -OH, -O ⁻	Forte	-NO ₂ , -NR ₃ ⁻
-OR, -NHCOR	Intermediário	SO ₃ ⁻ , -C≡N
-fenil, -R	Fraco	-F, -Cl, -Br, -I

Fonte: Silva (2006).

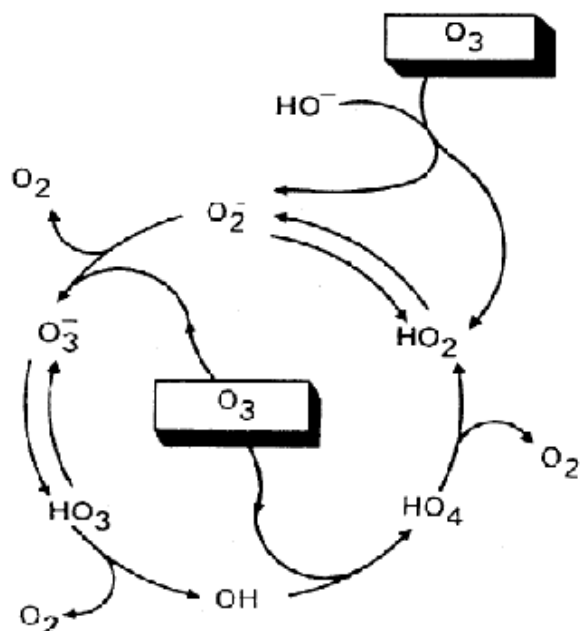
O ozônio decompõe-se em água pura devido à reação com íons hidróxidos (OH⁻), o que dá início a uma sucessão de reações envolvendo a formação de radicais. A reação que dá origem a isso é apresentada pela Equação (13):



Em solução aquosa, o ozônio pode reagir com os compostos orgânicos através de reações diretas, as quais envolvem o ozônio molecular ou através de reações indiretas, que envolvem reações com os radicais hidroxila (OH[°]) formados da decomposição do ozônio (SILVA *et al.*, 2011; DI BERNARDO & DANTAS, 2008; VIDAL, 2003; USEPA, 1999; LANGLAIS *et al.*, 1991).

As *reações indiretas* do ozônio molecular são favorecidas em meio alcalino e ocorre com a decomposição do ozônio na água e formação dos radicais hidroxilas OH[°]. Três diferentes etapas são consideradas na reação: Iniciação Radicalar, Propagação e Finalização com Ruptura da Cadeia Radicalar (GOTTSCHALK *et al.*, 2010; VON GUNTEN, 2000; KUNZ *et al.*, 2002; MAHMOUD, 2006). Essa decomposição é ilustrada na Figura 5, que representa a interação entre o ozônio e íons hidróxido, presentes em água.

Figura 5 - Esquema demonstrativo das principais espécies formadas na decomposição do ozônio em água pura pela interação com o íon hidróxido (OH^-)



Fonte: Glaze, Kang & Chapin (1987); Grassi & Jardim (1993); Alves (2013).

Os dois mecanismos de ação do ozônio competem pelo substrato (composto a ser oxidado). As reações *diretas* do ozônio molecular com os compostos dissolvidos são bastante lentas e seletivas. Devido a esse caráter seletivo, pequenas doses de ozônio produzem grande efeito sobre determinadas etapas em sistema de tratamento de águas e efluentes (SILVA *et al.*, 2011; DI BERNARDO & DANTAS, 2008; USEPA, 1999; LANGLAIS *et al.*, 1991). As reações indiretas são muito mais rápidas, porém não seletivas, a hidroxilação geralmente é seguida da abertura do ciclo aromático, levando a formação de aldeídos, cetonas e ácidos (VIDAL, 2003; GOTTSCHALK *et al.*, 2010; LANGLAIS *et al.*, 1991).

Hoigné *et al.* (1985) e Gordon (1985) defendem mecanismos diferentes sobre a cadeia de reações, contudo para ambos a reação fundamental desse mecanismo é a com o íon hidróxido. Para soluções alcalinas o modelo de Gordon é o mais aceito (ALVES, 2013). A remoção do ânion superóxido e do radical hidroxila, ambos formados nessa cadeia de reações, diminuem a velocidade de decomposição do ozônio.

A Tabela 9 e a Tabela 10 apresentam modelos para as reações que ocorrem devido à presença de ozônio na água.

Tabela 9 - Mecanismo de decomposição do ozônio em água pura a 20°C

Reações
Iniciação
$O_3 + OH^- \rightarrow HO_2^\bullet + O_2^\bullet$
Propagação
$HO_2^\bullet \rightarrow O_2^\bullet + H^+$
$O_2^\bullet + H^+ \rightarrow HO_2^\bullet$
$O_3 + O_2^\bullet \rightarrow O_3^\bullet + O_2$
$HO_3^\bullet \rightarrow O_3^\bullet + H^+$
$HO_3^\bullet \rightarrow O_2 + HO^\bullet$
$O_3 + HO^\bullet \rightarrow HO_4^\bullet$
$HO_4^\bullet \rightarrow HO_2^\bullet + O_2$
Terminação
$HO_4^\bullet + HO_4^\bullet \rightarrow H_2O_2 + 2 O_3$
$HO_4^\bullet + HO_3^\bullet \rightarrow H_2O_2 + O_2 + O_3$

Fonte: Hoigné *et al.* (1985); Beltran (2005); Alves (2013).

Tabela 10 - Mecanismo de decomposição do ozônio em água pura a 20°C e condições alcalinas

Reações
Iniciação
$O_3 + OH^- \rightarrow HO_2^- + O_2$
$O_3 + OH_2^- \rightarrow HO_2^\bullet + O_3^\bullet$
Propagação
$HO_2^\bullet \rightarrow O_2^\bullet + H^+$
$O_2^\bullet + H^+ \rightarrow HO_2^\bullet$
$O_3 + O_2^\bullet \rightarrow O_3^\bullet + O_2$
$O_3^\bullet + H_2O \rightarrow HO^\bullet + O_2 + OH^-$
$O_3^\bullet + HO^\bullet \rightarrow HO^\bullet + O_2^\bullet$
$O_3 + HO^\bullet \rightarrow HO_2^\bullet + O_2$
$HO_2^- + H^+ \rightarrow H_2O_2$
$H_2O_2 \rightarrow HO_2^- + H^+$
Terminação
$O_3 + OH^\bullet \rightarrow O_3 + OH^-$
$HO^\bullet + CO_3^{2-} \rightarrow HO^- + CO_3^\bullet$
$CO_3^\bullet + O_3 \rightarrow O_2 + O_2^\bullet + CO_2$

Fonte: Gordon *et al.* (1985); Beltran (2005); Alves (2013).

Uma vez que a decomposição do ozônio é fundamentalmente envolvida com o íon hidróxido, a sua taxa de decomposição tende a crescer com o aumento do pH. A presença de carbonatos e bicarbonatos na água também afeta negativamente o processo de ozonização, porque consomem o radical hidroxila produzido. Segundo Glaze *et al.* (1987) em pH alcalino, o carbonato prevalece sobre o bicarbonato e como aquele reage numa taxa vinte vezes maior do que esse, acaba consumindo mais rapidamente o radical hidroxila.

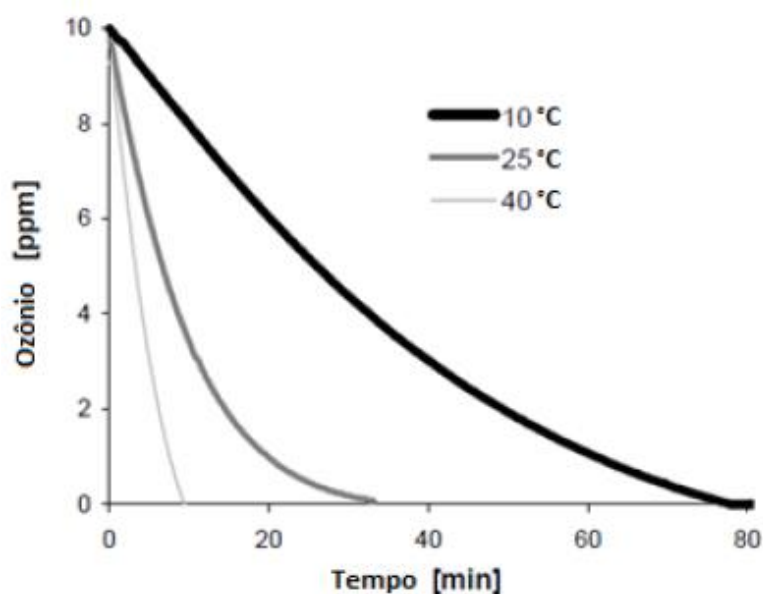
Para o autor supracitado, mesmo em pH ácido, existem espécies que promovem a decomposição do ozônio. Metais, como Mn^{2+} , Fe^{2+} e Ti^{2+} , entre outros, são empregados como agentes catalisadores para promoverem a formação de radicais hidroxilas. Entretanto, se presentes em grande quantidade, acabam consumindo esses radicais formados e produzindo íons hidróxidos, conforme a Equação (14):



Hoigne *et al.* (1983) estudaram as taxas de reações do ozônio com matérias orgânicas e inorgânicas. No estudo desses autores, foram selecionados grupos amino para reagir com ozônio. Foi concluído que aminas, como amônio não reagem com ozônio. Esse resultado é favorável para a ozonização, pois a amônia não aumenta a demanda de ozônio, diferentemente do que ocorre no uso do cloro.

Além desses fatores, para os autores, a temperatura também exerce influência na taxa de decomposição do ozônio, conforme mostra a Figura 6, que apresenta a concentração de ozônio em água pura, em função do tempo, para diferentes temperaturas.

Figura 6 - Concentração de ozônio em água pura, em função do tempo para Temperaturas de 10, 25 e 40°C.



Fonte: Eriksson (2005).

2.8 Métodos Óticos para Caracterização de Compostos

Para Settle (1997), métodos óticos são amplamente empregados na química analítica (caracterização de soluções e processos) e envolvem medidas que se baseiam em luz (fontes luminosas) e diferentes métodos de radiação eletromagnética. As interações dessa radiação com a matéria, para o autor, são o principal objetivo do estudo da espectroscopia e esses métodos classificam-se de acordo com a região do espectro eletromagnético envolvido na medição (RANZAN, 2014; BOFF, 2018).

Para Boff (2018), os métodos espectroscópicos baseiam-se na medida da quantidade de radiação produzida ou absorvida pelas moléculas ou pelas espécies atômicas de interesse.

Segundo Holler *et al.* (2009), entre os tipos de interação estudados pela espectroscopia, os mais interessantes envolvem as transições entre vários níveis de energia das espécies químicas. Para os autores, outros tipos de interações como refração, reflexão, interferência e difração e espalhamento elástico relacionam-se às mudanças de propriedades globais dos materiais, mais do que os níveis energéticos

de átomos ou moléculas. O modo de detecção e a energia da radiação empregada interferem grandemente na observação do tipo de interação (RANZAN, 2014).

Para Ranzan (2014), o apelo maior para utilização de métodos analíticos óticos deve-se à possibilidade de desenvolvimento de sensoriamento em linha, pouca ou nenhuma necessidade de preparo de amostras, devido a essa técnica ser rápida, não destrutiva e não invasiva.

Entre os métodos óticos de grande destaque, estão as técnicas que se baseiam em espectroscopia *Raman*, a espectroscopia vibracional (espectrometria por infravermelho) e espectroscopia de luminescência molar (incluem medições por fluorescência, quimiluminescência e fosforescência).

Os dois métodos óticos apresentados no presente estudo foram o FTIR - UATR e Fluorescência 2D (EF2D), a fim de caracterização das amostras bruta e ozonizadas em pHs 3, 7 e 11 do reator batelada e futura aplicação na concepção do sistema piloto em processo contínuo (quantificação ou mensuração de compostos de interesse).

Essas duas técnicas justificam características muito interessantes: nenhuma ou baixa necessidade de preparo de amostras, rapidez, serem não destrutivas ou invasivas, não gerarem resíduos, instrumentação aplicável a corantes e robustez, além de que em uma mesma análise, quantifica-se mais de uma propriedade de interesse com a correta manipulação de espectros, ou seja, medidas ou análises quantitativas podem ser feitas com grande sensibilidade para compostos fluorescentes ao natural (RANZAN, 2014).

2.8.1 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier

Para Boff (2018), a espectroscopia de infravermelho (IR) baseia-se na medição do estiramento, flexão e torção de ligações covalentes em grupos funcionais presentes em uma amostra, após exposição à energia eletromagnética na região do infravermelho (geralmente definida entre $4000 - 400\text{cm}^{-1}$). As ligações covalentes que exibem um momento dipolar, C-C, C-H, O-H, C=O e N-H, podem absorver radiação infravermelha em diferentes frequências características, dependendo das massas dos átomos e a força das ligações (HOLLER *et al.*, 2009). As frequências vibratórias são úteis para a identificação de grupos funcionais e determinação estrutural.

Conforme Boulet *et al.* (2007) e Almeida (2013), a espectroscopia com Transformada de Fourier (FTIR) é uma técnica não destrutiva que possui vantagens como rapidez na obtenção dos dados, facilidade de preparação e necessidade de uma pequena quantidade de amostra.

Segundo Silverstein *et al.* (2007) e Almeida (2013), o espectro de infravermelho é característico da molécula como um todo, mas certos grupos de átomos dão origem a bandas que ocorrem mais ou menos na mesma frequência, independentemente da estrutura da molécula. Para os autores, é justamente a presença dessas bandas características de grupos que permitem a obtenção de informações estruturais dos corantes e essas informações são obtidas através das análises espectrais.

Silverstein *et al.* (2007) e Almeida (2013), afirmam que a energia infravermelha corresponde à região do espectro situada na faixa em números de ondas entre 14290 e 200cm^{-1} . A região situada entre $4000 - 400\text{cm}^{-1}$ é a mais importante para a análise de compostos orgânicos.

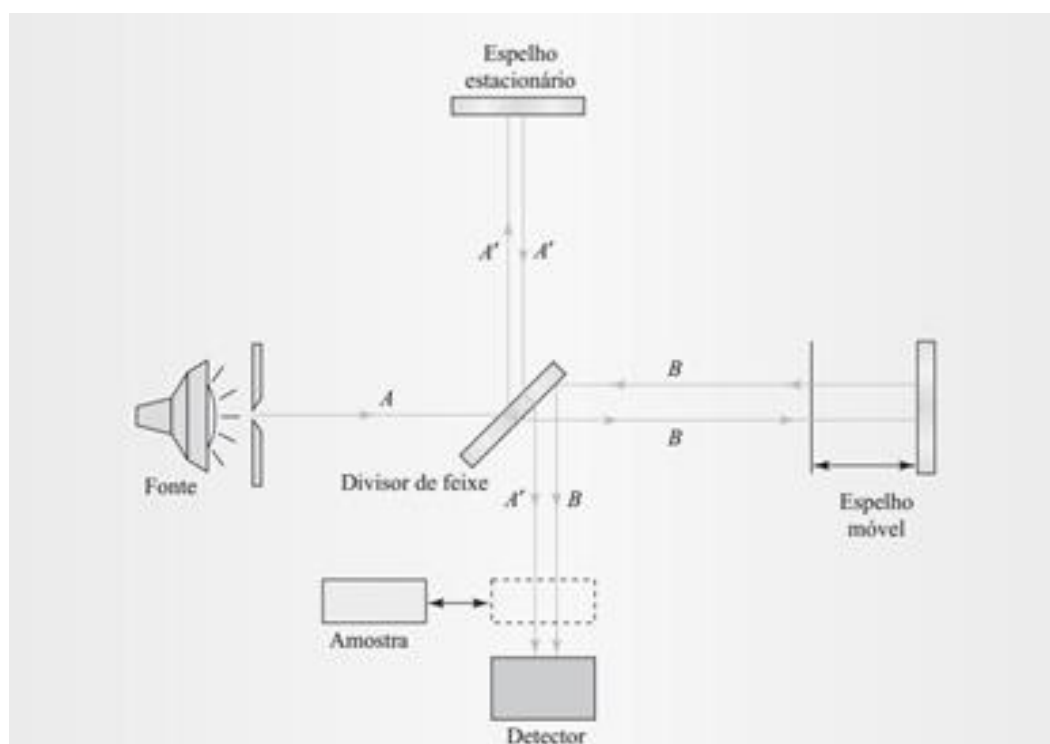
Com intuito de análise, o espectro no infravermelho ($4000 - 400\text{cm}^{-1}$) pode ser dividido em três regiões:

- Região 1: compreendida entre 4000 a 1300cm^{-1} , denominada região de grupos funcionais, onde geralmente aparecem poucas bandas de absorção, as quais se referem aos estiramentos de ligações dos principais grupos funcionais na molécula como O-H, N-H e C=O. As ligações triplas absorvem em torno de 2200cm^{-1} seguidas pelas ligações duplas, à direita em 1700cm^{-1} ;
- Região 2: compreendida entre 1300 e 700cm^{-1} , segundo os autores, é muito complexa, onde aparecem muitas bandas, sendo chamada de *impressão digital*, serve para confirmar a identidade de determinado composto. Isômeros que apresentam espectros idênticos nas outras regiões apresentarão diferença nessa mesma faixa de número de ondas (comparação de picos dessa região);
- Região 3: de 700 a 400cm^{-1} , geralmente apresenta bandas fortes nos casos de compostos aromáticos, heteroaromáticos e alquenos (SILVERSTEIN *et al.*, 2007; BARBOSA, 2007; ALMEIDA 2013).

Silverstein *et al.* (2007) e Holler *et al.* (2009), demonstram em tabelas de correlações, a frequência de grupos funcionais orgânicos. Para os autores, a maioria da frequência de grupos se encontra no intervalo de 3600cm^{-1} a 1250cm^{-1} , algumas se encontram na região de impressão digital. Essas incluem a vibração de tensão do grupo C-O-C a aproximadamente 1200cm^{-1} e a vibração da tensão de enlace ou ligação C-Cl entre 700 e 800cm^{-1} , os picos de intervalo de 2900cm^{-1} a 3000cm^{-1} correspondem a uma vibração de enlace ou ligação C-H e geralmente indica a presença de um ou mais grupos alcanos.

Conforme Boff (2018), por apresentar grande sensibilidade, a espectroscopia de infravermelho com Transformada de Fourier é capaz de apresentar evidências da presença de grupos funcionais nas substâncias analisadas, podendo ser usada para identificar compostos ou composição química, pois para o autor, cada grupo funcional terá uma absorção própria. A Figura 7 demonstra um diagrama de funcionamento prático do espectrômetro, na qual a radiação no infravermelho passa através da amostra, sendo comparada com aquela transmitida na ausência de amostra, registrando o resultado na forma de bandas de absorção.

Figura 7 - Diagrama de um espectrômetro com transformada de Fourier



Fonte: Adaptado de Boff (2018).

2.8.2 Espectroscopia por (de) Fluorescência 2D (ou bidimensional)

Segundo Lindemann *et al.* (1998), a espectroscopia fluorescente é uma das ferramentas de importância significativa no campo de pesquisa biofísica e bioquímica (Ciências Biológicas). Aplicam-se assim, segundo os autores, em sequenciamento de DNA, pesquisas biotecnológicas, análises forenses e genéticas, entre outras (PESSOA, 2015).

Para Lakowicz (2006), entre as vantagens da técnica, cita-se: praticidade de operação por não exigir o emprego de mão de obra especializada e metodologias caras, alta sensibilidade para detectar componentes em solução e metabólitos e não necessitam usar traçadores radioativos para a maioria dos compostos da medição. Para o autor, os métodos óticos possuem grande potencial para o desenvolvimento de servidores *online* e são em sua maioria não destrutivos e não invasivos.

Para Williams (1981), a Luminescência é a emissão de luz de uma substância qualquer que ocorre devido a estados eletrônicos excitados. Esse fenômeno, geralmente divide-se em três modalidades (Fluorescência, Fosforescência e Quimioluminescência) e para o autor, dependem da natureza dos estados de excitação que dão origem a esse fenômeno.

A Fluorescência, Fosforescência e Quimioluminescência, são efeitos semelhantes baseados na mudança ou não do *spin* eletrônico. A fluorescência geralmente é observada em grupos aromáticos, compostos alifáticos ou em estruturas com ligações duplas altamente conjugadas.

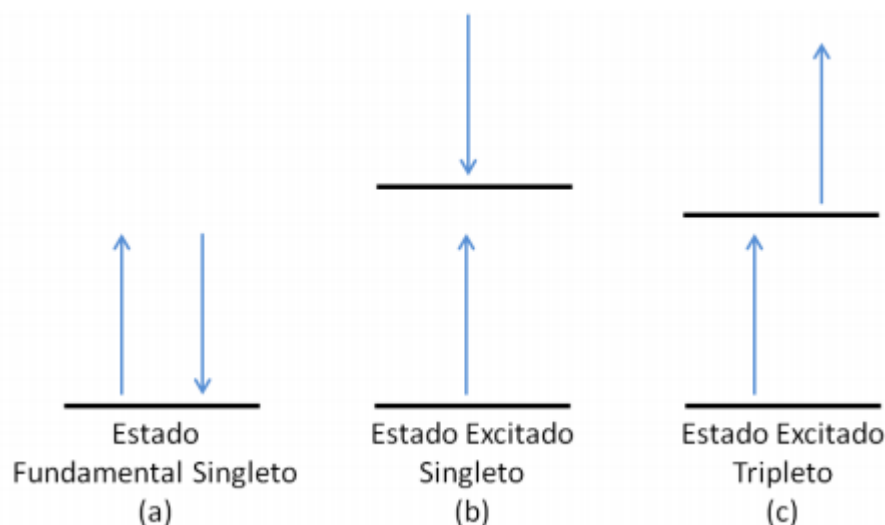
Para Boof (2018), a fluorescência é um processo de fotoluminescência no qual os átomos ou moléculas são excitados por absorção de radiação eletromagnética.

Para Holler *et al.* (2009), a fosforescência e a fluorescência são fenômenos que se baseiam em mecanismos semelhantes, então, denominam-se pelo termo geral “fotoluminescência”. Para os autores, esses dois fenômenos diferem, devido à fluorescência não envolver uma troca no *spin* eletrônico, ao contrário da fosforescência. Por essa razão, os tempos de vida dos estados de excitação da fluorescência são menores que os da fosforescência. Usualmente, emite-se a fotoluminescência em comprimento de onda maior aos da radiação de excitação (HOLLER *et al.*, 2009).

Segundo Holler *et al.* (2009), *estado singleto* é o estado molecular onde todos os *spins* eletrônicos estão emparelhados, nesse caso não existe nenhum desdobramento dos níveis eletrônicos de energia se exposto a um campo magnético. Para os autores, forma-se um estado excitado singleto ou *tripleto*, quando um dos pares de elétrons de uma molécula é excitado em nível mais alto de energia. No estado excitado singleto, o *spin* do elétron promovido ainda permanece emparelhado com o elétron do estado fundamental. No estado tripleto, os *spins* dos dois elétrons tornam-se desemparelhados, e, portanto, estão paralelos (HOLLER *et al.*, 2009).

A Figura 8 é uma representação gráfica da diferença entre os estados eletrônicos fundamental, excitado singleto e excitado tripleto (HOLLER *et al.*, 2009).

Figura 8 - Estados eletrônicos excitados singleto/tripleto. As setas representam a direção do *spin* das moléculas



Fonte: Holler *et al.* (2009).

Nota: Em (a) é mostrado o estado eletrônico fundamental. Para o autor, no estado fundamental, ou de energia mais baixa, os *spins* estão sempre emparelhados e o estado é denominado de estado Singleto. Em (b) e (c) são mostrados os estados eletrônicos excitados. Quando os *spins* permanecem emparelhados no estado excitado, a molécula encontra-se em um estado excitado singleto (b). Se os *Spins* se tornam desemparelhados, a molécula está em um estado excitado tripleto (c).

Para Lakowicz (1985) e Ranzan (2014), observa-se que a energia do estado excitado tripleto é menor do que a do estado excitado singleto. Para os autores, as propriedades de uma molécula no estado excitado singleto diferem significativamente daquelas em estado excitado tripleto. Por exemplo, uma molécula é paramagnética em estado tripleto e diamagnética em estado excitado singleto. Ressalta-se que uma transição singleto-tripletto (que envolve uma mudança no estado eletrônico) é menos provável que o correspondente à transição singleto-singleto (LAKOWICZ, 1985).

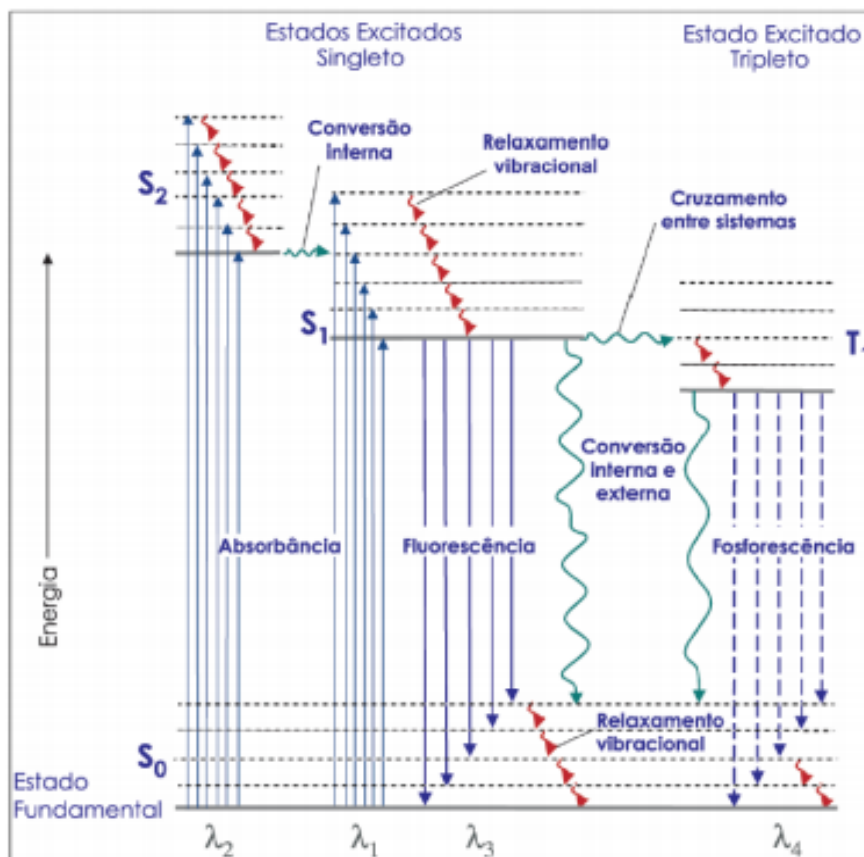
Exemplificando o funcionamento da análise espectrométrica, o *diagrama de Jablonski*, apresentado na Figura 9, ilustra o processo entre absorção e emissão de luz, servindo como base para entender os fenômenos de luminescência. A linha horizontal mais espessa na parte inferior do diagrama representa o estado fundamental S_0 da molécula, que à temperatura ambiente, pode ser entendida como a energia média das moléculas da solução. As linhas espessas superiores representam os níveis de energia de três estados eletrônicos fundamentais excitados, são eles: S_1 e S_2 estados eletrônicos singletos e T_1 o primeiro estado eletrônico tripleto (LAKOWICZ, 1985; HOLLER *et al.*, 2009; RANZAN, 2014).

Vários níveis energéticos vibracionais estão associados a cada um dos estados eletrônicos, conforme ilustrado pelas linhas mais finas. Como a excitação do estado fundamental para o estado tripleto envolve uma transição de pequena probabilidade de ocorrência, essa não é mostrada no Diagrama (LAKOWICZ, 2006).

Para Whitford & Julien (2007) e Holler *et al.* (2009), uma das características que atraem o uso de métodos luminescentes é a sua inerente sensibilidade, com limites de detecção até três ordens de magnitude melhores que aqueles encontrados na espectroscopia de absorção. Para os autores, em casos específicos e em condições controladas, é possível detectar uma única molécula em solução por espectroscopia de fluorescência. Outra característica de interesse nos métodos fotoluminescentes é a alta faixa linear de concentrações (RANZAN, 2014).

Na indústria têxtil, essa técnica é interessante devido à grande parte dos compostos de interesse em efluentes, inclusive corantes, dispensam o preparo de amostras e emitem naturalmente fluorescência (RANZAN, 2014).

Figura 9 - Diagrama de níveis de energia parciais, mostrando alguns dos processos que ocorrem para um sistema (moléculas) fotoluminescente



Fonte: Adaptado de Holler *et al.* (2009); Harris (2010); Zollinger (2003).

Segundo Wang *et al.* (2011), o fenômeno da fluorescência é aquele observado em estados excitados do tipo singlete (onde o elétron presente no orbital excitado está pareado com o elétron no estado fundamental).

Para Boff (2018), as espécies são excitadas e após retornar ao estado fundamental, o elétron excitado emite rapidamente energia (libera excesso de energia), na forma de fótons (HOLLER *et al.*, 2009). Para os autores, a taxa de emissão de fluorescência é tipicamente de 10^8 Hz, resultando em um tempo de meia vida médio de aproximadamente 10^{-8} segundos e devido ao pequeno tempo de emissão de fluorescência, essas medidas requerem sofisticados equipamentos óticos e eletrônicos (RANZAN, 2014).

Conforme Croney, Jameson & Learmonth (2001), o fenômeno da fluorescência ocorre tipicamente em moléculas contendo grupos aromáticos com transições de baixa energia. Para os autores, compostos alifáticos ou estruturas com dupla ligação altamente conjugada também podem apresentar fluorescência.

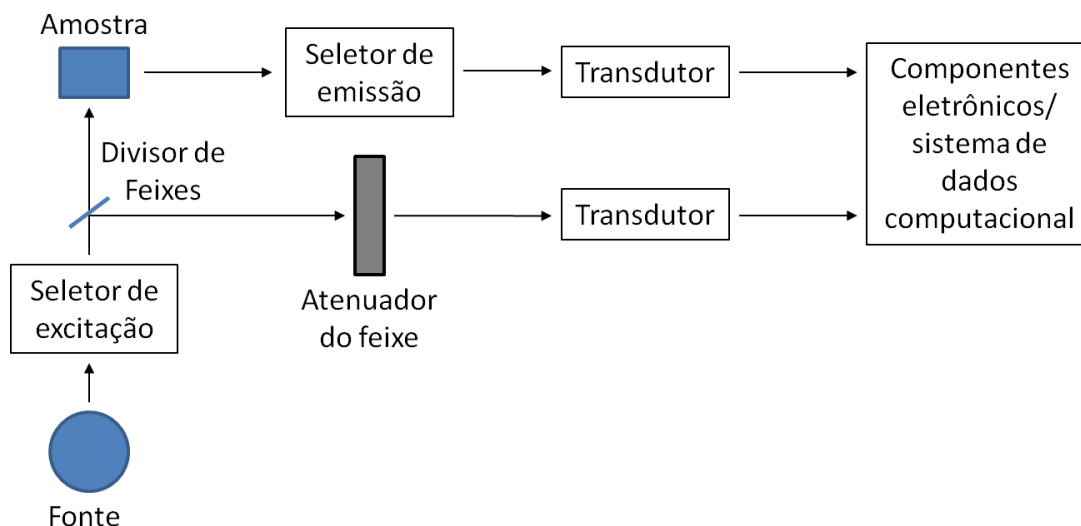
Para Holler *et al.* (2009); Ranzan (2014) e Boof (2018), os dados de Espectroscopia por Luminescência total são geralmente apresentados no chamado Espectro de Fluorescência 2D, na forma tridimensional ou em gráficos de contorno. Para os autores, ambos gráficos apresentam o sinal de Luminescência em função dos comprimentos de onda de excitação e dos comprimentos de onda de emissão, simultaneamente. O conjunto desses dados que dá origem a esse gráfico é referido (denominado) usualmente como Matriz de Excitação/Emissão.

Para Ranzan (2014), a fluorescência tem as seguintes características:

- Alta sensibilidade: Pode detectar até ppbs (três ordens de magnitude maior que os espectros por absorbância);
- Existe uma possível faixa linear a baixas concentrações;
- É muito influenciada pelo meio;
- As amostras podem sofrer diversas formas de supressão de fluorescência;
- É uma tecnologia dominante em grande parte das análises de proteínas e meios biológicos devido aos efeitos de FRET (*Förster resonance energy transfer*) e *Dark Quencher*: substância que absorve a energia de excitação de um fluoróforo e não emite fluorescência, ou seja, quando perto de um fluoróforo, elimina a fluorescência deste.

A Figura 10 mostra o esquema (diagrama de blocos) de um fluorômetro. A fonte de radiação divide-se em dois feixes. O feixe da amostra passa pelo seletor de comprimento de onda de excitação em direção à amostra. A fluorescência emitida é isolada pelo seletor do comprimento de onda de emissão antes de atingir o transdutor. O feixe de referência é atenuado antes de atingir o transdutor. Para Holler *et al.* (2009), os componentes eletrônicos e o sistema computacional calculam a razão da intensidade de fluorescência para a intensidade do feixe de referência, que cancela o efeito das flutuações da intensidade da fonte.

Figura 10 - Componentes de um Espectrofluorômetro



Fonte: Holler *et al.* (2009); Ranzan (2014).

A indústria têxtil pouco utiliza a técnica de espectroscopia por fluorescência, porém de acordo com Cory & McKnight (2015), as análises de hidroquinonas têm características fortes, devido a suas estruturas químicas em índices de qualidade de água (desinfecção), reuso ou degradação desses compostos.

2.9 Quimiometria e Análise de Componentes Principais - PCA

Para Rodrigues Júnior (2015), a quimiometria utiliza métodos estatísticos e matemáticos para a análise de dados multivariados com o intuito de extrair informação, eficiência e melhora das medidas de processos químicos (nos dados multivariados), para isso, diversas variáveis são analisadas simultaneamente. Para o autor, o uso das ferramentas quimiométricas tornou possível a interpretação e processamento de dados devido ao aumento da capacidade de processamento dos computadores, da instrumentação analítica e da habilidade de adquirir dados rapidamente.

Conforme Souza & Poppi (2011) e Bernardino (2011), a quimiometria envolve a aplicação de métodos matemáticos, estatísticos e computacionais para interpretar, investigar, classificar e fazer previsão de conjuntos de dados de interesse químico.

Para os autores, o uso desse tipo de ferramenta pode fazer com que informações sejam evidenciadas a partir de um elevado conjunto de dados, como por exemplo, dados espectrais.

Para Bovolini (2010) e Carvalho (2018), a quimiometria utiliza métodos matemáticos com o objetivo de selecionar e otimizar procedimentos experimentais, possibilitando a análise de dados de maior complexidade. Dentro da quimiometria, para os autores, destaca-se a Análise de Componentes Principais (PCA).

Segundo Bernardino (2011) e Carvalho (2018), a análise por componente principal é uma técnica utilizada para análise multivariada. Para as autoras, a técnica é classificada como um método não supervisionado, ou seja, que não necessita de uma suposição inicial sobre os dados para identificar amostras.

Conforme Souza, Madari & Guimarães (2012), o PCA tem como objetivo a redução da dimensionalidade dos dados, extraindo desses as informações mais significativas e de maior influência para a compreensão de um determinado conjunto de amostras. Através desse método é possível evidenciar as amostras que possuem alguma característica similar, de forma que o primeiro componente principal capture a direção de maior variabilidade dos dados, e que cada componente seguinte capture a maior variância possível, sob a restrição de ser ortogonal aos componentes anteriores (ZIMMERMANN, GUIMARÃES & PERALTA-ZAMORA, 2008).

Para Bernardino (2011) e Carvalho (2018), nessa análise a matriz de dados é decomposta em duas matrizes nomeadas como escore e peso, mais uma matriz de erro. Os pesos são os cossenos dos ângulos entre as variáveis originais e os componentes principais (PC), representando o quanto cada variável original contribui para o componente principal. Para as autoras, os escores retratam as relações de semelhança entre as amostras, assim, os dados podem ser agrupados através de combinações lineares, construindo um novo conjunto de eixos que são representados pelas componentes principais.

Conforme Beebe, Pell & Seasholtz (1998) e Ranzan (2014), o PCA é uma ferramenta quimiométrica que:

- busca evidenciar similaridades ou diferenças em amostras de um determinado conjunto de dados;

- define um novo conjunto de variáveis, obtidas através da transformação ortogonal aos originais (VARELLA, 2008);
- supera problemas de colinearidade;
- a direção do primeiro novo eixo contém a maior variância explicada dos dados originais;
- cada nova variável subsequente é ortogonal às variáveis antecedentes, mas sempre na direção que contém a maior variação remanescente.

Dessa forma, o resultado da análise PCA, é um conjunto de vetores ortogonais entre si, chamados de Componentes Principais (PC - *Principal Component*), resultantes do agrupamento de variáveis altamente correlacionadas (RANZAN, 2014).

Para Gredilla *et al.* (2012), a Análise de Componentes Principais (PCA) baseia-se na decomposição da matriz de dados original, calculando novas (e poucas) variáveis (componentes principais) que são combinações lineares das originais. Para os autores, essas variáveis são ortogonais entre si e descrevem as fontes máximas de variância dos dados.

Resumidamente, para Reddy (2011) e Souza & Poppi (2011), o PCA reduz a dimensionalidade do conjunto de dados originais, condensando as informações mais relevantes contidas na matriz desses dados, nos primeiros componentes principais (BERNARDINO, 2011; RANZAN, 2014).

Para Ranzan (2014), a ideia por trás do uso de PCA vem do fato de que sistemas de grandes dimensões são compostos muitas vezes por muitas variáveis que agregam pouca ou nenhuma informação útil. Para o autor, em uma análise detalhada de espectros de alta resolução, por exemplo, comprimentos de onda em vizinhanças próximas são altamente correlacionadas e contém informações similares, que poderiam ser filtradas escolhendo os comprimentos de onda que possuem a maior informação ou então aqueles que se diferem dos demais. Esse processo pode basear-se em agrupamento de variáveis e seleção de um representante de cada grupo. Entretanto, para o autor, essa abordagem é um tanto elaborada e leva a diferentes resultados dependendo dos critérios de agrupamento e descarte empregados (RANZAN, 2014).

Conforme Shlens (2009), PCA é uma ferramenta padrão para análise de dados moderna devido à simplicidade e por possuir uma única solução analítica e geralmente levar a uma representação dos dados mais simples de ser interpretada. Para o autor, a desvantagem do método, por sua vez, é que não produz como resultado um pequeno grupo de variáveis originais que carregam em si a informação útil do sistema, mas sim um pequeno grupo de PCs (novas variáveis criadas), no qual todas as variáveis de entrada estão representadas (RANZAN, 2014).

Segundo Ranzan (2014), por fim, a análise PCA permite identificar o grau de correlação entre variáveis de entrada e permite determinar (pelo menos de forma aproximada) quantas delas são necessárias para descrever a informação contida no conjunto de dados, ou o problema em questão, de maneira satisfatória. Assim, para o autor, se um número qualquer de PCs exprime toda a informação independente em um grande conjunto de dados, é provável que esse mesmo número de variáveis originais possa ser utilizado para modelar o sistema em questão de forma satisfatória.

Como avaliação inicial, a rotina de análise PCA é realizada. Essa etapa busca primeiramente avaliar qual é o possível número de variáveis independentes existentes dentro de cada conjunto espectral. A estimativa baseia-se na quantidade de PCs que carregam consigo a maior quantidade de variância acumulada (superior a 95%). Essa informação pode ser extrapolada de forma provisória para a quantidade de pares de fluorescência (Emissão/Excitação) necessários para o desenvolvimento de um modelo representativo dos dados amostrais. A estimativa inicial serve como base para escolha do tamanho ideal dos modelos quimiométricos. Apesar dessa iniciativa inicial, diversos tamanhos de modelo (quantidade de pares de excitação/emissão) são testados e sua qualidade em função do tamanho é comparada com os resultados preliminares descritos.

A metodologia PCA é utilizada, além de fonte de informação qualitativa a respeito dos dados espectrais, no desenvolvimento de gráficos de escores. Esses gráficos apresentam as coordenadas de cada amostra, em função dos seus componentes principais, permitindo a avaliação das características dos espectros dentro dos conjuntos amostrais. Esse tipo de avaliação, referida como Análise de *Clusters*, permite a segmentação dos conjuntos amostrais de acordo com afinidade

dos dados espectrais, indicando amostras qualitativamente equivalentes (CADIMA, CERDEIRA & MINHOTO, 2004).

Para Souza & Poppi (2011), a análise dos resultados gerados pelo PCA é essencialmente a análise de *scores* e dos *loadings*. Os *scores* representam a relação de similaridade entre as amostras e a avaliação dos *loadings* permite entender quais variáveis contribuem mais para o agrupamento observado no gráfico dos *scores* (BERNARDINO, 2011; RODRIGUES JÚNIOR, 2015).

Conforme Brereton (2007) e Rodrigues Júnior (2015), dentre as análises quimiométricas, a Análise de Componentes Principais (PCA) é uma técnica de redução de dimensionalidade não supervisionada, sendo um método clássico para avaliar medidas multivariadas em análises químicas. Para os autores, o método quimiométrico é o mais difundido e significativo para planejamento de experimentos, otimização de condições de processo e para extração e interpretação de informações químicas relevantes, pois se consegue a partir de um conjunto de dados físico-químicos (métodos matemáticos e estatísticos) extrair tais conclusões, como correlações de similaridade ou diferenças. Ainda, para os autores, a técnica de PCA é simples e possui uma única solução analítica e geralmente leva a uma representação de dados muito simples de ser interpretada. Também tem por objetivo fornecer um mapeamento em poucas dimensões, concentrando a maior parte da informação dos dados originais. O PCA fornece um mapeamento em poucas dimensões, oriundo de matrizes de dados de grandes dimensões, concentrando a maior parte da informação contida nos dados originais. *Scores* são as coordenadas das amostras em um novo espaço e *Loadings* são novas dimensões em combinações lineares das variáveis originais. *Scores* e *Loadings* referem-se ao termo componente principal. A multiplicação matricial dos *Scores* com a matriz transposta de *Loadings* leva a uma aproximação da matriz original de dados. Os autores salientam que o número máximo de PCs (componentes principais) de uma matriz de dados é igual a menor dimensão dessa matriz, seja pelo número de amostras ou de variáveis (RANZAN, 2014).

2.10 Toxicidade de Azocorantes

Os corantes podem ser encontrados na produção de diferentes indústrias como alimentícia, têxtil e couro, cosmética e celulose (DEZOTTI *et al.*, 2008; ALMEIDA *et al.*, 2004; DEL VECCHIO, LOPEZ & FÉRIS, 2018). Entretanto, a de couro e têxtil são as indústrias com maior consumo, utilizando cinquenta por cento da produção mundial de corante (SLEIMAN *et al.*, 2007). Entre os problemas da produção da indústria têxtil, encontram-se os efluentes com corantes azoicos. Esses apresentam alto tempo e custo em tratamento convencional físico-químico e biológico e possuem alta toxicidade. A disposição inadequada e de maneira irregular e a ineficiência nos tratamentos de efluentes atingem o meio ambiente e a saúde do homem (HOUK, 1992; SARAYU & SANDHYA, 2012).

De acordo com Dutra (2010), deve ser conferida uma atenção especial aos corantes como agentes tóxicos no efluente de indústria têxtil. Dentre esses, as classes dos azoicos (naftóis) e ácidos (incluem metais como cromo, cobre, estanho e alumínio) são os que apresentam maior toxicidade, além dos corantes enxofre e reativos em menor grau. Por outro lado, para o autor, os corantes reativos são os que apresentam maior estabilidade e persistência, devido a sua estrutura complexa e sua origem sintética, o que resulta na baixa biodegradabilidade do efluente (RAFI *et al.*, 1997; GUARATINI & ZANONI, 2000; FACHINI *et al.*, 2018).

Para Kunz *et al.* (2002) e Ribas (2016), dentre os compostos existentes nos efluentes têxteis, os corantes estão entre os mais agressivos ao meio ambiente, pois mesmo em pequenas concentrações provocam poluição visual e alterações nos ciclos biológicos do meio aquático, principalmente nos processos de modificação de atividade de fotossíntese e do regime de solubilidade dos gases, principalmente oxigênio indispensável para a vida aquática (KAO *et al.*, 2001; BASTOS, 2002; SOUZA & PERALTA-ZAMORA, 2005; CERVANTES, ZAIA & SANTANA, 2008; ROSA, 2009; EJDER-KORUCU, GÜRSES & DOGAR, 2015; CARVALHO, 2016).

Segundo Bae & Freeman (2007), 10 a 50mg/l de azo corantes solúveis já são capazes de tornar o corpo receptor altamente colorido. Além da poluição visual, para os autores, alguns corantes azo e seus produtos de biotransformação têm se mostrado tóxicos. Para Ferraz (2011), outro fato preocupante é a potencialidade de

provocar danos ao material genético (efeito mutagênico), que alguns corantes desse grupo possuem. Essa atividade, para Chung & Cerniglia (1992); Scotti *et al.* (2018); Fachini *et al.* (2018); Brambilla *et al.* (2019), está intimamente relacionada com a posição e natureza dos substituintes ligados ao grupo azo.

Para Pinheiro *et al.* (2004); Bae & Freeman (2007); Ferraz (2011) e Pereira & Alves (2012), os corantes azoicos são os que apresentam maior toxicidade, pois há formação de aminas aromáticas com potencial carcinogênico devido ao meio redutor ser favorável para a clivagem redutiva nos anéis aromáticos (ligação azo).

O corante 10B possui duas pontes azo. Na clivagem podem ser formados para Brambilla *et al.* (2019) os produtos: Anilina (CAS 62-53-3) e 4-Nitroanilina (CAS 100-01-6). Para os autores, essa observação sugere que a clivagem da ligação azo e a formação de 4-Nitroanilina pode causar propriedades genotóxicas ao 10B.

Alguns corantes azoicos podem produzir cloraminas e organoclorados com grande toxicidade que, além de tóxicas quando clivadas, podem produzir subprodutos indutores de efeitos carcinogênicos (CHUNG & CERNIGLIA, 1992; HOUK, 1992; RAJAGURU *et al.*, 1999; JAGER, HAFNER & SCHNEIDER, 2004; ASHRAF *et al.*, 2006; FERRAZ, 2011). Como prováveis efeitos adversos da exposição a esses corantes sintéticos tóxicos, têm-se: náuseas, dor de cabeça, alergias, irritação da pele, dermatites, até câncer no organismo humano (HOUK, 1992; KUNZ *et al.*, 2002; GOLKA *et al.*, 2004; LIMA *et al.*, 2007; MACHADO *et al.*, 2011; GRELUK & HUBICKI, 2011; ODY, 2014; HIJAZI *et al.*, 2015; GARG *et al.*, 2015; CHUNG, 2016; FACHINI *et al.*, 2018; BRAMBILLA *et al.*, 2019).

2.11 Ecotoxicologia

Conforme Rand (1995), Toxicologia é o estudo dos efeitos de produtos químicos de origem natural ou antropogênica sobre os organismos em vários níveis de organização, desde o subcelular, até uma comunidade ou ecossistema. Para o autor, essa ciência enfoca, principalmente, as alterações que são consideradas adversas para a recuperação dos processos biológicos que deveriam acontecer se a exposição aos agentes terminasse.

Segundo Plaa (1982), a Ecotoxicologia é o ramo da toxicologia que estuda os efeitos tóxicos das substâncias naturais ou artificiais, sobre organismos vivos. Sisino & Oliveira Filho (2013); Eliseu (2015) afirmam que as substâncias são consideradas tóxicas quando provocam alterações na homeostase do organismo, produzindo uma resposta danosa. Para os autores, faz-se necessária a interação de três elementos básicos: uma substância (agente), que seja capaz de produzir um efeito; um sistema biológico, com o qual a substância possa interagir e o efeito (resposta) que possa ser considerado nocivo ao sistema biológico.

Ferrari *et al.* (2004) e Pandard *et al.* (2006) afirmam que somente as análises físico-químicas tradicionais, cujos limites são estabelecidos em legislação, não são capazes de distinguir entre as substâncias que são inertes no ambiente e as que afetam os sistemas biológicos, ou seja, essas análises não são suficientes para a avaliação do potencial de risco ambiental dos compostos. Para os autores, permite-se através dos testes de toxicidade, avaliar o nível de risco e o potencial que os efluentes descartados podem vir a apresentar ao meio ambiente e ao homem no descarte.

Michaels & Lewis (1985) afirmam que existe uma escassez de estudos relacionados à presença de corantes em efluentes de indústria de tingimento. Isso se deve ao fato de que corantes comerciais usados pelas indústrias são compostos por mistura de substâncias, muitas vezes de estrutura química não publicada ou desconhecida. Para Oliveira (2005), essa situação infelizmente ainda persiste e novos corantes são produzidos, sintetizados e usados sem testes adequados quanto a sua toxicidade. Assim, para a autora, apesar da grande quantidade desses corantes serem lançados no meio ambiente, a avaliação da qualidade de efluentes de indústrias de tingimento, quanto à presença dessas substâncias, tem sido pouco realizada.

Os testes ou ensaios de ecotoxicidade consistem em expor as espécies-teste representativas do ambiente a várias concentrações de uma ou mais substâncias, durante um determinado período de tempo. Observa-se seus efeitos sobre as funções biológicas, como o crescimento, desenvolvimento, reprodução, metabolismo e morte (SISINNO & OLIVEIRA FILHO, 2013; ELISEU, 2015).

Segundo Lermen *et al.* (2004) e Begum & Vijayaraghavan (1999), parâmetros metabólicos, como reservas de carboidratos (glicogênio, glicose e lactato) são usados com frequência como indicadores gerais de estresse fisiológicos em peixes, assim esses parâmetros podem estar alterados nos tecidos e no sangue.

2.12 Biomarcadores: Metabolismo de Carboidratos

Conforme Lehninger *et al.* (2002), a glicose é o principal combustível do metabolismo animal e pode ser armazenada na forma de glicogênio no fígado e nos músculos, destacando-se como um importante parâmetro no metabolismo dos organismos. Esse carboidrato é um substrato energético que pode ser utilizado por todos os tecidos; o fígado é o primeiro tecido a extrair e utilizar a glicose para satisfazer as necessidades energéticas imediatas dos hepatócitos, o restante é armazenado na forma de glicogênio; a glicose proveniente do intestino e que foi metabolizada pelo fígado, vai através do sangue, para os outros tecidos; o músculo pode utilizar glicose do sangue ou de suas próprias reservas de glicogênio que são relativamente altas (MATTE, 2013).

Conforme Magalhães & Ferrão Filho (2008), uma situação de estresse ocorre quando se altera um fator ambiental ou quando um organismo se encontra fora do seu nicho ecológico. Para os autores, o estresse é uma reação do organismo como resposta a um agente invasor na tentativa de escapar das adversidades e preservar a vida.

Matte (2013) em um estudo da contaminação de águas com doses sub-letais de agroquímicos, avaliou a alteração de parâmetros orgânicos, o que indicaria uma agressão ao organismo; entre os parâmetros avaliados estão diversos parâmetros hematológicos, níveis hormonais como os de cortisol e alterações celulares e teciduais. Para a autora, o metabolismo poder ser alterado por influência endócrina e os danos oxidativos podem, paralelamente, afetar células de outros tecidos como fígado e músculo, gerando impacto direto sobre seu metabolismo (KREUTZ *et al.*, 2008; FIOREZE *et al.*, 2006).

Além da glicose, níveis alterados de lactato plasmático, muscular e hepático em frente a uma situação de estresse (físico/químico) para compensar as necessidades energéticas, foram demonstradas por Begum & Vijayaraghavan (1999); Crestani *et al.* (2006); Gluszczak *et al.* (2006); Fonseca *et al.* (2008).

Segundo Oruç & Üner (1999) e Eliseu (2015), os níveis de lactato têm sido muito utilizados como medida de metabolismo anaeróbio. Para os autores, o aumento dessa atividade metabólica parece ser uma resposta rápida para o esgotamento de energia causado pela falta de oxigênio, que ocorre após exposição a componentes tóxicos.

A via glicolítica é utilizada em todos os tecidos na qual uma molécula de glicose é oxidada a duas moléculas de piruvato no processo anaeróbio, tem-se por objetivo, fornecer energia conservada na forma de trinta e duas moléculas de ATP (trifosfato de adenosina) no processo aeróbio (NELSON & COX, 2011; ELISEU, 2015; GUYTON & HALL, 2017; MELLO, 2017). Para os autores, é a via essencial do metabolismo de carboidratos (energético).

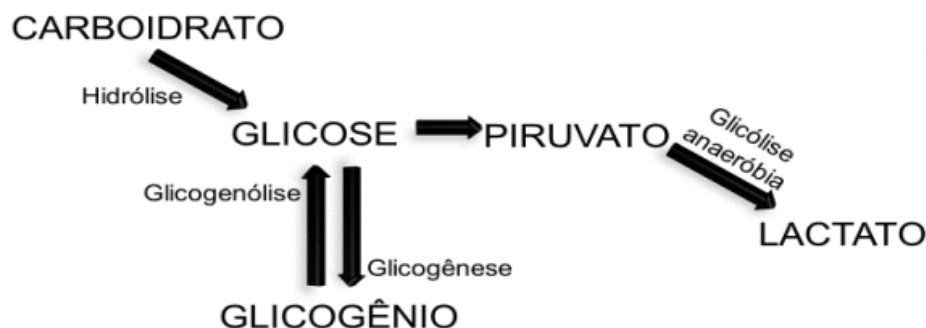
O piruvato é o produto final da glicólise nas células com mitocôndrias e com fornecimento adequado de oxigênio, também denominada glicólise aeróbia, pois necessita da presença do oxigênio (CAMPBELL & FARRELL, 2016; ELISEU, 2015; MELLO, 2017).

Alternativamente, para Seixas Filho (2004); Campbell & Farrell (2016); Eliseu (2015) e Mello (2017), pode ocorrer a fermentação da glicose em ácido pirúvico (piruvato), que é reduzido e o seu produto resultará em ácido láctico (lactato), que recebe a denominação de glicólise anaeróbia, não necessitando da participação do oxigênio.

A glicólise anaeróbia (Figura 11) permite a produção de ATP em células sem mitocôndrias e onde o oxigênio esteja em quantidade insuficiente (CHAMPE *et al.*, 2009; ELISEU, 2015).

De acordo Harris (2007), ao contrário da glicólise, que produz ATP, a gliconeogênese, a síntese de “novo de glicose”, requer ATP, sendo, portanto um processo que requer energia. Assim, através da gliconeogênese podem ser geradas moléculas de glicose a partir de outras moléculas orgânicas tais como lactato, piruvato, glicerol e alguns aminoácidos (RAHAMI & ABDOLLAH, 2007).

Figura 11 - Representação esquemática da Glicólise com processo anaeróbico



Fonte: Mello (2017).

2.13 Legislação ambiental e limites de descarte de efluentes de indústria têxtil

Ao iniciar um projeto de tratamento de efluentes, deve-se ter o conhecimento da legislação aplicável em cada nível da administração:

- a) Federal: Conselho Nacional do Meio Ambiente – Resolução CONAMA Nº 430/2011 (Complementa e altera a resolução Nº 357/2005); Agência Nacional de Águas – ANA; Portaria Nº 518/2004 Ministério da Saúde pública;
- b) Estadual: Conselho Estadual do Meio Ambiente – RS – CONSEMA;
- c) Municipal: Secretaria do Meio Ambiente.

A Classificação pelo CONAMA para os corpos de águas doces, salobras e salinas ocorre, conforme a salinidade e a qualidade requerida para os usos mais importantes (DUTRA, 2010).

A Resolução 237/1997, estabelece a obrigatoriedade do Licenciamento Ambiental para os empreendimentos ou atividades de vestuário, da indústria têxtil, de artefatos de tecidos representados por empresas ou instituições que atuam no beneficiamento de fibras têxteis de origem animal, vegetal e sintéticas; no acabamento e fabricação de tecidos e fios; na estamparia, tingimento e acabamentos em peças de tecidos diversos e em peças do vestuário. Consideram-se essas empresas ou instituições como apresentando um grau de degradação ambiental médio. Essa Portaria visou a disciplinar a ampliação, instalação, localização e operação de atividades e empreendimentos que usam recursos ambientais e considerados potencial ou efetivo poluidor ou daqueles que, sob forma qualquer possam provocar degradação ambiental (ROSA, 2009; DÁVILA, 2016).

A Resolução CONAMA Nº 430/2011 (Complementa e altera a resolução Nº 357/2005) estabelece “a proibição de corantes de fontes antrópicas que não possam ser removidas por processo de coagulação, filtração e sedimentação” e mediante a legislação 430 do ano de 2011 regulamenta que os efluentes não devam causar ou serem potenciais causadores de efeitos tóxicos aos organismos aquáticos no corpo receptor, conforme critérios de ecotoxicidade estabelecidos pelo órgão ambiental competente (BRASIL, 2005; BRASIL, 2011; DUTRA, 2010; SILVA, 2015; DÁVILA, 2016). Assim, para Carvalho (2016), os corantes de efluentes devem ser removidos totalmente através dos processos citados, sendo necessário, em muitos casos, etapas anteriores de tratamento. Segundo Zagatto & Bertoletti (2006) e Dutra (2010), a toxicidade de agentes químicos orgânicos no meio hídrico é avaliada através de *ensaios Ecotoxicológicos* com organismos representativos dos sedimentos do ambiente ou da coluna d’água, seja ele de água doce, marina ou estuarina. Castillo & Barceló (2001) citam que prováveis agentes tóxicos a *Vibrio fischeri* e *Daphna magna* presentes em efluentes têxteis são isômeros de nonilfenol etoxilado, álcool polietoxilato e diversos ftalatos (DUTRA, 2010). Meriç *et al.* (2005) verificaram que as técnicas de Fenton e O₃ foram efetivas na remoção da toxicidade, em contraponto ao processo de coagulação/floculação normalmente utilizado na indústria têxtil (DUTRA, 2010).

No Rio Grande do Sul, é aplicada a Resolução CONSEMA nº 128/2006 que “Dispõe sobre a fixação de Padrões de Emissão de Efluentes Líquidos para fontes de emissão que lancem seus efluentes em águas superficiais no Estado do Rio Grande do Sul” e também a Resolução CONSEMA nº 334/2016 (revoga a CONSEMA nº 129/2006) que “Dispõe sobre a definição de Critérios e Padrões de Emissão para Toxicidade de Efluentes Líquidos lançados em águas superficiais do Estado RS”.

Conforme a Resolução CONSEMA nº 129/2006, “toxicidade é a capacidade de que certos produtos e substâncias têm de gerar efeitos danosos aos organismos com os que entram em contato. É a propriedade potencial que uma amostra possui de provocar efeito adverso, consequência de sua interação com o organismo-teste”. Para atendimento dessa Resolução, os efluentes não devem ultrapassar os limites de toxicidade nela definidos para diferentes níveis tróficos. Isso significa que as

avaliações da potencial toxicidade dos efluentes devem ser realizadas não somente com organismos de diferentes espécies, mas também que representem as diferentes funções de um ambiente natural.

A Resolução CONSEMA nº 334/2016 (revoga a CONSEMA nº 129/2006) também estabelece os padrões de emissão para toxicidade em efluentes líquidos, industriais ou sanitários. O artigo nove da referida Resolução apresenta um quadro em que constam os valores máximos de toxicidade aguda, crônica e genotoxicidade, que são permitidos para lançamento de efluentes em corpos hídricos superficiais. Além dos padrões de emissão, a tabela também apresenta prazos específicos para atendimento aos padrões de emissão de acordo com a vazão máxima de lançamento de efluente líquido do empreendimento, presente na Licença de Operação da empresa ou instituição. Dividem-se em cinco diferentes classes de vazão para o estabelecimento dos prazos e seus respectivos padrões de emissão para atendimento à toxicidade. Os prazos estabelecidos foram alterados pela Resolução CONSEMA nº 251/2010.

A Resolução CONSEMA nº 251, de 16 de dezembro de 2010, prorroga os prazos estabelecidos no artigo 9º da Resolução CONSEMA nº 334/2016 (revoga a Resolução CONSEMA nº 129/2006). Seu artigo 1º prorroga por dois anos, a partir de dezembro de 2010, os prazos estabelecidos para o atendimento aos padrões de emissão para toxicidade definidos no artigo 9º da Resolução CONSEMA nº 334/2016 (revoga a Resolução CONSEMA nº 129/2006).

O Quadro 4 apresenta um resumo dos novos prazos estipulados para atendimento da Resolução CONSEMA nº 334/2016 (revoga a Resolução CONSEMA nº 129/2006) e os padrões de emissão estabelecidos para cada classe de vazão.

Quadro 4 - Classe de vazão, padrões de toxicidade e prazos para atendimento da Resolução CONSEMA

Prazos	Vazão do Efluente (m ³ /dia)				
	< 100	100 a 500	500 a 1.000	1.000 a 10.000	> 10.000
2010				FT = 1	sem tox. crônica genotoxicidade
2012	1 < FT < 4	1 < FT < 4	1 < FT < 4	sem toxicidade crônica	
2014			FT = 1		
2016	FT = 1	FT = 1	sem toxicidade crônica	sem genotoxicidade	
2018		sem toxicidade crônica	sem genotoxicidade		
2020	sem toxicidade crônica	sem genotoxicidade			
2022	sem genotoxicidade				

Fonte: Resolução CONSEMA nº334/2016 (revoga a Resolução CONSEMA nº 129/2006).

2.14 Bioindicadores aplicados em estudos de ecotoxicidade

Para Callisto & Gonçalves (2002), bioindicadores “são comunidades biológicas, espécies ou grupos de espécies cuja presença, distribuição e quantidade indicam a magnitude de impactos ambientais em um sistema aquático”. Na atualidade, diversas espécies vêm sendo utilizadas no mundo em testes de ecotoxicidade. Geram-se assim, subsídios importantes para uma melhor caracterização e avaliação dos efeitos de diferentes contaminantes em corpos receptores.

Bioindicadores são usados para indicar um desvio do *status* normal, em nível celular, histológico, bioquímico ou fisiológico, quando o indivíduo ou espécie é exposto a um contaminante (LIVINGSTONE, 1993; MELLO, 2017).

Conforme Clements (2000) e Mello (2017), bioindicadores expostos a compostos tóxicos são estudados em condições laboratoriais controladas, com o objetivo de auxiliar no estabelecimento de causa e efeito aplicáveis a situações de contaminação em populações no campo.

Um bioindicador ideal deve sobreviver em ambientes saudáveis, mas também apresentar resistência relativa ao contaminante (AKAISHI, 2004; MELLO, 2017). Deve-se escolher o bioindicador com comportamento, fisiologia e genética bem conhecida, com o objetivo de facilitar a compreensão dos resultados (OLMI *et al.*, 2008; MELLO, 2017).

Segundo Magalhães & Ferrão Filho (2008), os principais grupos de organismos testes usados nos ensaios Ecotoxicológicos são bactérias, equinoides, macrófitas, microalgas, microcrustáceos, moluscos, oligoquetas, peixes e poliquetas, representando diferentes níveis tróficos e ecossistemas. Para ecossistemas aquáticos, o uso de espécies de peixes é bastante eficiente, devido à fácil amostragem e por serem componentes comuns (FREITAS & SIQUEIRA SOUZA, 2009; MELLO 2017).

Para Zagatto (1999), os testes de toxicidade usam organismos vivos diretamente afetados pela poluição/contaminação dos ecossistemas aquáticos onde vivem e são chamados de bioindicadores. Para o autor, existem diferentes espécies e grupos de organismos teste usados nos ensaios de toxicidade, conforme Tabela 11.

Tabela 11 - Exemplo de organismos utilizados em testes de toxicidade.

ORGANISMO	EXEMPLOS
Algas e Plantas	<i>Scenedesmus subspicatus</i> <i>Dunaliella tertiolecta</i> <i>Lemna minor</i> <i>Lactuca sativa</i>
Invertebrados	<i>Daphnia magna</i> <i>Ceriodaphnia dubia</i> <i>Artemia salina</i> <i>Paracentrotus lividius</i>
Microorganismos	<i>Pseudomonas fluorescens</i> <i>Aliivibrio fisheri</i> <i>Spirillum sp</i> <i>Azospirillum brasilense</i>
Peixes	<i>Danio rerio</i> <i>Oncorhynchus mykiss</i> <i>Pimephales promelas</i>

Fonte: Adaptado de Arenzon A., Neto T. J. P. & Gerle W. (2011).

De acordo com Sisino & Oliveira Filho (2013), existem vários ensaios com uso de peixes que são consumidores secundários e nas avaliações Ecotoxicológicas representam os vertebrados nos ecossistemas aquáticos. Os autores recomendam espécies de fácil manutenção em laboratório e pequeno tamanho, destaca-se assim, a espécie *Danio rerio* (ANDRADE, 2004). Essa espécie tem sido usada como modelo para monitoramento de poluentes orgânicos para estudos de toxicologia (DAI *et al.*, 2014; MELLO, 2017).

2.15 *Danio rerio* (zebrafish)

Conforme Knie & Lopes (2004); Dammski *et al.* (2011); Arunachalam *et al.* (2013); Eliseu (2015) e Mello (2017), o *Danio rerio*, popularmente conhecido como *zebrafish* ou paulistinha é um peixe tropical de água doce cipriniforme, onívoro, ovíparo, teleósteo, da família dos ciprinídeos, originário da Ásia, nativo de rios e córregos da Índia. Esses peixes têm ampla distribuição geográfica desde Bangladesh, Índia, Myanmar, Nepal e Paquistão.

Para Spence *et al.* (2008); Dammski *et al.* (2011) e Eliseu (2015), algumas populações introduzidas habitam as águas dos Estados Unidos da América (Estados da Califórnia, Connecticut, Flórida e Novo México) e América do Sul. Para os autores, essa espécie é mais frequentemente encontrada em águas calmas, em campos de cultivo de arroz ou perto da borda de rios e riachos, sendo adaptáveis a uma gama de temperaturas amplas: 6 a 38°C.

Conforme ABNT NBR 15088 (2016); Knie & Lopes (2004); Dammski *et al.* (2011); Eliseu (2015) e Mello (2017), essa espécie possui comprimento médio de três a cinco centímetros (Figura 12), vive em média três anos e suporta alterações de pH que variam de 5,9 a 8,5, atuando como consumidores secundários na cadeia alimentar aquática. Para os autores, a espécie demonstra sensibilidade a um grande número de substâncias tóxicas (metais pesados, disruptores endócrinos e poluentes orgânicos).

Figura 12 - *Danio rerio*



Fonte: Adaptado de Eliseu (2015).

O manejo desse bioindicador, a facilidade de manutenção e reprodução e os métodos laboratoriais para sua criação já estão bem estabelecidos na literatura (WESTERFIELD, 2007; ELISEU, 2015; MELLO, 2017).

Referente aos parâmetros do ambiente em que o *zebrafish* é exposto é de extrema importância a qualidade da água para a saúde e a produtividade. Portanto, esses parâmetros devem ser acompanhados e monitorados regularmente no laboratório (Tabela 12).

Tabela 12 - Níveis adequados e parâmetros recomendados.

PARÂMETROS	NIVEIS ADEQUADOS
Alcalinidade	50 – 100mg/L
Amônia Total	Zero
Dureza	75 – 200mg/L
Nitrato	Até 200mg/L
Nitrito	Zero
OD	Acima de 4mg/L
pH	6,8 – 8,5
Salinidade	0,5 – 2,0 g/L
Temperatura	24 – 28°C

Fonte: Adaptado de Dammski *et al.* (2011).

Segundo Spitsbergen & Kent (2003) e Eliseu (2015) há várias vantagens para o uso do *D. rerio* como uma espécie de modelo toxicológico e outras áreas, devido ao número crescente de publicações que têm utilizado esse organismo.

No início dos anos noventa, havia menos de cem publicações submetidas anualmente relacionadas com essa espécie. Na virada do século, isso aumentou para aproximadamente mil e, para Hill *et al.* (2005); Eliseu (2015), as médias estão em torno de três mil e quinhentas por ano. Para os autores, os principais benefícios do uso dessa espécie como modelo toxicológico sobre outras espécies de vertebrados são com o que dizem respeito à criação, seu rápido desenvolvimento e tamanho, reduz-se assim, o custo de criação e espaço de manipulação.

Para Hill *et al.* (2002); Dammski *et al.* (2011) e Eliseu (2015), em comparação com espécies maiores de peixes, o tamanho do *D. rerio* minimiza os custos, devido à necessidade de pequenas quantidades de soluções experimentais. Assim, diminuiu-se a quantidade de produtos químicos e material de laboratório, tanto para manter os peixes vivos e tratá-los, quanto para a realização de avaliações histológicas (pequena de materiais de montagem e lâminas de microscópio) e realização de vários ensaios com reagentes.

Conforme Lele *et al.* (1996) e Eliseu (2015), um pequeno grupo pode manter-se numa fração do espaço necessário para manter um grupo equiparável de salmões ou trutas, que também são modelos biológicos em investigação.

Além disso, de acordo com Barbazuk *et al.* (2000); Barabaran *et al.* (2005); Eliseu (2015) e Mello (2017), essa espécie apresenta um grau alto de similaridade com genes de camundongos e humanos (70% aproximadamente de homologia genética), quando comparados em sua sequência genética. Para os autores, os sistemas de neurotransmissão foram identificados nessa espécie e seu genoma é muito similar ao de mamíferos, incluindo a espécie humana.

Pesquisadores desenvolveram estudos para avaliar características de comportamento do *D. rerio*, como: (i) ansiedade (EGAN *et al.*, 2009); (ii) comportamento social e atividade locomotora (FONTAINE *et al.* 2008; SEIBT *et al.*, 2010) e (iii) estresse (CHAMPAGNE *et al.*, 2010; PIATO *et al.*, 2011; ROSA *et al.*, 2013).

Segundo Arunachalam *et al.*, (2013) e Eliseu (2015), essa espécie de vertebrado diploide é amplamente usada nas investigações associadas com as áreas, biologia comparada, biomédicas e evolutiva. Entretanto, para os autores, apesar da sua importância, pouco se sabe sobre sua distribuição nativa, *habitat* e história natural.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Os ensaios experimentais e a caracterização da solução aquosa bruta e tratada foram realizados no Laboratório de Hidráulica e Tratamento de Efluentes, no Campus Nova Santa Rita da Universidade La Salle e no Laboratório de Tecnologia em Engenharia Química – LATEQ – na Escola de Engenharia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS. Foram utilizados materiais e reagentes para os procedimentos operacionais de modo a atingir os objetivos propostos por esta pesquisa, conforme subitens a seguir.

3.1 Materiais e Reagentes Bioquímicos

Os equipamentos e instrumentos especiais (vidraria e reagentes) utilizados para o desenvolvimento da metodologia bioquímica foram: aquários de vidro nas medidas de 30x30x30cm, bombas de oxigenação sem carvão ativado para prevenir uma possível adsorção do contaminante, rede de captura tipo puçá e vidrarias de uso geral, balança (Bel Engineering, Mark 210A), banho-maria controlado (Biopar, BMD01), termômetros, agitador tipo vortex (Biomixer, QL-901), centrífuga de bancada com cruzeta de oito caçapas (Fanem, 206- BL), espectrofotômetro de absorção molecular na região do UV / visível (Femto, 700plus), pHmetro (Digimed, DM-22), máquina de gelo (Hexicrio), barrilete de PVC, cubeta de vidro para UV de 4,5ml, destilador 5L, geladeira e *freezer*, kits padrões comercial de glicose oxidase (GOD-Trinder marca Labtest Diagnóstica S. A.) e Lactato (Katal Biotecnológica Ind. Com Ltda) expressas em mmol/L e $\mu\text{mmo/L}$ respectivamente com Procedimentos Operacionais Padrão – POP ou Instruções de uso, micropipetadores (transferpet) marca Brand para medir amostras e reagentes e ponteiras descartáveis, Norma NBR 15088 da ABNT (2016) – Ecotoxicologia aquática Método de ensaio com peixes, pinça de inox, tubos e ensaios e Falcon de vidro (cônico) marca Pirex.

3.1.1 Corante

O corante comercial Amido *Black* 10B, utilizado neste trabalho, é produzido pela empresa Neon Química® Comercial Ltda (Suzano/SP, Brasil) ou Loba Chemie® Co (Índia). A pureza do corante comercial é determinada a partir de análises de cinzas e de informações do fabricante. A Tabela 13 apresenta a caracterização desse corante.

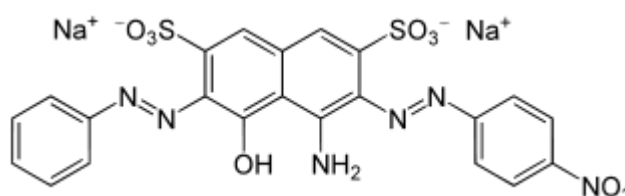
Tabela 13 - Características do corante Amido *Black* 10B

Fórmula molecular empírica	C ₂₂ H ₁₄ N ₆ Na ₂ O ₉ S ₂
CAS-Nº	1064-48-8
Solubilidade em água	10g/l a 25°C (pH 9,0)
Peso molecular	616,5g/mol
Forma	Sólido
Cor	Castanho escuro
Densidade bruta	~ 670kg/m ³
Solubilidade 0,1% em Água	Líquido límpido azul escuro

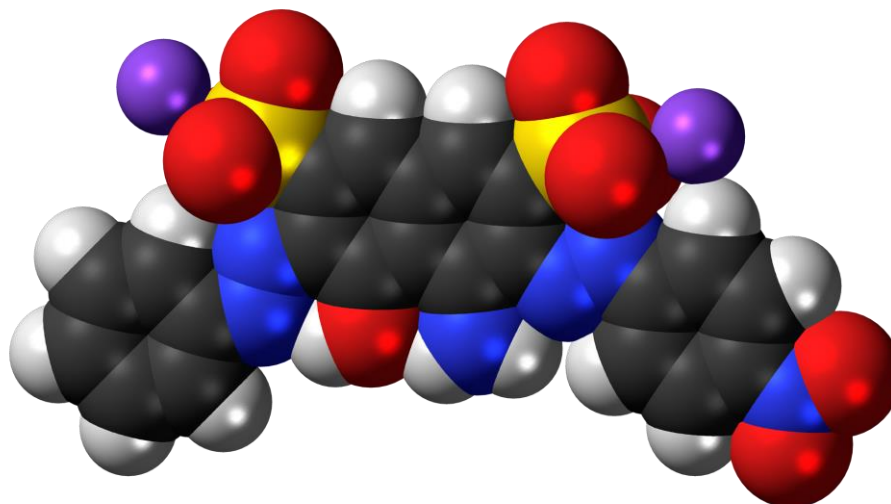
Fonte: Autoria própria (2018).

A estrutura química do corante Amido *Black* 10B é mostrada na Figura 13 e Figura 14. Essa estrutura possui dois grupos cromóforos (azo) e quatro auxócromos.

Figura 13 - Estrutura molecular do corante Amido *Black* 10B



Fonte: Senthilkumar *et al.* (2014).

Figura 14 - Estrutura molecular tridimensional do corante Amido *Black* 10B

Fonte: Empresas Loba Chemie Ltd e Neon Química Comercial Ltda (2018).

3.1.2 Reagentes

Nos ensaios de ozonização, utilizaram-se o corante Amido *Black* 10B em solução aquosa, conforme item 3.1.1, Peróxido de Hidrogênio 50% - H_2O_2 (marca Brentag Química Brasil®) e Sulfato Ferroso heptahidratado - $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (marca Synth®) (SALGADO *et al.*, 2009).

Os valores de pH dessa solução aquosa de corante foram controlados e ajustados com solução de Ácido sulfúrico (0,06M) – H_2SO_4 (marca Synth®) e soluções de Hidróxido de cálcio (0,01M) – $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (marca Neon®). Durante os experimentos, o residual de ozônio na corrente de saída do reator foi coletado (destruído) em dois frascos lavadores, contendo 200ml de solução saturada de Iodeto de Potássio – KI 2% (marca Qhemis®) de acordo com o método 2350E do *Standard Methods* (APHA, 2005; COELHO, 2008; CASTRO, 2016).

Toda a água usada na limpeza das vidrarias foi previamente destilada em um Destilador de água tipo Pilsen marca Biopar® e posteriormente deionizada em uma Coluna de Osmose Reversa marca Quimis®.

Para os testes de toxicidade foi utilizado o bioindicador *Danio rerio* machos, produtos para aquários e ração no Laboratório de Ecogenotoxicidade da Universidade La Salle – Campus Canoas/RS.

Água Milli-Q (ultrapura) foi utilizada na preparação das soluções aquosas com corante e foi produzida por um purificador de água classe I da marca Millipore®, modelo Direct Q 3UV.

3.1.3 Solução Aquosa

O efluente sintético utilizado neste trabalho foi uma solução aquosa do corante têxtil Amido *Black* 10B, com concentração de 100mg/L. Para os estudos em bancada, o efluente depois de preparado ficou acondicionado em bombona plástica de vinte litros sob resguardo de luz e em temperatura ambiente para posterior análise e tratamento.

3.1.4 Equipamentos

Estufa da marca DeLeo® foi utilizada em todos os procedimentos de secagem de materiais e vidrarias.

Para análise de degradação da solução aquosa de 100mg/L do corante nos pHs 3, 7 e 11 dos ensaios de Ozonização foi utilizado um espectrofotômetro UV/Vis marca Bel® modelo 1105. Esses parâmetros escolhidos baseiam-se no trabalho de Cuenca Romera *et al.* (2018).

Para análise do pH, foi utilizado um pHmetro digital da marca HANNA® modelo HI 842. A agitação do reator batelada foi realizada por um agitador magnético – chapa Fisaton® modelo 752; as filtrações das amostras foram feitas com uma bomba de vácuo marca Primatec® modelo 132; para análise da turbidez, foi utilizado um turbidímetro da marca HACH®.

Foi empregada para pesagem das amostras e reagentes uma balança analítica (quatro casas) monobloco, marca Shimadzu® modelo AY220 com selo de verificação do INMETRO.

Para geração de ozônio, foi utilizado um gerador da marca Ecozon®. O gás é gerado através de carga elétrica do efeito corona (SMITH, 2002), com capacitor a 220V. O equipamento permite controle na produção de ozônio (Quadro 5) com concentração de 0 a 3g h⁻¹, conforme ajuste de um *potenciômetro* ou chave seletora de tensão (0-100%).

A alimentação do gerador de ozônio é feita com oxigênio em concentrações maiores que 90% de pureza, que é muito superior aos 21% do ar ambiente (FORNARI, 2011). Esse oxigênio utilizado é produzido por um concentrador de oxigênio (PSA) da marca EverFlo 5 LPM (Phillips® HealphCare). A vantagem de utilizar um gerador de ozônio alimentado com oxigênio está na maior praticidade e rendimento e menor custo de manutenção (LAPOLLI *et al.*, 2003; COELHO, 2008; SILVA, 2015).

O analisador de carbono orgânico total, que foi utilizado neste trabalho, é da marca Shimadzu®, modelo TOC-VCSH, para análise das amostras nos tempos de 2, 5, 10, 20 e 30 minutos de reação. O pH das amostras foi ajustado para entre 3 e 7, porque se o pH passar de 8,4 pode prejudicar o tubo de combustão. O equipamento utiliza o método de oxidação por combustão catalítica em temperaturas próximas a 680°C, sendo dotado de detector de infravermelho não dispersível (NDIR). O equipamento é capaz de analisar carbono total (TC), carbono inorgânico (IC), carbono orgânico total (TOC) e carbono orgânico não purgável (NPOC) em amostras aquosas com concentrações nas faixas de 2,0mg/L a 100mg/L ou de 100mg/L a 1000mg/L (ppm).

Quadro 5 - Leitura de produção de Ozônio a 20°C e Oxigênio 95%

Posição do Potenciômetro	Alimentação de Oxigênio (LPM)	Produção de Ozônio (g/h)
1	5.....	0,93
	4.....	0,84
	3.....	0,76
	2.....	0,73
2	5.....	1,29
	4.....	1,25
	3.....	1,17
	2.....	1,14
3	5.....	1,56
	4.....	1,51
	3.....	1,44
	2.....	1,42
4	5.....	1,77
	4.....	1,73
	3.....	1,64
	2.....	1,62
5	5.....	1,98
	4.....	1,92
	3.....	1,82
	2.....	1,78
6	5.....	2,19
	4.....	2,09
	3.....	1,98
	2.....	1,91
7	5.....	2,34
	4.....	2,25
	3.....	2,12
	2.....	2,03
8	5.....	2,55
	4.....	2,40
	3.....	2,25
	2.....	2,14
9	5.....	2,73
	4.....	2,54
	3.....	2,38
	2.....	2,23
10	5.....	3,00
	4.....	2,64
	3.....	2,48
	2.....	2,29

Fonte: Manual do fabricante Empresa Ecozon® (2018).

Nota: LPM – litros por minuto
g/h – grama por hora

3.2 Experimentos

A eficiência global do processo de degradação e mineralização por ozônio em sistema de batelada do corante Amido *Black* 10B em solução aquosa depende de vários parâmetros. Neste trabalho, foram analisadas a influência do pH da solução, da concentração inicial de corante, presença de agente oxidante H_2O_2 e catalisador homogêneo Fe^{2+} , fluorescência e dos produtos intermediários formados durante a reação de ozonização.

3.2.1 Estudos de Bancada (em batelada)

Foram realizados alguns experimentos para entendimento e definição de parâmetros de processo para idealização e concepção de sistema por ozônio em coluna por processo contínuo futuro. Para avaliação da cinética de degradação do corante foi desenvolvida uma série de experimentos em bancada (regime de operação em batelada) para determinação de parâmetros de degradação. Esses testes preliminares são relatados a seguir.

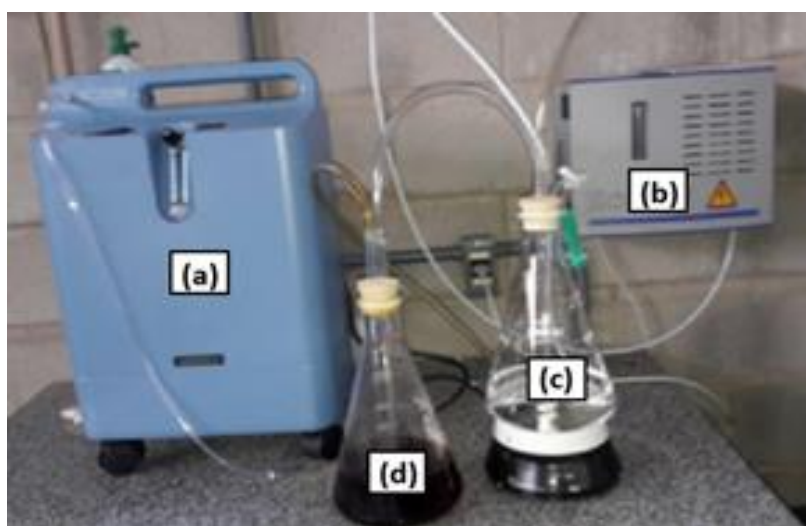
3.2.1.1 Avaliação da cinética de degradação de corante

Para esses estudos, foram realizados ensaios de degradação em função do tempo. Acrescentou-se volumes de 1000 ml de solução aquosa do corante Amido *Black* 10B com concentração de 100mg/L e pH 3 dessa solução, sem ajustes, em um reator ou frasco Erlenmeyer de 2000 ml (Figura 15), onde foi adicionado ozônio produzido no gerador e alimentado na base desse reator, através de um difusor poroso de bolhas, o que melhora a transferência de massa da fase gasosa para líquida. O ozônio remanescente do reator é destruído em frascos lavadores com solução de iodeto de potássio.

Por um *potenciômetro* ou chave seletora de tensão (0-100%) na parte interna do gerador de ozônio, foi ajustada a maior voltagem aplicada de maneira que o fluxo fosse 3g/h.

Foram coletadas amostras de 20ml no processo em tempos pré-estabelecidos (2, 5, 10, 20 e 30min) de ozonização. A partir desses ensaios em duplicata, determinou-se o tempo de detenção para os futuros ensaios em coluna (piloto), bem como as taxas de degradação. As amostras foram analisadas em espectrofotômetro para determinação das concentrações residuais do corante (absorbância), após a degradação. A Figura 15 e a Figura 16 ilustram os frascos Erlenmeyer com difusor poroso usados nos experimentos de ozonização em bancada.

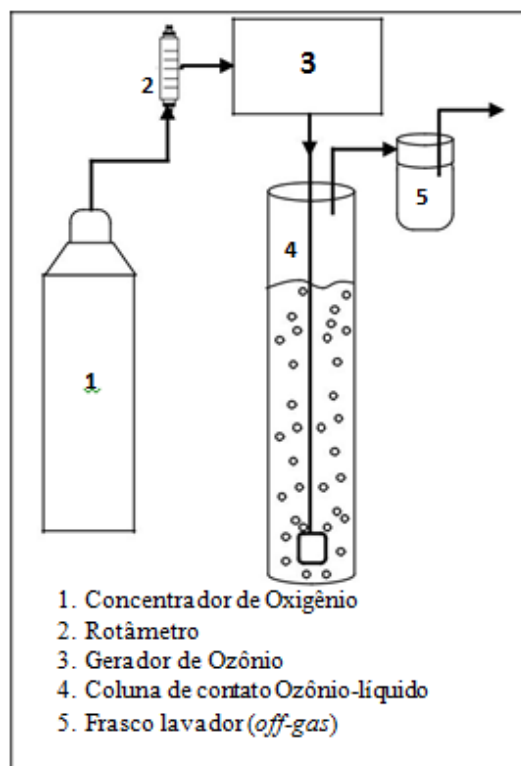
Figura 15 - Sistema de gerador de ozônio e frascos Erlenmeyer com difusor poroso usado nos experimentos de ozonização



Fonte: Autoria própria (2018).

Nota: (a) concentrador de Oxigênio; (b) gerador de ozônio com potenciômetro de regulagem de fluxo; (c) reator com difusor poroso; (d) frasco lavador (KI).

Figura 16 - Fluxograma ilustrativo do processo de ozonização



Fonte: Adaptado de Souza *et al.* (2014).

3.2.1.2 Avaliação do efeito do pH, H_2O_2 e Fe^{2+} na eficiência de degradação de corante.

Nessa etapa, foram realizados experimentos para avaliação de eficiência de degradação em três etapas, conforme Cuenca Romera *et al.* (2018):

- (1) Efeito do pH da ozonização (O_3) no meio reacional. Nesse caso, os ensaios foram realizados ajustando o pH da solução de efluente em três valores diferentes (3, 7 e 11). A reação ocorre no primeiro contato do ozônio com a solução aquosa com corante. O pH da solução foi ajustado utilizando-se soluções diluídas de ácido e base. Os demais parâmetros, tais como temperatura e concentração de corante, foram mantidos constantes nesses experimentos;
- (2) Efeito da adição de H_2O_2 para avaliação do sistema $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$: Nesse caso, os ensaios foram realizados ajustando o pH da solução de efluente para 7 e adicionado H_2O_2 nas concentrações de 2, 5, 10 e 15mmol/L.

(3) Efeito da adição de Fe^{2+} (razão de 15:1) para avaliação do sistema $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$. Nesse caso, os ensaios foram realizados ajustando o pH da solução de efluente para 7 e adicionado H_2O_2 e Fe^{2+} na razão molar de [15:1]. As condições experimentais de todas as etapas estão resumidas na Tabela 14.

Tabela 14 - Condições experimentais do processo de O_3

SISTEMA	pH	$[\text{H}_2\text{O}_2]$ (mmol/L)	$[\text{Fe}^{2+}]$
O_3	3		
	7	0	0
	11		
$\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$	7	2	0
		5	
		10	
		15	
$\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$	7	2	[15]:[1] [H_2O_2]:[Fe^{2+}]
		5	
		10	
		15	

Fonte: Autor (2018).

Os experimentos foram realizados durante 30min de reação com coletas periódicas ao longo do tempo (2, 5, 10, 20 e 30 minutos) com uma vazão de ozônio de 3g/h. A concentração de corante nas amostras coletadas foi avaliada por espectrofotometria no comprimento de onda de 620nm (SENTHILKUMAR *et al.*, 2014; CUENCA ROMERA *et al.*, 2018).

3.2.1.3 Avaliação da concentração inicial na degradação de corante

A influência da concentração inicial de corante sobre a taxa de reação de degradação com ozônio foi determinada a partir de ensaios com concentrações iniciais de 50, 75 e 100mgL⁻¹ de corante e pH 3 (CUENCA ROMERA *et al.*, 2018). Outros parâmetros, como temperatura e concentração de O_3 , são mantidos constantes em todos esses experimentos.

3.3 Metodologias Analíticas

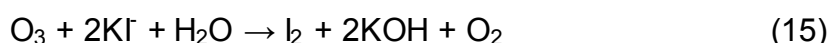
A solução aquosa submetida à ozonização foi caracterizada e avaliada através de Análises de Cor e Turbidez, Espectrofotometria UV/Vis, COT, DQO, Cromatografia de Íons (nitratos e sulfatos), pH e condutividade, sólidos suspensos, FTIR, EF2D e O₃ *off-gás*.

3.3.1 Análise do ozônio residual na fase (corrente) Gasosa (off-gás) através do Método Iodométrico

O método utilizado para quantificar a produção de ozônio (O₃) foi o iodométrico (APHA, 2005), por meio de titulação com medição indireta, utilizando-se de volumetria de oxirredução. Esse método, descrito na literatura (*Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 2005; Método 2350E, seções 2-43 e 2-44), consiste no borbulhamento no fundo dos lavadores de gás do ozônio residual (lavagem do gás rico em ozônio) em uma solução com 200 ml de Iodeto de Potássio (KI) 2% (SARASA *et al*, 1998; TURHAN *et al.*, 2012).

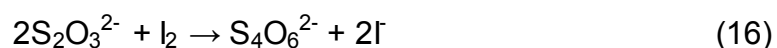
Dois frascos de vidro lavadores de gás de 500mL com difusor poroso foram conectados ao topo do reator de ozonização batelada (Erlenmeyer de dois litros), através de mangueiras de silicone, objetivando destruir o ozônio residual e evitar a liberação para a atmosfera.

A reação empregada para a determinação quantitativa da massa de ozônio em corrente gasosa consiste na liberação do iodo (I₂) na solução de iodeto de potássio (o ozônio oxida o íon iodeto). Nessa reação, o elemento ativo é o oxigênio atômico liberado pela molécula de ozônio, que se reverte em oxigênio molecular. A reação de oxidação de iodeto de potássio pelo ozônio é dada pela Equação (15) (FORNARI, 2012):



Para garantir o deslocamento da reação para a produção de I_2 é necessário acidificar o meio. Para tal, após o borbulhamento de ozônio ter cessado, foram adicionados na solução com 200 ml de KI, 10 ml de ácido sulfúrico (H_2SO_4) 2mol/L para reduzir o pH abaixo de 02 (dois). Então foi realizada a determinação do ozônio, que reagiu pela titulação com tiossulfato de sódio, ($Na_2S_2O_3$). O iodo liberado foi titulado com uma solução padronizada de tiossulfato de sódio 0,1N até que a cor amarelada do iodo quase desaparecesse.

A reação de oxidação dos íons tiossulfato pelo iodo produz o *tetrationato* (BACCAN *et al.*, 2001), dada pela Equação (16) abaixo:



Inicialmente, foram testados os tempos de 5 e de 15 min para que o ozônio seja absorvido pela solução de KI. Verificou-se que o tempo de 05min foi o melhor tempo para a absorção do ozônio residual que foi coletado e neutralizado em frascos lavadores de gás de 500 ml de KI 2%. Na Figura 17 e Figura 18 observam-se a mudança de coloração durante a titulação com tiossulfato de sódio (experimento de ozonização) para quantificação do iodo (I_2). Foi utilizado 1 ml de solução de amido marca Merck® 2,5% (ou 1% = m/v) como indicador, fazendo com que a solução se tornasse azulada, devido à reação do iodo residual com íons iodeto, formando o ânion I_3^- , que se liga à amilose, gerando um complexo azul conforme Figura 19 e Figura 20 (MELLA *et al.*, 2017; CASTRO, 2016).

Figura 17 - Titulação da solução de iodeto de potássio borbulhada pelo ozônio com tiossulfato de sódio



Fonte: Autor (2018).

Figura 18 - Titulação iodométrica para a determinação da quantidade de ozônio absorvida na lavagem da corrente gasosa, que deixa o gerador de ozônio em solução de iodeto de potássio



Fonte: Autor (2018).

Figura 19 - Reação do iodo residual com íons iodeto

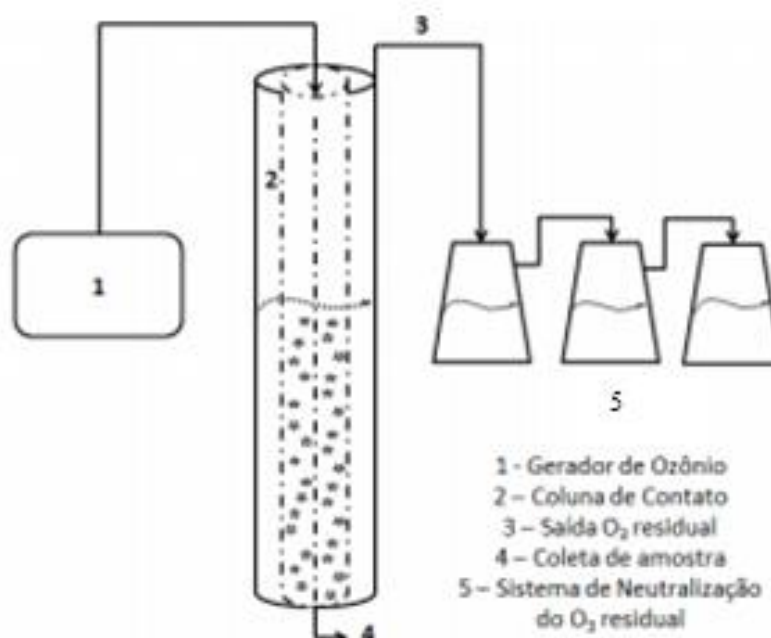


Solução saturada

Solução Nova

Fonte: Mella *et al.* (2017).

Figura 20 - Fluxograma do experimento de ozonização



Fonte: Mella *et al.* (2017).

Devido à instabilidade do ozônio, a determinação da quantidade de ozônio residual no meio gasoso (*off-gas*) foi feita imediatamente, após o fim do borbulhamento, para cinco e quinze minutos.

Para determinar a geração (fluxo) de O₃, calcula-se a sua massa (em g) a partir da Equação (17), onde:

$$\text{Massa Ozônio residual (g)} = V \times N \times 24 = 0,1392\text{g} \quad (17)$$

V é a média dos volumes de tiosulfato de sódio titulados = 58 ml = 0,058L;
 N é a normalidade da solução de tiosulfato de sódio (Na₂S₂O₃) = 0,1mol/L e
 24 é o fator de conversão (em g/mol) (FORNARI, 2012).

Massa O₃ corrigido ou proporcional (g) = Massa Ozônio residual ou *off-gas* (g) x Vol. nos frascos com KI / Vol. da alíquota (amostra) retirada = 0,1392g x 400 ml / 100 ml = 0,1392 x 4 = 0,5568g

Produção de O_3 *off-gas* ou

Fluxo de Ozônio residual: O_3 *off-gas* (g/h) = Massa O_3 corrigido ou proporcional (g) x 60 / tempo (min) = $0,5568 \times 60 / 15 = 0,5568 \times 4 = 2,22$ g/h

e

$$\text{Massa Ozônio aplicado (g)} = V \times N \times 24 = 0,096\text{g} \quad (18)$$

V é a média dos volumes de tiosulfato de sódio titulados = 40 ml = 0,04L;

N é a normalidade da solução de tiosulfato de sódio ($Na_2S_2O_3$) = 0,1mol/L e

24 é o fator de conversão (em g/mol) (FORNARI, 2012).

Massa O_3 corrigido ou proporcional (g) = Massa Ozônio aplicado (g) x Vol. nos frascos com KI / Vol. da alíquota (amostra) retirada = $0,096\text{g} \times 400 \text{ ml} / 100 \text{ ml} = 0,096 \times 4 = 0,384\text{g}$

Produção de O_3 ou

Fluxo de Ozônio aplicado: O_3 aplicado (g/h) = Massa O_3 corrigido ou proporcional (g) x 60 / tempo (min) = $0,384 \times 60 / 5 = 0,384 \times 12 = 4,6$ g/h

Durante o procedimento de calibração, observou-se que a máxima concentração de ozônio obtida pelo gerador, ou seja, aplicando um percentual de tensão de cem por cento de tensão máxima, foi de $4,6\text{g}O_3/\text{h}$ (em cinco minutos de ozonização).

A taxa de ozônio consumido na oxidação é obtida pela diferença entre as produções em cinco e quinze minutos (amostragem temporal), ou seja, O_3 consumido (g/h) = O_3 aplicado – O_3 *off-gas* = $4,6\text{g/h} - 2,22\text{g/h}$.

Onde:

O_3 aplicado = Ozônio gerado e aplicado no tratamento (g/h)

O_3 *off-gas* = Ozônio residual gasoso (g/h)

A Eficiência (E%) de transferência de ozônio é dada por:

$$E(\%) = (O_3 \text{ aplicado} - O_3 \text{ off-gas})100 / O_3 \text{ aplicado}$$

$$E(\%) = (4,6 - 2,22)100 / 4,6 = 51,74\%$$

Onde:

O_3 aplicado = Ozônio gerado e aplicado no tratamento (g/h)

O_3 off-gas = Ozônio residual gasoso (g/h)

3.3.2 Medidas de pH, Turbidez, Condutividade, Colorimetria e Sólidos Totais

Durante os ensaios, a leitura de pH foi medida potenciometricamente, usando-se um eletrodo combinado de vidro e prata/cloreto de prata. O equipamento de bancada com compensador de temperatura marca Hanna® - modelo HI 8424 é calibrado com solução tampão de pH 6,8 e 4,0.

A turbidez caracteriza-se pela presença de partículas em suspensão, que interferem com a passagem da luz. Um Turbidímetro, marca Digimed® modelo DM-TU (com cuvetas com soluções de calibração) foi usado para medição das substâncias coloidais (unidade nefelométrica de turbidez - UNT) (Figura 21).

Utilizou-se Condutivímetro de bolso marca Hanna® modelo HI 98308 e Condutivímetro de bancada marca Digimed® modelo DM-32 com eletrodo e soluções tampão para calibração.

O colorímetro utilizado na caracterização de amostra da solução aquosa com 100mg/L de corante e 0,278g de Ferro e pH11 foi um Medidor de cor Aparente Microprocessado da marca Alfakit® (unidade mg/L de platina/cobalto), na unidade Hazen, sua resolução era de 0,01µH. Nessas condições, também foram analisados sólidos totais (ST), sólidos suspensos totais (SST) e sólidos dissolvidos totais (SDT), obedecendo ao *Standard Methods* 2540 B, C e D.

3.3.3 Determinação da eficiência de Degradação dos Grupos Cromóforos (Descoloração)

O acompanhamento da degradação do corante em determinada concentração nas soluções, foi avaliado usando-se um espectrofotômetro de absorção molecular de feixe duplo (UV/Vis) modelo 1105-Visível, marca Bel®.

O Espectrofotômetro UV/Vis (Figura 21) é um equipamento usado para medição e comparação da quantidade de luz (radiação eletromagnética) absorvida, refletida ou transmitida pela amostra.

Figura 21 - Espectrofotômetro UV/Vis e Turbidímetro

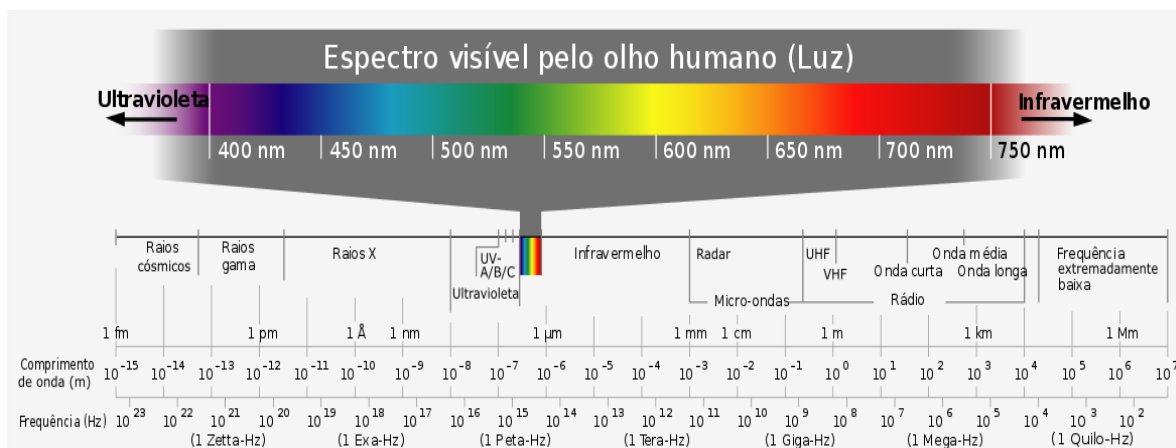


Fonte: Autoria própria (2018).

O preenchimento dessas amostras é realizado em suporte para quatro cubetas (em vidro, quartzo ou plástico) de dez milímetros e volume de 1,5 a 4,5ml e lâmpadas pré-alinhadas de tungstênio e deutério.

A análise baseia-se na absorção da radiação do grupo cromóforo em determinadas faixas de comprimento de onda. Foi feito o acompanhamento da diminuição dessas bandas de absorção no decorrer do tempo de tratamento nas diferentes condições (Figura 22).

Figura 22 - Espectro eletromagnético completo, com destaque para a região visível



Fonte: Rocha, (2016).

3.3.4 Curvas de Calibração

Para determinação das concentrações do corante, foi construída uma curva de calibração, a partir de padrões com concentrações conhecidas. Foram medidas as absorbâncias de soluções de concentração entre 2 e 100mg/L. A curva de calibração relaciona a concentração do corante com a área (integrada) obtida abaixo do espectro de absorção (absorbância). Foram feitas varreduras entre os comprimentos de onda 200 a 700nm dos padrões utilizados para construção da curva de calibração, bem como das amostras tratadas.

O comprimento de onda de máxima absorbância é de 620nm (SENTHILKUMAR *et al.*, 2014). A determinação das áreas dos espectros de absorção foi realizada com o auxílio do software Origin® 6.0.

A eficiência de degradação do corante (poluente) é relacionada ao decaimento da sua concentração (C) em relação a sua concentração inicial (C₀) para um determinado tempo, através da Equação (19).

$$\text{Eficiência de Degradação [\%]} = (1 - C / C_0) \times 100 \quad (19)$$

3.3.5 Determinação da (eficiência de) Mineralização

A quantificação da mineralização, ou seja, a completa oxidação da matéria orgânica (corante Amido *Black* 10B em determinada solução aquosa) em dióxido de carbono, água e ácidos inorgânicos, foi avaliada por meio da medida da concentração de Carbono Orgânico Total (COT), seguindo o método padrão 5310 B do *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* 21 ed (BENEDETTI, 2012). Para essa autora, a eficiência em um tratamento não se deve somente à completa remoção do composto de interesse, também é de suma importância garantir que o efluente tratado tenha sua carga orgânica reduzida, antes de ser lançado nos corpos hídricos (CARVALHO, 2016).

Para avaliar a degradação dos compostos orgânicos em solução, bem como os subprodutos estáveis formados durante a reação de ozonização, foram utilizados: um Equipamento Analisador TOC (*Total Organic Carbon*) de líquidos modelo VCSH-OCT da marca Shimadzu® (Japan); ar sintético 4.7 como gás de arraste e soluções para calibração. Esse equipamento é composto por um amostrador automático, detector infravermelho não dispersivo e reator de combustão empacotado com um catalisador de platina suportada em *pellets* de alumina.

A técnica baseia-se na oxidação da matéria orgânica pela introdução da amostra numa câmara de reação aquecida a uma temperatura de aproximadamente 680°C, empregando-se um catalisador de platina adsorvido sobre óxido de alumínio (MAMHOUD, 2006).

Todo carbono presente na amostra líquida é oxidado a dióxido de carbono, que é detectado no detector de infravermelho não dispersivo (NDIR). A área do pico de CO₂ detectada é proporcional à concentração de carbono total na amostra, de acordo com uma curva de calibração (SHIMADZU, 2017).

Avalia-se o potencial poluente da solução aquosa do trabalho em tela, através da medida de seu teor de carbono. A matéria orgânica contendo carbono é oxidada a dióxido de carbono, através do aquecimento da amostra. A diferença entre a concentração de dióxido de carbono, antes e depois da oxidação, determina o COT, que é uma medida do material orgânico em termos do teor de carbono orgânico. Esse teste é usado em controles de plantas de tratamento e no monitoramento de

efluentes industriais, considerando a quantidade de carbono orgânico existente na amostra (SHIMADZU, 2017).

O carbono orgânico (TOC) é obtido por meio da subtração do carbono inorgânico (IC) do conteúdo total de carbono presente na amostra, determinados isoladamente, isto é, $TOC = TC - IC$.

O carbono inorgânico (IC) na análise de TOC refere-se ao carbono contido no dióxido de carbono dissolvido em água e encontrado em carbonatos. O carbono inorgânico é obtido (quantificado) pela acidificação da amostra (removido o IC=carbono inorgânico) com uma pequena quantidade de ácido clorídrico e o CO_2 é purgado (todos os carbonatos são convertidos em dióxido de carbono). A amostra é injetada e passa por um tubo de combustão catalítica, possibilita-se assim, a quantificação pela detecção no NDIR. A quantia de carbono no CO_2 liberado é medida por um analisador infravermelho (detector). O teste requer apenas 15 a 20 minutos, devido ao preparo de um padrão (SHIMADZU, 2017).

Para um determinado efluente, pode-se fazer um gráfico de correlação de valores de DBO5 e DQO em relação a valores de COT presente em águas e efluentes de várias amostras. Assim, o valor de DBO5 pode então ser estimado se o valor de COT for conhecido (REYNOLDS, 1996). Comparando com análise de DQO, a análise de COT apresenta menos consumo de reagentes, sendo menos ‘trabalhosa’. A análise DBO tem duração de cinco dias.

O carbono orgânico é medido diretamente, e não indiretamente, através do oxigênio consumido. Emprega-se um procedimento de análise por meio de combustão da amostra sob a ação de um catalisador a $680^\circ C$ (SHIMADZU, 2017).

No ensaio com o equipamento analisador (TOC *analyser*), a água é vaporizada. O carbono orgânico e inorgânico, em temperatura elevada e na presença de catalisador adequado (analito), são convertidos a CO_2 , que, por sua vez, é quantificado em analisador dispersível de infravermelho (NDIR), permitindo determinar o carbono total da amostra (CT) (WALLACE *et al.*, 2002; BISUTTI *et al.*, 2004).

Da injeção da amostra em outra câmara do mesmo equipamento que opera em condições mais brandas, resulta apenas a conversão do carbono inorgânico (carbonatos, bicarbonatos) a CO_2 (Figura 23), também detectado no mesmo

analisador infravermelho. Essa determinação fornece o CI (carbono inorgânico). Por diferença ($CT - CI$) é obtido o teor de carbono orgânico (COT) da amostra, que é expresso, geralmente, em mg C L^{-1} (SHIMADZU, 2017).

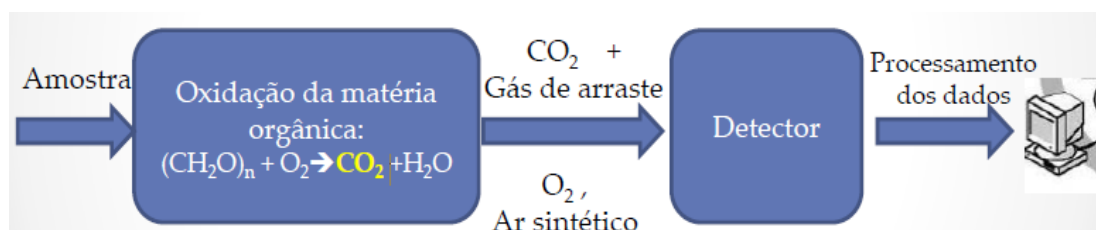
O carbono inorgânico é medido utilizando-se uma câmara de reação, que contém ácido fosfórico (para manutenção), o qual permite sua transformação em CO_2 , que é quantificado da mesma forma descrita anteriormente.

A eficiência de mineralização é dada pela Equação (20).

$$\text{Eficiência de Mineralização [\%]} = ((COT_0 - COT_t) / COT_0) \times 100 \quad (20)$$

Onde COT_0 e COT_t representam o carbono orgânico total da solução inicial de Amido *Black* 10B da solução e em um dado tempo de reação, respectivamente.

Figura 23 - Ensaio com equipamento analisador de COT



Fonte: Autor (2018).

3.3.6 Determinação (Análises) da Demanda Química de Oxigênio (DQO)

A DQO representa a quantidade de oxigênio necessária para estabilizar quimicamente (oxidação) a matéria orgânica de uma amostra (através ou por meio de efluente ou agente químico) como o dicromato de potássio, sem a intervenção de micro-organismos. Essa análise determina a quantidade de oxigênio necessária para a oxidação de substâncias biodegradáveis ou não. Um valor de DQO alto indica uma grande concentração de matéria orgânica e baixo teor de oxigênio. O aumento da concentração de DQO num corpo d'água deve-se principalmente a despejos de origem industrial (CETESB, 2014).

As amostras da solução aquosa bruta e tratada foram acondicionadas em temperatura de 3 a 5°C para essa determinação. Todos os reagentes utilizados nas análises foram de grau analítico (P. A.) e as soluções foram preparadas com água deionizada. Todos os ensaios foram realizados em duplicata na empresa Laboratório Bioagri – Merieux NutriSciences Corporation© de Canoas / RS.

Na análise da demanda química de oxigênio (DQO) foram utilizados 1,5ml de solução de dicromato de potássio - $K_2Cr_2O_7$ (0,01667 M) e 3,5ml de solução de sulfato de prata – Ag_2SO_4 que atua como catalisador e solução fortemente ácida - H_2SO_4 0,000032M. Foi adicionado sulfato de mercúrio – $HgSO_4$ para eliminar a interferência de cloro. Adicionou-se 2 ml de água deionizada para o branco, 2 ml de solução bruta para a preparação do bruto e 2 ml para as amostras tratadas.

A DQO foi examinada utilizando-se o método 5220 C do *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* 21ed (APHA, 2005). Nesse método, a amostra é digerida em frasco de reação com refluxo fechado (bloco digestor de DQO marca PoliControl®), por um período de duas horas (em meio com ácido sulfúrico), a uma temperatura de 150°C. Posteriormente, foi realizada a titulação com solução padrão de Sulfato Ferroso Amoniacal - $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ - FAS (0,1M) e utilizadas três gotas de Indicador Ferroína (RAMALHO, 1991). Para diluição de amostras foi usada água deionizada. O cálculo da DQO (mg O_2/L) foi realizado de acordo com a Equação (21).

$$DQO \text{ (mg } O_2/L) = \frac{(A - B) \times M \times 8000}{\text{mL de amostra}} \quad (21)$$

Onde: A e B são, respectivamente, os volumes (ml) de solução de FAS utilizados na titulação do branco e do bruto, M a molaridade da solução de FAS e 8000 corresponde ao miliequivalente da massa de oxigênio x 1000ml/L (BELTRAME, 2000).

A Tabela 15 abaixo mostra um resumo dos métodos das principais análises realizadas no trabalho em tela.

Tabela 15 - Determinação dos parâmetros de Análises para caracterização da solução aquosa

Determinação das Análises da solução aquosa	
Ozônio residual na fase gasosa (<i>off-gas</i>)	Titulação iodométrica KI 2%, tiosulfato de sódio, ácido sulfúrico 2N, amido. Standard 2350E.
Medição do pH, condutividade e turbidez	pHmetro marca Hanna®; condutivímetro de bolso Quimis®; turbidímetro marca Hach®. Standard 2130B.
Eficiência da degradação dos grupos cromóforos	Espectrofotômetro UV/Vis modelo Gehaka® VIS-340G. Foram feitas varreduras para construção de curva de calibração.
Eficiência de mineralização compostos orgânicos e subprodutos	Analisador TOC de líquidos marca Shimadzu® modelo VCSH. Curva de calibração de solução padrão de corante 2 a 100mg/L. Standard 5310B.
Sólidos: totais (ST), suspensos totais (SST) e dissolvidos totais (SDT)	Standard Methods 2540 B, C e D.
DQO Standard 5220C Refluxo fechado	Bloco digestor DQO marca PoliControl®, 2h, temp150°C.
Cromatografia de íons: Ânions nitrato e sulfato	Célula Supressora: membrana de troca seletiva, uma solução regenerante suprime a condutividade do eluente oriundo da coluna de separação. Standard 4110 B.

Fonte: Autor (2018).

3.3.7 Determinação dos componentes gerados na ozonização (análise de íons)

Os ânions e cátions inorgânicos foram determinados por cromatografia iônica operando em modo de reciclagem de auto supressão e equipado com um detector de condutividade.

A quantificação dos componentes gerados na ozonização foram analisados no Laboratório de Nova Santa Rita no Cromatógrafo Iônico modelo 883 Basic IC, marca Metrohm®, utilizando a coluna para separação de cátions marca Metrosep® modelo C4-150mm/4.0, eluente HNO_3 2,5g L⁻¹ e ácido dipicolínico 1,5g L⁻¹ com um fluxo de 0,9mL min⁻¹ e coluna para separação de ânions marca Metrosep® A Supp 5-150mm/4.0 com fluxo 0,8mL/min, 2mM NaHCO₃/1,3mM Na₂CO₃ como eluente, temperatura 20°C, pressão 3,4MPa e detector de condutividade (TEHRANI-BAGHA, 2010). Os produtos (nitrato e sulfato) também foram analisados (quantificados) numa coluna para separação de ânions e cátions no Laboratório de Corrosão, Proteção e Reciclagem de Materiais - LACOR da Universidade Federal do Rio

Grande do Sul, no Cromatógrafo Iônico marca Dionex Thermo Fisher® modelo ICS 3000.

Para Paprocki *et al.* (2010), a técnica de cromatografia iônica (IC) permite a separação e quantificação de baixos valores de ânions inorgânicos (brometo, cloreto, flúor, fosfato, nitrato, nitrito e sulfato) e cátions (cálcio, magnésio, potássio e sódio). Os limites de detecção para todos os compostos foram $\leq 5\mu\text{g L}^{-1}$.

A solução aquosa tratada com ozonização foi diluída dez vezes o tratado e cem vezes o bruto e passou por filtração (Holder) de 0,45micras.

A análise de dados é feita da seguinte maneira:

- O aparelho identifica os íons com base no tempo de retenção de cada analito;
- As concentrações iônicas são determinadas através da integração da área do pico;
- O software exibe os dados calculados (concentração em mg/L).

A Figura 24 mostra o sistema Cromatógrafo de Íons (IC) do laboratório de Nova Santa Rita e do laboratório LACOR.

Figura 24 - Sistema do Cromatógrafo de íons marca Metrohm modelo 883 e marca Dionex ICS 3000



Fonte: Empresas Metrohm e Thermo Fisher (2018).

3.3.8 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier fornece evidências da presença de grupos funcionais na estrutura do corante submetido a trinta e duas varreduras, podendo ser usada para identificar um composto ou investigar sua composição química. Para realizar as medidas, a radiação no infravermelho passa através da amostra, sendo comparada com aquela transmitida na ausência de amostra. O espectrofotômetro registra o resultado na forma de bandas de absorção. A região do espectro eletromagnético de maior interesse para essa técnica encontra-se entre 4000 a 400cm^{-1} com a resolução de 2cm^{-1} em modo de transmitância num aparelho marca Perkin Elmer® modelo Frontier com o acessório de reflexão total atenuada universal (UATR), que pressiona as amostras utilizadas contra um cristal de diamante/ZnSe, representado na Figura 25. Foi analisada a região do infravermelho médio na faixa de 4000 - 650cm^{-1} , a uma resolução 2cm^{-1} , com 16 varreduras. Nessa faixa, ocorrem mudanças nas energias vibracionais e rotacionais das moléculas, gerando o espectro (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

Adotou-se a técnica em amostras sólidas no modo de Reflexão Total Atenuada Universal (UATR) em três diferentes corantes: Amido *Black* 10B marca Neon®, *Acid Black* 210, marca Baygenal® e *Acid Black* 21C marca Solvader® com o objetivo de identificar compostos (grupos funcionais), que contenham ligações covalentes orgânicas e de maior intensidade.

Para Holler *et al.* (2009), o método ATR tem como princípio que a profundidade de penetração de feixe de radiação depende: do comprimento de onda incidente, do índice de refração e do ângulo que forma o feixe incidente com a interface. A radiação que penetra chama-se *onda evanescente*. Para os autores, em comprimentos de onda onde o meio mais denso absorve a radiação evanescente (bandas de absorção), produz-se a atenuação do feixe. Esse fenômeno é conhecido como *refletância total atenuada* (ATR). As absorbâncias dependem do ângulo de incidência e não dependem da espessura da amostra, pois a radiação penetra poucos micrômetros na amostra sobre o cristal de diamante (HOLLER *et al.*, 2009).

Figura 25 - Equipamento de IR Frontier FTIR *Spectrometer* (Perkin Elmer)



Fonte: Adaptado de Boff (2018).

3.4 Coleta dos Espectros de Fluorescência em 2D

O estudo do potencial espectrométrico foi desenvolvido na Central Analítica da Escola de Engenharia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Portanto, descreve-se os procedimentos correlacionando com a metodologia aplicada e este trabalho.

A metodologia de coleta dos espectros de fluorescência seguiu utilizando o equipamento marca Horiba® Fluoromax 4 com lâmpada de xenônio de 150W e range de emissão entre 200nm e 950nm. Esse equipamento consiste basicamente de uma fonte de excitação e dois monocromadores para seleção de comprimento de onda, um de excitação, outro de emissão (módulo de amostragem com detector de referência e um detector de emissão). A geometria do ângulo da cubeta utilizada para aquisição dos espectros foi de 90°. Uma cubeta de quartzo com os quatro lados polidos e caminho óptico de 1 cm foi usada como recipiente para acondicionamento das amostras (total de vinte). Todos os espectros fluorescentes foram medidos nas amostras de corante diluído em 100mg/L. A Figura 26 ilustra os equipamentos usados.

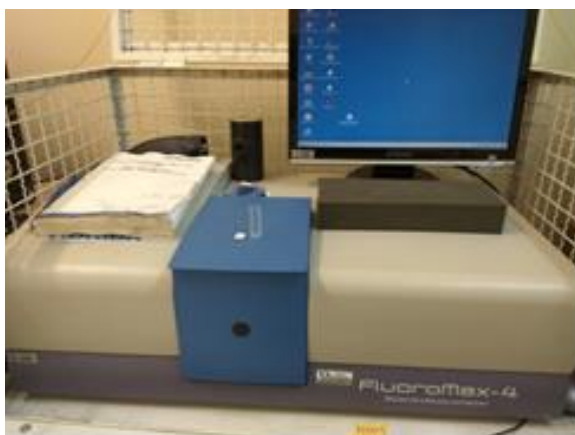
Para Ranzan *et al.* (2011), sensores de fluorescência podem utilizar cabos de fibras óticas para conduzir feixes de luz, do equipamento até o meio reacional e vice-versa, interfaceados através de escotilhas de reatores. Assim sendo, para os autores, trata-se de um método de medida *in-situ*, não invasivo e em tempo real.

Conforme os referidos autores, a espectroscopia de fluorescência, também conhecida como espectrofluorometria, analisa a fluorescência de uma amostra como resultado de um processo emissão/reemissão de luz de baixa energia, normalmente luz no comprimento do ultravioleta. O princípio dos espectrofluorômetros baseia-se na reemissão de luz com mudança espectral, que algumas espécies químicas sofrem. A luz reemitida é proporcional à concentração de espécies químicas do meio analisado e possui comprimento de onda igual ou maior ao de excitação, caracterizando a geração de um espectro diagonal inferior (RANZAN *et al.*, 2011).

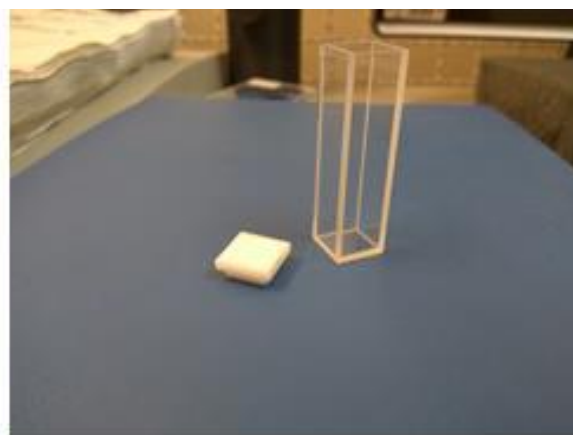
Para a coleta dos espectros por fluorescência, as amostras foram excitadas com comprimento de onda, variando entre 260nm e 600nm, utilizando incrementos (resolução) de 10nm.

A emissão foi avaliada entre os comprimentos de onda de 290nm e 850nm, com o mesmo incremento (resolução). Todas as análises foram realizadas em triplicata, aumentando a confiabilidade dos dados.

Figura 26 - Analisador de Espectro de fluorescência 2D (EF2D)
(a) Espectrofluorômetro Fluoromax 4 marca Horiba com lâmpada de xenônio de 150W e range de Emissão/Excitação de 200 a 950nm e (b) cubeta de quartzo com caminho ótico de 1cm utilizada



(a)



(b)

Fonte: Adaptado de Boff (2018).

Assim, conforme Ranzan (2014) e Pessoa (2015), cada espectro de fluorescência conta com 1995 (mil, novecentos e noventa e cinco) pares de fluorescência correspondentes à intensidade de fluorescência, atribuída ao par Excitação/Emissão, distribuídos em uma matriz tridimensional onde os eixos x, y e z são respectivamente: comprimento de onda de emissão (λ_{em}), comprimento de onda de excitação (λ_{ex}), e a intensidade de fluorescência. Para os autores, uma vez que nenhuma excitação pode levar a uma emissão com maior energia (menor comprimento de onda), todos os espectros são diagonais inferiores, onde os pares válidos estão situados abaixo da diagonal, correspondente ao comprimento de onda de excitação igual ao comprimento de onda de emissão.

Outra necessidade recorrente em espectros de fluorescência para ElMasry *et al.* (2015) é a retirada de espalhamentos de luz, como o espalhamento Rayleigh de primeira e segunda ordem. Esses espalhamentos, para os autores, não apresentam informação relevante e devem ser filtrados antes da modelagem quimiométrica dos dados. Esse espalhamento ocorre próximo aos pares Ex/Em onde $\lambda_{em} = \lambda_{ex}$ e $\lambda_{em} = 2\lambda_{ex}$, geralmente em uma faixa de 50 – 100nm de espessura.

Neste trabalho, os dados filtrados foram aqueles onde $\lambda_{ex} - 50\text{nm} \leq \lambda_{em} \leq \lambda_{ex} + 75\text{nm}$ e $2\lambda_{ex} - 25\text{nm} \leq \lambda_{em} \leq 2\lambda_{ex} + 50\text{nm}$. Depois de filtrados, os espectros finais possuíam cada um, 1093 (mil e noventa e três) pares válidos de fluorescência.

3.5 Análise de Componentes Principais (PCA)

Foi realizada a Análise de Componentes Principais (PCA) e confeccionados gráficos de Scores para os três primeiros PCs. Para Carvalho (2018), essa técnica tem como objetivo a interpretação de dados, sendo possível observar as variáveis que se correlacionam e caracterizar amostras. Para a autora, busca-se através dessa análise, verificar o potencial de agrupar as amostras de acordo com o tempo de ozonização e pH das amostras.

A análise quimiométrica dos dados de espectroscopia, através da Análise dos Componentes Principais (PCA), buscou visualmente evidências de possíveis grupamentos das amostras nos gráficos de Scores.

Para realizar essas análises utilizou-se o *software Unscrambler* e o *Python 3.5*, através do pacote *Open Source Scikit-learn* (PEDREGOSA *et al*, 2011).

3.6 Sugestão para trabalho futuro: Estudo do Processo de Ozonização em Colunas de Contato Gás-líquido (Planta Piloto)

Com os parâmetros obtidos através da maximização da degradação de corante em batelada (Estudos de Bancada), foi realizado estudo sobre a concepção de reator de fluxo contínuo (tubos de PVC), para futuros ensaios com degradação total do corante no meio aquoso, a fim de verificar a degradação de todo o corante e dos subprodutos formados durante a reação de degradação, bem como o tempo necessário para que isso ocorra.

3.6.1 Sistema de Ozonização em Escala Piloto

Existem comercialmente em todo mundo, vários sistemas com objetivo de reuso, desinfecção e degradação com ozônio. Exemplos de alguns desses fabricantes (Figura 27): Ozone Engineers® (Índia) modelo SD e OZEngenharia® da TecnoPUCRS com o modelo Degradatox (Figuras abaixo). Também, em escala piloto as autoras Trevizani (2015), Mahmoud (2006) e Castilhos (2015) confeccionaram colunas de contato gás-líquido para sistema contínuo de ozonização.

Figura 27 - Sistemas de Ozonização em escala piloto



Fonte: Adaptado das empresas OZ Engineers® (Índia) e OZEngenharia® (TecnoPUC) (2018).

A concepção do sistema piloto utilizado neste trabalho foi composta por um tanque de alimentação de 1000L, sendo esse tanque agitado por um sistema pneumático. O efluente presente no referido tanque é homogeneizado e ajustado para as condições experimentais.

A alimentação da coluna de PVC é feita por uma bomba centrífuga da marca Amanco® de 1/2cv 220V. A tubulação do sistema é confeccionada em tubos de diâmetro de 25 mm.

O controle da vazão ocorre por meio de um rotâmetro. Antes de entrar na coluna, o efluente passa por um *by-pass* (Figura 28) e (Figura 29). Nesse *by-pass* foi montado um Venturi, marca Mazzei® modelo 584 *injector* 3/4", com vazão mínima de 2000 litros/hora de efluente, onde foi conectada a mangueira de alimentação do ozônio. No interior do Venturi, ocorre o processo de descompressão do ar.

Quando o efluente passa pelo Venturi, é adicionado o ozônio, que é misturado (injetado) a essa solução aquosa, antes de entrar nas colunas ou câmaras de contato. No *by-pass*, também foi realizada a tomada de pressão do Venturi, antes do gás entrar na coluna. O injetor tipo Venturi produzirá bolhas de menor diâmetro, aumentando conseqüentemente a área de superfície e o contato desse composto poluente com o ozônio.

Figura 28 - By-pass com Venturi, registros e duas tomadas de pressão.



Fonte: Autor (2018).

Figura 29 - By-pass com Venturi, registro e bomba, conforme fabricante do gerador de O₃.



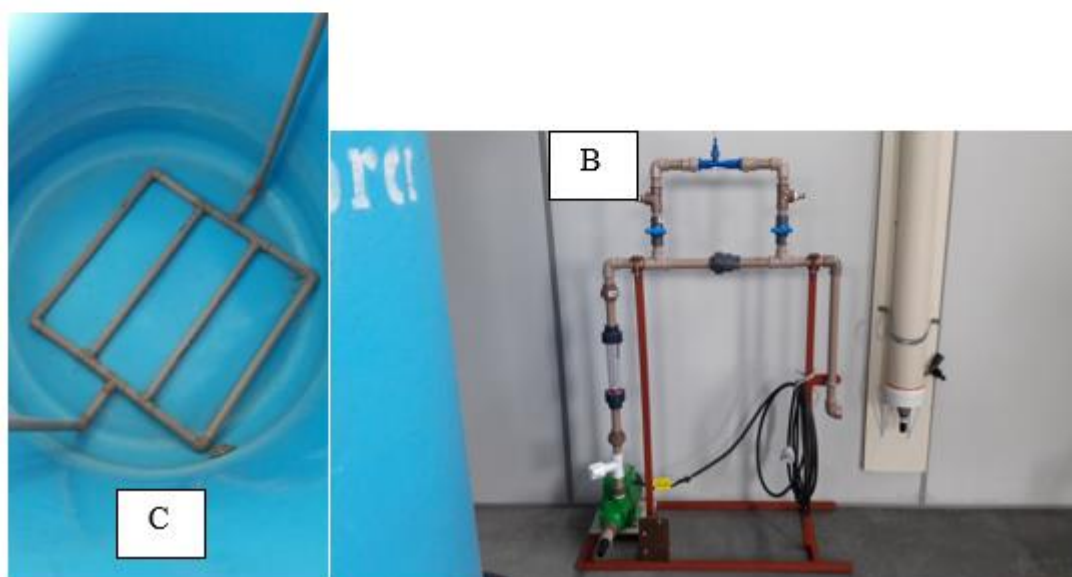
Fonte: Empresa Ecozon® (2018).

Nas extremidades dessas colunas, foram fixadas duas conexões tipo cap de 100 mm em PVC e espigão de plástico.

A mistura de gás ao efluente é introduzida por uma tubulação de PVC ($\varnothing 25\text{mm}$) conectada ao cap do fundo (extremidade inferior) da coluna de PVC de 100mm de diâmetro e dois metros de comprimento (volume útil de aproximadamente 15,7L de cada coluna). O processo de degradação ocorrerá na zona de contato ao longo dessa coluna. A coleta das amostras de efluente será realizada por uma torneira na extremidade inferior da coluna e na saída dos reatores.

A Figura 30 apresenta o protótipo montado para os futuros ensaios de ozonização em escala piloto ou ozonização contínua.

Figura 30 - Materiais para a ozonização em escala piloto



Fonte: Autor (2018).

Nota: a) bomba 1/2cv pressão 2kgf e mangueira corrugada; b) cavalete com rotâmetro e Venturi e c) sistema pneumático de homogeneização.

3.6.2 Procedimento de Degradação por Processo de Ozonização (Escala piloto)

O procedimento de degradação será feito nos reatores em PVC que serão preenchidos com cerca de dezesseis litros de efluente sintetizado (ou solução aquosa futura) e seu pH ajustado, conforme o *Planejamento e Análise Experimental (PAE)* a ser elaborado. Em seguida, será injetado o ozônio nas concentrações estabelecidas para cada ensaio, instante no qual o gerador de ozônio será acionado e o tempo começará a ser cronometrado. As amostras serão coletadas somente, após o final do experimento e terão um volume de 30 ml. Será utilizada para isso, uma torneira de jardim localizada na base dos reatores (colunas de PVC) e as amostras serão adicionadas em um frasco, contendo 0,15g de sulfito de sódio (conservante), para neutralização de resíduos de ozônio. Em seguida, serão realizadas análises de absorvância em equipamento espectrofotômetro UV/Vis com varredura e EF2D na caracterização desse processo contínuo com sensor (amplificador) de fluorescência.

3.7 Estudo da ecotoxicidade

Nessa pesquisa, o foco com relação aos ensaios de toxicidade foi a exposição aguda da solução aquosa, contendo o azo corante Amido *Black* 10B bruto e do tratamento por trinta minutos com o método ou POA de ozonização.

3.7.1 Aspectos éticos

O projeto de pesquisa foi aprovado pela Comissão de Ética no uso de Animais da Universidade LaSalle (CEUA), no município de Canoas/RS, com registro número 002/2017. Todos os experimentos foram feitos no Laboratório de Ecogenotoxicologia, sala 712B do prédio 1 da Universidade. Também foram tomados os devidos cuidados com o descarte da solução aquosa, contendo 100mg/L de corante Amido *Black* 10B. Da mesma forma, os peixes abatidos foram descartados nos coletores de lixo biológico da instituição.

3.7.2 Aspectos experimentais

Os estudos da ecotoxicidade foram feitos de acordo com o recomendado pela Associação Brasileira de Normas Técnicas NBR 15088 (ABNT, 2016) para estudos de Ecotoxicologia aquática pelo método de ensaio estático com peixes. Dessa forma, o *Danio rerio* foi submetido à exposição aguda (48h), à solução aquosa com corante Amido *Black* 10B.

O *Zebrafish* foi adquirido de um fornecedor comercial (empresa Delphis Aquários Atacado e Pet), no município de Porto Alegre. Foram usados n = 10 espécimes machos por tratamento e n = 5 no grupo controle.

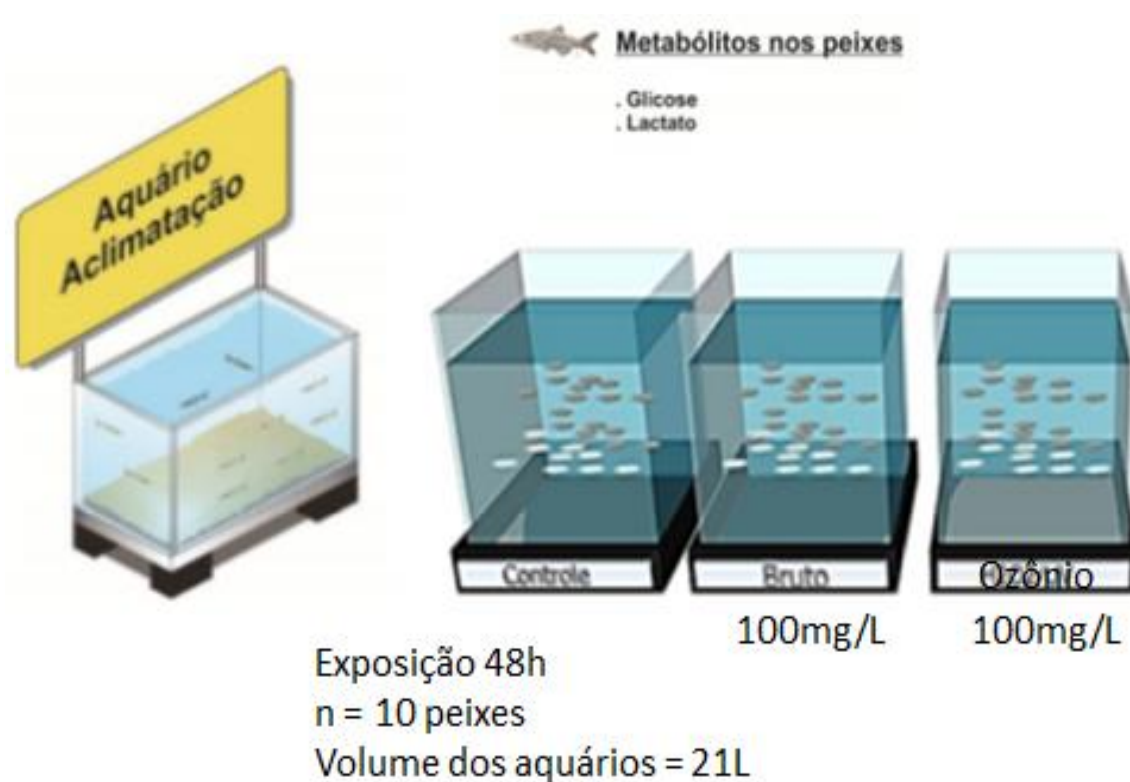
Os peixes foram acondicionados em aquários de modo que a relação massa/volume de água fosse de 1g/L. Os peixes foram submetidos a um período de 12h de luz por dia e alimentados uma vez ao dia. Uma semana antes da contaminação, os peixes ficaram em um aquário com apenas a água de abastecimento, sem o contaminante, para aclimação. A aclimação teve o objetivo de identificar possíveis espécimes que, por algum motivo, não estivessem em condições de participar do teste. Peixes que por ventura estivessem doentes na compra poderiam interferir nos resultados (MELLO, 2017).

Os peixes *Zebrafish* (*Danio rerio*) foram divididos em grupos e colocados em aquários de abastecimento e bomba de oxigenação sem o carvão ativado, 24h antes da contaminação para minimizar o estresse (ELISEU, 2015). Os indivíduos foram separados em três aquários de 20L cada e deixados em repouso por 48h antes da contaminação, para evitar o estresse (MELLO, 2017).

O agente tóxico nessa solução aquosa é basicamente o corante. Ressalta-se que no anexo dessa pesquisa existe uma FISPQ de um azo corante com cadeia ou estrutura diferente (*Acid Black* 210, marca Lanxess®), que relata ter obtido mortandade em valores maiores que 1000 mg/L (96h em *Danio rerio*) em seu teste de CL₅₀. A solução aquosa usada no experimento teve em sua composição bruta, 100 mg/L.

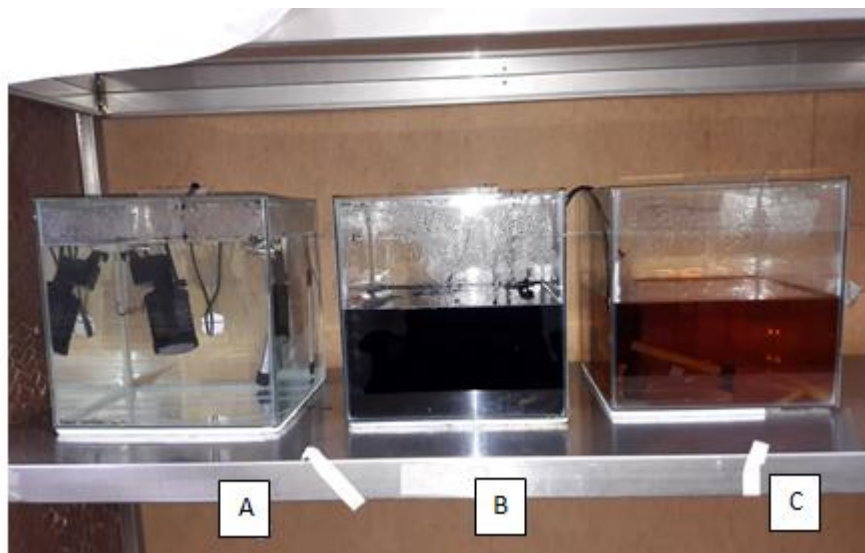
Os grupos experimentais foram compostos por três tratamentos (três aquários). Um aquário foi o grupo controle, esse sem a presença da solução aquosa usada. Os outros dois aquários foram divididos em: um com a solução aquosa bruta e no outro a solução aquosa, oriunda da amostra, que obteve o melhor resultado do tratamento proposto (pH natural). Tanto os peixes dos aquários contaminados, quanto do controle, seguiram sendo alimentados diariamente (MELLO, 2017). As ilustrações dos aquários podem ser vistas na Figura 31 e na Figura 32.

Figura 31 - Ilustração dos aquários de aclimatação e unidades usadas nos testes de toxicidade na concentração 100mg/L de Amido *Black 10B*.



Fonte: Autoria própria (2018).

Figura 32 - Unidades usadas nos testes de toxicidade na concentração 100mg/L de Amido *Black* 10B, pH natural



Fonte: Autoria própria (2018).

Nota: A) Aquário Controle, B) Bruto 100 mg/L e pH natural e C) Tratado por ozonização.

Durante o período da exposição aguda, pelo período de 48h ininterruptas, foi monitorado o pH que estava entre 6,8 e 8,1; a dureza permaneceu entre 10 e 60mg CaCO₃/L; oxigênio dissolvido permaneceu acima de 5mg/L, e a temperatura esteve entre 21°C e 27°C. Essas análises foram realizadas nos três aquários.

A água usada no experimento não continha cloro total nem amônia. O pH foi mensurado com pHmetro (Kasvi, K39-0014P). A temperatura foi medida com termômetro a álcool ou pistola de IR. O oxigênio dissolvido foi medido com oxímetro (AZ 8403). A dureza total, o cloro total e a amônia foram monitorados por meio de kits comerciais para aquários, a fim de não interferir no resultado do estudo (MELLO, 2017).

Após o período de exposição aguda de 48h, os peixes foram capturados com rede e foram crios anestesiados e conseqüentemente eutanasiados para determinação dos parâmetros (n=10) (WILSON, BUNTE & CARTY, 2009; ROSA *et al.*, 2013; ELISEU, 2015; MELLO, 2017).

Posteriormente, os peixes foram pesados (0,17g a 0,29g), as nadadeiras caudais e cabeças foram retiradas ou os indivíduos menores de corpo inteiro foram utilizados como amostra. Logo após, foi realizado o processamento do tecido para ser utilizado nas análises.

Até o dia das análises bioquímicas, o material (tecido) ficou preservado em microtubos sob congelamento em equipamento *freezer* a uma temperatura aproximada de -18°C para essas análises.

A avaliação dos estudos de ecotoxicidade baseou-se nas medidas de parâmetros metabólicos dos peixes como glicose e lactato.

3.7.3 Análises bioquímicas dos peixes

Para o processamento foi usada uma solução aquosa de KOH 30%, a 100°C em banho-maria, por uma hora. Após a digestão das amostras, os tubos foram resfriados e em cada um foram adicionadas cinco gotas de solução saturada de sulfato de sódio (Na_2SO_4). Os tubos foram agitados em Vortex até a eliminação das bolhas de gás carbônico (CO_2). Em seguida, foram adicionados 4mL de álcool etílico hidratado 92,8 INPM (álcool 96°GL), sendo as amostras novamente agitadas e centrifugadas durante dez minutos a 3.000rpm. Imediatamente, o sobrenadante foi descartado (vertido) e o pelet lavado com 2mL de água quente, sendo adicionados mais 4mL de álcool etílico, agitado e centrifugado. O processo foi repetido três vezes.

No próximo passo, o pelet foi ressuspenso com 2mL de água quente, e 500 μl dessa solução foram transferidos para outros tubos, onde foram adicionados 500 μl de ácido clorídrico (HCl) 4mol L^{-1} . Os tubos foram tampados e deixados em banho-maria por uma hora a 100°C . Após resfriados, o CO_2 foi removido com solução de Na_2CO_3 3mol L^{-1} (VAN HANDEL, 1965). Após esse procedimento, as amostras foram usadas para as determinações de glicose e lactato.

3.7.4 Glicose (Extração conforme método de Van Handel)

A glicose foi determinada por meio do kit de glicose Liquiform, referência 133 Método GOD-Trinder da marca Labtest Diagnóstica S.A. para as quantidades amostrais, sendo utilizados 80µL de amostra e 1000µL (1ml) de reagente em cada tubo cônico. Deve-se misturar vigorosamente e incubar em banho-maria a 37°C durante dez minutos, sendo que o nível de água deve ser superior ao nível dos reagentes nos tubos de ensaio. As absorbâncias do teste e do padrão foram analisadas em espectrofotômetro UV/Vis a 505nm (490 - 520nm), calibrando o zero com o branco (Linearidade: 500 mg/dL). O período para fazer as análises foi de trinta minutos. Caso não fossem avaliadas nesse tempo, poderia haver perda (degradação) das amostras (PETERSEN, 2016).

3.7.5 Lactato (Método enzimático colorimétrico)

O lactato foi determinado após a digestão das amostras com o Kit Interkit da Katal Biotecnológica Ind. Com. Ltda, sendo utilizados 80µL de amostra e 1000µL de reagente em cada tubo de ensaio. Para dar continuidade ao procedimento homogeneizou-se bem o material que foi incubado durante cinco minutos a 37°C, e determinaram-se as absorbâncias do teste e do padrão através de análise em espectrofotômetro UV/Vis a 540nm, calibrando o zero com o branco, a cor formada é estável por trinta minutos. A reação é linear entre 0,056 e 13,3mmol/L (0,5 e 120 mg/dL). Todas as análises foram feitas em duplicata (ELISEU, 2015; PETERSEN, 2016; MELLO, 2017).

3.7.6 Avaliações estatísticas dos dados

Os resultados dos parâmetros metabólicos foram expressos como médias \pm o desvio padrão. Foi aplicado o teste estatístico ANOVA (ver Apêndice), seguido do teste de comparações múltiplas de Tukey. As análises tiveram nível de significância aceitas de $p < 0,05$ e foram realizadas por meio dos programas Origin® 6.0 e Graph Pad Prism 8.0.0.224 (GraphPad Software, San Diego, California, U.S.A), conforme Zar (2010).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Este ítem apresenta os resultados obtidos de acordo com as metodologias propostas e discute a avaliação da eficiência das três etapas de ozonização: somente O_3 , O_3 com agente Peróxido de Hidrogênio e O_3 + peróxido + catalisador homogêneo Fe^{2+} e efeitos no tratamento da solução aquosa com corante. Compare-se a eficiência de remoção do azo corante Amido *Black* 10B dos sistemas avaliados em diferentes tempos de reação.

Escolheu-se para este trabalho, um corante azo, visto que essa é a classe mais representativa (cerca de 60 a 70% dentre todos os grupos) de corantes (CASTRO, 2016).

Inicialmente são apresentados os resultados referentes a essas três etapas para o sistema em batelada, além de parâmetro: diluição da solução aquosa no processo de ozonização.

Em seguida, são expostos os resultados da determinação da Eficiência de Mineralização e das análises de FTIR UATR como preliminar ao método ótico EF2D.

Realizou-se a avaliação do tratamento da solução aquosa pelo O_3 , proposto em ensaio com sistema em batelada, a partir de análises de parâmetros como condutividade, pH, turbidez, DQO, COT, cromatografia de íons e EF2D.

Após, foram efetuadas análises dos ensaios de toxicidade do efluente antes e após o tratamento, frente ao organismo-teste proposto.

Finalmente, é avaliada a possibilidade de degradação da solução (Estudo da concepção) em futuro sistema contínuo pela técnica da ozonização em colunas de PVC (contato gás-líquido), com base na minimização dos impactos ambientais e custos produtivos.

O Quadro 6 apresenta uma caracterização (resultados de análises em duplicata) de uma amostra da solução aquosa que foi determinada antes e após o tratamento em tempos de dois a trinta minutos de ozonização com 0,278g de Ferro e pH11. Nessas condições, os valores encontrados de sólidos suspensos foram baixos e não se aproximaram aos valores de emissão atribuídos pela Resolução CONSEMA nº128/2006.

Quadro 6 - Caracterização da solução aquosa bruta de 10B pH 11 e tratada com O₃ de 2 até 30min (melhor resultado)

Parâmetro	Efluente bruto (limite de emissão Brasil, faixa de vazão para água doce inferior a 20m ³ /dia).	Efluente após POA (O ₃ e 0,278g de Fe)				
		2	5	10	20	30
Tempos (min)	-	2	5	10	20	30
DQO (mg O ₂ /L)*	123 mg O ₂ /L (Limite < 360)	73,8mg O ₂ /L	61,5mg O ₂ /L	49,2mg O ₂ /L	25mg O ₂ /L	24,6mg O ₂ /L
Condutividade	462µS/cm	-	-	-	-	1162µS/cm
Cor aparente (mgL ⁻¹ PtCo)	479,63mg/L	-	-	-	-	412,97mg/L
Sólidos Totais - ST (Secos a 103 -105°C)	30,4mg/L	-	-	-	-	184mg/L
Sólidos dissolvidos totais - SDT (Secos a 180°C)	36mg/L (< Limite CONAMA 430/2011 (Complementa e altera a resolução 357/2005) = 500mg/L)	-	-	-	-	162mg/L (< Limite CONAMA 430/2011 (Complementa e altera a resolução 357/2005) = 500mg/L)
Sólidos em Suspensão - SST (secos entre 103-105°C)	0,376mg/L (< Limite CONSEMA n°128 = 180mg/L)	-	-	-	-	0,424mg/L (< Limite CONSEMA n°128 = 180mg/L)
Turbidez	84 NTU (> Limite CONAMA 430/2011 (Complementa e altera a resolução 357/2005- Classe1)	57NTU	42,69NTU	40NTU(= Limite CONAMA 430/2011 (Complementa e altera a resolução 357/2005 – Classe 1)	38NTU	2 NTU (< Limite CONAMA 430/2011 (Complementa e altera a resolução 357/2005 – Classe 1)

Fonte: Elaborado pelo autor (2018).

Nota: * (resultado só para O₃, ou seja, sem Ferro e temperatura ambiente).

A solução aquosa bruta apresentava pH 11, acima do previsto nas Resoluções CONAMA nº430/11 e CONSEMA nº355/17, que preveem valores de pH entre 5 a 9 e 6 a 9, respectivamente (BRASIL, 2011; SILVA, 2015; BRASIL, 2017). A concentração de cor na solução aquosa não teve redução drástica. Para Fávero (2017), a cor do efluente não deve promover alterações na cor verdadeira do corpo hídrico receptor (impeditivo para o despejo de efluente na natureza).

A aplicação do processo de ozonização mostrou-se eficiente na remoção dos parâmetros analisados do composto, tendo em vista que a utilização de POAs são capazes de degradarem moléculas orgânicas, como por exemplo, os corantes (SILVA, 2015).

A Figura 33 abaixo ilustra a remoção de cor da solução aquosa de corante bruta e tratada por meio da ozonização na execução da pesquisa (tempo zero e no tempo de trinta minutos), para a concentração de 10B igual a 100mg/L.

Figura 33 - Solução aquosa bruta de 100mg/L e tratada (antes e após a ozonização) pH inicial dessa solução de 3, 7 e 11.



Fonte: Autor (2018).

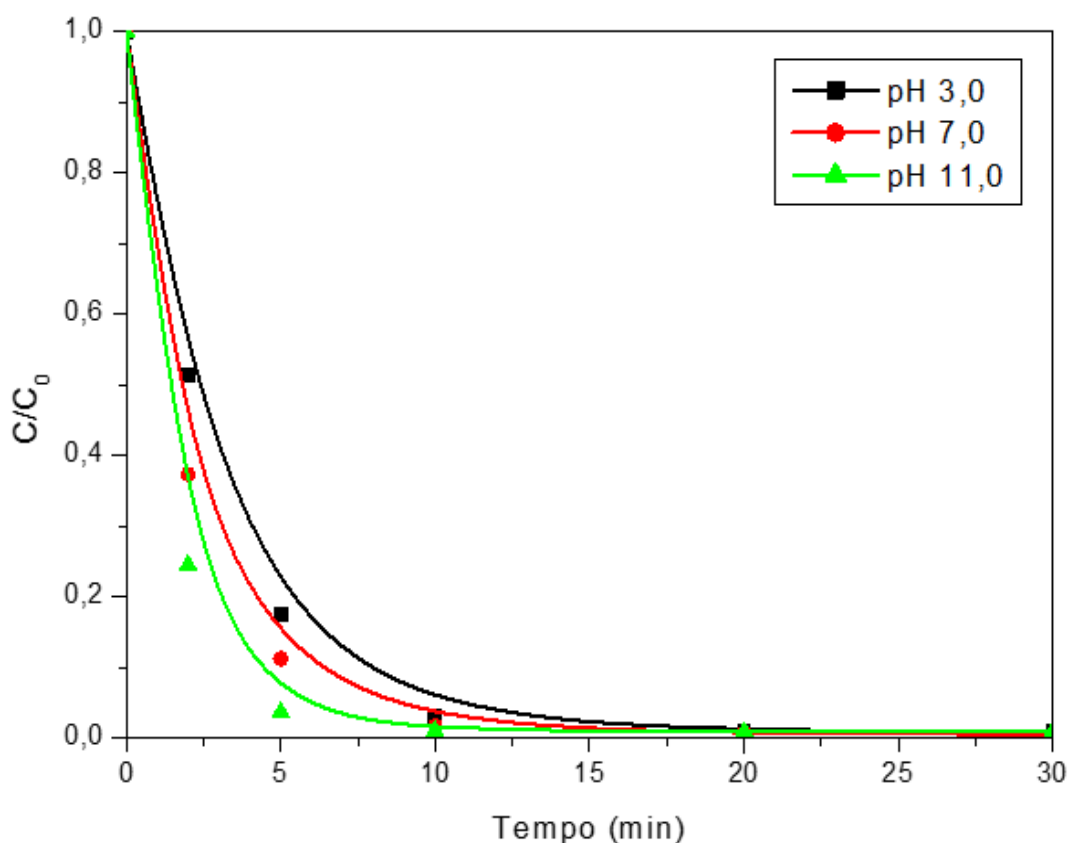
Nota: Laboratório de Hidráulica de Nova Santa Rita.

4.1 Etapa 1: Efeito do pH (O_3) no meio reacional

Mediante o pH da solução, avalia-se por qual via ou mecanismo de oxidação do composto (efluente) ocorre de maior forma no meio reacional. A oxidação tem preferência pela via direta em meio mais ácido, onde predomina a presença do ozônio molecular (ou eletrofílica). No mecanismo de reação de ozonização direta de

efluentes, a reação ocorre de forma lenta e seletiva. Em pH ou condições básicas, a taxa de geração do ânion ou radical hidroxila é maior, o que desencadeia uma oxidação via reações radicalares indiretas, rápida (fáceis ou em curto espaço de tempo) e não seletivas do composto, reduzindo os valores de DQO. Ocorre também a degradação de grupos cromóforos, responsáveis pela coloração da solução aquosa, diminuindo a concentração de cor do meio (FAVERO, 2017). Por fim, para Cavalcanti (2009), em pH 7, a oxidação do composto pode acontecer pelas duas vias. A Figura 34 apresenta a comparação dos diferentes pHs avaliados nos experimentos de ozonização.

Figura 34 - Efeito do pH no meio reacional para a concentração de 10B de 100mg/L



Fonte: Autor (2018).

Na Figura 34, observa-se que a condição que teve melhor eficiência no meio reacional foi em pH 11 (alcalino), onde se obteve a oxidação do Amido *Black* 10B de forma mais rápida com percentual de remoção de 100% em aproximadamente dez

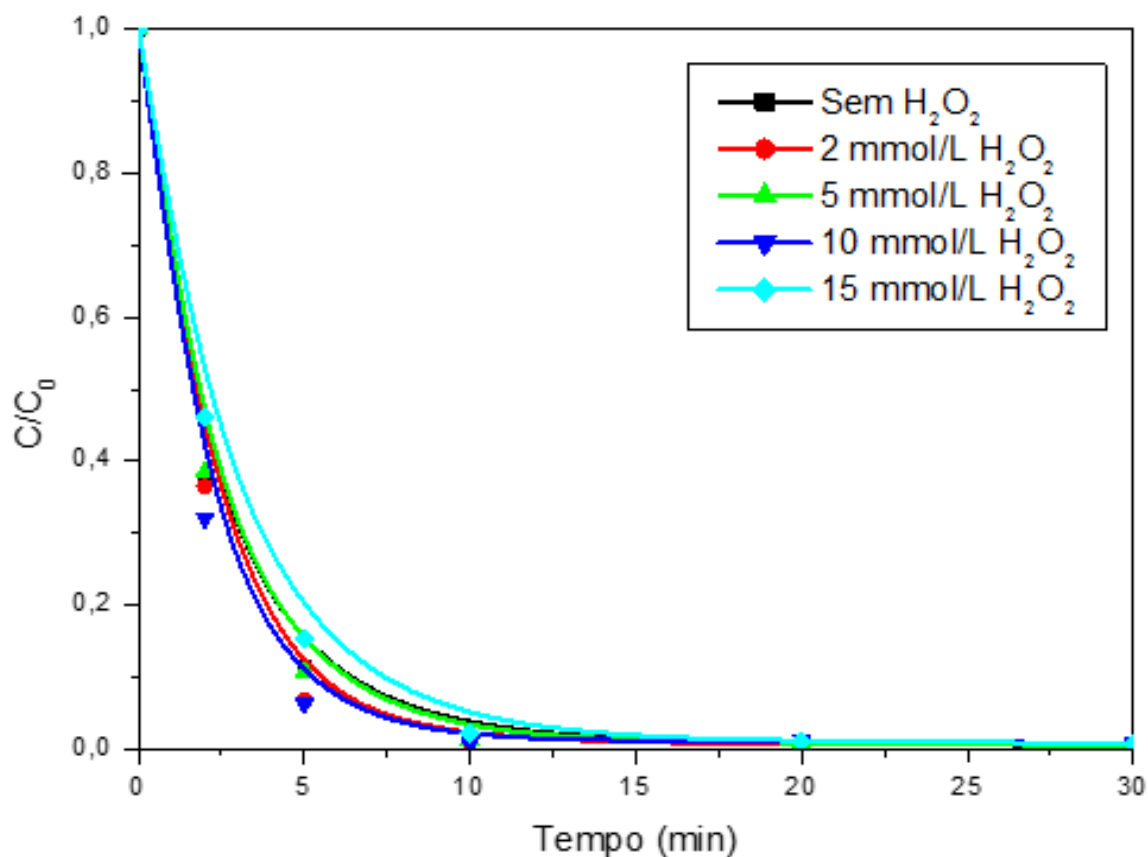
minutos de reação, conforme resultados de absorvância com espectrofotômetro UV/Vis. Pode-se inferir que esse corante apresenta baixa reatividade com o ozônio molecular. Isso se deve à seletividade com que o ozônio reage com o Amido *Black* 10B, atacando a ligação N=N (azo) em detrimento a outras partes da estrutura da molécula, impedindo altas eficiências de degradação (SILVA, 2006). Para essa autora, nas reações onde atua o radical hidroxila (indireto), geralmente é obtida a cinética de reação mais rápida do que as de ozônio molecular (direto).

Observa-se também nessa Figura, que em vinte minutos de reação, a degradação da molécula do corante foi de 100% nos três pHs pesquisados.

Segundo Amorim *et al.* (2009) e Toral (2013), para a aplicação industrial, o custo dos reagentes é um dos fatores mais importantes que limitam muitas vezes a aplicação dos POAs. Assim, como os efluentes têxteis apresentam pHs ácidos a neutros, foi escolhido o pH 7 para avaliar o aumento da eficiência de remoção através da adição de agente oxidante e catalisador homogêneo no processo.

4.2 Etapa 2: Efeito do Peróxido de Hidrogênio (O_3/H_2O_2)

No processo de ozonização, a dosagem de H_2O_2 é um parâmetro importante, servindo como um agente oxidante para utilização de forma combinada com o ozônio, visando à remoção da cor (METCALF & EDDY, 2006; DUTRA, 2010). Assim, a Figura 35 apresenta os resultados obtidos pelas variações de concentrações de Peróxido de Hidrogênio avaliadas.

Figura 35 - Efeito da concentração de H_2O_2 na ozonização em pH 7

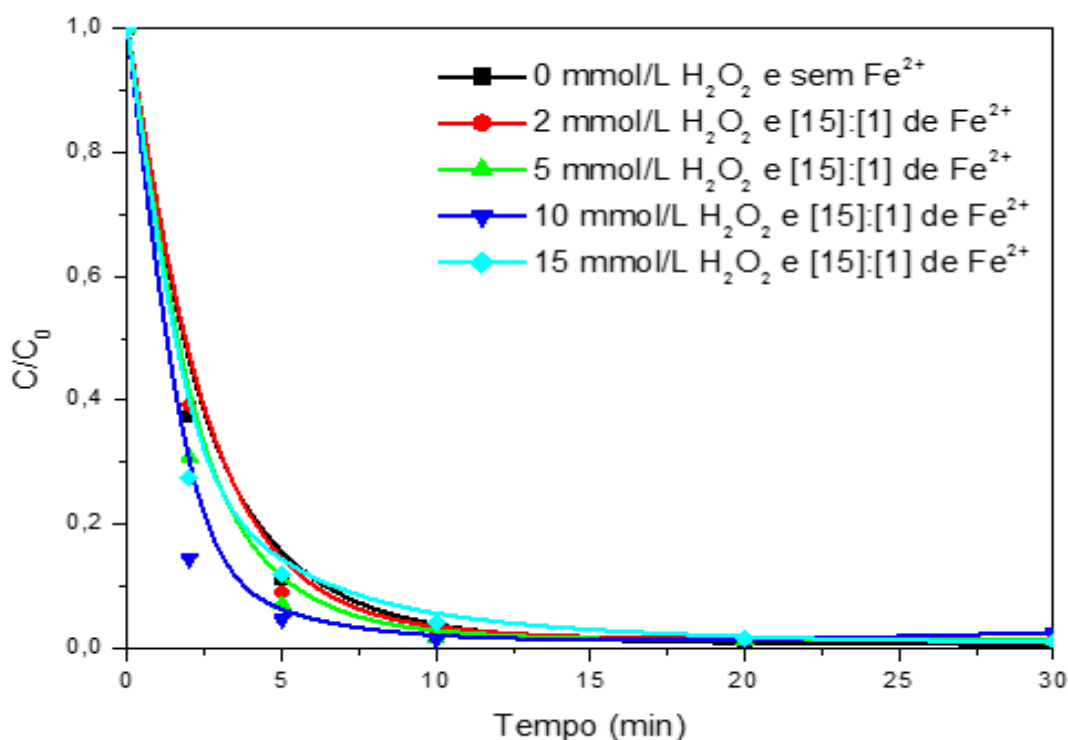
Fonte: Autor (2018).

Os resultados demonstram uma alta degradação com a concentração de 10mmol/L de H_2O_2 , sendo que a concentração de 15mmol/L teve uma eficiência mais lenta. Concentrações elevadas de H_2O_2 agem como um consumidor de radical $HO\cdot$ para produzir o radical hidroperoxila ($HO_2\cdot$), que tem uma capacidade de oxidação muito menor (significativamente menos reativo) do que o radical $HO\cdot$ (RICE, 1996; BOSSMANN *et al.*,1998; MAHMOUD & FREIRE, 2007; TAFFAREL, 2007; LEE & SHODA, 2008; CARVALHO, 2016; CASTRO, 2016). Assim, desativa-se o processo de oxidação ou a solução aquosa tende a degradar de forma mais lenta.

4.3 Etapa 3: Efeito do Peróxido de Hidrogênio e Ferro ($O_3/H_2O_2/Fe^{2+}$)

A Figura 36 apresenta os resultados da ozonização com a adição de H_2O_2 e Fe^{2+} na razão molar $[H_2O_2]:[Fe^{2+}]$ de [15]:[1].

Figura 36 - Efeito da concentração de H_2O_2 e Fe^{2+} na ozonização em pH 7



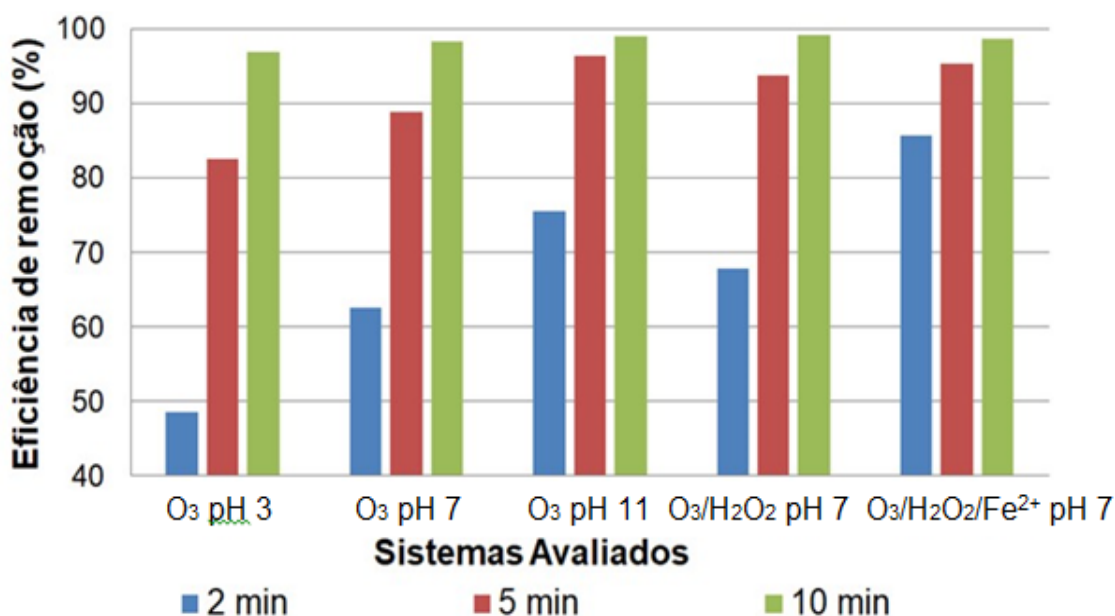
Fonte: Autor (2018).

A Figura 36 mostra que em 10mmol/L de H_2O_2 e [15]:[1] de Ferro apresenta-se maior degradação da solução aquosa. Ao acrescentar maior quantidade de Ferro, esse reagente acaba competindo com o poluente pela reação com o radical hidroxila (SCHRANK *et al.*, 2005). Dessa forma, foi escolhida a concentração de 10mmol/L H_2O_2 e [15]:[1] de Ferro como a condição ideal de degradação do corante Amido *Black* 10B. O excesso desse metal catalisador pode acarretar em uma quantidade inutilizada de sais e necessidade de uma etapa de filtração posterior ao processo de ozonização e o excesso de Peróxido de Hidrogênio pode contribuir para a elevação de DQO da solução aquosa (CARVALHO, 2016).

4.4 Comparação entre os sistemas avaliados

A Figura 37 apresenta a comparação dos resultados obtidos na ozonização em diferentes pHs com os melhores resultados dos sistemas com adição de H_2O_2 e Fe^{2+} em diferentes tempos de reação. De acordo com essa Figura, todos os sistemas atingiram uma eficiência de degradação maior que 95%, a partir de 10min. O sistema $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ em pH 7 apresentou melhor condição de degradação, quando comparado ao sistema $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ e O_3 , alcançando a máxima eficiência em termos de degradação em dois minutos de reação.

Figura 37 - Comparação da eficiência de ozonização do corante Amido *Black* 10B dos sistemas avaliados em diferentes tempos de reação



Fonte: Autor (2018).

Para Cuenca Romera *et al.* (2018), estudos de viabilidade são necessários para avaliar qual sistema é mais vantajoso, visando ao tempo de reação e à adição de insumos químicos. Nesse contexto, para os autores, escolhe-se o sistema com o objetivo de implementar no tratamento em escala real, redução de orçamentos.

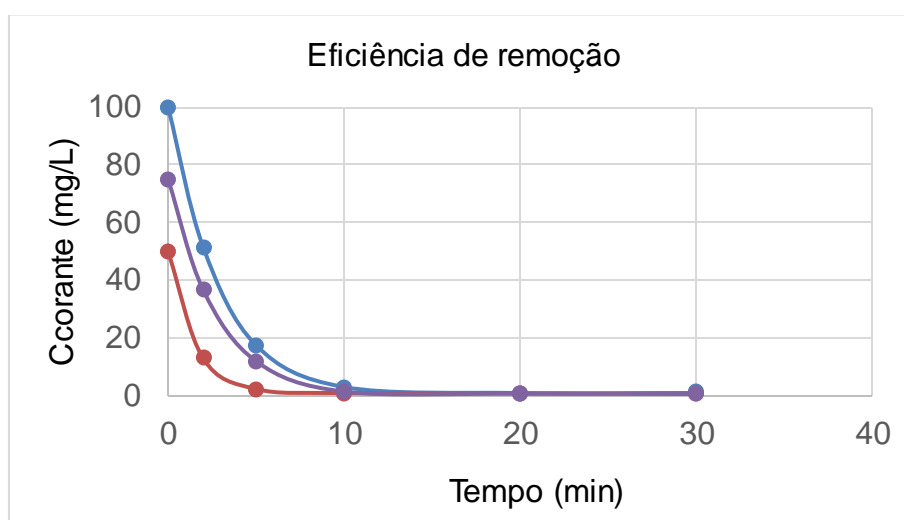
4.5 Avaliação da concentração inicial na degradação de corante (cinética da reação)

Para Trevizani (2015) é importante determinar as constantes cinéticas em estudos que envolvem reações ou cinéticas químicas como degradação de corante e analisar os fatores que influem na velocidade dessas reações químicas. Para a autora, um dos principais objetivos da cinética química é a obtenção de uma expressão matemática que traduza (lei que exprima a variação da velocidade de acordo com concentração do reagente ou corante 10B) o comportamento do sistema.

Neste trabalho, verificou-se que a velocidade da reação química (ou cinética de oxidação) é proporcional à segunda potência da concentração do reagente ou corante 10B, ou seja, a segunda ordem da equação indicou a proporção da velocidade com a ordem.

A Figura 38 apresenta a influência da concentração inicial de corante sobre a taxa de reação de degradação com ozônio determinada, a partir de ensaios com concentrações iniciais de 50, 75 e 100 mgL⁻¹ de corante 10B em pH 3 e fluxo do gerador em 3g/h (CUENCA ROMERA *et al.*, 2018).

Figura 38 - Comparação da eficiência de remoção do corante Amido *Black* 10B nas diluições preestabelecidas na pesquisa (pH 3)



Fonte: Autor (2018).

Conforme Langlais *et al.* (1991) e Castro (2016), a descoloração de corantes é de segunda ordem global, sendo de primeira ordem no que tange ao corante e também ao ozônio (Equação (22)).

$$-\frac{dC_{\text{corante}}}{dt} = kC_{\text{corante}}C_{\text{ozônio}} \quad (22)$$

Para os autores, quando o ozônio está em excesso, considera-se que a reação segue uma cinética de pseudo-primeira ordem (Equação (23)).

$$-\frac{dC_{\text{corante}}}{dt} = k_{\text{aparente}}C_{\text{corante}} \quad (23)$$

Integrou-se a Equação (23) para determinação da ordem de reação com relação à ordem definida e verificou-se se os dados seguiam um modelo de um ajuste linear. O método utilizado para a indicação da ordem de reação foi o do melhor ajuste da reta obtida entre os modelos de primeira ordem e de segunda ordem.

A Equação (24) foi utilizada para o cálculo da constante cinética e pseudo segunda ordem (k).

$$\frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_{A_0}} = k(t - t_0) \quad (24)$$

Onde:

- k = Constante de velocidade de segunda ordem (h^{-1});
- C_A = concentração de corante final (mg/L);
- C_{A_0} = concentração de corante inicial (mg/L);
- t = Tempo final (min);
- t_0 = Tempo inicial (min).

A cinética de reação encontrada neste trabalho correspondeu a um modelo cinético de segunda ordem, o gráfico de $\frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_{A_0}}$ em função de t forneceu uma relação linear, na qual k pode ser determinado a partir do coeficiente angular da reta ajustada.

Esse processo resultou nos valores de k indicados na Tabela 16.

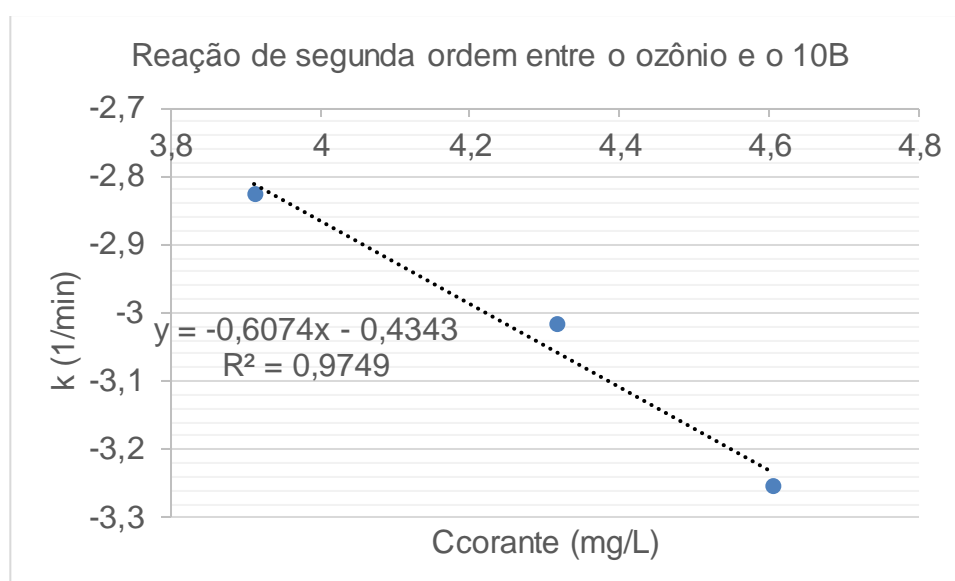
Tabela 16 - Valores obtidos para as constantes aparentes da reação entre o ozônio e o 10B, de acordo com a concentração inicial de corante

Concentração inicial de 10B (mg/L)	k (1/min)
50	0,0592
75	0,0489
100	0,0386

Fonte: Autor (2018).

A seguir, a partir dos resultados obtidos, analisou-se o efeito da concentração de 10B na constante aparente de reação (Figura 39). Pelo coeficiente de correlação linear obtido ($R^2 = 0,97$), conclui-se que o ajuste foi satisfatório.

Figura 39 - Efeito da concentração inicial de 10B (pH 3) na constante aparente de reação de segunda ordem



Fonte: Autor (2018).

Observa-se que a constante aparente da reação diminui logaritmicamente com o aumento da concentração inicial de 10B, de acordo com a Equação (25). Como resultado, o tempo necessário para completa descoloração aumenta, com o aumento da concentração inicial do corante.

$$K_{ap} = e^{-0,4343} \cdot C_{\text{corante}}^{-0,6074} = 0,64 \cdot C_{\text{corante}}^{-0,6074} \quad (25)$$

Vale ressaltar que no estudo ou avaliação de concentração inicial na degradação de corante, não foram analisados os efeitos de outros fatores sobre a constante de reação, tais como temperatura e o pH.

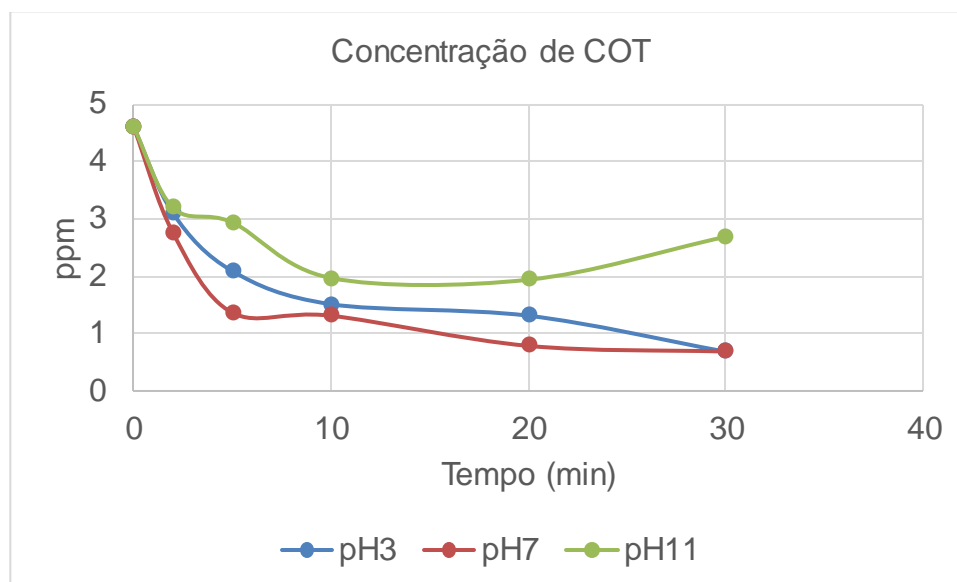
4.6 Determinação da (eficiência) de Mineralização (remoção de COT)

Avaliou-se a eficiência de mineralização da solução aquosa 100mg/L tratada somente com O₃ pela análise de Carbono Orgânico Total (COT). Os resultados das análises de COT demonstram a quantidade de carbono orgânico ainda em solução. A eficiência da mineralização demonstra quanto do produto da degradação foi transformado em água, dióxido de carbono e sais inorgânicos. Com a formação de intermediários provenientes da quebra de moléculas de composto degradado, essa eficiência diminui. Esses compostos intermediários formados podem ser mineralizados também ao longo da reação. Percebe-se assim, uma oscilação na quantidade de carbono orgânico em solução.

Para verificar a existência da formação de subprodutos estáveis, durante a degradação da solução aquosa de 10B por O₃, foram realizadas medidas de carbono orgânico total (COT). Para isso, foram feitos experimentos com a solução aquosa de corante na concentração de 100mg/L, nos três pHs e análises dos cinco tempos de contato: 2, 5, 10, 20 e 30min.

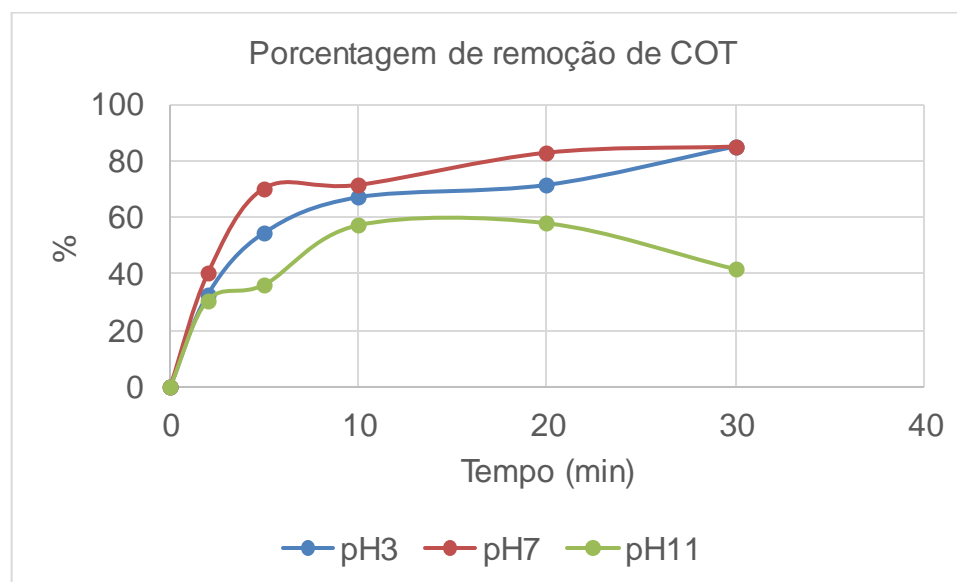
A Figura 40 e a Figura 41 mostram a eficiência de mineralização (resultados de COT) com o tempo de reação nas soluções aquosas ácida, neutra e básica do corante pesquisado na ozonização (apenas O₃).

Figura 40 - Comparação em diferentes pHs da Concentração de COT (ppm) x Tempo da solução aquosa de corante Amido *Black* 10B 100mg/L por O₃



Fonte: Autor (2018).

Figura 41 - Comparação em diferentes pHs da Porcentagem de Remoção de COT x Tempo até 30 min de reação da solução aquosa de corante Amido *Black* 10B 100mg/L por O₃



Fonte: Autor (2018).

A Figura 41 mostra que a maior eficiência de mineralização é de 85% e ocorreu em pH 7 para a concentração de 10B de 100mg/L. A geração de radicais hidroxila é não seletiva e maior na degradação de subprodutos da ozonização. A

reação com ozônio pela via direta não é eficiente na oxidação de intermediários (SANTOS *et al.*, 2011).

Ainda, observa-se na Figura 41 que, em dez minutos de reação a mineralização em pH 7 e 11 é de 71,5 e 57%, respectivamente. Em trinta minutos de reação, essa eficiência atinge 85 e 41,6, respectivamente, para esses pHs. Silva (2006) e Castro (2016), explicam que a geração de subprodutos ao longo da reação, diminui a eficiência de mineralização.

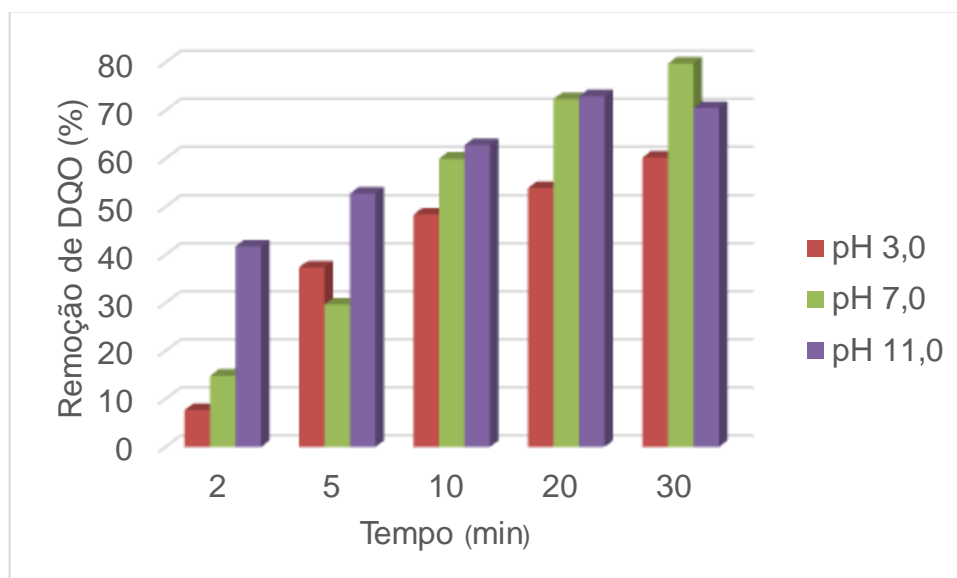
Apesar dos pHs 7 e 11 serem mais eficientes para a degradação da solução aquosa com corante e com base na rota ou mecanismo de degradação das diferentes amostras de pHs (ozonização indireta). Os radicais hidroxila, provenientes da decomposição do ozônio, reagem diretamente com o composto de interesse, geram-se assim, subprodutos de mais difícil remoção, aumentando o valor de COT nas amostras. Em soluções ácidas, a principal via de ozonização é a direta, ou seja, o ozônio molecular reage diretamente com o composto (SOUZA, 2016).

Para Melo *et al.* (2009) e Machado (2011), a presença de produtos da reação que não foram oxidados a CO₂ e água leva a presença de intermediários da oxidação, os quais podem ser mais perigosos que o contaminante original, torna importante a identificação do mecanismo de degradação, bem como o monitoramento ou avaliação do destino desses no ambiente e a sua toxicidade. Para os autores, é importante identificar a rota de degradação, bem como avaliar a toxicidade e o destino do contaminante no meio ambiente.

4.7 Remoção de DQO em função dos pHs estudados

Na Figura 42 são apresentados os resultados de remoção de DQO em função dos pHs estudados no meio reacional para o O₃.

Figura 42 - Percentual de remoção de DQO em função do pH do meio reacional para a ozonização.



Fonte: Autor (2018).

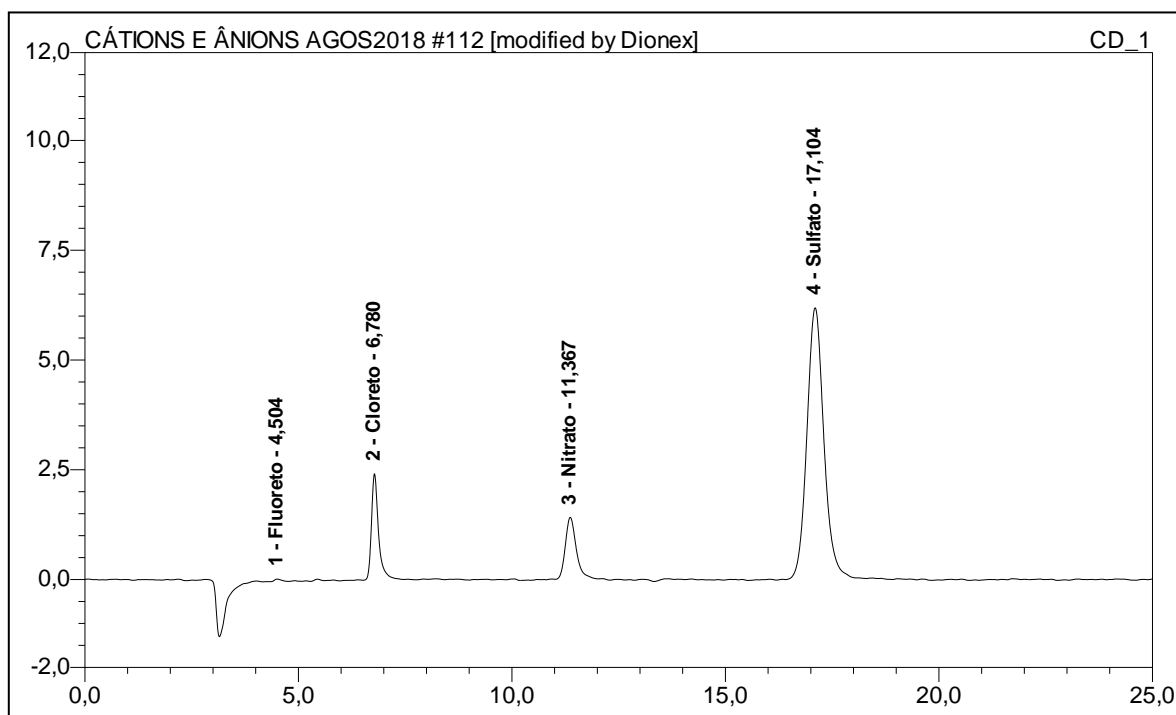
Pode-se observar na Figura 42 que o comportamento de remoção de DQO segue o mesmo comportamento de remoção de cor observado na Figura 34. Entretanto, o percentual de remoção da DQO foi de aproximadamente 80% em trinta minutos de reação para o pH 7 e aproximadamente 73% em vinte minutos para os pHs 7 e 11. Nesses tempos, foi obtida praticamente cem por cento da remoção de cor. Esse comportamento pode ser explicado pelo fato de a degradação da molécula do corante reduzir a cor, mas não o degradar totalmente resultando em compostos intermediários (ou subprodutos) que não apresentam coloração, mas contribuem para a presença de DQO remanescente.

A DQO inicial da solução estudada foi de 123mg/L e a residual ficou em 25mg/L.

4.8 Cromatografia de íons

Analisaram-se coprodutos de degradação por cromatografia iônica. A Figura 43 apresenta um cromatograma de íons típico inorgânicos para a análise quantitativa das soluções do azo corante após tratamento de ozonização (separação de ânions).

Figura 43 – Um dos Cromatogramas de íons das amostras de solução do azo corante 10B após tratamento de ozonização usando concentração de 100mg/L, pH 7



Fonte: Autor (2018).

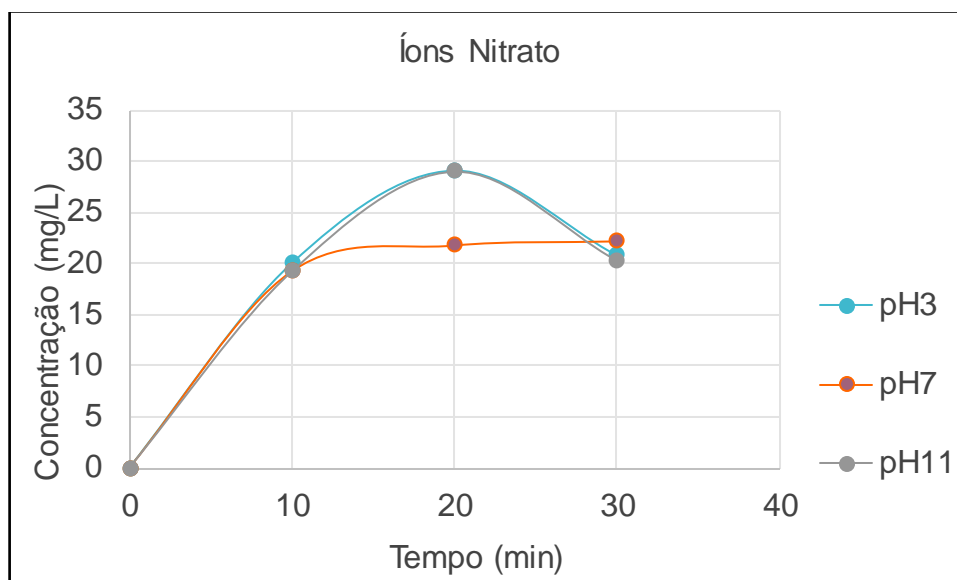
Para obtenção de informações detalhadas sobre a degradação do corante por ozonização, foram estudados os produtos iônicos gerados para a solução aquosa degradada em dez, vinte e trinta minutos.

Os resultados indicaram que não houve formação de íons nitrito. Por outro lado, verificou-se um aumento na concentração de nitrato, atingindo um valor máximo de 29mgNO₃-N/L em pHs 3 e 11 em vinte minutos de ozonização. A seguir, houve uma queda nesse valor, chegando a 20mgNO₃-N/L em pHs 3 e 11, após trinta minutos, o que para Castro (2016) pode ter ocorrido devido à formação de nitrogênio gasoso.

Para APHA (2005) e Parron *et al.* (2011), em efluentes de estações de tratamento biológico nitrificante pode haver formação desses íons em concentrações acima de trinta mgNO₃-N/L.

A Figura 44 apresenta o resultado do analito Nitrato da solução aquosa tratada por dez, vinte e trinta minutos de ozonização.

Figura 44 - Evolução dos íons nitrato ao longo da ozonização para uma concentração inicial de 10B de 100mg/L, pHs 3, 7 e 11



Fonte: Autor (2018).

Para Mahmoodi (2013), a degradação de corante leva à conversão do carbono inorgânico em gás CO_2 , e aquele em N e S em íons inorgânicos, como nitrato e sulfato, respectivamente.

Castro (2016) não observou uma formação significativa de nitrito e atribuiu esse comportamento à possível conversão do nitrito formado em nitrato. Para a autora, íons sulfato são liberados durante a ozonização de azo corante.

Avaliou-se a formação de sulfato (níveis), durante a ozonização. Os resultados indicaram que com o aumento do tempo de ozonização, há uma tendência de aumento na concentração de sulfato (Quadro 7).

A análise da amostra não ozonizada mostrou a presença dos íons sulfato, em concentração 432,94; 260,78 e 5702 para pHs 3, 7 e 11 respectivamente, sugerindo que uma fração desses íons é liberada ainda durante a dissolução do corante em água. Para 10min de ozonização, esse valor chegou ao máximo de 536,54; 647,33 e 143,16mg/L para pHs 3, 7 e 11, respectivamente, e decaiu para 302,55; 111,2 e 20,15mg/L após 30min.

Quadro 7 - Concentração de íons sulfato durante a ozonização, para uma concentração inicial de 10B de 100mg/L, pHs 3 e 7 e 11

Tempo (min)	0 (bruto)	10	20	30
Sulfato (mg/L) pH3	432,94	536,54	422,76	302,55
Sulfato (mg/L) pH7	260,78	647,33	450,85	111,20
Sulfato (mg/L) pH11	5702,89	143,16	38,79	20,15

Fonte: Autor (2018).

Para Paprocki *et al.* (2010), as amostras de solução aquosa tratadas com ozônio apresentam íons inorgânicos (sulfato e nitrato) como subproduto da degradação. Pode-se inferir que a estrutura da solução aquosa com corante Amido *Black* 10B não foi completamente mineralizada sob as condições de uso no reator de batelada.

O método HPLC (cromatografia líquida de alta performance) exibe boa resolução e limite de detecção. Esse método pode ser usado para pré-determinar traços de intermediários perigosos em POA, tal como ozonização e suas combinações de matrizes complexas para compreender o mecanismo e a via de reação química.

Sugere-se para trabalhos futuros, a obtenção de dados de espectrometria de massas (ESI UPLC-MS ou HPLC/MS), detector DAD com coluna analítica C-18 (Zorbax Eclipse Plus 150mm, marca Agilent) para o fornecimento de informações estruturais detalhadas dos produtos (análise de intermediários) gerados durante a reação de degradação com O₃ para uma concentração inicial de corante 10B de 100mg/L e tempos de contato 10, 20 e 30min. Acetonitrila e água servirão como fase móvel, com uma vazão 0,1mL/min e serão previamente acidificados com ácido acético em uma concentração de 10mM. Todas as amostras devem ser previamente filtradas com membrana de 0,22µm.

4.9 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Com o objetivo de caracterização com FTIR UATR como preliminar ao método ótico EF2D, foram determinados qualitativamente os principais grupamentos orgânicos presentes no material em pó do corante comercial Amido *Black* 10B, mostrados na Tabela 17.

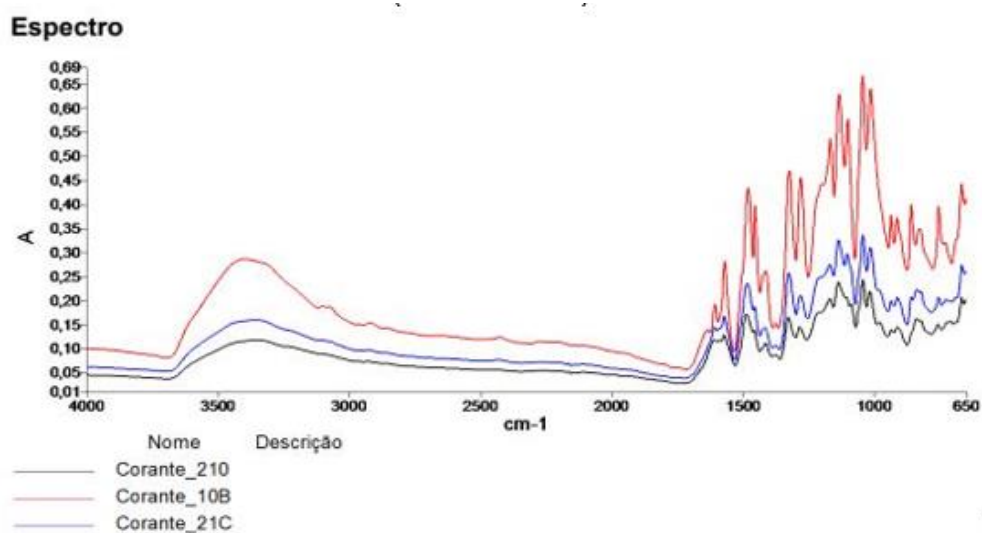
Tabela 17 - Picos das principais bandas do espectro de infravermelho observadas no corante Amido *Black* 10B e suas possíveis atribuições

Número de onda cm^{-1}	Grupos funcionais
3402,51	Estiramento axial da ligação O-H (BARBOSA, 2007).
1607,12 e 1569,71	Estiramento -C=C dos anéis aromáticos (SILVERSTEIN <i>et al.</i> , 2007; HOLLER <i>et al.</i> , 2009).
1413	Anéis aromáticos ou N-H aminas (GÓMEZ <i>et al.</i> , 2011).
1279,9 e 1133,99	Grupos C-O-C (HOLLER <i>et al.</i> , 2009).
912,57 e 824,49	Região da Impressão Digital =C-H (ALMEIDA, 2013).

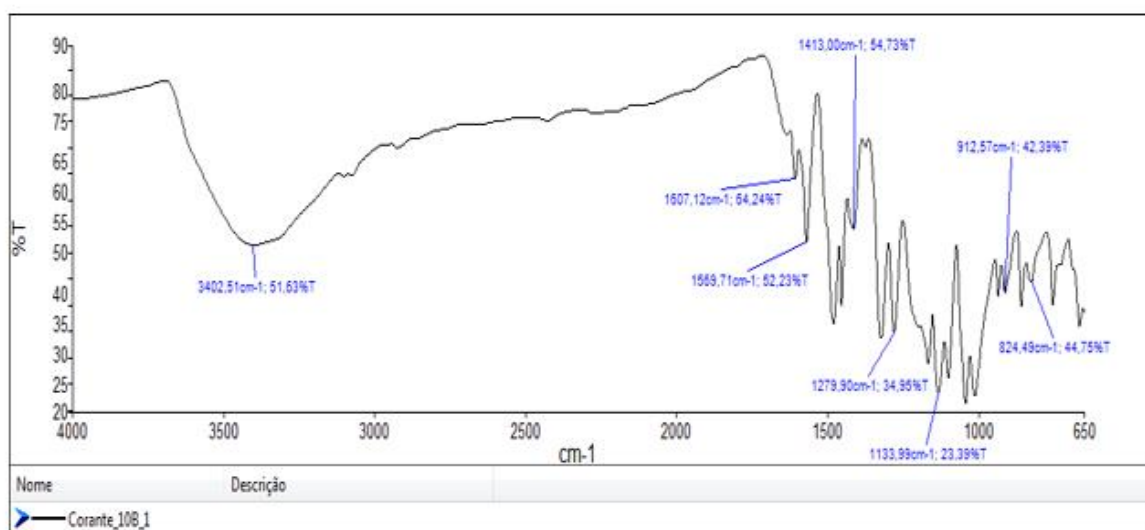
Fonte: Autoria própria (2018).

A Figura 45, a seguir, representa os espectros e resultados da tabela de picos dos corantes em pó analisados no equipamento FTIR-UATR sem pastilha de KBr. Observa-se maior intensidade de absorbância no pó sólido de corante comercial 10B, usado neste trabalho, do que na de outras marcas comerciais de azo corantes têxteis semelhantes (Baygenal 210 e Solvader 21C).

Figura 45 - Comparação com diferentes corantes azo (Baygenal 210 e Solvader 21C) do pó sólido sem pastilha de KBr (Absorbância) e corante Amido *Black 10B* (Transmitância)



Fonte: Autor (2018).



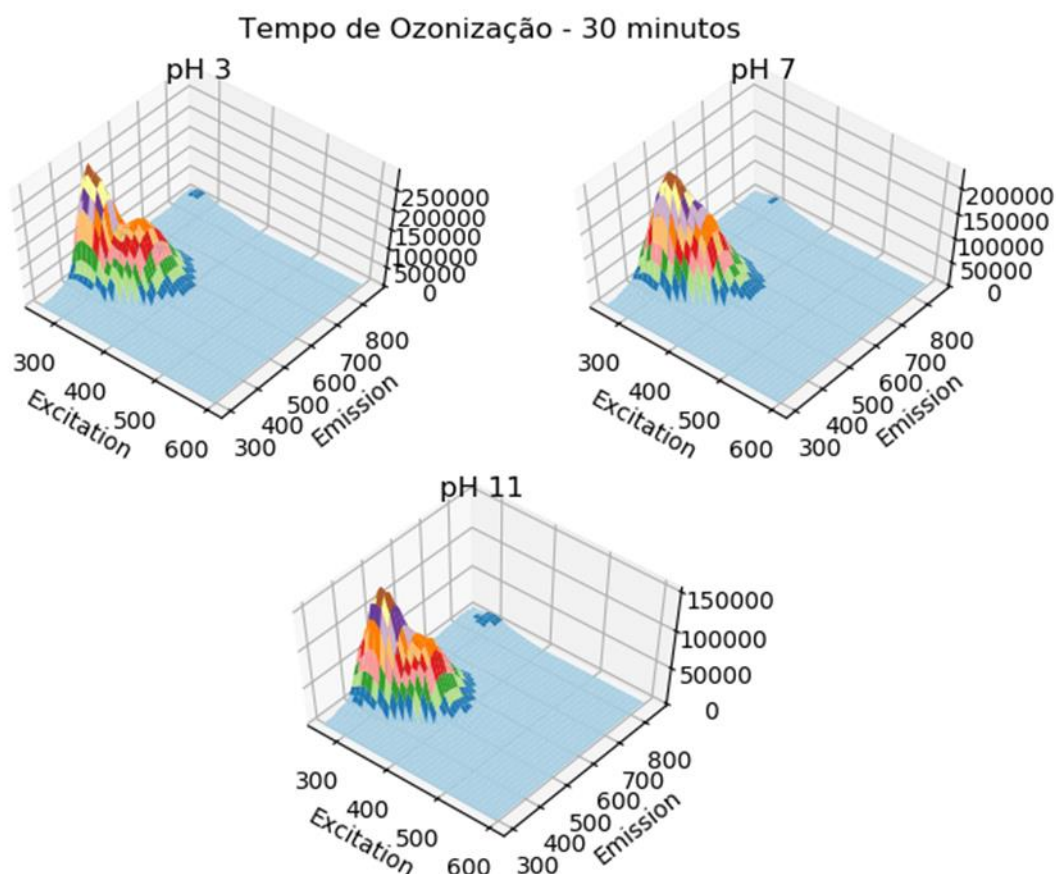
Fonte: Autor (2018).

4.10 Espectros de Fluorescência em 2D

A metodologia de coleta dos espectros é apresentada com a aplicação da metodologia de treinamento não assistida, ou seja, reconhecimento de padrões que se baseiam apenas nos espectros, usando a técnica PCA.

A Figura 46, abaixo, apresenta os resultados com maiores picos de fluorescência das vinte amostras nos três pHs (tempo de ozonização em trinta minutos).

Figura 46 - Espectros de fluorescência das amostras de solução aquosa tratada nos três pHs



Fonte: Autor (2018).

Pode-se notar na Figura 46, que no espectro de fluorescência da amostra de solução aquosa 100mg/L tratada em pH 3, em trinta minutos de ozonização, o pico foi de 250000.

No espectro de fluorescência da amostra de solução aquosa 100mg/L tratada em pH 7, em trinta minutos de ozonização, tem-se um pico de 200000.

No espectro de fluorescência da amostra de solução aquosa 100mg/L tratada em pH 11, em trinta minutos de ozonização, obteve-se um pico de 140000.

Na Figura 46, acima, pode-se observar que a região ao redor do par Ex250nm/Em500nm é indicada como sendo altamente significativa para a caracterização da amostra de pH 3 da solução aquosa de corante 100mg/L tratada em trinta minutos. Os pHs 7 e 11 apresentam resultados levemente diferentes. As regiões próximas aos pares Ex250nm/Em550nm são mais significativas para análise das amostras de solução aquosa 100mg/L tratada (trinta minutos) desses dois pHs.

4.11 Análise integrada dos fatores de fluorescência (Análise de Componentes Principais)

A análise de componentes principais (PCA) foi utilizada para investigar possíveis relações entre os parâmetros de espectro de fluorescência e os ensaios de eficiência de degradação por ozonização com diferentes pHs e tempos.

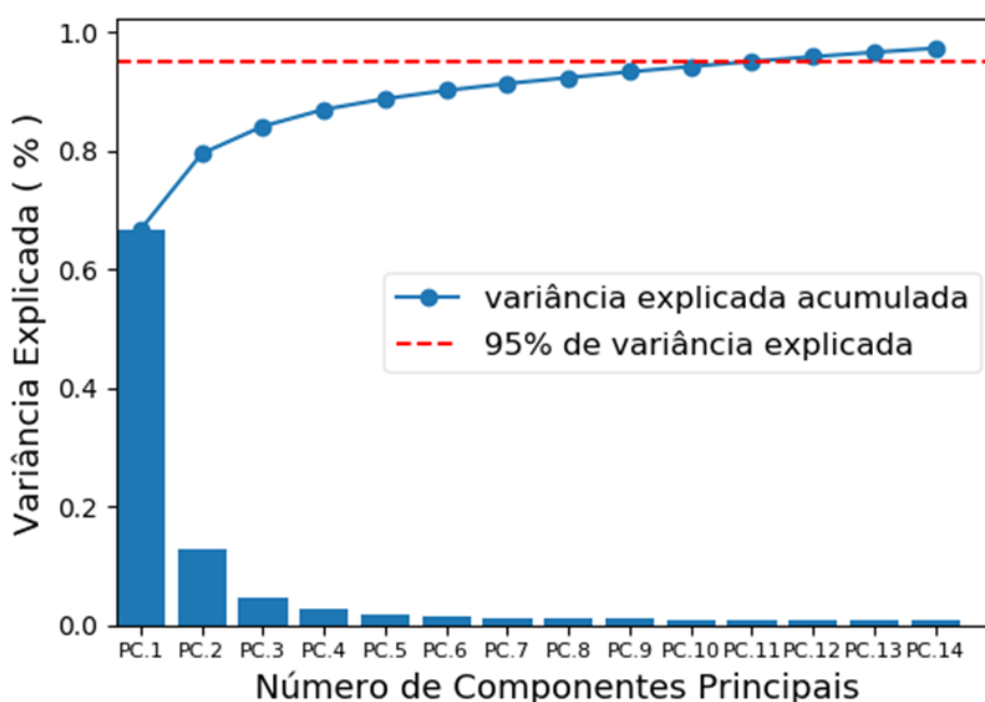
A PCA trata de um método de análise quimiométrica não supervisionado. Assim, a única informação utilizada são os espectros de fluorescência, sem introduzir nenhum tipo de informação referente à concentração de COT ou DQO em cada uma das amostras.

Para a aplicação da metodologia, o primeiro passo foi transformar cada um dos espectros em 2D em um vetor linha, sendo a linha o identificador da amostra, e cada uma das colunas referente a um par Ex/Em e, após isso, concatenar horizontalmente todas as amostras. Desse conjunto, agora uma matriz [20 x 1093], foi realizado o escalonamento das variáveis, levando a média de cada coluna a zero, e seu desvio padrão para 01 (μ).

Na Figura 47, estão descritos os percentuais de variância explicada por cada um dos 14 (quatorze) primeiros PCs, assim como a curva de variância acumulada. Os três primeiros PCs, nesse caso, conseguem explicar 85% da variância acumulada dos dados. Conforme a Figura 47, são necessários 11 (onze) componentes principais para explicar mais de 95% da variância acumulada nos

dados originais, mesmo que a partir do segundo PC, a variância explicada por cada novo PC seja menor que 4%. Essa é uma indicação de que existem pelo menos 11 (onze) novas direções dentro do espaço original dos dados que contêm informação independente e que o vetor está principalmente concentrado nas duas primeiras direções.

Figura 47 - Variância Explicada versus Número de PCs

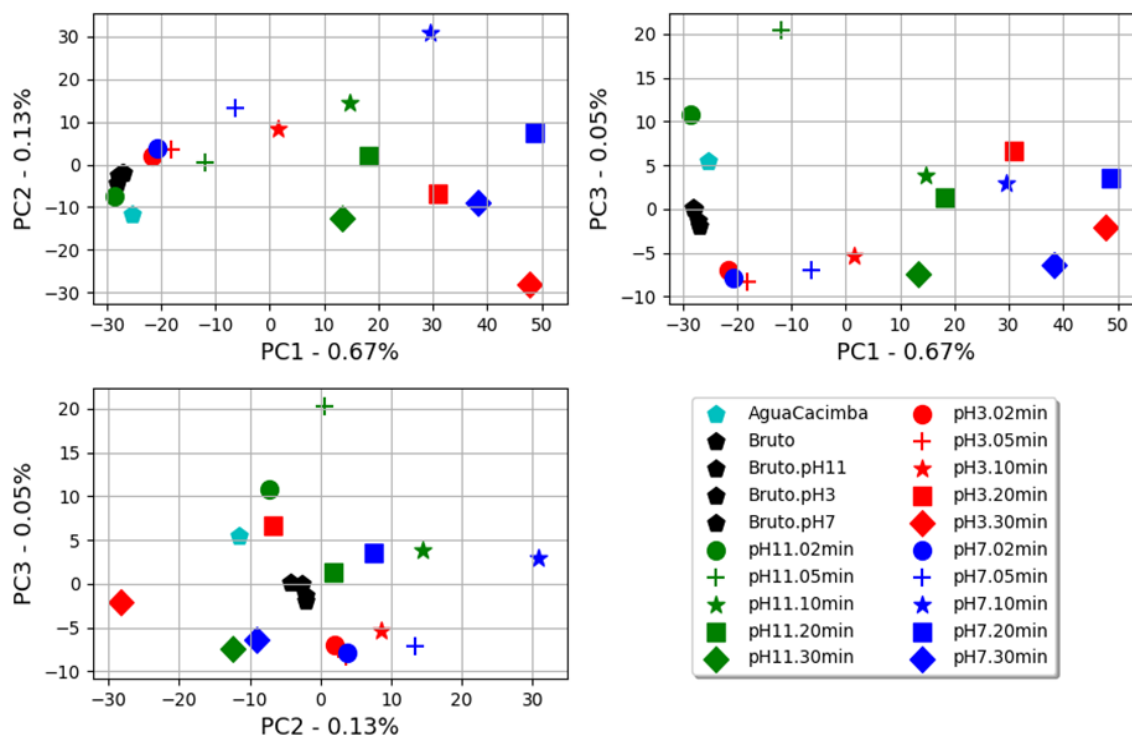


Fonte: Autor (2018).

Aplica-se o gráfico de escores na análise de representatividade dos dados contidos em uma matriz de espectros. Nesse tipo de análise, determina-se a possibilidade de os dados amostrais poderem ser considerados qualitativamente equivalentes. Visualiza-se no gráfico de escores, a equivalência entre as amostras na forma de uma distribuição agrupada dessas no plano cartesiano.

A Figura 48 apresenta os gráficos de Scores para os três primeiros PCs.

Figura 48 - Gráficos de Scores para os três primeiros PCs



Fonte: Autor (2018).

As três amostras em pHs 3, 7 e 11 da solução aquosa tratada apresentam uma distribuição diferente da solução bruta na concentração 100mg/L, em qualquer um dos diferentes pHs. A fluorescência é uma medida fortemente influenciada pelo meio. O aumento do número de moléculas do composto (concentração) leva à criação de barreiras físicas para emissão de fótons até o monocromador de emissão e, devido a forte cor preta do corante, é possível que exista uma absorção interna da fluorescência emitida de uma molécula por outra.

Como pode ser visto no gráfico de PC1 versus PC2, existe uma tendência nos espectros das amostras: quanto menor os tempos de reação, mais próximas estão as amostras tratadas, da solução bruta. A partir de 5 minutos de tratamento, já é possível perceber um afastamento das amostras dos espectros do bruto. A diferença em pH também se mostrou capturada nos gráficos de scores, representando que o tratamento em diferentes pHs resultou em diferentes meios fluorescentes, para os mesmos tempos de reação.

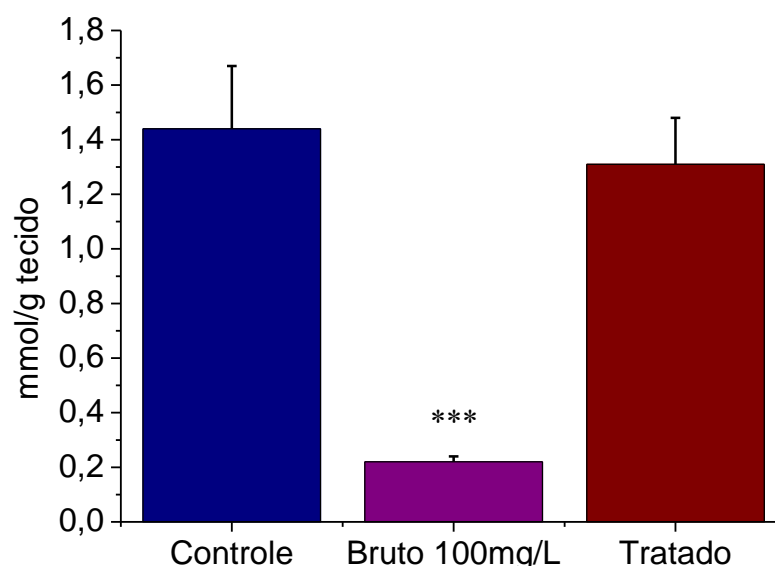
O comportamento apresentado pelas vinte amostras não pode ser diretamente relacionado com a variação de C/C_0 ou pH/tempo na avaliação dessas amostras.

Para inferir que a variação do tempo de degradação nas amostras segue um comportamento linear, o que pode ser identificado nos valores de PC1 versus PC2, é necessária a inclusão nessa pesquisa de análise verdadeira de *clusters* feita com algoritmo ou agrupamentos *Kmeans*, que pode ser realizada em trabalhos futuros.

4.12 Ensaios de ecotoxicidade: avaliação no metabolismo de carboidratos

Os níveis de glicose demonstraram uma redução significativa nos peixes expostos ao grupo bruto da solução aquosa de corante Amido *Black* 10B, 100 mg/L ($\pm 450\%$) e pH natural, quando comparados aos grupos controle e tratado por O_3 ($p < 0,001$), como pode ser observado na Figura 49.

Figura 49 - Média dos níveis de glicose (expressos em $\text{mmol g tecido}^{-1}$) no *Danio rerio* exposto ao corante Amido *Black* 10B na concentração 100 mg/L e pH natural.

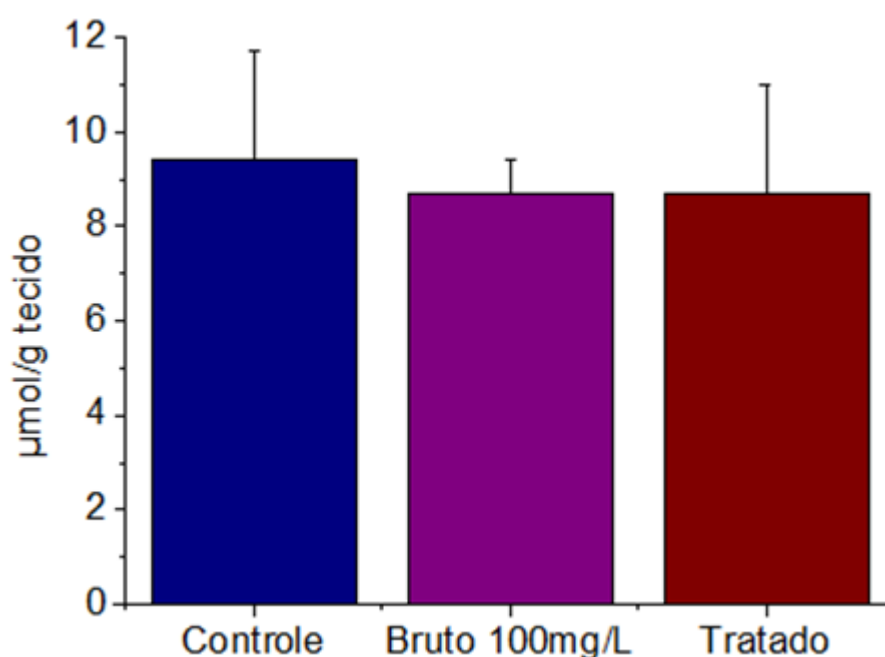


Fonte: Autoria própria (2018).

Nota: Resultados expressos em média \pm desvio padrão. ANOVA seguido de teste múltiplos de Tukey. Resultados indicam que houve diferença significativa entre o grupo Controle e o Bruto de solução aquosa do corante 10B na concentração 100 mg/L e pH natural, bem como o Bruto e o grupo tratado por ozonização, *** $p < 0,001$ (altamente significativo) e $n=10$.

Nos níveis de lactato não foram observadas alterações significativas na concentração de 10B grupo Bruto com 100 mg/L e pH natural, quando comparado ao grupo Controle e ao grupo tratado, conforme Figura 50.

Figura 50 – Níveis de lactato (expressos em $\mu\text{mol g tecido}^{-1}$) do *Danio rerio* exposto ao Amido *Black* 10B na concentração 100 mg/L e pH natural



Fonte: Autoria própria (2018).

Nota: Resultados expressos em média \pm desvio padrão. ANOVA seguido de teste múltiplos de Tukey. Resultados indicam que não houve diferença significativa entre esses grupos na solução aquosa do corante 10B na concentração 100 mg/L e pH natural ($p < 0,05$ e $n = 10$).

A toxicidade é um aspecto importante quando se discutem Processos Oxidativos Avançados e avaliações do risco ecogenotóxicológico da utilização de azocorantes (KAMMRADT, 2004; ROCHA, 2016).

Rocha *et al.* (2017) encontraram indícios negativos de toxicidade morfofisiológica em ensaios com embriões de *Danio rerio* e com o azocorante *Acid Black* 210. O referido azocorante também é usado pelas indústrias têxteis e coureiro-calçadista (FISPQ anexa).

Pode-se observar que mesmo variando a espécie de peixe e grupos químicos de contaminantes, existe influência sobre alterações no metabolismo de carboidratos. Barrionuevo *et al* (2010) demonstraram essas mudanças no nível de

lactato no embrião de *Danio rerio*, no período de desenvolvimento de 0 (zero) a 100 (cem) dias.

Zeppenfeld *et al.* (2014) observaram uma redução nos níveis de glicose para *Rhamdia quelen* (Jundiá) no músculo e fígado, quando foram expostos a estresse físico, indicando que foi usado o mecanismo de carboidratos para fornecer energia. Rempel (2014) estudou os herbicidas Glifosato® e Herbimix®, usando a mesma espécie animal e também observou uma redução dos níveis de glicose.

Sinhorin *et al.* (2014) estudaram a exposição do *Pseudoplatystoma corruscans* (surubim) ao herbicida Glifosato® e constataram uma significativa redução nos níveis de glicose no plasma, indicando que a diminuição da glicemia pode ser atribuída ao consumo rápido de glicose nos tecidos em reação ao contaminante. Miron *et al.* (2009) observaram uma significativa redução nos níveis de lactato e de glicose (músculo e fígado) para *Leporinus obtusidens* (piava) expostos ao Clomazone®. Esses agentes xenobióticos, assim como os corantes, são estressores químicos aos organismos expostos.

Os azocorantes têm sido descritos experimentalmente como agentes tóxicos que podem causar uma variedade de efeitos crônicos (danos genéticos) e carcinogênicos (BAFANA *et al.*, 2011; ROCHA *et al.*, 2017; ABE *et al.*, 2018).

O aumento da glicose sanguínea adverte para ocorrência de maior consumo de energia, demonstrando uma elevada resposta metabólica em animais, geralmente, para Zhang *et al.* (2012), esse aumento está relacionado a situações de estresse de origem física ou química. Dependendo do tipo de exposição, a glicose pode estar reduzida ou elevada nos diferentes tecidos (MOREIRA *et al.* 2011).

Gluszczak *et al.* (2007) observaram que em piavas expostas a glifosato ocorreu uma redução nos níveis de glicogênio e um aumento nos níveis de glicose no tecido hepático, porém uma significante redução do glicogênio e glicose muscular.

Campbell (2005) e Mello (2017) expõem que a produção de lactato é baixa quando não existe gasto energético alto ou quando as reservas de glicose são suficientes para suprir esse gasto. Essa é uma possível razão porque não houve significativa diferença nos níveis de lactato na presente pesquisa (Figura 50).

5 CONCLUSÕES

O presente trabalho teve como objetivo avaliar as eficiências de remoção para 100mg/L do corante Amido *Black* 10B em solução aquosa por processo de ozonização. Foram avaliados os efeitos do pH, da adição de Peróxido de Hidrogênio e de Ferro (fluxo do $O_3 = 3g/h$). Obteve-se a total eficiência de remoção do corante 10B, a partir de 10min de reação (tempo de contato) em todas as condições estudadas (concentrações de 10B de 50, 75 e 100mg/L).

Os resultados mostraram que a cinética de degradação segue um modelo de segunda ordem. O R^2 obtido foi de 0,97 e o método usado foi o de titulação iodométrica indireta.

Nos testes de concentrações utilizando apenas a adição de H_2O_2 como agente oxidante (sistema O_3/H_2O_2), obteve-se melhor condição de degradação na dosagem de 10mmol/L (pH 11 - alcalino). No experimento utilizando o H_2O_2 , juntamente com o Fe^{2+} como catalisador (sistema $O_3/H_2O_2/Fe^{2+}$) a melhor condição observada foi de 10mmol/L H_2O_2 e [15]:[1] de Ferro (pH 11 - alcalino).

Durante a ozonização, há formação de diversos subprodutos em valores diferentes de pHs, as ligações azo apresentam alto impacto ambiental e não são totalmente removidas pela oxidação. Justifica-se esse fato devido à possibilidade de existir diversos caminhos no mecanismo de reação, em função do pH.

A mineralização incompleta dos contaminantes orgânicos pelos POAs deve ter maior atenção devido à formação de intermediários de oxidação mais perigosos do que os compostos de origem (ARRUDA, 2011).

Observa-se a formação de intermediários devido à quebra de moléculas cromóforas da estrutura do Amido *Black* 10B. Esses subprodutos não são facilmente degradados pelos sistemas pesquisados. Prejudica-se assim, a eficiência de mineralização do carbono orgânico da solução aquosa.

Apesar dos altos percentuais de remoção de cor atingidos, a maior mineralização (remoção de COT) aconteceu em pH 7, correspondendo a 85% para 100mg/L de 10B e fluxo de $O_3 = 3g/L$. O sistema de ozonização em pH 11 apresentou, em 30 minutos de reação, 100% de degradação e 41,6% de mineralização.

As medidas de carbono orgânico total (COT) representaram a diferença entre a redução da concentração de carbono presente no corante e a concentração de carbono presente em toda a amostra. A diferença deve-se à presença de produtos da reação que não foram totalmente oxidados à H_2O e CO_2 .

Com base nos resultados apresentados, a eficiência do processo de degradação por ozonização é indispensável para garantir a completa mineralização da solução aquosa do corante estudado, minimizando assim a formação de subprodutos.

Obteve-se um percentual de remoção de DQO de 80% em trinta minutos e pH 7 e aproximadamente 73% em vinte minutos para os pHs 7 e 11 para concentração 100mg/L de corante 10B. A DQO inicial da solução estudada foi de 123mgO₂/L e o residual ficou em 25mgO₂/L. Esses resultados indicaram que durante a ozonização ocorre majoritariamente oxidação parcial (reduzindo substâncias de menor massa molar) e não mineralização do 10B. Esses resultados já eram esperados, uma vez que, para se atingir mineralização completa do corante, seria necessária uma dose de ozônio extremamente alta.

Após aplicação de ozônio, os intermediários gerados podem ser mais tóxicos do que o composto original e também podem formar compostos tóxicos. Utilizando corantes com conhecido grau de pureza, os intermediários gerados puderam ser analisados e identificados com auxílio da técnica de cromatografia de íons.

A solução aquosa com corante 10B ozonizada mostrou a presença (formação) de ânions inorgânicos (íons sulfato e nitrato) como produtos da degradação, uma evidência de oxidação e quebra da estrutura química do corante.

Ressalta-se que efluentes reais de indústrias têxteis possuem diferentes corantes, além de elementos patogênicos, aditivos e agentes de engomagem, entre outros. Pode-se degradar ao mesmo tempo, mais de um composto com o radical hidroxila que não é seletivo. Sendo assim, a viabilidade do tratamento por POAs mostra-se uma alternativa eficaz para o tratamento de solução aquosa, contendo corantes. Faz-se necessário um estudo de caso para cada matriz ambiental de empreendimentos. Mesmo assim, o sistema estudado mostrou-se uma alternativa eficiente e viável para a degradação.

O uso de ferramentas quimiométricas possibilita explorar melhor os dados e concluir sobre o tipo de amostra analisada. Em alguns casos, não é possível verificar diferenças entre espectros somente por meio da análise visual. A quimiometria pode fornecer exatamente quais bandas são responsáveis pela diferenciação e agrupamento das amostras, auxiliando na compreensão dos dados.

A fluorescência ocorre acima de 488nm. As amostras da solução bruta e das tratadas, cujos tempos eram menores que 05 (cinco) minutos, não tiveram praticamente nenhuma fluorescência, ou seja, tiveram menos intensidade de fluorescência que a água pura, provavelmente devido a absorções internas muito fortes.

A variância acumulada explicada pelos três primeiros componentes principais foi de 85%, sendo fornecida pela PCA através dos autovalores da matriz de covariância dos dados de espectroscopia.

Neste estudo, não foi possível observar uma separação nítida dos grupos de amostras com a PCA, mas apenas uma tendência nos dados. A diferença entre os espectros por fluorescência mostra que a técnica foi capaz de capturar mudanças no meio amostral em diferentes pHs e em diferentes tempos de reação.

Acompanhando os espectros do EF2D e o gráfico de escores, infere-se que quanto maior o tempo no meio reacional, mais clara a solução aquosa tratada e mais fluorescência é emitida, fazendo do Amido *Black* 10B um sumidouro de fluorescência. Deduz-se que os intermediários da ozonização sejam possíveis emissores de fluorescência devido a maior emissão dessa propriedade por parte das amostras tratadas do que pela água pura (de cacimba).

Foi observado o efeito de toxicidade na solução aquosa com corante Amido *Black* 10B, ou seja, a exposição ao Amido *Black* 10B interferiu no metabolismo de carboidratos do *Danio rerio* (zebrafish). Observou-se alteração (diferença para o bruto) dos níveis (reservas) de glicose. Esse corante em concentração 100mg/L e pH natural não alterou os níveis de lactato em relação ao grupo sem o contaminante (controle), no *Danio rerio*. A toxicidade morfofisiológica foi negativa para o efluente tratado por ozonização no *Zebrafish*.

REFERÊNCIAS

ABIT – Associação Brasileira da Indústria Têxtil e de Confecção. **Indústria Têxtil e de Confecção Brasileira, Cenários, Desafios, Perspectivas e Demandas** (Cartilha). Brasília, 2013.

ABE, Flavia R.; MENDONÇA, Jacqueline N.; MORAES, Luiz A. B.; OLIVERA, Gisele A. R. de; GRAVATO, Carlos; SOARES Amadeu M. V. M. & OLIVEIRA, Danielle P. de. Toxicological and behavioral responses as a tool to assess the effects of natural and synthetic dyes on zebrafish early life. **Chemosphere**. n. 178, p. 282-290, 2017.

ABRAHAM, T. E.; SENAN, R. C.; SHAFFIQU, T. S.; ROY, J. J.; POULOSE, T. P. & THOMAS, P. P. Bioremediation of textile azo dyes by an aerobic bacterial consortium using a rotating biological contactor. **Biotechnology progress**, v. 19, n. 4, p. 1372-1376, 2003.

AGUSTINA, T. E.; ANG, H. M. & VAREEK, V. K. A review of synergistic effect of photocatalysis and ozonization on wastewater treatment. **Journal of Photochemistry and Photobiology C-Photochemistry Reviews**. n. 6, p. 264-273, 2005.

AKAISHI, F.M, ASSIS, H.C., JAKOBI S.C, EIRAS-STOFELLA D.R., ST-JEAN, S.D., COURTENAY, S.C., LIMA E.F., WAGENER, A.L., SCOFIELD A.L., RIBEIRO C.A. Morphological and neurotoxicological findings in tropical freshwater fish (*Astyanax* sp.) after waterborne and acute exposure to water soluble fraction (WSF) of crude oil. **Archives of Environmental Contamination and Toxicology**, New York, v. 46, n. 2, p. 244-253, 2004.

ALATON, I. A.; BALCIOGLU, I. A.; BHNEEMANN, D. W. Advanced oxidation of a reactive dyebath effluent: comparison of O₃, H₂O₂/UV-C and TiO₂/UV-A processes. **Water Research**, v. 36, p. 1143-1154, 2002.

AL-KDASI, A.; IDRIS, A.; SAED, K.; GUAN, T. C. Treatment of textile wastewater by advanced oxidation processes – A Review. **Global Nest: the International Journal**, v. 3, p. 222-230, 2004.

ALMEIDA, E.; ASSALIN, M. R.; ROSA, M. A.; DURÁN, N. Tratamento de Efluentes Industriais por Processos Oxidativos na Presença de Ozônio. **Química Nova**. v. 27, n. 5, p. 818-824, 2004.

ALMEIDA, Érica Janaina Rodrigues de. **Avaliação da Toxicidade de Corantes Azoicos por *Allium Cepa* e Estudo da Capacidade de Remoção destes Compostos em Solução por *Saccharomyces Cerevisiae***. Trabalho de Conclusão de Curso de Ecologia, Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Instituto de Biociências, UNESP, Rio Claro / S.P., 2010, 84f.

ALMEIDA, Érica Janaina Rodrigues de. **Estudo da biorremediação dos azo corantes têxteis Acid Blue 161 e Procion Red MX-5B por fungos filamentosos em solução simples e solução binária associado a testes de toxicidade com *Lactuca sativa* e *Artemia salina***. Dissertação (Mestrado em Ciências Biológicas) - Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Instituto de Biociências, UNESP, Rio Claro / S.P., 2013.

ALVES, Marcelo Bauer. **Oxidação de efluentes de lavagem de veículos para o reuso de água**. Trabalho de Graduação em Engenharia Química - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2013.

AMORIM, C. C.; LEÃO, M. M. D. & MOREIRA, R. F. P. M. Comparação entre diferentes processos oxidativos avançados para degradação de corante azo. **Engenharia Sanitária e Ambiental**. v. 14, n. 4, p. 543-550, out/dez 2009.

ANDRADE, F. V. **Preparação, Caracterização e Aplicação de um Material Catalisador para os Processos Fenton Heterogêneo e Fotocatálise Heterogênea**. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2010.

ANDRADE, J. R. D.; SOUZA, B. R.; SANTOS, A. S. & ANDRADE, R. D. Os radicais livres de oxigênio e as doenças pulmonares. **Jornal Brasileiro de Pneumologia**, v. 31, n. 1, 2005.

ANDRADE, Rui Miguel Sanches Linhares. **Efeitos da exposição de peixe *Danio rerio*, a um efluente têxtil**. Dissertação (Mestrado em Ecologia Aplicada). Universidade do Porto, Porto, 2004, 100p.

ANDREOZZI, Roberto *et al.* Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. **Catalysis Today**. v. 53, p. 51-59, 1999.

ANDREOZZI, R.; D'APUZZO, A; MAROTTA, R. A. Oxidation of aromatic substrates in water/goethite slurry by means of hydrogen peroxide. **Water Research**, v. 26, p.4691-4698, 2002.

ANDRIOLI, Eliane; MELLA, Bianca e GUTTERRES, Mariliz. A Tecnologia de Ozonização no Tratamento de Efluentes de Curtume. In: **XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química – COBEQ**. Florianópolis, 2014.

ANJANEYULU, Y; SREEDHARA CHARY, N. & RAJ, D. S. S. Decolourization of industrial effluents – available methods and emerging technologies – A Review. **Review Environmental Science Bio/Technology**, v. 4, p. 245–273, 2005.

APHA, AWWA, WEF - American Public Health Association/American Water Works Association/Water Environment Federation. EATON, Andrew D.; CLESCERI, Lenore S. & GREENBERG, Arnold E. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 21. ed. Washington DC, 2005.

ARENZON, A.; NETO, T. J. P.; GERBER, W. **Manual sobre a toxicidade em efluentes**. CEP SENAI de Artes Gráficas Henrique d'Ávila Bertaso. Porto Alegre, 2011.

ARENZON, Alexandre *et al.* A determinação da toxicidade crônica para peixes baseada na sobrevivência é suficiente? **Ecotoxicol. Environ. Contam.**, v. 8, n. 2, p. 65-68, 2013.

ARRUDA, Bárbara Campiol. **Novas alternativas para remoção de contaminantes emergentes presentes em efluentes urbanos por processos avançados de oxidação**. Trabalho de conclusão (Bacharelado em Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2011.

ARUNACHALAM, M.; RAJA, M.; VIJAYAKUMAR, C.; MALAIAMMAL, P. & MAYDEN, R. **Natural history of zebrafish (*Danio rerio*) in India**. In: **Zebrafish**. Mary Ann Liebert Inc. publishers, v.10, n.1, 2013.

ASHRAF, S. S.; MUHAMMAD, A. R. & ALHADRAMI, S. Degradation of Methyl Red Using Fenton's Reagent and the Effect of Various Salts. **Dyes and Pigments**. n. 69, p. 74-78, 2005.

ASSALIN, M. R. e DURÁN, N. Novas tendências para aplicação de ozônio no tratamento de resíduos: ozonização catalítica, **Revista Analytica**, v. 26, p. 76-86, 2006.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. **Amostragem de resíduos** – NBR 10007, Brasil, 2004.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. **Ecotoxicologia aquática - Toxicidade aguda - Método de ensaio com peixes (Cyprinidae)**. NBR 15088, Brasil, 2016.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. **Preservação e técnicas de amostragem de efluentes líquidos e corpos receptores** – NBR 9898, Brasil, 1987.

AUGUGLIARO, V.; LITTER, M.; PALMISANO, L. & SORIA, J. The combination of heterogeneous photocatalysis with chemical and physical operations: A tool for improving the photoprocess performance. **Journal of Photochemistry and Photobiology C-Photochemistry Reviews**. n. 7, p. 127-144, 2006.

AZBAR, N., YONAR, T. & KESTIOGLU, K. Comparison of various advanced oxidation processes and chemical treatment methods for COD and color removal from a polyester and acetate fiber dyeing effluent. **Chemosphere**, v.55, p. 35-43, 2004.

BACARIM, Gisele. **Degradação de formaldeído em efluentes de laboratório de anatomia humana através do método UV/O₃/TiO₂**. Dissertação (Mestrado em Gestão e Tecnologia Ambiental). Universidade de Santa Cruz do Sul, Santa Cruz do Sul, 2007.

BACCAN, N.; ANDRADE, J. C.; GODINHO, O. E. S. & BARONE, J. S. **Química Analítica Quantitativa Elementar**. 3. ed. Campinas: Edgard Blucher, 2001, 308p.

BAE, J.S. & FREEMAN, H.S. Aquatic toxicity evaluation of new direct dyes to the *Daphnia magna*. **Dyes and Pigments**, v. 73, p. 81-85, 2007.

BAFANA, A.; DEVI, S. S. & CHACRABATTI, T. Azo dyes: past, presente and the future. **Environ. Rev.** n. 19, p. 350-370, 2011.

BAHORSKY, M. S. & BRYANT, D. H. Textiles. **Water Environment Research**. n. 67, p. 544-548, 1995.

BALAKRISHNAN, P. A.; ARUNAGIRI, A. & RAO, P. G. Ozone generation by silent electric discharge and its application in tertiary treatment of tannery effluent. **Journal of electrostatics**. v. 56, n. 1, p. 77–86, 2002.

BALCIOGLU, Akmehmet & OTKER, Merih. Treatment of pharmaceutical wastewater containing antibiotics by O₃ and O₃/H₂O₂ processes. **Chemosphere**. n. 50, p. 85–95, 2003.

BAPTISTA, Ivana Eunice. **Avaliação da toxicidade de efluentes gerados em uma indústria têxtil catarinense**. Dissertação (Mestrado em Engenharia ambiental) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2001.

BARABARAN, S. C., TAYLOR, M. R., CASTRO, P. A. & BAIER, H. Pentylentetrazole induced changes in *zebrafish* behavior, neural activity e c-fos expression. **Neuroscience**, New York. v. 131, n. 2 ,p. 759-768, 2005.

BARBAZUK, K.; KADAVI, C.; HEYEN, J.; TATE, S.; WUN, E.; BEDELL, A.; MCPHERSON, J. D. & Johnson, S. L. The syntenic relationship of the zebrafish and human genomes. **Genome Res**. n. 10, p. 1351-1358, 2000.

BARBOSA, L. C. A. **Espectroscopia no Infravermelho na Caracterização de Compostos Orgânicos**. Viçosa: Editora UFV, 2007, 189 p.

BARCELLOS, Brunna S. C. *et al.* Tratamento de Lixiviado de Aterro de Resíduos Industriais por Ozonização e Processo Combinado. In: **10. Simpósio Internacional de Qualidade Ambiental**. PUC-RS, Porto Alegre, 2016.

BARLOW, P. J. **An introduction to ozone generation**. Watertec Engineering Pty Ltd, p. 1-16, 1994.

BARRIONUEVO, W. R.; FERNANDES, M. N. & ROCHA, O. Aerobic and anaerobic metabolism for the zebrafish, *Danio rerio*, reared under normoxic and hypoxic conditions and exposed to acute hypoxia during development. **Braz. J. Biol.**, v. 70, n. 2, p. 425-434, 2010.

BASSANI, Leandro. **Desinfecção de Efluente Sanitário por Ozônio: Parâmetros Operacionais e Avaliação Econômica**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2003.

BAUER, R.; WALDNER, G.; FALLMANN, H.; HAGER, S.; KLARE, M. & KRUTZLER, T. The photofenton Reaction and the TiO₂/UV process for Waste Water Treatment - Novel Developments. **Catalysis Today**. n. 53, p. 131-144, 1999.

BEEBE, K. R.; PELL, R. J. & SEASHOLTZ, M. B. **Chemometrics: A practical guide**. New York: Wiley & Sons, 1998.

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

BELTRAME, Leocádia Terezinha Cordeiro. **Caracterização de Efluente Têxtil e Proposta de Tratamento**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2000.

BELTRAN, Fernando J. **Ozone Reaction Kinetics for Water and Wastewater Systems**. Lewis: Spain, 2005.

BENEDETTI, Stella. **Avaliação do Teor de Carbono Orgânico Total na Qualidade da Água: Aplicação na Radiofarmácia**. Dissertação (Mestrado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear). Universidade de São Paulo, São Paulo, 2012.

BERNARDINO, Nathália D'Elboux. **Degradação de corantes e aglutinantes: Efeito da composição do microambiente**. Dissertação (Mestrado em Química). Universidade de São Paulo, USP, 2011.

BERTOLETTI, Eduardo. **Controle Ecotoxicológico de Efluentes Líquidos no Estado de São Paulo**. Companhia Tecnológica de Saneamento Ambiental (CETESB), 2013. Disponível em:
<http://www.bdlaw.com/assets/htmldocuments/Brazil-SaoPaulo-Liquid-Effluents.pdf>
Acesso em: 02 nov. 2017.

BISUTTI, I.; HILKE, I. & RAESSLER, M. Determination of Total Organic Carbon. An Overview of Current Methods, **Trends in Analytical Chemistry**. v.23, n.10-11, 2004.

BOFF, Luiz Gustavo Fracalossi. **Estudo do Potencial da Utilização de Espectroscopia para Classificação de Cervejas**. Trabalho de diplomação (Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2018.

BOSSMANN, Stefan H. et al. New evidence against hydroxyl radicals as reactive intermediates in the thermal and photochemically enhanced Fenton reactions. *The Journal of Physical Chemistry A*, v. 102, n. 28, p. 5542-5550, 1998.

BOULET, J. C.; WILLIAMS, P.; DOCO, T. A. Fourier transform infrared spectroscopy study of wine polysaccharides. *Carbohydrate Polymers*. v. 69, p. 79–85, Kadlington, 2007.

BOVOLINI, M. S. **Análise exploratória de espectros no infravermelho de formulações comerciais contendo glibenclamina compactados por transformadas wavelets**. Dissertação (Mestrado em Sistemas e Processos Industriais) - Universidade de Santa Cruz do Sul, Santa Cruz do Sul, 2010, 153f.

BRAGA, Benedito *et al.* **Introdução à Engenharia Ambiental. O desafio do desenvolvimento sustentável**. 3. ed. São Paulo: Pearson, 2010.

BRAILE, P. M. & CAVALCANTI, J. E. W. A. **Manual de tratamento de águas residuárias industriais**. São Paulo: CETESB, 1993.

BRAMBILLA, Crislaine M. C. C.; GARCIA, Ana L. H.; DA SILVA, Fernanda R.; TAFFAREL, Silvio R.; GRVICICH, Ivana; PICADA, Jaqueline N.; SCOTTI, Amanda; DALBERTO, Daiana; MISIK, Miroslav; KNASMULLER, Siegfried & DA SILVA, Juliana. Amido *Black* 10B a widely used azo dye causes DNA damage in pro- and eukaryotic indicator cells. *Chemosphere*. n. 217, p. 430-436, 2019.

BRASIL. CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. **Resolução nº 357, 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. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf>. Acesso em: 01 nov. 2017.

_____. CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. **Resolução nº 393, de 8 de agosto de 2007**. Dispõe sobre o descarte contínuo de água de processo ou de produção em 89 plataformas marítimas de petróleo e gás natural, e dá outras providências. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res07/res39307.pdf>. Acesso em: 01 nov. 2017.

_____. CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. **Resolução nº 396, de 3 de abril de 2008**. Dispõe sobre a classificação e diretrizes ambientais para o enquadramento das águas subterrâneas e dá outras providências. Disponível em: http://www.mma.gov.br/port/conama/legislacao/CONAMA_RES_CONS_2008_396.pdf. Acesso em: 01 nov. 2017.

_____. CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. **Resolução nº 397, de 3 de abril de 2008**. Altera o inciso II do § 4º e a Tabela X do § 5º, ambos do art. 34 da Resolução CONAMA nº 357, de 2005, que 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. Disponível em: http://www.mma.gov.br/port/conama/legislacao/CONAMA_RES_CONS_2008_397.pdf. Acesso em: 01 nov. 2017.

_____. CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. **Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011**. Dispõe sobre condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução nº 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res11/res43011.pdf>. Acesso em: 01 nov. 2017.

_____. CONSELHO NACIONAL DE RECURSOS HÍDRICOS. **Resolução nº 54, de 28 de novembro de 2005**. Estabelece modalidades, diretrizes e critérios gerais para a prática de reuso direto não potável de água. Disponível em: <http://www.ceivap.org.br/ligislacao/Resolucoes-CNRH/Resolucao-CNRH%2054.pdf>. Acesso em: 01 nov. 2017.

BRASIL. **Manual prático de análise de água 4ºed**. Brasília: Fundação Nacional de Saúde – FUNASA, 2013. Disponível em: http://www.funasa.gov.br/site/wp-content/files_mf/manual_pratico_de_analise_de_agua_2.pdf. Acesso em: 01 nov. 2017.

BRASIL, MINISTÉRIO DA SAÚDE. **Portaria nº 518**, de 25 de março de 2004. Disponível em: http://bvsms.saude.gov.br/bvs/publicacoes/portaria_518_2004.pdf. Acesso em: 01 nov. 2017.

BRENTANO, Débora M. **Desenvolvimento e aplicação do teste de toxicidade crônica com *Daphnia magna*: Avaliação de efluentes tratados de um aterro sanitário**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental). Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC, Florianópolis, 2006.

BRERETON, R. G. **Chemometrics for Pattern Recognition**. Michigan: John Wiley & Sons, 2007.

CADIMA, J.; CERDEIRA, J. O. & MINHOTO, M. Computational aspects of algorithms for variable selection in the context of principal components. **Computational Statistics & Data Analysis**. v. 47, n. 2, p. 2

CAMEL, V. & VERMOND, A. The use of ozone and associated oxidation processes in drinkingwater treatment. **Water Research**. n. 32, p. 3208-3222, 1998.

CAMMAROTA, Magali Christie. Notas de Aula: **Tratamento de Efluentes Líquidos**. 3. versão. 72 p. Apostila. Rio de Janeiro, 2011.

CAMPBELL, Mary K. & FARRELL, Shawn O. Farrell. **Bioquímica**. 8. Ed. Cengage Learning, 2016.

CARNEIRO, P. A.; OSUGI, M. E.; SENE, J.; ANDERSON, M. A. & ZANONI, M. V. B. Evaluation of color removal and degradation of a reactive textile azo dye on nanoporous TiO₂ thin-film electrodes. **Electrochimica Acta**, v. 49, p. 3807-3820, 2004.

CARVALHO, Cassandra Bonfante. **Degradação e Mineralização do corante Acid Black 210 por Processos Oxidativos Avançados**. Trabalho de conclusão em Engenharia Química. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2016.

CARVALHO, Débora Gonçalves. **Estudo da viabilidade do uso da espectroscopia Raman para detecção e monitoramento de carotenoides em polpa de *Bunchosia glandulifera***. Projeto de conclusão de curso (Engenharia Agroindustrial-Agroquímica) – Universidade Federal do Rio Grande, Santo Antônio da Patrulha, 2018.

CASTILHOS, Stefani. **Emprego de Ozonização para o Tratamento de Efluente Têxtil**. Trabalho de conclusão em Engenharia Ambiental. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campo Mourão, 2015.

CASTILLO, M. & BARCELÓ, D. Characterisation of organic pollutants in textile wastewaters and landfill leachate by using toxicity-based fractionation methods followed by liquid and gas chromatography coupled to mass spectrometric detection. **Analytica Quimica Acta**, p. 253-264, 2001.

CASTRO, Francine Duarte. **Degradação do corante Azo Laranja Reativo 16 por Ozônio, identificação dos intermediários e metabolização em reator MBBR**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2016.

CAVALCANTI, José Eduardo W. A. **Manual de Tratamento de Efluentes Industriais**. São Paulo: Engenho, 2009.

CERVANTES, Thiago N. M.; ZAIA, Dimas A. M. & SANTANA, Henrique de. Estudo da Fotocatálise Heterogênea sobre Ti/TiO₂ na descoloração de Corantes Sintéticos. **Química Nova**, v. 32, n. 9, p. 2423-2428, 2009.

CESAR, A.; SILVA, S. L. R. & SANTOS, A. R. **Testes de Toxicidade Aquática no Controle da Poluição**. Universidade Santa Cecília. Santos, São Paulo, 1997.

Companhia Tecnológica de Saneamento Ambiental (CETESB). **Qualidade das águas interiores no Estado de São Paulo. Série Relatórios**, São Paulo, Brasil, 2016. Disponível em: http://cetesb.sp.gov.br/aguas-interiores/wp-content/uploads/sites/12/2013/11/Cetesb_QualidadeAguasInteriores_2017_02-06_VF.pdf. Acesso em: 01 nov. 2017.

Companhia Tecnológica de Saneamento Ambiental (CETESB). **Qualidade das águas interiores no Estado de São Paulo. Série Relatórios, Apêndice A. Significado Ambiental e Sanitário das Variáveis de Qualidade das Águas e dos Sedimentos e Metodologias Analíticas e de Amostragem**, São Paulo, Brazil, 2009.

Companhia Tecnológica de Saneamento Ambiental (CETESB). **Qualidade das águas interiores no Estado de São Paulo. Série Relatórios, Apêndice D. Significado Ambiental e Sanitário das Variáveis de Qualidade das Águas**, São Paulo, Brazil, 2014.

CHAMPAGNE, D. L.; HOEFNAGEL, C.; KLOET, R. E. & RICHARDSON, M. K. Translating rodent behavioral repertoire to zebrafish (*Danio rerio*): Relevance for stress research. **Behavioural Brain Research**, v. 214, n. 2, p. 332-342, 2010.

CHAMPE, P. C.; HARVEY, R. A. & FERRIER, D. R. **Bioquímica Ilustrada**. Porto Alegre: Ed. Artmed, 4 ed., 2009.

CHEQUER, F. M. D.; Dorta, D. J. & Oliveira, D. P. Azo dyes and their metabolites: does the discharge of the azo dye into water bodies represent human and ecological risks? **Advances in treating textile effluent**. p. 28–48, 2011.

CHUNG, K. T.; FULK, G. E. & EGAN, M. Reduction of azo dyes by intestinal anaerobes. **Applied and Environmental Microbiology** v. 35, p. 35:558–62, 1978.

CHUNG, K. T. & CERNIGLIA, C. E. Mutagenicity of azo dyes: Structure-activity relationships. **Mutation Research**. n. 277, p. 201–220, 1992.

CHUNG, K. T. & STEVENS, S. E. The reduction of azo dyes by environmental microorganisms and helminths. **Environ. Toxicol. Chem.** v. 12, p. 2121-2132, 1993.

CHUNG, King-Thom. Azo Dyes and Human Health: A Review. **Journal of Environmental Science and Health Part C Environmental Carcinogenesis & Ecotoxicology Reviews**. p. 1-46, 2016.

CISNEROS, R. L.; ESPINOZA, A. G. & LITTER, M. I. Photodegradation of an azo dye on the textile industry. **Chemosphere**. n. 48, p. 393-399, 2002.

CLARKE, E. A. & ANLIKER, R.; Organic Dyes and Pigments; O. Hutzinger (Ed.) in **Handbook of Environmental chemistry**, v. 3A, Springer Berlin, 1995.

CLEMENTS W. H. Integrating effects of contaminants across levels of biological organization: An overview. **Journal of Aquatic Ecosystem Stress and Recovery**, Berlim, v. 7, n. 2, p. 113–116, 2000.

COELHO, Alessandra Diniz. **Degradação dos Antiinflamatórios Diclofenaco, Ibuprofeno e Naproxeno por Ozonização**. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008.

COGO, Marina da Cunha. **Estudo de caracterização e disposição dos resíduos de uma indústria têxtil do Estado do Rio Grande do Sul**. Trabalho de Conclusão de Graduação em Engenharia Química. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2011.

CONSELHO ESTADUAL DO MEIO AMBIENTE – **CONSEMA. Resolução Nº 128/2006**. Disponível em:
<http://www.sema.rs.gov.br/upload/arquivos/201611/30155644-resolucao-128-06-efluentes.pdf>. Acesso em: 01 de nov. 2017.

CONSELHO ESTADUAL DO MEIO AMBIENTE – **CONSEMA. Resolução Nº 334/2016** (revoga a Resolução Nº 129/2006). Disponível em:
<http://www.sema.rs.gov.br/upload/arquivos/201611/30155638-resolucao-129-06-toxicidade.pdf>. Acesso em: 01 de nov. 2017.

CORY, Rose M. & McKnight, Diane M. Spectroscopy Reveals Ubiquitous Presence of Oxidized and Reduced Quinones in Dissolved Organic Matter. **Environ. Sci. Technol.** n. 39, p. 8142-8149, 2015.

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

CRINI, G. Recent developments in polysaccharide-based materials used as ozonizantes in wastewater treatment. **Progress in Polymer Science**. n. 30, p. 38-70, 2005.

CRONEY, J. C.; JAMESON, D. M. & LEARMOTH, R. P. Fluorescence spectroscopy in biochemistry: teaching basic principles with visual demonstrations. **Biochemistry and Molecular Biology Education**. v. 29, n. 2, p. 60-65, 2001.

CUENCA ROMERA, Vitória; PINHEIRO MACHADO, Thais; SILVEIRA, Fernanda R.; SOUZA, Fernanda S.; TAFFAREL, Silvio R. & GEPPERT, Marcos. **Avaliação da Eficiência de Degradação do Corante Amido Black 10B em Solução Aquosa por Ozonização**. In: XXIII Congresso Regional de Estudantes de Engenharia Química, Bagé, 2018.

DAI, Y. J., JIA, Y. F., CHEN, N., BIAN, W. P., LI, Q. K. & MA, Y. B. *Zebrafish* as a model system to study toxicology. **Environmental Toxicology Chemistry**, Beijing, v. 33, n. 1, p. 11–17, 2014.

DAMBROS, V. S. **Processo de tingimento de ágatas: medidas de produção mais limpa e estudos de detoxificação do efluente**. Dissertação (Mestrado em Gestão e Tecnologia Ambiental) – Universidade de Santa Cruz do Sul, Santa Cruz do Sul, 2008, 66f.

DAMMSKI, Ana Paula; MULLER, Bruno Roberto; GAYA, Carolina & REGONATO, Daiane. **Zebrafish – Manual de criação em biotério**. Universidade Federal do Paraná, 2011.

DAMSZEL, J. G.; TOMASZEWSKA, M. & MORAWSKI, A. W. Integration of photocatalysis with membrane processes for purification of water contaminated with organic dyes. **Desalination**, v. 241, p. 118-126, 2009.

DANTAS, Tirzhá Lins Porto. **Decomposição de Peróxido de Hidrogênio em um Catalisador Híbrido e Oxidação Avançada de Efluente Têxtil por Reagente Fenton Modificado**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2005.

DÁVILA, Ivone Vanessa Jurado. **Remoção de vermelho reativo 120 em solução aquosa usando hidroxicarbonatos de Mg-Al, Mg-Fe e Mg como sólidos sorventes**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2016.

DEL VECCHIO, Paola; LOPEZ, Oscar W. P. & FÉRIS, Liliana A. Degradation of Acid Green 25 Dye by Advanced Oxidative Processes: O₃ and O₃/UV. **Seminário do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química - XVII Oktoberforum**. 2018.

DEZOTTI, Márcia; BASSIN, João Paulo; BILA, Daniele Maia; AZEVEDO, Eduardo Bessa & VALENTIM, Alessandra Cristina Silva. **Processos e Técnicas para o Controle Ambiental de Efluentes Líquidos**. Rio de Janeiro: E-Papers, 2008.

DI BERNARDO, Luiz; DANTAS, Ângela Di Bernardo. **Seleção de tecnologias de tratamento de água**. São Carlos, SP: LDIBE, 2008. 2v.

DUTRA, Henrique Simões Rosa. **Tratamento Combinado de Efluentes da Indústria Têxtil por Ultrafiltração e H₂O₂/UV**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2010.

Ecological and Toxicological Association of the Dyes and Organic Pigments Manufacturers (ETAD). **Guidelines for the Assessment of Environmental Exposure to Dyestuffs**. 2002.

ECOZON. Manual do Fabricante

ELISEU, Francine Balbinot. **Estudo de alterações no metabolismo de carboidratos do bioindicador *Danio rerio* (zebrafish) em água contendo íons xantato**. Dissertação (Mestrado em Avaliação de Impactos Ambientais) – Centro Universitário La Salle, Canoas, 2015.

ELMASRY, Gamal; NAGAI, Hiroto; KEISUKE, Moria; NAKAZAWA, Naho; TSUTA, Mizuki; SUGIYAMA, Junichi; OKAZAKI, Emiko & NAKAUCHI, Shigeki. Freshness estimation of intact frozen fish using fluorescence spectroscopy and chemometrics of excitation-emission matrix. **Talanta**. n. 143, p. 145-156, 2015.

ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (EPA). **Advanced Photochemical oxidation Process**. 1998

ERIKSSON, M. **Ozone chemistry in aqueous solution: ozone decomposition and stabilisation**. Licentiate Thesis – Department of Chemistry, Royal Institute of Stockholm, Sweden, 2005.

ESPLUGAS, S.; GIMENEZ, J.; CONTRERAS, S.; PASCUAL, E. & RODRIGUEZ, M. Comparison of Different Advanced Oxidation Processes for Phenol Degradation. **Water Research**. v. 36, p. 1034-1042, 2002.

ETCHEPARE, Ramiro. **Integração de processos no tratamento de efluentes de lavagem de veículos para reciclagem de água**. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2012.

FACHINI, Jean; UNFER, Julia P.; HOFFMANN, Cleonice; SILVA, Juliana B.; BRAMBILLA, Crislaine M. C. C. & PICADA, Jaqueline N. Avaliação da Mutagenicidade de um Azo Corante utilizando o Teste *Salmonella*/Microsoma. In: **3. Colóquio ULBRA de Extensão, Pesquisa e Ensino**. Canoas, 2018.

FALZON, Pierre. **Ergonomia**. São Paulo: Blucher, 2007.

FAVERO, Bruno Matheus; FAVERO, Ana Carolina & TAFFAREL, Silvio Roberto. Avaliação da Eficiência dos Processos Físico Químicos e Oxidativos Avançados no Tratamento de Efluentes provenientes de uma Indústria Têxtil. In: **11. Simpósio Internacional de Qualidade Ambiental**. PUC-RS, Porto Alegre, 2017.

FERNANDES, Luis Roberto. **Oxidação de Corantes Têxteis Através de Ozono**. Dissertação (Mestrado em Química Industrial) - Universidade da Beira Interior, Covilhã, 2010.

FERNANDEZ, Marina D. **Pretratamiento de Ozonólisis de Bagazo de Caña**. Trabalho de Graduação em Engenharia Química, Universidad de Valladolid, Valladolid, 2016.

FERRAZ, Elisa Raquel Anastácio. **Avaliação da eficiência do tratamento com fotoeletrocatalise e cloração convencional na remoção dos azo corantes Disperse Orange 1, Disperse Red 1 e Disperse Red 13 de amostras aquosas.** Tese (Doutorado em Toxicologia) - Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2011.

FERSI, Cheima; GZARA, Lassaad & DHAHBI, Mahmoud. Treatment of textile effluents by membrane technologies. **Desalination**. Tunisie. v. 185, n. 1-3, p. 399-409, 2005.

FIOREZE, Irineu *et al.* Instalações para o policultivo. In: Barcellos, L. J. G. (ed.). **Policultivo de Jundiás, Tilápias e Carpas: uma alternativa para a piscicultura Rio-grandense.** ed. UPF. Passo Fundo, RS: v.1, p.127, 2006.

FIOREZE, Mariele; SANTOS, Eliane Pereira dos & SCHMACHTENBERG, Natana. Processos oxidativos avançados: fundamentos e aplicação ambiental. **Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental – REGET**. v. 18, n. 1, p. 79-91, 2014.

FONSECA, M. *et al.* 2,4-D herbicide effects on acetyl cholinesterase activity and metabolic parameters of piava freshwater fish (*Leporinus obtusidens*). **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v.69, p. 416-420, 2008.

FORGIARINI, E. **Degradação de corantes e Efluentes Têxteis Pela Enzima Horseradish Peroxidase.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2006.

FORNARI, Ana Maria Dalcin. **Geração de Microbolhas de Ozônio através de Materiais Porosos para Aplicação em Tratamento de Efluentes.** Trabalho de Conclusão em Química. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2011.

FORTINO, Patrícia. **Pós-Tratamento de Efluente Têxtil usando Coagulação/Floculação Combinado com Processos de Separação por Membranas.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2012.

FRANCO, D. V.; JARDIM, W. F.; BOODTS, J. F. C.; DA SILVA, L. M. Electrochemical ozone production as an environmentally friendly technology for water treatment. **Clean: soil, air, water**. n.36, p. 34-44, 2008.

FREITAS, Carlos Edwar C. & SIQUEIRA-SOUZA, Flávia K. O uso de peixes como bioindicador ambiental em áreas de várzea da bacia amazônica. **Agroambiental**, Pouso Alegre, v. 1, n. 2, p. 39-45, 2009.

FORGACS, E.; CSERHÁTI, T. & OROS, G. Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review. **Environ. Inter.**, v. 30, p. 953-971, 2004.

FUJITA, R. M. L. & JORENTE, M. J. V. A Indústria Têxtil no Brasil: Uma Perspectiva Histórica e Cultural. **Revista ModaPalavra**. v. 8, n. 15, p. 153-174, 2015.

GALLEGO-MOLINA, A. *et al.* Reducing pollution from the delimiting--bating operation in a tannery wastewater reuse by microfiltration membranes. **Chemical engineering research and design**. v. 91, n. 2, p. 369–376, 2013.

GARCIA, Jahn Pierre Vargas. **Estudo da Degradação do Pesticida Amicarbazona em Meio Aquoso por Processo de Oxidação Avançada Baseado em Ozônio**. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Escola Politécnica da Universidade Federal de São Paulo, São Paulo, 2013.

GARG, A. M.; MAINRAI, V.; BULASARA, K. & BARMAN, S. Experimental investigation on adsorption of amido black 10B dye onto zeolite synthesized from fly ash. **Chem. Eng. Commun.**, n. 202, p. 123-130, 2015.

GHERARDI-GOLDSTEIN, E.; BERTOLETTI, E.; ZAGATTO, P. A.; ARAÚJO, R. P. A. & RAMOS, M. L. L. C. **Procedimentos para Utilização de Testes de Toxicidade no Controle de Efluentes Líquidos**. CETESB, São Paulo. 1990.

GIORDANO, Gandhi. Tratamento e controle de efluentes industriais. **Revista ABES**. v. 4, n. 76, p. 1-84, 2004.

GLAZE, William. H.; KANG Joon-Wun & CHAPIN, Douglas H. The Chemistry of Water Treatment Processes Involving Ozone, Hydrogen Peroxide and Ultraviolet Radiation. **Ozone: Science & Engineering**. n. 9, p. 335-352, 1987.

GLUSCZAK, Lissandra *et al.* Effect of glyphosate herbicide on acetyl cholinesterase activity and metabolic and hematological parameters in piava (*Leporinus obtusidens*). **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v.65, p. 237-241, 2006.

GLUSCZAK, Lissandra *et al.* Acute effects of glyphosate herbicide on metabolic and enzymatic parameters of silver catfish (*Rhamdia quelen*). **Comparative Biochemistry and Physiology. Part C**, v.146, p. 519–524, 2007.

GOGATE, Parag R. & PANDIT, Aniruddha B. Sonophotocatalytic Reactors for Wastewater Treatment: A Critical Review. **American Institute of Chemical Engineers**. v. 50, n. 5, p. 1051-1079, 2004.

GOLKA, K.; KOPPS, S. & MYSLAK, Z. W. Carcinogenicity of azo colorants: influence of solubility and bioavailability. **Toxicology letters**, v.151, p.203-210, 2004.

GÓMEZ-SÁNCHEZ, Elena; SIMON, Stefan; KOCH, Lars-Christian; WIEDMANN, Albrecht; WEBER, Tobias & MENGEL, Maurice. ATR-FTIR Spectroscopy for The Characterisation of Magnetic Tape Materials. **e-PS**, n. 8, p. 2-9, 2011.

GONÇALVES, A. A. & KECHINSKI, C. P. **Ozone technology in food industry**. In: Brendam C. Siegler (Org.). Refrigeration: Theory, Technology and Application. Hauppauge, NY, 2011, 423p.

GORDON, G.; TOMIYASU, H. & FUKUTOMI, H. Kinetics and mechanism of ozone decomposition in basic aqueous solution. **Inorganic Chemistry**. v. 24, n. 19, p. 2962-2966, 1985.

GOTTSCHALK, Christiane; LIBRA, Judy & SAUPE, Adrian. **Ozonation of Water and Waste Water: A Practical Guide to Understanding Ozone and its Applications**. 2. ed. Germany: Wiley-VCH, 2010.

GRASSI, Marco Tadeu & JARDIM, Wilson de Figueiredo. Ozonização de águas: aspectos químicos e toxicológicos. **DAE SABESP**. n. 173, p. 1-6, 1993.

GRASSI, M.; KAUKIOGLU, G.; BELGIORNO, V.; LOFRANO, G. **Emerging Compounds removal from Wastewater**. Springer Briefs in Green Chemistry for Sustainability. v. 10, n. 978, 2012.

GREDILLA, A.; AMIGO, J. M.; ORTIZ DE VALLEJUELO, S. Fdez; DE DIEGO, A.; BROB, R. & MADARIAGA, J. M. Practical comparison of multivariate chemometric techniques for pattern recognition used in environmental monitoring. **Anal. Methods**, n. 4, p. 676–684, 2012.

GREGORY, P. Azo dyes: Structure Carcinogenicity Relationships. **Dyes and Pigments**. n.7, p.45-56, 1986.

GREGORY, P. **Classification of dyes by chemical structures**. In: Waring, D. & Hallas, G. (ed). The Chemistry and Application of Dyes. Plenum Press, Nova Iorque, 1990.

GRIFFITHS, A. J. F.; MILLER, J. H.; SUZUKI, D. T.; LEWONTIN, R. C. & GELBART, W. M. Mutação Gênica in: **Introdução à Genética**. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, cap 7, p.169-194, 1998a.

GRIFFITHS, A. J. F.; GELBART, W. M.; MILLER, J. H. & LEWONTIN, R. C. A Estrutura de Genes e Genomas in: **Genética Moderna**. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, cap 2, p.23-48, 2001a.

GUARATINI C. C. I.; ZANONI M. V. B. **Textile dyes**. Química Nova, v 23, p. 71-78, 2000.

GULYAS, H. Processes for the Removal of Recalcitrant Organics from Industrial Wastewaters. **Water Science Tech**. England, v.36, n.2-3, p.9- 16, 1997.

GUYER, G. T. & INCE, N. H. Individual and combined effects of ultrasound, ozone and UV irradiation: a case study with textile dyes. **Ultrasonic**. v. 42, p. 603- 609, 2004.

GUYTON, Arthur C. & HALL, John E. **Tratado de fisiologia médica**. 13. ed., Rio de Janeiro: Elsevier, 2017.

HARRELKAS, F.; AZIZI, A.; YAACOUBI, A.; BENHAMMOU, A. Treatment of textile dye effluents using coagulation-flocculation coupled with membrane processes or adsorption on powdered activated carbon. **Desalination**, v. 235, p. 330-339, 2009.

HARRIS, Daniel C. **Quantitative Chemical Analysis**. New York: W. H. Freeman & Company, 2010, 8. ed.

HARRIS, R. A. **Metabolismo de carboidratos I: Principais vias metabólicas e seu controle, cap.15. Em: Manual de Bioquímica com correlações clínicas**. Thomas M. Devlin, 6. ed., São Paulo: Edgar Blucher LTDA, 2007.

HASSAN, H. & HAMEED, B. H. Fe-clay as effective heterogeneous Fenton catalyst for decolorization of Reactive Blue 4. **Chemical Engineering Journal**. n. 171, p. 912-918, 2011.

HASSEMER, Maria Eliza Nagel. **Oxidação Fotoquímica - UV/H₂O₂ - Para degradação de poluentes em efluentes da indústria têxtil**. Tese (Doutorado em Engenharia Ambiental) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2006, 175p.

HASSEMER, M. E. N. **Processo físico-químico com ozônio e floculação em meio granular**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Sanitária e Ambiental). Curso de Pós-Graduação em Engenharia sanitária e Ambiental, UFSC, Florianópolis, 2000.

HASSEMER, Maria Eliza Nagel & SENS, Maurício Luiz. Tratamento do Efluente de uma Indústria Têxtil. Processo Físico-Químico com Ozônio e Coagulação/Floculação. **Engenharia Sanitária e Ambiental**. v. 7, n. 1, jan/mar 2002 e n. 2, abr/jun 2002.

HENRIQUES, Danielle Marranquiel. **Degradação de nonilfenol polietoxilado e de efluente têxtil por meio de eletrocoagulação e processos FENTON**. Dissertação (Mestrado em Química), Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2004.

HILL, A. J.; HOWARD, C. V. & COSSINS, A. R. Efficient embedding technique for preparing small specimens for stereological volume estimation: *Zebrafish larvae*. **J. Microsc.** n. 206, p. 179–18, 2002.

_____; TERAOKA, H.; HEIDEMAN, W. & PETERSON, R. E. *Zebrafish* as a Model Vertebrate for Investigating Chemical Toxicity. **Toxicological Sciences**, n. 86, p. 6–19, 2005.

HOIGNÉ, J. Chemistry of Aqueous Ozone and Transformation of Pollutants by Ozonation and Advanced Oxidation Processes. In: **Quality and Treatment of Drinking Water II**. p. 83-141, 1998.

HOIGNÉ, J. & BADER, H. Rate constants of reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water—I: Non-dissociating organic compounds. **Water Research**. v. 17, p. 173-183, 1983.

HOIGNÉ, J.; BADER, H.; HAAG, W. R.; STAEHELIN, J. Rate Constants of Reactions of Ozone with Organic and Inorganic Compounds in Water-III. **Water Research**. v. 19, n. 2, p. 993-1004, 1985.

HOLLER, F. James; SKOOG, Douglas A. & CROUCH, Stanley R. **Princípios de Análise Instrumental**. 6. ed. Porto Alegre: Bookman, 2009.

HOUK, Virginia Stewart. The genotoxicity of industrial wastes and effluents. **Mutation Research**. n. 277, p. 91-138, 1992.

HUA, W.; BENNETT, E. R.; LETCHER, R. J. Ozone Treatment and the depletion of detectable pharmaceuticals and atrazine herbicide in drinking water sourced from the upper Detroit River, Ontario, Canada. **Water Research**. n. 40, p. 2259-2266, 2006.

HUANG, C. P.; DONG, C. & TANG, Z. Advanced chemical oxidation: Its present role and potential future in hazardous waste treatment. **Wast Manage**. v. 13, p. 361-377, 1993.

HUNGER, K. **Industrial Dyes: Chemistry, Properties, Applications**. Weinheim, Germany: Wiley-VCH, 2003.

IARC. **Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans**. v. 99, p. 9–38, 2010.

IMHOFF, Karl Klaus R. **Manual de Tratamento de Águas Residuárias**. São Paulo: Edgard Blucher, 2000. 301p.

IMMICH, A. P. S. *et al.* 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, p. 1580–1585, 2009.

IQBAL, Mansoor. **Textile dyes**. Rehbar Publishers Karachi, 2008.

ISENMANN, A. **Corantes. A química dos corantes azo** (Cap. 4.4). 2014. Disponível em: http://sistemas.timoteo.cefetmg.br/nos/_media/bd:livro:quimica:corantes.pdf. Acesso em: 01 nov. 2017.

JAGER, I.; HAFNER, C.; SCHNEIDER, K. Mutagenicity of different textile dye products in *Salmonella typhimurium* and mouse lymphoma cells. **Mutation Research**, v. 561, p. 35–44, 2004.

JANKNECHT, Peter *et al.* Ozone–water contacting by ceramic membranes. **Separation and Purification Technology**. n. 25, p. 341–346, 2001.

JARDIM, Wilson & CANELA, M.C. **Fundamentos da Oxidação Química no Tratamento de Efluentes e Remediação de Solos. Caderno Temático**. v. 1, Instituto de Química UNICAMP, Campinas: 2004.

JASIM, S. Y.; IRABELLI, A.; YANG, P.; AHMED, S. & SCHWEITZER, L. **Ozone: Science and Engineering**. n. 28, p. 415-423, 2006.

JORDÃO, Eduardo Pacheco & PESSÔA, Constantino Arruda. **Tratamento de esgotos domésticos**. 5. ed. Rio de Janeiro: ABES, 2009, 941 p

KAMMRADT, Patricia B. **Remoção de cor de efluentes de tinturarias industriais através de processo de oxidação avançada**. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2004.

KANT, Rita. Textile dyeing and printing industry: An environmental hazard. **Asian Dyer**, v. 10, n. 6, p. 51–54, 2013.

KAO, C. M. *et al.* Regulating color textile wastewater by 3/31 wavelength ADMI methods Taiwan. **Chemosphere**. n. 44, p. 1055-1063, 2001.

KASHYAP, Jyoti; ASHRAF, Syed Marghoob & RIAZ, Ufana. Highly Efficient Photocatalytic Degradation of Amido *Black 10B* Dye using Polycarbazole-Decorated TiO₂ nanohybrids. **ACS Omega**. n. 2, p. 8354-8365, 2017.

KECHINSKI, Carolina Pereira. **Avaliação do uso de ozônio e de outros tratamentos alternativos para a conservação do mamão papaia (*Carica papaya* L.)**. Dissertação (Mestrado de Engenharia Química). Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2007.

KNIE; J. L. W. & LOPES, E. W. B. **Testes Ecotoxicológicos**. Florianópolis: FATMA, p.289, 2004.

KONSTANTINO, I. K. & ALBANIS, T. A. TiO₂-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations - A review. **Applied Catalysis B: Environmental**. v. 49, p.1–14, 2004.

KOSEOGLU-IMER, D. Y. The determination of performances of polysulfone (PS) ultrafiltration membranes fabricated at different evaporation temperatures for the pretreatment of textile wastewater. **Desalination**, v. 316, p. 110-119, 2013.

KREUTZ, Luis Carlos *et al.* Investigation of acute toxicity of pesticides on jundiá (*Rhamdia quelen*), a South American catfish. **Ciência Rural**, v.38, p. 1050-1055, 2008.

KUNZ, A.; FREIRE, R. S.; ROHWEDDER, J. J. R.; DURAN, N.; MANSILLA, H. & RODRIGUEZ, J. Construção e otimização de um sistema para produção a aplicação de ozônio em escala de laboratório. **Química Nova**. São Paulo, v. 22, n. 3, p. 425-428, 1998.

KUNZ, Airton; PERALTA-ZAMORA, Patrício; MORAES, Sandra Gomes de & DURÁN, Nelson. Novas Tendências no Tratamento de Efluentes Têxteis. **Química Nova**, v. 25, n. 1, p. 78-82, 2002.

KURBUS, T.; LE MARECHAL, A. M. & VONINA, D. B. Comparison of H_2O_2/UV , H_2O_2/O_3 and H_2O_2/Fe_2^+ processes for the decolorisation of vinylsulphone reactive dyes. **Dyes and Pigments**. v. 58, n. 3, p. 245-252, 2003.

LAGE FILHO, Frederico de Almeida. Avaliação da Filtração e Ozonização de Efluente Sanitário Primário: Aspectos de Inativação Microbiana e Variáveis de Ozonização. **Química Nova**. v. 31, n. 2, p. 312-316, 2008.

LAGREGA, M. D.; BUCKINGHAM, P. L. & EVANS, J. C. **Hazardous Waste Management**. Waveland: Long Grove, 2001.

LAHKIMI, A.; OTURAN, A. M.; OTURAN, N. & CHAOUCH, M. Removal of textile dyes from water by the electro-Fenton process. **Environmental Chemistry Letters**, v. 5, p. 35-39, 2007.

LAKOWICZ, J. R. Chapter 1 **Fluorescence Spectroscopy; Principles and Application to Biological Macromolecules**. In: DEENEN, A. N. A. L. L. M. V. (Ed.). **New Comprehensive Biochemistry**. v. 11, part B, p. 1-26, 1985.

LAKOWICZ, J. R. **Principles of fluorescence spectroscopy**. 3. Ed. New York: Springer, 2006, 954p.

LANGLAIS, Bruno; RECKHOW, David A. & BRINK, Deborah R. **Ozone in Water Treatment: Application and Engineering**. Chelsea: Lewis, 1991.

LAPOLLI, F.; SANTOS, L. F.; HASSEMER, M. E. N.; AISSE, M. M. & PIVELI, R. P. **Desinfecção de Efluentes Sanitários por Meio da Ozonização**. In: Desinfecção de Efluentes Sanitários, Remoção de Organismos Patógenos e Substâncias Nocivas. Aplicações para Fins Produtivos como Agricultura, Aquicultura e Hidroponia. Projeto PROSAB, 5º cap. 438 p. 1ª ed. Rio de Janeiro, ABES, RiMa, 2003.

LAZAROVA, V.; SAVOYE, P. & JANEX, M. Advanced wastewater disinfection technologies: state of the art and perspectives. **Water Science Technology**, London, v. 40, n. 4-5, p. 201-213, 1999.

LEE, H. & SHODA M. Removal of COD and color from livestock wastewater by the Fenton method. **Journal of Hazardous Materials**. v. 153, p. 1314-1319, 2008.

LEGRINI, O.; OLIVEROS, E. & BRAUN, A. M. Photochemical processes for water treatment. **Chemical Reviews**, n. 93, p. 671–698, 1993.

LELE, Z. & KRONE, P. H. The zebrafish as a model system in developmental, toxicological and transgenic research. **Biotechnology Advances**. n. 14, p. 57-72, 1996.

LEME, Edson José de Arruda. **Manual prático de tratamento de águas residuárias**. 2. Ed. São Carlos: EdUFSCar, 2014.

LEHNINGER, Albert L.; NELSON, David L. & COX, Michael M. **Princípios de bioquímica**. 3. ed. São Paulo: Sarvier, 2002, 975 p

LIBÂNEO, Marcelo. **Fundamentos da Qualidade e Tratamento de Água**. Campinas: Átomo, 2010. 494 p.

LIJTEROFF, Rubén; LIMA, Luís & PRIERI, Betzabé. Uso de líquenes como bioindicadores de contaminación atmosférica em la ciudad de San Luis, Argentina. **Revista internacional de contaminación ambiental**, San Luis, v. 25, n. 2, p. 111-120, 2009.

LIMA, M. O. & AISSE, M. M. **Projeto, construção e monitoramento de reatores de ozonização para desinfecção de efluentes sanitários**. Trabalho de Conclusão de Curso. (Graduação em Engenharia Ambiental). Curitiba: Pontifícia Universidade Católica do Paraná, 2003. 33p.

LIMA, Rodrigo Otávio Alves de; BAZO, Ana Paula; SALVADORI, Daisy Maria Fávero; RECH, Célia Maria; OLIVEIRA, Danielle de Palma & UMBUZEIRO, Gisela de Aragão. Mutagenic and carcinogenic potential of a textile azo dye processing plant effluent that impacts a drinking water source. **Mutation Research/Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis**. v. 626, p. 53-60, 2007.

LINDEMANN, C. *et al.* 2-Dimensional fluorescence spectroscopy for on-line bioprocess monitoring. **Sensors and Actuators B: Chemical**. v. 51, n. 1-3, p. 273-277, 1998.

LIU, David H. F. & LIPTÁK, Bela G. **Wastewater Treatment**. CRC Press LLC, 2000.

LIU, P.; ZHANG, H.; FENG, Y.; YANG, F. & ZHANG, J. Removal of trace antibiotics from wastewater: A systematic study of nanofiltration combined with ozone-based advanced oxidation. **Chem. Eng. J.**, v. 240, p. 211–220, 2014.

LIVINGSTONE, D. R. Biotechnology and pollution monitoring: Use of molecular biomarkers in the aquatic environment. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, Hoboken, v. 57, n. 3, p. 195-211, 1993.

LOFRANO, G.; MERIÇ, S.; ZENGIN, G. E.; ORHON, D. Chemical and biological treatment technologies for leather tannery chemicals and wastewaters: A review. **Sci. Total Environ.**, v. 461–462, p. 265-281, 2013.

MA, J. & GRAHAM, N. J. D. Preliminary investigation of manganese-catalysed ozonation for the destruction of Atrazine. **Ozone Science and Engineering**. n. 19, p. 227-236, 1997.

MACHADO, F.; BERGMANN, C.; FERNANDES, T.; LIMA, E.; ROYER, B.; CALVETE, T. & FAGAN, S. Adsorption of Reactive Red M-2BE dye from water solutions by multi-walled carbon nanotubes and activated carbon. **Journal of Hazardous Materials**. n. 192, p. 1122–1131, 2011.

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

MACHADO, Tiele Caprioli. **Degradação Fotocatalítica de Rosuvastatina em Solução Aquosa empregando ZnO em suspensão: Cinética, Subprodutos e Toxicidade**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2011.

MAGALHÃES, D. P., FERRÃO FILHO, A. S. A ecotoxicologia como ferramenta no biomonitoramento de ecossistemas aquáticos. **Ecologia Brasiliensis**. v. 12, n. 3, p. 355-381, 2008.

MAHMOODI, Niyaz Mohammad. Photocatalytic ozonation of dyes using multiwalled carbon nanotube. **Journal of molecular Catalysis A: Chemical**. n. 366, p. 254-260, 2013.

MAHMOUD, Amira. **Avaliação de Métodos emergentes visando aumentar a eficiência do ozônio na mineralização do azocorante Preto Ramazol B**. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006.

MAHMOUD, Amira & FREIRE, Renato S. Métodos Emergentes para aumentar a Eficiência do Ozônio no Tratamento de Águas Contaminadas. **Química Nova**. v. 30, n. 1, p. 198-205, 2007.

MANSILLA H. D.; YEBER, M. C.; FREER, J.; RODRÍGUEZ, J. & BAEZEA, J. Homogeneous and heterogeneous advanced oxidation of a bleaching effluent from the pulp and paper industry. **Water Science & Technology**. v. 35, n. 4, p. 273-278, 1997.

MARTINS, A. D. O.; CANALLI, V. M.; AZEVEDO, C. M.; PIRES, M. Degradation of pararosaniline (CI Basic Red 9 monohydrochloride) dye by ozonation and sonolysis. **Dyes and Pigments**, v. 68, n. 2, p. 227-234, 2006.

MARTINS, Leonardo Madeira. **Estudo da Aplicação de Processos Oxidativos Avançados no Tratamento de Efluentes Têxteis visando o seu Reuso**. Dissertação (Mestrado em Desenvolvimento e Meio Ambiente) - Universidade Federal do Piauí, Teresina, 2011.

MARTINS, Leonardo Madeira *et al.* Aplicação de Fenton, foto-Fenton e UV/H₂O₂ no tratamento de efluente têxtil sintético contendo o corante Preto Biozol UC. **Eng. Sanit. Ambient.** v. 16, n. 3, p. 261-270, 2011.

MARTINS, Luciano Pazinato. **Avaliação da Qualidade Ambiental do Arroio Demétrio através de Critérios Físico-Químicos, Microbiológicos e Toxicológicos**. Dissertação (Mestrado em Avaliação de Impactos Ambientais) – Universidade LaSalle, Canoas, 2018.

MASSCHELEIN, Willy J. Considerations on the Chick-Watson Law Applied to the Ozonation of Drinking Water. **Ozone: Science & Engineering**. v. 22, p. 227-239, 2000.

MATIAS, W. G. **Etude des mecanismes moleculaire d'action de l'acide okadaïque, une toxine marine diarrheique, *in vivo et in vitro***. Tese (Doutorado em Toxicologia Ambiental). Universite de Bordeaux, Bordeaux, França. 1996. 183p

MATTE, Vanessa Lague. **Efeito da Ação de Agroquímicos e do Estresse sobre o Metabolismo de Carboidratos de Jundiás (*Rhamdia quelen*)**. Dissertação. (Mestrado de Avaliação de Impactos Ambientais) – Universidade LaSalle, Canoas, 2013.

MEDEIROS, A. G. **Avaliação dos tratamentos convencional e por oxidação química na degradação de corantes em efluentes têxteis**. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos) - Universidade da Região de Joinville, Joinville, 2011.

MELLA, Bianca; BARCELLOS, Brunna S.C.; COSTA, Dimitrius E.S. & GUTTERRES, Mariliz. Treatment of Leather Dyeing Wastewater with Associates Process of Coagulation-Flocculation/Adsorption/Ozonation. **Ozone: Science & Engineering**. p. 1-8, 2017.

MELLO, Rosângela Moraes de. **Estudo de Alterações no Metabolismo de Carboidratos do Zebrafish (*Danio rerio*) em águas contendo Cromo Hexavalente**. Dissertação. (Mestrado em Avaliação de Impactos Ambientais) – Universidade LaSalle, Canoas, 2017.

MELO, Patricia Silva; FABRIN-NETO, João Batista; MORAES, Sandra Gomes de; ASSALIN, Márcia Regina; DURÁN, Nelson & HAUN, Marcela. Comparative toxicity of effluents processed by different treatments in V79 fibroblasts and the Algae *Selenastrum capricornutum*. **Chemosphere**. n. 62, p.1207-1213, 2006.

MELO, Silene Alessandra Santos; TROVÓ, Alam Gustavo; BAUTITZ, Ivonete Rossi & NOGUEIRA, Raquel Fernandes Pupo. Degradação de fármacos residuais por processos oxidativos avançados. **Química Nova**. v. 32, n. 1, p. 188-197, 2009.

MERIÇ, S.; SELÇUK, H.; BELGIORNO, V. Acute toxicity removal in textile finishing wastewater by Fenton's oxidation, ozone and coagulation–flocculation processes. **Water Research**, v. 39, p. 1147-1153, 2005.

MESTANZA, Maria. **Estudio de materiales adsorbentes para el tratamiento de aguas contaminadas con colorantes**. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Complutense de Madrid, Espanha, 2012.

METCALF & EDDY. **Water Reuse: Issue Technologies, and Applications**. New York: McGraw-Hill, 2006.

MICHAELS, G. & LEWIS, D. Sorption and toxicity of azo triphenylmethane dyes to aquatic microbial populations. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 4, p. 45-50, Nova Iorque, 1985.

MONARCA, S.; FERETTI, D.; COLLVIGNARELLI, C.; GUZZELA, L.; ZERBINI, I.; BERTANZA, Z. & PEDRAZZANI, R. The influence of different disinfectants on mutagenicity and toxicity of urban wastewater. **Water Research**. v. 34, n. 17, p. 4261-4269, 2000.

MONTAÑO, G. J. **Combination of advanced oxidation processes and biological treatment for commercial reactive azo dyes removal**. Tese (Universitat Autònoma de Barcelona, 2007).

MONTEIRO NETO, M. A. B. *et al.* Frequency of chromosomal aberrations in peripheral lymphocytes of tannery workers in Brazil. **Environmental Toxicology and Pharmacology**. n. 29, p. 3-6, 2010.

MORAES, Danielle Serra de Lima & JORDÃO, Berenice Quinzani. Degradação de recursos hídricos e seus efeitos sobre a saúde humana. **Revista Saúde Pública**. v. 36, n. 3, p. 370-374, 2002.

MORAES, S. G.; FREIRE, R. S. & DURÁN, N. Degradation and toxicity of textile effluent by combined photocatalytic and ozonization process. **Chemosphere**. n. 40, p. 369-373, 2000.

MORAN, C. Reducing the toxicity of textile effluent. **Journal of the Society of Dyers and Colourists**, v. 114, p. 117-118, 1998.

MOREIRA, Antonio Glaydson Lima; TEIXEIRA, Erivânia Gomes; MOREIRA, Ricardo Lafaiete & FARIAS, Wladimir Ronald Lobo. Glicose plasmática em juvenis de tilápia do Nilo anestesiados com óleo de cravo. **Rev. Bras. Saúde Prod. An.** v. 12, n. 3, p.794-804, Salvador, 2011.

MOTA, Suetônio. **Introdução à Engenharia Ambiental**, 3 ed. ABES: Rio de Janeiro, 2003.

NASCIMENTO, Ronaldo Ferreira do; LIMA, Ari Clecius Alves de; VIDAL, Carla Bastos; MELO, Diego de Quadros & RAULINO, Giselle Santiago Cabral. **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. Imprensa universitária: Fortaleza, 2014.

NATARAJAN, A. T. Chromosome aberration: past, present and future. **Mutation Research**. v. 504, p. 3-16, 2002.

NAVEED, S. B. I. & ALI, K. Membrane technology and its suitability for treatment of textile waste water in Pakistan. **Journal of Research (Science)**, v. 17, n. 3, p. 155-164, 2006.

NELSON, D. L. & COX, M. M. **Princípios de bioquímica de Lehninger**. Porto Alegre: Artmed, 5. ed., 2011.

NEYENS, E. & BAEYENS, J. A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique. **Journal of Hazardous Materials**. v. 98, n. 1-3, p. 33-50, 2003.

NI, C. H.; CHEN, J. N. & YANG, P. Y. Catalytic ozonation of 2-dichlorophenol by metallic ions. **Water Science Technology**. n. 47, p. 77-82, 2003.

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

NOGUEIRA, Raquel F. P. & JARDIM, Wilson F. A Fotocatálise Heterogênea e sua Aplicação Ambiental. **Química Nova**. n. 21, p. 69-72, 1998.

NOJAVAN S.; Tahmasebi, Z.; Bidarmanesh, T.; Behdad, H.; Nasiri-Aghdam, M.; Mansori, S. & Pourahadi, A. Electrically enhanced liquid-phase micro-extraction of three textile azo dyes from wastewater and plant samples. **J. Sep.Sci.** n. 36, p. 3256-3263, 2013.

NORDIN, Adriane Perachi. **Avaliação genotóxica in vitro de minerais cristalizados sobre rochas presentes em drenagens de mina de carvão.** Dissertação (Mestrado em Avaliação de Impactos Ambientais) – Universidade La Salle, Canoas, 2015, 54f.

ODY, Daniel Augusto. **Remoção de corantes têxteis de efluentes por ozonização com carvão ativado.** Trabalho de diplomação em Engenharia Química. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2014.

OLIVEIRA, Clélia Aparecida da Silva. **Tratamento de corante têxtil por eletrólise, fotólise e fotocátise utilizando LED UV.** Dissertação (Mestrado em Tecnologia e Inovação) – Universidade Estadual de Campinas, Limeira, 2013, 96f.

OLIVEIRA, Danielle Palma de. **Corantes como importante classe de contaminantes ambientais – um estudo de caso.** Tese (Doutorado em Toxicologia e Análises Toxicológicas) – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2005, 159f.

OLMI, P.; COSTA, C. R.; BOTTA, C. M. R. & ESPINDOLA, E. L. G. A toxicidade em ambientes aquáticos: discussão e método de avaliação. **Química Nova**, v. 31, n. 7, p. 1820-1830, 2008.

O'NEILL, C.; HAWKES, F. R.; HAWKES, D. L.; LOURENCO, N. D.; PINHEIRO, H. M. & DELEE, W. **Chemical Technology and Biotechnology**. n. 74, 1999.

ONG, S.; TOORISAKA, E.; HIRATA, M.; HANO, T. Combination of adsorption and biodegradation processes for textile effluent treatment using a granular activated carbon-biofilm configured packed column system. **Journal of Environmental Sciences**, v. 20, p. 952-956, 2008.

ORNELAS, Adenilson & AISSE, Miguel M. **Utilização do ozônio no tratamento de efluentes: investigação experimental da taxa real de produção de ozônio.** Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Ambiental) - Pontifícia Universidade Católica do Paraná, Curitiba, 2004.

ORUÇ, E. Ö. & ÜNER, N. Effects of 2,4-Diamin on some parameters of protein and carbohydrate metabolisms in the serum, muscle and liver of *Cyp rinuscarpio*. **Environmental Pollution**, v. 105, p. 267-272, 1999.

PANDEY, A.; SINGH, P. & YENGAR, L. Bacterial decolorization and degradation of azo dyes. **Internacional Biodeterioration & Biodegradation**, v. 59, p. 73-84, 2007.

PAPROCKI, Alexandre; SANTOS, Heldiane S. dos; HAMMERSCHITT, Marta E.; PIRES, Marçal & AZEVEDO, Carla M. N. Ozonation of Azo Dye Acid Black 1 under the Suppression Effect by Chloride Ion. **J. Braz. Chem. Soc.** v. 21, n. 3, p. 452-460, 2010.

PARASKEVA, P. & GRAHAM, N. J. D. Treatment of a secondary municipal effluent by ozone, UV and microfiltration: microbial reduction and effect on effluent quality. **Desalination**. n. 186, p. 47–56, 2005.

PARRON, Lucilia Maria; MUNIZ, Daphne Heloisa de Freitas & PEREIRA, Claudia Mara. **Manual de procedimentos de amostragem e análise físico-química de água**. EMBRAPA - Documento 232. Colombo: Embrapa Florestas, 2011. 69 p.

PATEL, V. & VASHI, R. **Characterization and Treatment of Textile Wastewater**. Butterworth-Heinemann Elsevier: Waltham EUA, 2015.

PEDREGOSA, F. *et al.* Scikit-learn: Machine Learning in Python. **Journal of Machine Learning Research**, v. 12, n. Oct, p. 2825–2830, 2011.

PEIXOTO, F.; ALVES-FERNANDES, D.; SANTOS, D. *et al.* Toxicological effects of oxyfluorfen on oxidative stress enzymes in tilapia *Oreochromis niloticus*. **Pestic. Biochem. Physiol.**, v. 85, p. 91-96, 2006.

PERA-TITUS, Marc; GARCIA MOLINA, Verónica; BAÑOS, Miguel A.; GIMÉNEZ, Jaime & ESPLUGAS, Santiago. Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: a general review. **Applied Catalysis B: Environmental**. n. 47, p. 219–256, 2004.

PERALTA-ZAMORA, P.; MORAES, S. G.; PELEGRINI, R.; FREIRE JR, M.; REYES, J.; MANSILLA, H. & DURÀN, N. Evaluation of ZnO, TiO₂ and supported ZnO on the photoassisted remediation of black liquor, cellulose and textile mill effluents. **Chemosphere**. v. 36, n. 9, p. 2119-2133, 1998.

PEREIRA, L. & ALVES, M. Dyes-Environmental Impact and Remediation. **Environmental Protection Strategies for Sustainable Development**, p. 111–162, 2012.

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.

PERES, C. S. Compostos recalcitrantes à degradação biológica. **3º seminário Internacional de tecnologia Enzimática**. Rio de Janeiro, p. 2-71, 1997

PESSOA, Carolina de Marco. **Aperfeiçoamento do Algoritmo Colônia de Formigas para o desenvolvimento de Modelos Quimiométricos**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2015.

PETERSEN, Brunna Castilhos. **Estudo das Alterações Metabólicas em Peixes da Lagoa Tramandai/RS**. Dissertação (Mestrado de Avaliação em Impactos Ambientais) – Universidade LaSalle, Canoas, 2016.

PINHEIRO, H. M.; TOURAUD, E. & THOMAS, O. Aromatic amines from azo dye reduction: status review with emphasis on direct UV spectrophotometric detection in textile industry wastewater. **Dyes and Pigments**. Londres, v. 61, n. 2, p. 121-139, 2004.

PLAA, Gabriel L. Present status: toxic substances in the environment. **Can. J. Physiol. Pharmacol.**, 60: 1010 – 1016, 1982.

PRATT, Charlotte W., VOET, Judith G. & VOET, Donald. **Fundamentos de bioquímica: A Vida em Nível Molecular**. 4. ed. Porto Alegre: Artmed, 2014.

PREETHI, V. *et al.* Ozonation of tannery effluent for removal of cod and color. **Journal of Hazardous Materials**. v. 166, n. 1, p. 150-154, 2009.

PRESTES, E. B. **Avaliação da eficiência do ozônio como sanitizante em hortaliças folhosas minimamente processadas**. Tese (Doutorado em Tecnologia de Alimentos) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2007.

RAFII, F., HALL, J. D., CEMIGLIA, C. E. Mutagenicity of azo dyes used in foods, drugs and cosmetics before and after reduction by *Clostridium* species from the human intestinal tract. **Food Chem. Toxicol.**, v. 35, p. 897-901, 1997.

RAJAGURU, P.; FAIRBAIRN, L. J.; ASHBY, J.; WILLINGION, M. A.; TURNER, S.; WOOLFORD, L.A.; CHINNASAMY, N. & RAFFERTY, J.A. Genotoxicity studies on the azo dye Direct Red 2 using the in vivo mouse bone marrow micronucleus test. **Mutation Research**, Amsterdam, v. 444, p. 175–180, 1999.

RAJKUMAR, D. & KIM J. G. Oxidation of various reactive dyes with *in situ* electro-generated active chlorine for textile dyeing industry wastewater treatment. **Journal of Hazardous Materials**. v. 136, p. 203-212, 2006.

RAKNESS, Kerwin L. **Ozone in Drinking Water Treatment: Process Design, Operation and Optimization**. American Water Works Association: Denver, 2005.

RAMALHO, R. S. **Tratamiento de aguas residuales**. Barcelona: Reverté, 1991.

RAMOS, I. R. A. **Aplicação de Membranas Dinâmicas ao Tratamento de Efluentes na Indústria Têxtil**. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Ambiental) - Universidade do Minho, Portugal, 2002.

RAND, Gary M. **Fundamentals of Aquatic Toxicology: Effects, Environmental Fate, and Risk Assessment**. 2. ed. Nova York: CRC, 1995.

RANZAN, Cassiano. **Desenvolvimento de Modelos Quimiométricos Utilizando o Algoritmo de Otimização Colônia de Formigas**. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2014.

RANZAN, Cassiano; TRIERWEILER, Luciane; HITZMANN, Bernd & TRIERWEILER, Jorge O. Aplicação da Técnica de Espectroscopia Fluorescente 2D como Ferramental para Monitoramento On-Line de Bioprocessos. **Oktoberforum**. Seminário do PPGEQ. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2011.

RANZAN, Lucas. **Estudo da viabilidade do uso de espectroscopia por fluorescência 2D para quantificar teor de enxofre em óleo diesel**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2014.

REDDY, T. A. **Applied Data Analysis and Modeling for Energy Engineers and Scientists**. Arizona: Springer, 2011.

REMPEL, Simone de S. B. **Alterações no Metabolismo de Carboidratos em Jundiás (*Rhamdia Quelen*) expostos a Agroquímicos e ao Estresse**. Dissertação (Mestrado em Avaliação de Impactos Ambientais). Universidade LaSalle, Canoas, 2014.

RESGALLA JR, C.; NOLDIN J. A.; SANTOS, A. L.; SATO G. & EBERHARDT, D. S. Toxicidade aguda de herbicidas e inseticidas utilizados na cultura de arroz irrigado sobre juvenis de carpa (*Cyprinus carpio*). **Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente**. n. 12, p. 59-68, 2002.

REYNOLDS, T. D. & RICHARDS, P. A. **Unit Operation and Processes in Environmental Engineering**. PWS Publishing Company, 1996.

RIBAS, Marielen C. **Remoção de corantes têxteis pelo processo de adsorção utilizando carvão ativado produzido a partir de subprodutos agroindustriais: estudos em batelada e coluna de leito fixo**. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2016.

RICE, Rip G. Applications of ozone for industrial wastewater treatment — A review. **Ozone: Science and Engineering**. v. 18, p. 477-515, 1996.

RICHTER, Carlos A.; AZEVEDO NETTO, J. M. **Tratamento de água: Tecnologia atualizada**. 5. ed. São Paulo: Edgard Blucher, 2003. 332p.

RITTER, Bárbara. **Monitoramento de parâmetros físico - químicos do efluente de uma indústria de cosméticos e propostas de tratamento**. Trabalho de conclusão em Engenharia Química. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2016.

RIVAS, F. J.; BELTRAN, F.J. & ENCINAS, A. Removal of Emergent Contaminants: Integration of Ozone and Photocatalysis. **Environmental Management**. n. 100, p. 10–15, 2012.

ROBINSON, T.; McMULLAN, G.; MARCHANT, R. & NIGAM, P. Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. **Biores. Technol.** v. 77, p. 247-255, 2001.

ROCHA, Otávio Pelegrino. **Risco Ecogenotóxico da utilização de corantes têxteis**. Tese (Doutorado em Ciências Farmacêuticas) - Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2016, 100p.

ROCHA, Otávio Pelegrino; CESILA, Cibele Aparecida; CHRISTOVAM, Elisa Maria; BARROS, Sílvia Berlanga de Moraes; ZANONI, Maria Valnice Boldrin & OLIVEIRA, Danielle Palma de. Ecotoxicological risk assessment of the *Acid Black 210* dye. **Toxicology**. n. 376, p. 113-119, 2017.

RODRIGUES JUNIOR, Paulo Henrique. **Utilização de FT-Raman e ferramentas quimiométricas na determinação rápida de fraude por maltodextrina e hidrólise da lactose em leite em pó**. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2015.

RODRIGUES, Tatiana Alves. **Estudo da interação biosortiva entre o corante reativo procion blue mxg e as linhagens CCB 004, CCB 010 e CCB 650 de *Pleurotus ostreatus* paramorfogênico**. Dissertação (Mestrado em Ciências Biológicas) - Universidade Estadual Paulista, Rio Claro, 2003, 101f.

RONCO, A.; BÁEZ, M. C. D. & GRANADOS, Y. P. **Ensayos Toxicológicos y Métodos de Evaluación de Calidad de Aguas - Estandarización, intercalibración, resultados y Aplicaciones**. Centro Internacional de Investigaciones para el Desarrollo: Ottawa, cap. 3., 2004.

ROSA, Ellen Caroline. **Degradação de Glutaraldeído em meio aquoso com POAs visando tratamento de efluentes da área da saúde**. Dissertação (Mestrado em Gestão e Tecnologia Ambiental), Universidade de Santa Cruz do Sul, Santa Cruz do Sul, 2009.

ROSA, João Gabriel Santos da; KAOKOLSKI, Gessi; PIATO, Angelo L.; KREUTZ, Luiz Carlos; FAGUNDES, Michele; MARQUEZE, Alessandra & BARCELLOS, Leonardo José Gil. Impairment of cortisol Response to Stress in *Zebrafish* Acutely Exposed to Methyl-parathion. **Journal of Environmental Science and Technology**. 2013.

ROSAL, R.; RODRIGUEZ, A.; PERDIGÓN-MELÓN, J. A.; PETRE, A.; GARCÍACLAVO, E.; GÓMEZ, M. J.; AGÜERA, A.; FERNÁNDEZ-ALBA, A.R. Degradation of caffeine and identification of transformation products generated by ozonization. **Chemosphere**. v. 74, p. 825-831, 2009.

RUFINO, Élen Cristina Gonçalves & FARIA, Luiz Antônio de. Degradação de Corantes Têxteis através de Ozônio gerado eletroquimicamente sob eletrodos de B-PBO₂. **Horizonte Científico**. n. 1, v. 1, 2007.

SALGADO, B. C. B. *et al.* Descoloração de efluentes aquosos sintéticos e têxtil contendo corantes índigo e azo via processos Fenton e foto-assistidos (UV e UV/H₂O₂). **Engenharia Sanitária e Ambiental**. Rio de Janeiro, v. 14, p. 1-8, 2009.

SANCHO, E.; FERRANDO, M. D.; GAMON, M. & ANDREAU, E. Liver energy metabolism of *Anguilla Anguilla* after exposure of fenitrothion. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 41, p. 168-175, 1998.

SANTOS, A. B. DOS, CERVANTES, F. J. & VAN LIER, J. B. Review Paper on Current Technologies for Decolourisation of Textile Wastewaters: Perspectives for Anaerobic Biotechnology. **Bioresource Technology**. v. 98, p. 2369-2385, 2007.

SANTOS, Patrícia Kelly; FERNANDES, Karla Carvalho; FARIA, Luiz Antônio de; FREITAS, Admildo Costa de & SILVA, Leonardo Morais da. Descoloração e Degradação do Azo Corante Vermelho GRLX-220 por Ozonização. **Química Nova**. v. 34, n. 8, p. 1315-1322, 2011.

SARASA J.; ROCHE M. P.; ORMAD M. P.; GIMENO E.; PUIG A. & OVELLEIRO J. L. Treatment of a Wastewater Resulting from Dyes Manufacturing with Ozone and Chemical Coagulation. **Water Research**. v. 32, n. 9, p. 2721-2727, 1998.

SARTIM, Maísa Guimarães. **Efeito da água ozonizada e gluconato de clorexidina sobre propriedades mecânicas e microbiológicas de materiais utilizados para confecção de próteses odontológicas**. Dissertação (Mestrado em Microbiologia) - Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, São José do Rio Preto, 2015.

SAUER, Ticiane. **Tratamento de efluentes de curtume através do processo combinado de degradação fotocatalítica seguida por adsorção em carvão ativado**. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2006.

SCHIMMEL, D. **Adsorção dos corantes reativos azul 5g e azul turquesa qg em carvão ativado comercial**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo, 2008.

SCHÖNBERGER, H. Reduction of Wastewater Pollution in the Textile Industry. **Federal Agency for Environmental Protection**. Berlin, UBA-Texte 3, 1994.

SCHRANK, S. G.; JOSÉ, H. J.; MOREIRA, R. F. P. M & SCHRÖDER, H. F. Applicability of Fenton and H₂O₂/UV reactions in the treatment of tannery wastewaters. **Chemosphere**. n. 60, p. 644-655, 2005.

SCHRANK, S. G.; JOSÉ, H. J.; MOREIRA, R. F. P. M. & SCHRÖDER H. F. Elucidation of the behaviour of tannery wastewater under advanced oxidation conditions. **Chemosphere**. v. 56, p. 411–423, 2004.

SCOTTI, Amanda S.; BRAMBILLA, Crislaine M. C. C. & DA SILVA, Juliana. Avaliação da Citotoxicidade, Genotoxicidade, Mutagenicidade *in vitro* do Corante Azo Amido *Black 10B*. In: **3. Colóquio ULBRA de Extensão, Pesquisa e Ensino**. Canoas, 2018.

SECCO, Morgana R. **Descoloração de solução aquosa contendo Rodamina B via processos oxidativos (UV, H₂O₂, H₂O₂/UV, Fenton e Foto-Fenton)**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2015.

SEGNEANU, Adina Elena *et al.* Waste Water Treatment Methods. In: InTech. (Org.). **Water Treatment**. 1ed. Rijeka: InTech, p. 53-80, 2013.

SEIXAS FILHO, J. T. Uma revisão sobre o papel do carboidrato e da proteína no metabolismo de peixes com hábitos alimentar carnívoro e onívoro. **Augustus**, Rio de Janeiro, Centro Universitário Augusto Motta, v. 9, n. 18, p. 1-72, 2004.

SELÇUK, H.; EREMEKTAR, G. & MERIÇ, S. The effect of pre-ozonation on acute toxicity and inert soluble COD fractions of a textile finishing industry wastewater. **J. Hazard. Mater.** n. 137, p. 254-260, 2006.

SENTHILKUMAR, S.; PERUMALSAMY, M. H. & PRABHU, J. P. Decolourization potential of white-rot fungus *Phanerochaete chrysosporium* on synthetic dye bath effluent containing Amido *Black 10B*. **Journal of Saudi Chemical Society**. v. 18, n. 6, p. 845–853, 2014.

SETTLE, F. **Handbook of Instrumental Techniques for Analytical Chemistry**. Upper Saddle River: Prentice-Hall, 1997.

SHAH, M. Effective treatment systems for azo dye degradation: a joint venture between physico-chemical & microbiological process. **International journal of environmental bioremediation & biodegradation**. v. 2, n. 5, p. 231–242, 2014.

SHAUL, G. M.; HOLDSWORTH, T. J.; DEMPSEY, C. R. & DOSTAL, K. A. Fate of water soluble azo dyes in the activated sludge process. **Chemosphere**. v. 22, p. 107-119, 1991.

SHIMADZU. TOC analyser **TOC-VCSH Application Handbook**, Duisberg, 2017.

SHIOZAWA, T.; SUYAMA, K.; NAKANO, K.; NUKAYA, H.; SAWANISHI, H. OGURI, A.; WAKABAYASHI, K.; TERAOKA, Y. Mutagenic activity of 2 phenylbenzotriazole derivatives related to a mutagen, PBTA-1, in river water. **Mutation Research**. v. 442, p. 105–111, 1999.

SHLENS, J. **A Tutorial on Principal Component Analysis**. New York: New York University, 2009.

SHU, Y-H; CHANG, C-M. Pre-ozonation coupled with H₂O₂/UV process for the decolorization and mineralization of cotton dyeing effluent and synthesized C.I *Direct Black 22* wastewater. **Journal of Hazardous Materials – B**, v. 121, p. 127-133, 2005.

SILVA, Alessandra Cristina. **Degradação de Corante em Meio Salino por Ozonização**. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2006, 126f.

SILVA, Michele Goulart da. **Tratamento de efluentes de laboratórios contendo formaldeído utilizando Peróxido de hidrogênio, Ozônio e Peróxido de Hidrogênio+Ozônio**. Dissertação (Mestrado de Engenharia Civil) – Universidade do Vale do Rio dos Sinos, São Leopoldo, 2015.

SILVA, Suse Botelho da; LUVIELMO, Márcia de Mello; GEYER, Mariana Curtinovi & PRÁ, Ivana. Potencialidades do uso do ozônio no processamento de alimentos. **Semina: Ciências Agrárias**. UEL - Londrina, v. 32, n. 2, p. 659-682, abr/jun. 2011.

SILVA, T. F. C. V. *et al.* Sanitary landfill leachate treatment using combined solar photo-Fenton and biological oxidation processes at pre-industrial scale. **Chemical Engineering Journal**, v. 228, p. 850–866, 2013.

SILVEIRA, I. C. T. **Cloro e ozônio aplicados a desinfecção de efluente hospitalar tratado em contadores biológicos rotatórios, com avaliação de efeitos tóxicos em *Daphnia Simili***. Tese (Doutorado em Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental) - Universidade do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2004.

SILVERSTEIN, Robert M.; WEBSTER, Francis X. & KIEMLE, David J. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. Rio de Janeiro: LTC, 2007, 7. ed.

SINHORIN, Valéria D. G.; SINHORIN, Adilson P.; TEIXEIRA, Jhonnes Marcos S.; MILESKI, Kelly Marcia L.; HANSEN, Paula Carine; MOELLER, Paulo Rafael; MOREIRA, Paula Sueli A.; BAVIERA, Amanda M. & LORO, Vania L. Metabolic and Behavior Changes in Surubim Acutely Exposed to a Glyphosate-Based Herbicide. **Arch Environ Contam Toxicol**. v. 67, n. 4, 2014.

SISINNO, Cristina Lúcia Silveira & OLIVEIRA FILHO, Eduardo Cyrino. **Princípios de Toxicologia Ambiental**. Interciência: Rio de Janeiro, 2013.

SLEIMAN, Mohamad; VILDOZO, Daniel; FERRONATO, Corine & CHOVELON, Jean-Marc. Photocatalytic degradation of azo dye Metanil Yellow: Optimization and kinetic modeling using a chemometric approach. **Applied Catalysis B**. n. 77, p. 1-11, 2007.

SLOKAR, Y. M. & MARECHAL, A. M. L. Methods of Decoloration of Textile Wastewaters. **Dyes and Pigments**, v. 37, p. 335-356, 1998.

SMITH, W. **Principle of Ozone Generation**. 2002. Disponível em: <http://watertecengineering.com/TZ000002%20Principles%20of%20Ozone%20Generation.pdf>. Acesso em: 01 nov. 2017.

SOARES, Edilberto Toscani. **Degradação Fotocatalítica de Corantes Têxteis**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2005.

SOARES, José Luciano. **Remoção de Corantes Têxteis por Adsorção em Carvão Mineral Ativado com Alto Teor de Cinzas**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 1998.

SONUNE, Amit & Rupali, Ghat. Developments in wastewater treatment methods. **Desalination**. n. 167, p. 55-63, 2004.

SOTTORIVA, Patrícia R. S. **Degradação de corantes reativos utilizando-se processos oxidativos avançados**. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2002.

SOUSA, C. C.; PADULA, L.; SILVA, L. F. & IRAZUSTA, S. P. Validação dos Bioensaios de Toxicidade como Adjuvantes no Monitoramento de Efluentes para Descarte. **Ecotoxicol. Environ. Contam.** v. 8, n. 2, p. 01-07, 2013.

SOUZA, A. L.; MELLO, C. F.; CARDOSO, C. de L.; BARBAS, V. J. L. & SOUZA, A. da S. **Uso Racional e Sustentável da Água na Aquicultura**. In: A questão da água na grande Belém. UFPA. Fundação Heinrich Böll, 2004, p 247.

SOUZA, A. M. & POPPI, R. J. Experimento didático de quimiometria para análise exploratória de óleos vegetais comestíveis por espectroscopia no infravermelho médio e análise de componentes principais: Um tutorial, Parte I. **Química Nova**. v. 35, n. 1, p. 223-229, 2011.

SOUZA, C. R. L. de & PERALTA-ZAMORA, P. Degradação de corantes reativos pelo sistema Ferro metálico / Peróxido de Hidrogênio. **Química Nova**. v. 28, p. 226-228, 2005.

SOUZA, D. M.; MADARI, B. E. & GUIMARÃES, F. F. Aplicação de técnicas multivariadas e inteligência artificial na análise de espectros de infravermelho para determinação de matéria orgânica em amostras de solos. **Química Nova**. v. 35, n.9, p. 1738-1745, 2012.

SOUZA, Fernanda Siqueira; POSSER, Yaskara M.; FERIS, Liliana Amaral & CARISSIMI, Elvis. **Degradação de Fenol por Processos Oxidativos Avançados**. In: XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química – COBEQ, Florianópolis, 2014.

SOUZA, Fernanda Siqueira. **Degradação de Poluentes Emergentes por Processos Oxidativos Avançados (O₃, O₃/UV, O₃/Fe₂₊, O₃/UV/Fe₂₊) Visando o Tratamento de Efluentes Hospitalares**. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2016.

SOUZA, Fernanda Siqueira & FÉRIS, Liliana Amaral. Degradation of Caffeine by Advanced Oxidative Processes: O₃ and O₃/UV. **Ozone: Science & Engineering**. n. 37, p. 379–384, 2015.

SPENCE, R., G. GERLACH, C. LAWRENCE, C. S. The behaviour and ecology of the zebrafish, *Danio rerio*. **Biological Reviews**. n. 83, p. 13-34, 2008.

SPITSBERGEN, J. M. & KENT, M. L. The state of the art of the zebrafish model for toxicology and toxicologic pathology research—advantages and current limitations. **Toxicol. Pathol.** n. 31, p. 62–87, 2003.

SRINIVASAN, A. & VIRARAGHAVAN, T. Decolorization of dye wastewaters by biosorbents: A review. **Environmental Management**. n. 91, p. 1915-1929, 2010.

STAHLMANN, R., WEGNER, M., RIECKE, K., KRUSE, M., PLATZEK, T. Sensitising potential of four textile dyes and their metabolites in a modified local lymph node assay. **Toxicology**. v. 219, p. 113–123, 2006.

STEFFENS, C.; KLAUCK, C.R.; BENVENUTI, T.; SILVA, L. B. & RODRIGUES, M. A. S. Water quality assessment of the Sinos River – RS, Brazil. **Brazilian Journal of Biology**, v. 75, n. 4, p. 62-67, 2015.

STOLZ, A. Basic and applied aspects in the microbial degradation of azo dyes. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 56, p. 69-80, 2001.

SUAREZ, R. K. & MOMMSEN, T. P. Gluconeogenesis in teleost fishes. **Can. J. Zool.** n. 65, p. 1869-1882, 1987.

TAFFAREL, Silvio R. **Apostila de Operações e Processos Hidrossanitários I.** Universidade La Salle, Canoas, 26/07/2012.

TAFFAREL, Silvio R. **Degradação fotocatalítica de estireno em solução aquosa.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2007.

TAKASHINA, T. A. **Tratamento da água ácida retificada utilizando processos oxidativos avançados.** Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2013.

TAMBOSI, J. L. **Remediação de Efluentes da Indústria de Papel e Celulose por Processos Oxidativos Avançados e Coagulação Férrica.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2005.

TANAKA, K.; PADERMPOLE, K. & HISANAGA, T. Photocatalytic degradation of commercial azo dyes. **Water Research.** v. 34, n.1, p. 327-333, 2000.

TEHRANI-BAGHA, A. R.; MAHMOODI, N. M. & MENGER, F. M. Degradation of a persistent organic dye from colored textile wastewater by ozonation. **Desalination.** v. 260, n. 1–3, p. 34–38, 2010.

TEIXEIRA, Claudia P. A. B. & JARDIM, Wilson F. **Processos Oxidativos Avançados. Conceitos Teóricos. Caderno Temático.** v. 3, Instituto de Química UNICAMP, Campinas: 2004.

TOLEDO, R. A. S. 3R-Reduzir, Reciclar, Reaproveitar. **Revista Química Têxtil.** v. 74, p. 8-14, 2004.

TORAL, J. A. O. **Otimização de parâmetros no tratamento de efluentes têxteis através de processos oxidativos avançados.** Trabalho de conclusão de curso de Tecnologia em Processos Químicos. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Apucarana, 2013.

TOSATO JR, J. C. & HALASZ, M. R. T. Tratamento de efluentes têxteis utilizando processos físico-químicos e oxidativos avançados. (UNIP, Ed.) In: **International Workshop Advances in Cleaner Production**, São Paulo, 2011. p. 1-10.

TREVIZANI, JÉSSICA LUIZA BUENO. **Descoloração e Degradação do Azo Corante Vermelho BR por Ozonização.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Universidade Federal Tecnológica do Paraná, Curitiba, 2015.

TURHAN, KADIR *et al.* Decolorization of textile basic dye in aqueous solution by ozone. **Dyes and Pigments**. n. 92, p. 897-901, 2012.

TWARDOKUS, Rolf Guenter. **Reuso de água no processo de tingimento da indústria têxtil**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2004, 136 f.

UEDA, A. C. **Aplicação de Micelas Reversas na Remoção de Corante Têxteis Catiônicos**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2006.

U.S. EPA, 1996a. **Polution Prevention in Textile Industry**. U.S. EPA/SEMARNAP Pollution Prevention Work Group. Dallas.

U.S. EPA, 1996b. **Best Management practices for pollution prevention in textile industry**, manual. 625R96004, Cincinatti, USA.

U.S. Environmental Protection Agency. **Alternative Disinfectants and Oxidants Guidance Manual**. EPA 815-R-99-014, 330 p, 1999.

U.S. Environmental Protection Agency. **Design Manual Municipal Wastewater Disinfection**. EPA 625-1-86-021, 247p, 1986.

VACLAVIK, F. D. **Avaliação e otimização do uso de zeólitas no tratamento terciário de efluentes líquidos industriais**. Trabalho de Conclusão (Graduação em Química Industrial), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2010.

VALANDRO, Katiane. **Caracterização de Efluentes Líquidos de Diferentes Setores Industriais da Região Metropolitana de Porto Alegre**. Trabalho de Conclusão (Bacharelado em Química) - Universidade La Salle, Canoas, 2012.

VANDEVIVERE, P. C.; BIANCHI, R. & VERSTRAETE, W. Treatment and Reuse of Wastewater from the Textile Wet-Processing Industry: Review of Emerging Technologies. **Chemical Technology and Biotechnology**. n. 72, p. 289-302, 1998.

VAN HANDEL, Emile. Estimation of glycogen in small amounts of tissue. **Anal. Biochem**. v. 11, n. 2, p. 256-265, 1965.

VARELLA, Carlos Alberto Alves. **Análise Multivariada Aplicada as Ciências Agrárias: Análise de Componentes Principais**. Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro: Pós-Graduação em Agronomia – CPGA-CS. Seropédica/RJ, 2008.n

VARGAS, Jacqueline Souza de. **Desenvolvimento de um processo de coagulação-floculação em uma estação de tratamento de efluentes de serigrafia**. Dissertação (Mestrado em Avaliação de Impactos Ambientais). Universidade La Salle. Canoas, 2016.

VERLICCHI, P.; AUKIDY, M. & ZAMBELLO, E. What have we learned from worldwide experiences on the management and treatment of hospital effluent? — An overview and a discussion on perspectives. **Science of the Total Environment**. v. 514, p. 467–491, 2015.

VERMA, A. K.; DASH, R. R. & BHUNIA, P. A review on chemical coagulation/flocculation technologies for removal of colour from textile wastewaters. **Journal of Environmental Management**. v. 93, n. 1, p. 154–168, 2012.

VIDAL, F. J. R. **Proceso de potabilización del agua e influencia del tratamiento de ozonización**. Madrid: Ediciones Díaz de Santos, 2003, 253 p.

VIEIRA, Lucas Risso. **Estudo do Processo de Ozonização em Coluna de Contato Gás-Líquido**. Trabalho de Conclusão (Engenharia Química). Escola Politécnica da Universidade de São Paulo – USP, São Paulo, 2012.

VIGNESWARAN, Saravanamuth & VISVANATHAN, Chettiyappan. **Water treatment processes - Simple Options**. Florida: Amazon Student, 1995.

VOGELPOHL, A. & KIM, S-M. Advanced Oxidation Processes (AOPs) in Wastewater Treatment. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**. v. 10, n. 1, p. 33-40, 2004.

VOGT, Cláudio César. **As origens da indústria gaúcha e o setor têxtil no período do processo de substituição de importações**. Dissertação (Mestrado em Ciências Econômicas) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2003.

VON GUNTEN, U. Ozonation of drinking water: Part I. Oxidation kinetics and product formation. **Water Research**, v. 37, p. 1443-1467, 2003.

VON SPERLING, Marcos. **Introdução a Qualidade das Águas e ao Tratamento de Esgotos**. Belo Horizonte: Editora da UFMG, 2014.

WALLACE, B.; PURCELL, M. & FURLONG, J. Total organic carbon analysis as a precursor to disinfection byproducts in potable water: oxidation technique considerations. **Journal of Environmental Monitoring**. n. 4, p. 35-42, 2002.

WANG, S. & LI, H. T. Kinetic modelling and mechanism of dye adsorption on unburned carbon. **Dyes and Pigments**. n. 72, p. 308-314, 2007.

WANG, C.; YEDILER, A.; LIENERT, D.; WANG, Z.; KETTRUP, A. Toxicity evaluation of reactive dyestuffs, auxiliaries and selected effluents in textile finishing industry to luminescent bacteria *Vibrio fischeri*. **Chemosphere**, v. 46, pp.339-344, 2002.

WANG, X. *et al.* Analysis on fluorescence of dual excitable Eu(TTA)3DPBT in toluene solution and PMMA. **Journal of Luminescence**. v. 131, n.8, p. 1719-1723, 2011.

WANG, Z. *et al.* Textile dyeing wastewater treatment. **Advances in Treating Textile Effluents**. p. 91–116, 2011.

WESTERFIELD, M. **The Zebrafish Book. A Guide for the Laboratory Use of Zebrafish (*Danio rerio*)**, 5. ed. University of Oregon Press, 2007.

WHITFORD, W. & JULIEN, C. Analytical Technology and PAT. **Bioprocess International**. p. 32-41, 2007.

WIJANNARONG, S. *et al.* Removal of Reactive Dyes from Textile Dyeing Industrial Effluent by Ozonation Process. **APCBEE Procedia**. v. 5, p. 279–282, 2013.

WILLIAMS, Ferd. Review of present trends in luminescence research. **Journal of Luminescence**. v. 24-25, Part 2, n.0, p. 929-936, 1981.

WILSON, Jolaine M., BUNTE, Ralph M. & CARTY, Anthony J. Evaluation of rapid cooling and tricaine methanesulfonate (MS222) as methods of euthanasia in zebrafish (*Danio rerio*). **Journal of the American Association for Laboratory Animal Science**, v. 48, n. 6, p. 785-789, 2009.

WU, Jiangning & WANG, Tingwei. Ozonation of aqueous azo dye in a semi-batch reactor. **Water Research**. v. 35, n. 4, p. 1093-1099, 2001.

WU, Jerry J. *et al.* Treatment of landfill leachate by ozone-based advanced oxidation processes. **Chemosphere**. n. 54, p. 997-1003, 2004.

YAGUB, M. T.; SEN, T. K.; AFROZE, S. & ANG, H. M. Dye and Its Removal from Aqueous Solution by Adsorption: A Review. **Advances in Colloid and Interface Science**. n. 209, p. 172-184, 2014.

ZAGATTO, P. A. & BERTOLETTI, E. **Ecotoxicologia Aquática – princípios e aplicações**. São Carlos: Rima, 2006.

ZANETI, Rafael; ETCHEPARE, Ramiro; AZEVEDO, A.; BAUER, M. & RUBIO, J. Disinfection in car wash wastewater reclamation units in South Brazil. In: **Disinfection of water, wastewater and biosolids**, Cidade do México. Disinfection of Water, Wastewater and Biosolids Conference, 2012.

ZAR, Jerrold H. **Bioestatistical Analysis**. 5. ed. Prentice Hall: New Jersey, 2010, 944p.

ZEPPENFELD, Carla Cristina. **Óleo Essencial de *Aloysia triphylla* (L'Hérit) Britton para Jundiás: Crescimento, Transporte, Parâmetros Bioquímicos, Metabólicos e Oxidativos**. Tese (Doutorado em Zootecnia). Universidade Federal de Santa Maria – UFSM, Santa Maria, 2014.

ZHANG, Wenjuan; LIU, Wei; ZHANG, Jing; ZHAO, Huimin; ZHANG, Yaobin; QUAN, Xie & JIN, Yihe. Characterisation of acute toxicity, genotoxicity and oxidative stress posed by textile effluente on *zebrafish*. **Journal of Environmental Sciences**. v. 24, n. 11, 2012.

ZHENG, CHUNLI *et al.* Treatment Technologies for Organic Wastewater. In: InTech. (Org.). **Water Treatment**. 1ed. Rijeka: InTech, p. 249-286, 2013

ZIMMERMANN, C. M.; GUIMARÃES, O. M. & PERALTA-ZAMORA, P. G. Avaliação da qualidade do corpo hídrico do Rio Tibagi na região de Ponta Grossa utilizando análise componentes principais (PCA). **Química Nova**. v. 31, n. 7, p. 1727-1732, 2008.

ZOLLINGER, H. **Color Chemistry: Syntheses, properties and applications of organic dyes and pigments**. John Wiley & Sons: Weinheim, 2003.

APÊNDICE E ANEXO

Tabelas de Análise de Variância (ANOVA) e Ficha de Informações de Segurança de Produtos Químicos (FISPQ)

APÊNDICE - Tabelas de Análise de Variância (ANOVA)

Ordinary one-way ANOVA ANOVA results						
1	Table Analyzed	Glicose				
2	Data sets analyzed	A-C				
3						
4	ANOVA summary					
5	F	163.6				
6	P value	<0.0001				
7	P value summary	****				
8	Significant diff. among means (P < 0.05)?	Yes				
9	R square	0.9370				
10						
11	Brown-Forsythe test					
12	F (DFn, DFd)	2.146 (2, 22)				
13	P value	0.1407				
14	P value summary	ns				
15	Are SDs significantly different (P < 0.05)?	No				
16						
17	Bartlett's test					
18	Bartlett's statistic (corrected)	22.68				
19	P value	<0.0001				
20	P value summary	****				
21	Are SDs significantly different (P < 0.05)?	Yes				
22						
23	ANOVA table	SS	DF	MS	F (DFn, DFd)	P value
24	Treatment (between columns)	7.719	2	3.859	F (2, 22) = 163.6	P<0.0001
25	Residual (within columns)	0.5189	22	0.02358		
26	Total	8.238	24			
27						
28	Data summary					
29	Number of treatments (columns)	3				
30	Number of values (total)	25				

Ordinary one-way ANOVA Multiple comparisons									
1	Number of families	1							
2	Number of comparisons per family	3							
3	Alpha	0.05							
4									
5	Tukey's multiple comparisons test	Mean Diff.	95.00% CI of diff.	Significant?	Summary				
6	Controle vs. Bruto 100mg/L	1.218	1.007 to 1.430	Yes	****		A-B		
7	Controle vs. Tratado	0.1328	-0.07853 to 0.3441	No	ns		A-C		
8	Bruto 100mg/L vs. Tratado	-1.086	-1.258 to -0.9131	Yes	****		B-C		
9									
10	Test details	Mean 1	Mean 2	Mean Diff.	SE of diff.	n1	n2	q	DF
11	Controle vs. Bruto 100mg/L	1.447	0.2284	1.218	0.08412	5	10	20.49	22
12	Controle vs. Tratado	1.447	1.314	0.1328	0.08412	5	10	2.232	22
13	Bruto 100mg/L vs. Tratado	0.2284	1.314	-1.086	0.06868	10	10	22.35	22

Ordinary one-way ANOVA				
Descriptive statistics		Controle	Bruto 100mg/L	Tratado
1	Number of values	5	10	10
2				
3	Minimum	1.262	0.1927	1.130
4	25% Percentile	1.294	0.2079	1.191
5	Median	1.361	0.2223	1.253
6	75% Percentile	1.643	0.2480	1.399
7	Maximum	1.853	0.2789	1.721
8				
9	Mean	1.447	0.2284	1.314
10	Std. Deviation	0.2354	0.02818	0.1795
11	Std. Error of Mean	0.1053	0.008910	0.05677
12				
13	Lower 95% CI	1.154	0.2082	1.186
14	Upper 95% CI	1.739	0.2485	1.442

Ordinary one-way ANOVA ANOVA results		A	B	C	D	E
1	Table Analyzed	Lactato				
2	Data sets analyzed	A-C				
3						
4	ANOVA summary					
5	F	0.3510				
6	P value	0.7079				
7	P value summary	ns				
8	Significant diff. among means ($P < 0.05$)?	No				
9	R square	0.03092				
10						
11	Brown-Forsythe test					
12	F (DFn, DFd)	2.948 (2, 22)				
13	P value	0.0734				
14	P value summary	ns				
15	Are SDs significantly different ($P < 0.05$)?	No				
16						
17	Bartlett's test					
18	Bartlett's statistic (corrected)	10.09				
19	P value	0.0065				
20	P value summary	**				
21	Are SDs significantly different ($P < 0.05$)?	Yes				
22						
23	ANOVA table	SS	DF	MS	F (DFn, DFd)	P value
24	Treatment (between columns)	2.373	2	1.186	F (2, 22) = 0.351	P=0.7079
25	Residual (within columns)	74.37	22	3.380		
26	Total	76.74	24			
27						
28	Data summary					
29	Number of treatments (columns)	3				
30	Number of values (total)	25				

Ordinary one-way ANOVA Multiple comparisons		A	B	C	D	E	F	G	H
1	Number of families	1							
2	Number of comparisons per family	3							
3	Alpha	0.05							
4									
5	Tukey's multiple comparisons test	Mean Diff.	95.00% CI of diff.	Significant?	Summary				
6	Controle vs. Bruto 100mg/L	0.8127	-1.717 to 3.342	No	ns		A-B		
7	Controle vs. Tratado	0.7107	-1.819 to 3.240	No	ns		A-C		
8	Bruto 100mg/L vs. Tratado	-0.1021	-2.168 to 1.963	No	ns		B-C		
9									
10	Test details	Mean 1	Mean 2	Mean Diff.	SE of diff.	n1	n2	q	DF
11	Controle vs. Bruto 100mg/L	9.521	8.708	0.8127	1.007	5	10	1.141	22
12	Controle vs. Tratado	9.521	8.810	0.7107	1.007	5	10	0.9980	22
13	Bruto 100mg/L vs. Tratado	8.708	8.810	-0.1021	0.8222	10	10	0.1756	22

Ordinary one-way ANOVA Descriptive statistics		A	B	C
		Controle	Bruto 100mg/L	Tratado
1	Number of values	5	10	10
2				
3	Minimum	7.866	7.756	5.520
4	25% Percentile	8.249	8.344	6.514
5	Median	8.700	8.403	8.667
6	75% Percentile	11.20	9.196	11.23
7	Maximum	13.59	10.34	12.25
8				
9	Mean	9.521	8.708	8.810
10	Std. Deviation	2.304	0.7233	2.320
11	Std. Error of Mean	1.030	0.2287	0.7336
12				
13	Lower 95% CI	6.661	8.191	7.151
14	Upper 95% CI	12.38	9.226	10.47

Col. stats		A	B	C
		Controle	Bruto 100mg/L	Tratado
1	Number of values	5	10	10
2				
3	Minimum	7.866	7.756	5.520
4	25% Percentile	8.249	8.344	6.514
5	Median	8.700	8.403	8.667
6	75% Percentile	11.20	9.196	11.23
7	Maximum	13.59	10.34	12.25
8				
9	Mean	9.521	8.708	8.810
10	Std. Deviation	2.304	0.7233	2.320
11	Std. Error of Mean	1.030	0.2287	0.7336
12				
13	Lower 95% CI of mean	6.661	8.191	7.151
14	Upper 95% CI of mean	12.38	9.226	10.47
15				
16	Sum	47.60	87.08	88.10
17				
18	KS normality test			
19	KS distance	0.4196	0.2335	0.1395
20	P value	0.0043	>0.1000	>0.1000
21	Passed normality test (alpha=0.05)?	No	Yes	Yes
22	P value summary	**	ns	ns

ANEXO - Ficha de Informações de Segurança de Produtos Químicos (FISPQ)

Black : Azoico

Ficha de informações de
segurança de produtos
químicos (FISPQ)**LANXESS**
Energizing Chemistry

BAYGENAL Black TD

Acid Black 210
04489128**Seção 1. Identificação**

Identificador GHS do produto : BAYGENAL Black TD

Uso da substância/preparação : Corante para couro

Fornecedor/Fabricante : LANXESS Indústria de Produtos Químicos e Plásticos Ltda.
Endereço : Av. Maria Coelho de Aguiar, 215, Bloco B, 2º Andar -
São Paulo - SP - CEP 05804-902 - Brasil
Email : fichadeseguranca@lanxess.com

Telefone para emergências : 0800-773-8177

Seção 2. Identificação de perigos

Classificação da substância ou da mistura : PREJUÍZO SÉRIO AOS OLHOS/IRRITAÇÃO AOS OLHOS -
Categoria 2A
SENSIBILIZANTES RESPIRATÓRIOS - Categoria 1
SENSIBILIZAÇÃO À PELE - Categoria 1

Elementos de perigo - rótulo**Símbolo(s) de perigo**

Nocivo

Frases de risco

: R36- Irritante para os olhos.
R42/43- Pode causar sensibilização por inalação e em contacto com a pele.

Frases de segurança

: S22- Não respirar as poeiras.
S24- Evitar o contacto com a pele.
S26- Em caso de contacto com os olhos, lavar imediata e abundantemente com água e consultar um especialista.
S37- Usar luvas adequadas.
S45- Em caso de acidente ou de indisposição, consulte imediatamente o médico (mostrar o rótulo sempre que possível).

Elementos GHS do rótulo**Pictogramas de perigo****Palavra de advertência**

: Perigo

Data de emissão/Data da revisão : 20.12.2011.**Página:** 1/10

BAYGENAL Black TD 04489128 / 1

Seção 2. Identificação de perigos

Declarações de perigo	: Causa irritação ocular séria. Quando inalado pode causar sintomas alérgicos, asma ou dificuldades de respiração. Pode causar reações alérgicas na pele.
Declarações de precaução	
Prevenção	: Use luvas de proteção: <1 horas (tempo de intervalo): Policloropreno - CR , Borracha de nitrilo - NBR , Cloreto de polivinilo - PVC. Use proteção ocular ou facial: Recomendado: Óculos de proteção herméticos.. Evite aspirar a poeira.
Resposta	: SE INALADO: Em caso de dificuldade respiratória, remova a vítima para local ventilado e mantenha-a em repouso numa posição que favoreça a respiração. Em caso de sintomas respiratórios: Procure um CENTRO DE CONTROLE DE INTOXICAÇÃO ou um médico.
Armazenamento	: Não é aplicável.
Disposição	: Não é aplicável.
Outros perigos que não resultam na classificação	: Não disponível.

Seção 3. Composição e informações sobre os ingredientes

Substância/preparado	: Mistura
Definição do produto	: corante azóico - preparação
Sinônimo	: Não disponível.

Número CAS/sinônimo

Nome do ingrediente	%	Número CAS	Classificação
ácido 4-amino-6-[[4-[[[4-[(2,4-diaminofenil)azo]fenil]amino]sulfonyl]fenil]azo]-5-hidroxi-3-[(4-nitrofenil)azo]naftaleno-2,7-dissulfônico, sal de potássio	78 - 82	85223-29-6 <i>99576-15-5</i>	Xi; R36 R42/43 Eye Irrit. 2, H319 Resp. Sens. 1, H334 Skin Sens. 1, H317

Não há nenhum ingrediente adicional presente que, dentro do conhecimento atual do fornecedor e nas concentrações aplicáveis, seja classificado como perigoso para saúde ou para o ambiente e que, conseqüentemente, requeira detalhes nesta seção.

Limites de exposição ocupacional, caso disponíveis, encontram-se indicados na seção 8.

Seção 4. Medidas de primeiros-socorros

Descrição das medidas necessárias de primeiros socorros

Contato com os olhos	: Lavar imediatamente os olhos com água em abundância, levantando para cima e para baixo as pálpebras ocasionalmente. Verificar se estão sendo usadas lentes de contato e removê-las. Continue enxaguando durante pelo menos 10 minutos. Consulte um médico.
Inalação	: Remova a vítima para local ventilado e mantenha-a em repouso numa posição que favoreça a respiração. Se houver suspeita de presença de vapores ainda estão presentes, o pessoal de resgate deverá utilizar uma máscara apropriada ou um aparelho de respiração autônomo. Se ocorrer falta de respiração, respiração irregular ou parada respiratória, fazer respiração artificial ou fornecer oxigênio por pessoal treinado. Pode ser perigoso à pessoa que provê ajuda durante a ressuscitação boca-a-boca. Consulte um médico. Se necessário, chame um centro de controle de intoxicação ou um médico. No caso de perda de consciência, colocar a pessoa em posição de recuperação e procurar imediatamente a orientação médica. Manter desobstruída a passagem de ar. Soltar partes ajustadas da roupa, como colarinho, gravata ou cinto. No caso de

Data de emissão/Data da revisão : 20.12.2011.

Página: 2/10

BAYGENAL Black TD

04489128 / 1

Seção 4. Medidas de primeiros-socorros

inalação dos produtos em decomposição pelo fogo, os sintomas podem ser retardados. A pessoa exposta pode necessitar vigilância médica durante 48 horas. No caso de qualquer reclamação ou sintomas, evite exposição adicional.

- Contato com a pele** : Lave com água e sabão em abundância. Remova roupas e calçados contaminados. Continue enxaguando durante pelo menos 10 minutos. Consulte um médico. No caso de qualquer reclamação ou sintomas, evite exposição adicional. Lavar as roupas antes de reutilizá-las. Limpe completamente os sapatos antes de reusa-los.
- Ingestão** : Lave a boca com água. Remover a dentadura, se houver. Remova a vítima para local ventilado e mantenha-a em repouso numa posição que favoreça a respiração. Caso o material tenha sido ingerido e a pessoa exposta estiver consciente, dê pequenas quantidades de água para beber. Suspenda a ingestão de água caso a pessoa exposta estiver enjoada, uma vez que vomitar pode ser perigoso. Não induzir vômitos a não ser sob recomendação de um médico. No caso de vômitos, a cabeça deverá ser mantida baixa para evitar que entre nos pulmões. Procure a orientação médica se os efeitos adversos à saúde persistirem ou se forem severos. Nunca dar nada por via oral a uma pessoa inconsciente. No caso de perda de consciência, colocar a pessoa em posição de recuperação e procurar imediatamente a orientação médica. Manter desobstruída a passagem de ar. Soltar partes ajustadas da roupa, como colarinho, gravata ou cinto.

Se necessário, indicação de atendimento médico imediato e necessidade de tratamento especial

- Notas para o médico** : Não disponível
- Tratamentos específicos** : Sem tratamento específico.
- Proteção das pessoas que prestam primeiros socorros** : Nenhuma ação que envolva risco deve ser tomada sem treinamento apropriado. Se houver suspeita de presença de vapores ainda estão presentes, o pessoal de resgate deverá utilizar uma máscara apropriada ou um aparelho de respiração autônomo. Pode ser perigoso à pessoa que provê ajuda durante a ressuscitação boca-a-boca. Lavar completamente as roupas contaminadas com água antes de removê-las, ou usar luvas.

Consulte a Seção 11 para Informações Toxicológicas

Seção 5. Medidas de combate a incêndio

Meios de extinção

- Meios de extinção adequados** : Em caso de fogo use spray de água (neblina), espuma, pó químico seco ou CO₂.
- Meios de extinção inadequados** : Nenhum Conhecido.

Perigos específicos que se originam do produto químico : Não apresenta perigo específico de incêndio ou explosão.

- Produtos perigosos de decomposição térmica** : Os produtos de decomposição podem incluir os seguintes materiais:
 dióxido de carbono
 monóxido de carbono
 óxidos de nitrogênio
 óxidos de enxofre
 óxidos metálicos

Data de emissão/Data da revisão : 20.12.2011.

Página: 3/10

BAYGENAL Black TD

04489128 / 1

Seção 5. Medidas de combate a incêndio

- Ações de proteção especiais para os bombeiros** : Isolar prontamente o local removendo todas as pessoas da vizinhança do acidente, se houver fogo. Nenhuma ação que envolva risco deve ser tomada sem treinamento apropriado.
- Equipamento de proteção especial para bombeiros** : Os bombeiros devem usar equipamentos de proteção adequados e usar um aparelho respiratório autônomo (SCBA) com uma máscara completa operado em modo de pressão positiva.

Seção 6. Medidas de controle para derramamento ou vazamento

Precauções pessoais, equipamentos de proteção e procedimentos de emergência

- Para pessoas que não atendem emergências** : Nenhuma ação que envolva risco deve ser tomada sem treinamento apropriado. Evacuar áreas vizinhas. Não deixar entrar pessoas desnecessárias ou desprotegidas. NÃO tocar ou caminhar sobre material derramado. Forneça ventilação adequada. Use equipamento de proteção pessoal adequado.
- Para pessoas que atendem emergências** : Se houver necessidade de roupas especializadas para lidar com derramamentos, atenção para as observações na seção 8 quanto aos materiais adequados e não adequados. Consulte também as informações " para pessoas que não atendem emergências".

Precauções ao meio ambiente: Evite a dispersão do produto derramado e do escoamento em contato com o solo, cursos de água, fossas e esgoto. Informe as autoridades pertinentes caso o produto tenha causado poluição ambiental (esgotos, vias fluviais, terra ou ar).

Métodos e materiais para contenção e limpeza

- Pequenos derramamentos** : Mover recipientes da área de derramamento. Aspirar ou varrer o material e colocá-lo em um recipiente de descarte designado e rotulado. Descarte através de uma empresa autorizada para eliminação de resíduos.
- Grande derramamento** : Mover recipientes da área de derramamento. Liberação a favor do vento. Previna a entrada em esgotos, cursos de água, porões ou áreas confinadas. Aspirar ou varrer o material e colocá-lo em um recipiente de descarte designado e rotulado. Descarte através de uma empresa autorizada para eliminação de resíduos. Obs.: Consulte a seção 1 para obter informações sobre os contatos de emergência e a seção 13 sobre o descarte de resíduos.

Seção 7. Manuseio e armazenamento

- Precauções para manuseio seguro** : Utilizar equipamento de proteção pessoal adequado (consulte a Seção 8). Comer, beber e fumar deve ser proibido na área onde o material é manuseado, armazenado e processado. Os funcionários devem lavar as mãos e o rosto antes de comer, beber ou fumar. Remova a roupas contaminada e o equipamento de proteção antes de entrar em áreas de alimentação. Pessoas com histórico de problemas de sensibilização de pele ou asma, alergias ou doenças respiratórias recorrentes ou crônicas, não podem ser empregadas em processos os quais este produto é utilizado. Não deixar entrar em contato com os olhos ou com a pele ou com a roupa. Não ingerir. Manusear apenas com ventilação adequada. Utilizar máscara adequada quando a ventilação for inadequada. Mantenha no recipiente original, ou em um alternativo aprovado feito com material compatível, manter hermeticamente fechado quando não estiver em uso. Recipientes vazios retêm resíduo do produto e podem ser perigosos.

Data de emissão/Data da revisão : 20.12.2011.

Página: 4/10

BAYGENAL Black TD

04489128 / 1

Seção 7. Manuseio e armazenamento

Condições para armazenagem seguras, incluindo quaisquer incompatibilidades

: Armazenar de acordo com a legislação local. Armazene no recipiente original protegido da luz do sol, em área seca, fria e bem ventilada, distante de materiais incompatíveis (veja seção 10) e alimentos e bebidas. Manter o recipiente bem fechado e vedado até que esteja pronto para uso. Os recipientes que forem abertos devem ser selados cuidadosamente e mantidos em posição vertical para evitar vazamentos. Não armazene em recipientes sem rótulos. Utilizar um recipiente adequado para evitar a contaminação do ambiente.

Observações

: Evite todas as fontes possíveis de ignição (faísca ou chama). Adotar medidas preventivas contra descargas eletrostáticas.

Seção 8. Controle de exposição e proteção individual

Parâmetros de controle

Valores de limite de exposição

: Não disponível.

Procedimentos de controle recomendados

: Se este produto contiver ingredientes com limites de exposição, pode ser requerido o monitoramento biológico ou da atmosfera do local de trabalho e do pessoal, para determinar a efetividade da ventilação ou outras medidas de controle e/ou a necessidade de usar equipamento de proteção respiratória.

Medidas de controle de engenharia

: Manusear apenas com ventilação adequada. Se as operações do utilizador gerarem pó, fumos, gases, vapor ou névoa, usar vedantes no processo, utilizar exaustor local, ou outro controle de engenharia para manter a exposição do trabalhador aos contaminantes aéreos abaixo dos limites estatutários ou recomendados.

Controle de exposição ambiental

: As emissões dos equipamentos de ventilação ou de processo de trabalho devem ser verificadas para garantir que atendem aos requisitos da legislação sobre a proteção do meio ambiente. Em alguns casos, purificadores de gases, filtros ou modificações de engenharia nos equipamentos do processo podem necessários para reduzir as emissões à níveis aceitáveis.

Medidas de proteção individual

Medidas higiênicas

: Lave muito bem as mãos, antebraços e rosto após manusear os produtos químicos, antes de usar o lavatório, comer, fumar e ao término do período de trabalho. Técnicas apropriadas podem ser usadas para remover roupas contaminadas. A roupa contaminada não deve sair do local de trabalho. Lavar as vestimentas contaminadas antes de reutilizá-las. Assegurar que os locais de lavagem de olhos e os chuveiros de segurança estão próximos dos locais de trabalho.

Proteção dos olhos/face

: Usar óculos de segurança que obedecem aos padrões estabelecidos sempre que uma avaliação de risco indicar que existe risco de exposição respingos, gases, vapores ou pós.
Recomendado: Óculos de proteção herméticos.

Proteção da pele

Proteção para as mãos

: Luvas resistentes à produtos químicos, impermeáveis que obedecem um padrão aprovado, devem ser usadas todo tempo enquanto produtos químicos estiverem sendo manuseados se a determinação da taxa de risco indicar que isto é necessário. Após contaminação pelo produto, substituir imediatamente as luvas e proceder a disposição de acordo com a legislação aplicável.
Recomendado: (< 1 hora) Policloropreno - CR , Borracha de nitrilo - NBR , Cloreto de polivinilo - PVC

Data de emissão/Data da revisão

: 20.12.2011.

Página: 5/10

BAYGENAL Black TD

04489128 / 1

Seção 10. Estabilidade e reatividade

Condições a serem evitadas : No caso de produtos orgânicos pulverulentos, deve-se contar, por via de regra, com explosão do pó.

Materiais incompatíveis : Não há dados específicos.

Produtos perigosos da decomposição : Sob condições normais de armazenamento e uso não devem se formar produtos de decomposição perigosa.

Seção 11. Informações toxicológicas**Informação sobre os efeitos toxicológicos****Toxicidade aguda**

Nome do Produto/Ingrediente	Resultado	Espécie	Dose	Exposição	Método
BAYGENAL Black TD	LD50 Oral	Rato	>5000 mg/kg	-	-

Sensibilização

Nome do Produto/Ingrediente	Rota de exposição	Espécie	Resultado
ácido 4-amino-6-[[4-[[[4-[(2,4-diaminofenil)azo]fenil]amino]sulforil]fenil]azo]-5-hidroxi-3-[(4-nitrofenil)azo]naftaleno-2,7-dissulfônico, sal de potássio	pele	Porquinho da Índia	Sensibilização

Efeitos Agudos em Potencial na Saúde

Contato com os olhos : Causa irritação ocular séria.

Inalação : Quando inalado pode causar sintomas alérgicos, asma ou dificuldades de respiração. A exposição aos produtos de decomposição pode resultar em perigo para a saúde. Efeitos sérios podem tardar em aparecer após exposição.

Contato com a pele : Pode causar reações alérgicas na pele.

Ingestão : Irritante para a boca, a garganta e o estômago.

Sintomas relativos às características físicas, químicas e toxicológicas

Contato com os olhos : Sintomas adversos podem incluir os seguintes: dor ou irritação lacrimejamento vermelhidão

Inalação : Sintomas adversos podem incluir os seguintes: respiração ofegante e dificuldades respiratórias asma

Contato com a pele : Sintomas adversos podem incluir os seguintes: irritação vermelhidão

Ingestão : Não há dados específicos.

Efeitos tardios e imediatos e também efeitos crônicos de curto e longo períodos**Exposição de curta duração**

Efeitos potenciais imediatos : Não disponível.

Efeitos potenciais tardios : Não disponível.

Exposição de longa duração

Data de emissão/Data da revisão

: 20.12.2011.

Página: 7/10

BAYGENAL Black TD

04489128 / 1

Seção 11. Informações toxicológicas

Efeitos potenciais imediatos : Não disponível.
Efeitos potenciais tardios : Não disponível.

Dados toxicológicos**Estimativa da toxicidade aguda**

Não disponível.

Seção 12. Informações ecológicas**Toxicidade**

Nome do Produto/Ingrediente	Método	Resultado	Espécie	Exposição
ácido 4-amino-6-[[4-[[[4-[(2,4-diaminofenil)azo]fenil]amino]sulfonil]fenil]azo]-5-hidroxi-3-[(4-nitrofenil)azo]naftaleno-2,7-dissulfônico, sal de potássio	-	Agudo. LC50 >500 mg/L	Peixe	96 horas
BAYGENAL Black TD	-	Agudo. LC50 >1000 mg/L	Peixe	96 horas

Persistência/degradabilidade

Não disponível.

Potencial bioacumulativo

Não disponível.

Mobilidade no solo

Coefficiente de Partição Solo/Água (K_{oc}) : Não disponível.

Outros efeitos adversos : Não apresentou efeitos significativos ou riscos críticos.

Observações : O produto não contém metais pesados em concentrações importantes para as águas residuais.

Seção 13. Considerações sobre tratamento e disposição

Métodos para descarte : A geração de resíduo deve ser evitada ou minimizada. Quantidades significativas de resíduos do produto não devem ser descartadas no esgoto doméstico, devem ser processadas em uma estação adequada de tratamento de efluentes. Descarte o excesso de produtos não recicláveis através de uma empresa autorizada no controle e disposição de resíduos. A eliminação deste produto, soluções ou qualquer subproduto devem obedecer as exigências de proteção ambiental bem como a legislação para a eliminação de resíduos segundo as exigências das autoridades nacionais. As embalagens de resíduos devem ser recicladas. A incineração ou o aterro somente deverão ser considerados quando a reciclagem não for viável. Não se desfazer deste produto e do seu recipiente sem tomar as precauções de segurança devidas. Cuidados são necessários quando manusear recipientes vazios que não foram limpos e lavados. Recipientes vazios ou revestimentos podem reter alguns resíduos do produto. Evite a dispersão do produto derramado e do escoamento em contato com o solo, cursos de

Data de emissão/Data da revisão

: 20.12.2011.

Página: 8/10

BAYGENAL Black TD

04489128 / 1

Seção 13. Considerações sobre tratamento e disposição

água, fossas e esgoto.

Seção 14. Informações sobre transporte

	RTPP	IMDG	IATA
Número ONU	-	-	-
Nome apropriado para o embarque	-	-	-
Classe(s) de risco para o transporte	-	-	-
Grupo de embalagem	-	-	-
Perigoso para o ambiente	Não.	No	No
Precauções especiais para o usuário/ Informações adicionais	Não regulado.	Not regulated.	Not regulated.

Outras informações:

Mercadoria não perigosa durante o transporte.
Manter separado de produtos alimentares.
Irrita os olhos.

Transporte em grande volume de acordo com o anexo do MARPOL 73/78 e do código IBC (Contêiner intermediário para carga a granel (IBC-Intermediate Bulk Container) : Não disponível.

Seção 15. Regulamentações

Regulamentações específicas de segurança, saúde e meio ambiente para o produto : Não é conhecida nenhuma regulamentação nacional e/ou regional específica a este produto (incluindo seus ingredientes).

Seção 16. Outras informações**Passado histórico**

Data de emissão/Data da revisão : 20.12.2011.

Data da edição anterior : Nenhuma validação anterior.

Versão : 1

Indica as informações que foram alteradas em relação à versão anterior.

Observação ao Leitor

Data de emissão/Data da revisão : 20.12.2011.

Página: 9/10

BAYGENAL Black TD

04489128/1

Seção 16. Outras informações

As indicações dadas baseiam-se no estado atual dos nossos conhecimentos. A folha de dados de segurança descreve os produtos do ponto de vista das exigências de segurança. As indicações não têm significado de dados de qualidade, promessa de propriedades ou garantias.