INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES

Autarquia associada à Universidade de São Paulo

**APLICAÇÃO DE ENSAIOS DE TOXICIDADE NA AVALIAÇÃO DA
EFICIÊNCIA DA RADIAÇÃO IONIZANTE E DA ADSORÇÃO EM
ZEÓLITAS PARA O TRATAMENTO DE EFLUENTES COLORIDOS**

MARCELA CANTELLI HIGA

**Dissertação apresentada como
parte dos requisitos para obtenção
do Grau de Mestre em Ciências na
Área de Tecnologia Nuclear –
Aplicações.**

**Orientadora:
Dra. Sueli Ivone Borrely**

SÃO PAULO

2008

Dedico este trabalho
aos meu pais Nádía e Marco,
à minha irmã Nicole
e à minha família.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente aos meus pais, Marco e Nádia, por todo apoio e incentivo. Com a compreensão e ajuda de vocês, pude realizar esta maravilhosa fase de minha vida!

A minha família que me apoiou muito: Cila, Ceni, Bira, Nicole, Tamaye, Antonio, Aparecida, Dênis, Eugênio e também aos meus queridos amigos de Santos.

A minha orientadora Dra. Sueli Ivone Borrelly, que foi muito mais que uma professora, foi amiga, sempre me ajudando de todas as formas possíveis e impossíveis.

Especialmente a Dra. Denise Alves Fungaro, pela imensa contribuição e também ao Lucas e Carina pela colaboração no desenvolvimento do trabalho.

Ao Dimas, Suely e Bárbara pela contribuição no fornecimento das amostras.

MSc. Hiroshi Oikawa, pela colaboração na análise do carbono orgânico.

A todos do Laboratório de Ensaios Biológicos Ambientais: Natália, Alessandro, Neto, Gabriel, Letícia, Renata e Reginaldo.

Aos amigos do CTR, que sempre me incentivaram muito.

Ao IPEN pelo programa de pós-graduação.

Obrigada a todos!

APLICAÇÃO DE ENSAIOS DE TOXICIDADE NA AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA DA RADIAÇÃO IONIZANTE E DA ADSORÇÃO EM ZEÓLITAS PARA O TRATAMENTO DE EFLUENTES COLORIDOS

Marcela Cantelli Higa

RESUMO

A indústria têxtil é uma atividade que se desenvolve no país e é geradora de efluentes líquidos coloridos, mesmo contendo pequenas quantidades de corantes. Os efluentes líquidos da indústria têxtil são tóxicos e podem ser de baixa degradabilidade. A qualidade dos efluentes no país ainda não é controlada por ensaios ecotoxicológicos, que são realizados para determinar o efeito deletério de agentes físicos ou químicos a diversos organismos. O trabalho proposto neste projeto visou a avaliação da toxicidade para organismos aquáticos e a aplicação do tratamento com irradiação e adsorção em zeólita. As amostras foram procedentes de duas diferentes indústrias do Estado de São Paulo que fabricam corantes e produtos têxteis. Na primeira etapa foi verificada a toxicidade do efluente, utilizando-se dois organismos-teste: *Daphnia similis* e bactérias luminescentes *Vibrio fischeri*, sendo que na etapa seguinte os efluentes sofreram tratamento por processo de oxidação avançada (irradiação com feixe de elétrons) e adsorção em zeólitas, sendo novamente submetidos aos ensaios de toxicidade. Foi avaliada também a eficácia quanto à descoloração destes efluentes por meio da espectrofotometria. Tanto para a irradiação como para a adsorção em zeólitas, importantes reduções na toxicidade aguda foram alcançadas. Os efluentes da indústria química tratados com radiação ionizante obtiveram redução da toxicidade superior a 60% com dose de radiação de 40kGy enquanto que para a zeólita Z1M6 obteve-se 85%; a zeólita ZC6 apresentou baixa eficiência na redução da toxicidade. Para os efluentes da indústria têxtil, dose de radiação de 0,5kGy foi suficiente na redução da toxicidade. Ótimos resultados foram obtidos quanto à descoloração por ambos os processos.

TOXICITY ASSAYS APPLIED FOR EVALUATION OF IONIZING RADIATION AND ZEOLITES ADSORPTION AS TREATMENT TECHNOLOGIES FOR COLOURED EFFLUENT

Marcela Cantelli Higa

ABSTRACT

Textile industry is one raising commercial activity in Brazil. This activity has been generating important environmental interferences such as colour and bad biological effects into aquatic environment. Liquid textile effluents are toxic to lived organisms and may present low biological degradability. Although foreseen at federal regulation, the effluent quality is not controlled by toxicity assays in the country. These assays are carried out to determine the potential effects of chemical substances and effluents to cause negative effects to the exposed organisms. The present work aimed whole toxicity evaluation as well as the applicability of two different treatment techniques: ionizing radiation and zeolite adsorption. The efficacy of them were evaluated using ecotoxicity bases and real effluents. Two different industries from São Paulo State contributed to this project supplying their real effluents. The samples were collected at a Textile Industry and at a Chemical Industry (dying producer) and after the measurement of whole toxicity the samples were submitted to treatments. Toxicity assays were carried out for *Daphnia similis* and for *Vibrio fischeri*. Sample irradiations were performed at an Electron Beam Accelerator at CTR/IPEN. Zeolites treatment is an P&D activity from CQMA/IPEN which contributed to this Project. Zeolites were prepared from fly ash previously being used as an adsorber material. Both treatments (electron irradiation and zeolite adsorption) resulted on important toxicity and colour reduction. Concerning irradiation the effluents from chemical industry required higher radiation doses than that from textile activity. The radiation dose to be suggested is 40kGy (toxicity reduction > 60%) for the chemical effluents and 0.5kGy for the textile effluents (toxicity reduction > 90%). When zeolite adsorption was evaluated the Z1M6 resulted in 85% whole toxicity reduction and ZC6 resulted in very low efficiency for the effluents of chemical industry.

SUMÁRIO

	página
1. INTRODUÇÃO.....	1
1.1 Ecotoxicologia	3
1.1.1 Organismos-teste.....	5
1.2 Setor Têxtil	6
1.3 Corantes Têxteis.....	8
2. OBJETIVO	10
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	11
1.4 Acelerador de Elétrons	13
1.4.1 Combinação da radiação ionizante com peróxido de hidrogênio	16
1.5 Zeólitas e suas aplicações	17
1.5.1 Zeólitas originadas a partir de cinzas de carvão	18
4. METODOLOGIA.....	21
1.6 Coleta e Representação das Amostras Reais.....	22
1.7 Procedimentos e Tratamento das Amostras	26
1.7.1 Tratamento por feixe de elétrons.....	26
1.7.2 Adsorção em zeólitas	28
1.7.3 Ensaios de Toxicidade Aguda com <i>Daphnia similis</i>	29
1.7.3.1 Cultivo de <i>Daphnia similis</i> para a realização de estudos	30
1.8 Ensaios de Toxicidade Aguda com <i>Vibrio fischeri</i>	31
1.9 Carta Controle de sensibilidade	34
1.10 Avaliação da Eficiência dos Processos de Tratamento	36
1.10.1 Redução da toxicidade.....	36
1.10.2 Redução da cor	37
1.11 Parâmetros físico-químicos.....	37
1.11.1 pH.....	37
1.11.2 Carbono total, carbono orgânico total e carbono inorgânico	38

5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	39
1.12	Avaliação da Toxicidade após Irradiação com Feixe de Elétrons.....	45
1.13	Avaliação da Toxicidade após Adsorção em Zeólitas.....	54
1.14	Carta Controle.....	60
1.15	Avaliação da Cor após Irradiação com Feixe de Elétrons	62
1.15.1	Combinação da radiação ionizante com peróxido de hidrogênio	66
1.16	Avaliação da Cor após Adsorção em Zeólitas	68
1.17	Parâmetros físico-químicos.....	70
1.17.1	pH.....	70
1.17.2	Carbono orgânico total	74
6.	CONCLUSÕES	76
	ANEXO A	77
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	78

TABELAS

	página
Tabela 1: Classificação do efluente em relação a sua CE(I)50	4
Tabela 2: Parâmetros físico-químicos monitorados no conjunto de efluentes bruto e tratado e nos ensaios de toxicidade	22
Tabela 3: Procedimentos realizados para os efluentes da indústria química e da indústria têxtil.....	24
Tabela 4: Parâmetros de ativação do tratamento hidrotérmico usado nas cinzas de carvão	29
Tabela 5: Valores iniciais de CE(I)50 com intervalo de confiança para os dois organismos-teste	39
Tabela 6: Eficiência obtida na redução da toxicidade aguda após irradiação	50
Tabela 7: Eficiência obtida na redução da toxicidade aguda após irradiação	53
Tabela 8: Eficiência obtida na redução da toxicidade aguda após adsorção em zeólitas.....	57
Tabela 9: Eficiência obtida na redução da toxicidade aguda após adsorção em zeólitas.....	60
Tabela 10: Remoção de cor dos efluentes após a irradiação ionizante	62
Tabela 11: Eficiência da radiação ionizante com dose de 2kGy para a remoção da cor em efluentes da indústria têxtil.....	64
Tabela 12: Redução da cor em efluentes que contêm corante após adsorção em zeólitas ZC6 e Z1M6	68
Tabela 13: Redução da cor após adsorção em zeólita ZC6.....	70
Tabela 14: pH do efluente ACD02 ante e após radiação por feixe de elétrons.....	71
Tabela 15: pH do efluente ACD02 antes e após adsorção em zeólitas	71
Tabela 16: pH do efluente ACD03 antes e após irradiação (40kGy)	72
Tabela 17: pH do efluente ACD04 antes e após radiação ionizante de 40kGy.....	72
Tabela 18: pH do efluente BTV01 após tratamentos propostos.....	73
Tabela 19: pH do efluente BTV02 após tratamentos propostos.....	73
Tabela 20: pH do efluente BTV03 após tratamentos propostos.....	74
Tabela 21: Carbono Orgânico Total analisado antes e após tratamentos	75

FIGURAS

	página
Figura 1: Ciclo de reprodução da <i>D. similis</i> (CETESB, 1997)	6
Figura 2: Estrutura química geral dos corantes azo sintetizados.....	9
Figura 3: Zeólitas do tipo ZC6 e Z1M6.....	20
Figura 4: Efluentes da indústria química – ACD01 (a), ACD02 (b), ACD03 (c), ACD04 (d) e ACD05 (e).....	25
Figura 5: Efluentes da indústria têxtil – BTV01 (a), BTV02 (b) e BTV03 (c)	25
Figura 6: Acelerador Industrial de Elétrons	27
Figura 7: Diluição de uma amostra durante o ensaio de toxicidade com <i>D. similis</i>	30
Figura 8: Sistema MICROTOX®, utilizado para medição da luminescência da bactéria <i>Vibrio fischeri</i>	32
Figura 9: Toxicidade aguda em amostras da indústria química para a bactéria <i>Vibrio fischeri</i>	41
Figura 10: Toxicidade aguda em amostras da indústria têxtil para a bactéria <i>Vibrio fischeri</i>	41
Figura 11: Valores de CE(I)50 iniciais das amostras da indústria química para o microcústáceo <i>Daphnia similis</i> em 24 horas e 48 horas.....	42
Figura 12: Valores de CE(I)50 iniciais das amostras da indústria têxtil para o microcústáceo <i>Daphnia similis</i> em 24 horas e 48 horas.....	42
Figura 13: CE(I)50 de todas as amostras para <i>V. fischeri</i>	44
Figura 14: CE(I)50 de todas as amostras para <i>D. similis</i>	44
Figura 15: Eficiência da irradiação na redução da toxicidade aguda	46
Figura 16: Eficiência da irradiação na redução da toxicidade aguda	47
Figura 17: Eficiência da irradiação na redução da toxicidade aguda	48
Figura 18: Eficiência da irradiação na redução da toxicidade aguda	48
Figura 19: Eficiência da irradiação na redução da toxicidade aguda	49
Figura 20: Eficiência da irradiação na redução da toxicidade aguda	51
Figura 21: Eficiência da irradiação na redução da toxicidade aguda	51
Figura 22: Eficiência da irradiação na redução da toxicidade aguda	52
Figura 23: Eficiência da irradiação na redução da toxicidade aguda	52

Figura 24: Eficiência da irradiação na redução da toxicidade aguda	53
Figura 25: Eficiência da adsorção na redução da toxicidade aguda	55
Figura 26: Eficiência da adsorção na redução da toxicidade aguda	56
Figura 27: Eficiência da adsorção na redução da toxicidade aguda	56
Figura 28: Eficiência da adsorção na redução da toxicidade aguda	58
Figura 29: Eficiência da adsorção na redução da toxicidade aguda	58
Figura 30: Eficiência da adsorção na redução da toxicidade aguda	59
Figura 31: Eficiência da adsorção na redução da toxicidade aguda	59
Figura 32: Sensibilidade de <i>D. similis</i> 24h para substância referência – cloreto de potássio	61
Figura 33: Sensibilidade de <i>V. fischeri</i> para substância referência – fenol	61
Figura 34: Redução da cor do efluente ACD02 após diferentes doses de radiação	64
Figura 35: Redução da cor em efluente em função de doses de radiação	65
Figura 36: Redução da cor do efluente BTV01 após diferentes doses de radiação	66
Figura 37: Combinação de processos: irradiação por feixe de elétrons + H ₂ O ₂ . Em “a” foi adicionado 2% de H ₂ O ₂ enquanto em “b” 5%.	67

EQUAÇÕES

página

Equação 1: Cálculo da CE(I)50 para o ensaio de <i>V. fischeri</i>	34
Equação 2: Cálculo dos valores de Gama (Γ)	34
Equação 3: Cálculo do coeficiente de variação	35
Equação 4: Transformação de CE(I)50 em Unidades Tóxicas	36
Equação 5: Obtenção da porcentagem de redução da cor	37

1. INTRODUÇÃO

A presença de corantes em águas de rios, originados de indústrias têxteis e químicas que fabricam corantes tem sido tratada com bastante preocupação. A poluição das águas superficiais e dos lençóis freáticos é causada, principalmente, pelo lançamento de despejos industriais, domésticos, agropecuários, não tratados. Esses poluentes causam um impacto ambiental negativo. Grandes quantidades de substâncias químicas chegam aos corpos hídricos e provocam modificações negativas do seu estado biológico, químico e físico (Knie & Lopes, 2004; Braga, 2002).

Os problemas ambientais têm se tornado cada vez mais críticos e frequentes, devido ao desmedido crescimento populacional e ao aumento da atividade industrial. Com isto a ação antrópica tem atingido dimensões catastróficas, podendo ser observada por meio das alterações na qualidade do solo, do ar e da água (Kunz *et. al.*, 2002).

Os efluentes, tanto industriais como municipais, podem conter de centenas até milhares de produtos químicos e alguns efluentes mesmo em pouca quantidade podem ser responsáveis pela toxicidade aquática. Com o avanço da tecnologia industrial, milhares de compostos orgânicos potencialmente nocivos são lançados no meio ambiente podendo alterar ciclos biológicos, devido a sua toxicidade e potencialidades carcinogênicas e mutagênicas. A CETESB (Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental) vem demonstrando que diversas classes de corantes também apresentam características para induzir a mutagenicidade a organismos vivos (CETESB, 2005 e 2006).

Uma das dificuldades encontradas pelas indústrias têxteis é a gestão ambiental, principalmente no controle e remoção dos corantes de efluentes. As indústrias devem possuir um sistema adequado para removê-los antes de lançar seus efluentes no ambiente ou mesmo em sistemas de tratamento biológicos (Kimura *et. al.*, 1999; Cavinatto, 1992). Em um estudo realizado por Walsh e colaboradores (1980) foram detectados 56 agentes químicos em efluentes de indústria têxtil, dentre eles: dietil-ftalato, samário, gadolínio, ítrio, érbio, tolueno, tântalo, háfnio, itérbio e corantes reativos entre outros (CETESB, 2007).

Uma perturbação que afete a reprodução dos organismos (crônica) pode provocar efeitos pronunciados e prolongados, principalmente no caso de substâncias químicas novas para o ambiente. Em tais casos, os organismos não possuem uma história evolutiva de adaptação. A menos que os resíduos altamente tóxicos sejam reduzidos, contidos ou isolados de alguma forma dos efluentes, os resíduos tóxicos ameaçarão diretamente a saúde e constituirão um fator limitante importante para a humanidade (Odum, 1988).

Até recentemente, o monitoramento das águas era feito com base em parâmetros físico-químicos e microbiológicos. Percebeu-se que a complexidade da mistura interfere nas técnicas analíticas, dificultando a sua caracterização. Com isso os ensaios de toxicidade passaram a ser cada vez mais empregados, auxiliando na identificação de problemas, sem desprezar a identificação da contaminação, sempre que possível.

Esses ensaios são realizados para determinar o efeito deletério de agentes físicos ou químicos a diversos organismos aquáticos, podendo traduzir o resultado das ações das substâncias biodisponíveis sobre os organismos, sejam elas aditivas, antagonicas ou sinérgicas (Rand, 1995; Borrelly, 2001).

Visando proteger os corpos receptores de efluentes no Estado de São Paulo, a Secretaria Estadual do Meio Ambiente editou a Resolução SMA 03/2000, para reduzir a carga de toxicidade pelo lançamento de efluentes ao aprovar e fixar o “Controle Ecotoxicológico de Efluentes Líquidos”. Essa resolução estabelece os limites de lançamento para garantir que, após a diluição do efluente no rio, este não sofra declínio na qualidade da água. No âmbito federal, o Conselho Nacional do Meio Ambiente editou a Resolução CONAMA 357/2005, e que passa a incluir a obrigatoriedade do Controle Ecotoxicológico para Efluentes, direcionando a exigência para o Órgão Ambiental Estadual.

O monitoramento dos reservatórios de água de São Paulo tem mostrado o declínio da qualidade da água dos mananciais que abastecem grande parte do Estado. Considerando a diversidade de compostos utilizados pelo setor produtivo e a função de receptores de efluentes exercida pela maioria dos corpos d’água, cabe buscar técnicas que evidenciem os efeitos nocivos desses contaminantes tanto para a biota dos corpos

hídricos como para a população. O mesmo vale para a necessidade de novas tecnologias de tratamento (Relatório CETESB 2006).

Este trabalho visou à avaliação da toxicidade em efluentes reais que continham corantes buscando duas alternativas para o tratamento de efluentes complexos e cuja eficiência foi demonstrada pela redução da toxicidade e coloração.

1.1 Ecotoxicologia

No ensaio de toxicidade determina-se o efeito das substâncias em função do tempo e em condições controladas sobre um organismo-teste. Os efeitos podem ser agudos ou crônicos e resultam em morte ou em mudanças morfológicas, fisiológicas e histológicas, manifestando-se em alterações no crescimento, em deformações e no comportamento dos organismos-teste (Knie & Lopes, 2004; Zagatto & Bertoletti, 2006). Em um estudo realizado por Sottoriva e colaboradores (2003) com efluente de uma indústria têxtil foi demonstrado que a contaminação foi capaz de inibir o processo respiratório em *E. coli*.

Embora os primeiros testes de toxicidade com despejos industriais tenham sido realizados entre 1863 e 1917, somente na década de 1930 foram implementados alguns testes de toxicidade aguda com organismos aquáticos no país (Zagatto & Bertoletti, 2006). O microcrustáceo do gênero *Daphnia* constitui-se numa ferramenta indispensável para a previsão do impacto que os efluentes industriais podem causar à biota dos corpos hídricos receptores, bem como, indicar o nível permissível de toxicidade para lançamento, como forma preventiva (Marrara & Siviero, 2006).

O ensaio de toxicidade aguda pode ser definido como aquele que avalia os efeitos, em geral severos e rápidos, sofridos pelos organismos expostos ao agente químico, em um curto período de tempo (de um a quatro dias). O resultado do ensaio de toxicidade aguda é expresso pela CE(I)50 (concentração nominal da amostra no início do ensaio, que causa efeito agudo a 50% dos organismos no tempo de exposição, nas condições do ensaio). O valor da concentração efetiva (CE) é inversamente proporcional à toxicidade da amostra, isto é, quanto menor o valor de CE, maior é a toxicidade da

amostra (Knie & Lopes, 2004; CETESB, 1986; ABNT 12713, 1993 e 2004; Zagatto & Bertoletti, 2006).

Alguns autores tentaram estabelecer faixas de toxicidade a fim de classificar os lançamentos de efluentes por níveis de toxicidade. Segundo Bulich e colaboradores (1982) quatro classes podem ser utilizadas. Na Tabela 1 são apresentadas as classes de toxicidade, conforme o entendimento de Bulich e suas respectivas faixas de acordo com o valor da CE(I)50. Desse modo, é possível classificar o tipo de efluente variando entre muito tóxico até não tóxico.

Tabela 1: Classificação do efluente em relação a sua CE(I)50

Valores de CE(I)50	Classe das Amostras
< 25%	Muito Tóxica
25% - 50%	Tóxica
51% - 75%	Moderadamente Tóxica
> 75%	Levemente Tóxica
Não Tóxica	Não Tóxica

Diversos organismos são aptos para os bioensaios. Por isso começaram a ser selecionados organismos dos grupos mais importantes, levando em consideração os diferentes níveis tróficos (Knie & Lopes, 2004):

- Dos decompositores, as bactérias;
- Dos produtores primários, as algas;
- Dos consumidores primários, os protozoários;
- Dos consumidores entre os metazoários, os microcrustáceos;
- Como consumidores finais, os peixes.

A toxicidade em efluentes da indústria têxtil tem sido demonstrada em estudos realizados no Sul do país, que tem manufatura importante de tecidos, fabricação de toalhas, roupas de cama, entre outros.

Comparando o fator de toxicidade entre as atividades de indústrias têxtil, farmacêutica, metal mecânica e efluente municipal, da cidade de Joinville, SC, todas as emissões dessas indústrias mostraram toxicidade elevada, com significativa variação temporal, e, cuja sensibilidade foi maior para ensaios com bactérias luminescentes, quando comparado aos ensaios com *Daphnia magna* (Knie & Lopes, 2004).

Os organismos-teste mais universalmente empregados são os microcrustáceos. No Brasil, representados pela *Daphnia similis*, *Daphnia magna*, *Daphnia levis* e *Ceriodaphnia dubia*. Outro organismo que tem sido bastante empregado nas primeiras propostas de estudo e monitoramento é a bactéria marinha *Vibrio fischeri*.

1.1.1 Organismos-teste

Dentre as vantagens e exigências para a seleção de um determinado organismo-teste, a dafnia apresenta um ciclo de vida relativamente curto, certa facilidade para cultivo em laboratório e sensibilidade à maioria dos compostos químicos (Borrely, 2001).

Daphnia similis Straus, 1820 (Cladocera, Crustacea) é um microcrustáceo planctônico de água doce, com comprimento máximo de 3,5mm; organismo que atua na cadeia alimentar como consumidor primário entre os metazoários é filtrador de material orgânico particulado, principalmente de algas unicelulares. Em condições ambientais favoráveis reproduz-se por partenogênese, originando apenas fêmeas (Figura 1). Condições desfavoráveis no ambiente da cultura, tais como variações fora dos limites na temperatura e no fotoperíodo, excesso ou falta de alimento e superpopulação, interferem na reprodução das daphnias, favorecendo o aparecimento de machos e conseqüentemente de efípios (espessamento de coloração escura contendo ovos de resistência), resultantes da reprodução sexuada. Se dois ou mais efípios surgirem em um lote, os organismos

jovens produzidos neste lote não devem ser utilizados no ensaio e o procedimento do cultivo deve ser reavaliado (ABNT 12713, 2004; Knie & Lopes, 2004).

Figura 1: Ciclo de reprodução da *D. similis* (CETESB, 1997)

Vibrio fischeri é uma bactéria marinha luminescente, anteriormente chamada por *Photobacterium phosphoreum*, gram-negativa, anaeróbia facultativa. Em condições ambientais favoráveis essas bactérias emitem luz naturalmente (Knie & Lopes, 2004; CETESB, 2001).

1.2 Setor Têxtil

As primeiras indústrias têxteis brasileiras foram implantadas em 1850. Em um processo gradual de evolução tecnológica, completa mais de 150 anos todos os segmentos que compõem a cadeia produtiva têxtil, tendo como destaque a importância econômica e social (D'Oca & Pinto, 2007).

O potencial poluidor de uma indústria têxtil de pequeno a médio porte equivale ao volume de resíduos gerados por aproximadamente 7.000 a 20.000 pessoas, considerando-se o teor de material orgânico (Pereira & Freire, 2005).

Vários milhões de compostos químicos têm sido sintetizados nos últimos cem anos, estimando-se que 10.000 tipos de corantes estão disponíveis para a indústria têxtil. A indústria de corantes dos Estados Unidos é a maior fonte exportadora destes produtos, colocando no mercado 2.000 tipos diferentes de corantes sintéticos aproximadamente (Guaratini & Zanoni, 1999; Pereira & Freire, 2005).

Devido a sua própria natureza, os corantes são altamente detectáveis a olho nu, sendo visíveis em alguns casos mesmo em concentrações tão baixas quanto uma parte por milhão. Uma pequena quantidade lançada em efluentes aquáticos pode causar acentuada mudança na coloração das águas em rios (Guaratini & Zanoni, 1999).

Estima-se que cerca de 30% da produção mundial de corantes é perdida para o ambiente durante a síntese, o processamento ou a aplicação desses corantes (Pereira & Freire, 2005). Durante a etapa de coloração da atividade têxtil são adicionados aos banhos de corantes reativos quantidades significativas de uréia e NaCl, que agem aumentando a solubilidade e a fixação do corante na fibra, respectivamente. Estes aditivos permitem uma melhor qualidade ao produto final, porém, também são arrastados nos efluentes juntamente com os corantes (Fonseca *et. al.*, 2003).

Deste modo, o lançamento não controlado destes resíduos interferirá na absorção da luz, na acumulação de resíduos e/ou ainda transportados para a estação de tratamento de água municipais (principalmente os corantes com alta solubilidade em água) contribuindo para a contaminação dos mananciais e da água distribuída à população (Guaratini & Zanoni, 1999).

É possível observar que os corantes têxteis representam um importante grupo de substâncias orgânicas que podem apresentar efeitos indesejáveis ao ambiente aquático, sendo por isso necessária a avaliação de sua toxicidade e mutagenicidade, bem como o emprego dessas técnicas na avaliação de processos de tratamento propostos para esses corantes (Guaratini & Zanoni, 1999).

A dificuldade no tratamento de efluentes têxteis e industriais de um modo geral têm elevado a busca constante de novas metodologias para tratamento destes rejeitos. Existe uma variedade de métodos físicos, químicos e biológicos e a escolha do melhor método deve ser feita levando-se em conta os objetivos a serem alcançados com o tratamento (Kunz *et. al.*, 2002).

1.3 Corantes Têxteis

Corantes são materiais normalmente aplicados em solução e se fixam a um substrato, que pode ser um tecido, papel, cabelo, couro ou outros materiais. Preferencialmente, os corantes devem ser estáveis à luz e aos processos de lavagem. Também devem apresentar fixação uniforme com as fibras em todo o substrato (Kammradt, 2004).

Existem diversos tipos de corantes, os quais são classificados pela forma de fixação à fibra, sendo que os principais são: reativos, diretos, azóicos, ácidos, à cuba, de enxofre, dispersivos, pré-metalizados e branqueadores (Guaratini & Zanoni, 1999).

O grupo de corantes que tem atraído maior atenção tem sido os corantes contendo a função azo-aromático como cromóforo ($-N=N-$), (Figura 2) (Martins *et. al.*, 1999). A exposição destes corantes à pele e/ou ao sistema respiratório também pode ser uma rota de risco. A manifestação clínica do estado de alergia aparece por sintomas de asma e rinites alérgicas. Os efeitos mais preocupantes concernem a processos de dermatites de contato causadas por certos corantes não incorporados totalmente à fibra (Guaratini & Zanoni, 1999).

Os corantes azo-aromáticos constituem o maior grupo de corantes orgânicos produzidos mundialmente, cerca de 60% do mercado mundial. A biotransformação destes corantes pode ser responsável pela transformação de aminas, benziolinas e outros compostos intermediários com potencialidade carcinogênica. Destes, pelo menos 3.000 corantes azo comerciais foram catalogados como cancerígenos (Guaratini & Zanoni, 1999; Pereira & Freire, 2005; Martins *et. al.*, 1999). Por exemplo, os sais arenodiazônio que embora não sejam muito reativos, podem participar de reações de substituição

eletrofílica em aromáticos quando o substrato é um areno ativado, como o fenol ou a benzenamina (anilina). Esta reação, chamada de acoplamento diazo, leva a compostos muito coloridos, que são chamados de corantes azo. A reação da N,N-dimetilbenzenamina com o cloreto de benzenodiazônio, por exemplo, forma o corante brilhante Amarelo Manteiga este composto já foi usado como corante de alimentos, mas foi identificado como possível carcinogênico pela Food and Drugs administration dos Estados Unidos da América (Vollhardt & Schore, 2004).

Alguns fungos filamentosos como *P. chrysosporium*, demonstraram capacidade de biodegradar corantes do tipo azo através dos seus mecanismos oxidativos, o que pode evitar a formação de anilinas e conduzir a uma completa mineralização do corante (Martins *et. al.*, 1999).

Figura 2: Estrutura química geral dos corantes azo sintetizados

2. OBJETIVO

Este trabalho teve por objetivo estudar a viabilidade técnica da aplicação da radiação com feixe de elétrons e da adsorção em zeólitas na redução de toxicidade e da cor de efluentes que contêm corantes. As seguintes etapas foram desenvolvidas para atingir os objetivos do projeto:

- Avaliação da toxicidade aguda de efluentes da indústria têxtil e da indústria química;
- Avaliação da cor de efluentes de indústria têxtil e química;
- Aplicação da radiação com feixe de elétrons nos efluentes;
- Adsorção de efluentes que contêm corantes em zeólitas originadas de cinzas de carvão;
- Comparar os valores de toxicidade e de cor, antes e depois dos tratamentos;
- Estudo da viabilidade das duas técnicas como pré-tratamento para efluentes da indústria química e têxtil.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Dentre as técnicas em desenvolvimento para o tratamento de corantes contidos em efluentes da indústria têxtil, destacam-se: os processos de adsorção, radiação, precipitação, degradação química, eletroquímica e fotoquímica, biodegradação, entre outros (Guaratini & Zanoni, 1999; Fungaro *et. al.*, 2005; Pinheiro *et. al.*, 2007; Higa *et. al.*, 2007).

Várias instituições têm realizado estudos visando melhorar o tratamento de efluentes: o Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, que desenvolve tratamento de corantes utilizando a radiação ionizante e adsorção em zeólitas, o Centro de Engenharia de Sistemas Químicos (UNICAMP – Universidade Estadual de Campinas), que está patenteando um sistema destinado a tratar efluentes na indústria têxtil, que contém silicone em sua composição.

Uma área promissora para o tratamento de efluentes com corantes, tem se baseado no método de biodegradação. Entretanto, corantes sintéticos são em sua maioria compostos xenobióticos, ou seja, os sistemas naturais de consórcio de microrganismos em rios e lagos não contêm enzimas específicas para degradação deste tipo de composto sob condições aeróbicas, e sob condições anaeróbicas a degradação do corante se processa lentamente (Guaratini & Zanoni, 1999).

O uso do cloro é insatisfatório para alguns tipos de corantes (corantes dispersos e diretos) (Guaratini & Zanoni, 1999). A remoção de cor do efluente industrial por adição de cloreto férrico, como agente floculante, foi estudada em uma indústria utilizando-se uma solução contendo $0,06492 \text{ mg.l}^{-1}$ de FeCl_3 (P.A.). A cloração pode produzir organoclorados com alta toxicidade e cloraminas que além de serem tóxicas têm potencial mutagênico, isto é, podem causar modificação no código genético dos organismos expostos (CETESB, 2005).

A técnica de coagulação/floculação vem utilizando polieletrólitos e/ou floculantes inorgânicos com grau variável de sucesso como tratamento terciário para a remoção da cor do efluente (Guaratini & Zanoni, 1999).

A fotocatalise heterogênea ocorre quando um semicondutor é exposto à luz ultravioleta. Este é promovido a um estado eletronicamente excitado pela geração de um par de elétron-lacuna. As características oxidantes do radical hidroxila, gerado por reação da lacuna, e o caráter fortemente oxidante da própria lacuna, fazem com que as moléculas orgânicas adsorvidas na superfície da partícula do catalisador possam ser oxidadas até completa mineralização, através de um processo bastante viável (Kunz *et. al.*, 2002).

Segundo Lima e colaboradores (2002), o processo fotoeletroquímico, utilizando um eletrodo ADE, de $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$, para a degradação de corantes reativos, não modificou a toxicidade inicial, em um ensaio realizado por respirometria com *E. coli*. Enquanto que a degradação fotocatalisada do corante azo, azul reactivo 19 (RB-19) aumentou significativamente a toxicidade aguda verificada pelo Sistema MICROTOX (Pincheira *et. al.*, 2003).

A utilização de tecnologias de membranas, como osmose reversa, microfiltração, nanofiltração e ultrafiltração, têm se tornado muito atrativas devido ao fato de possibilitarem o reuso da água no processo industrial (Kunz *et. al.*, 2002).

O ozônio (O_3) é utilizado no tratamento de alguns poucos efluentes industriais, reduzindo a concentração de DQO (demanda química de oxigênio) e destruindo alguns compostos fenólicos (CETESB, 2005). Também é uma técnica que tem sido mais estudada recentemente e pensa-se na sua combinação com outras técnicas.

Em relação à redução de cor, um trabalho realizado utilizando Fenton, descoloriu 99% de um corante azo e 93% de um corante reativo (Arslan-Alaton, 2008).

Por outro lado, existem técnicas mais simplificadas e que propõem reutilizar certos resíduos para o tratamento de efluentes. O material zeolítico preparado com as cinzas de carvão coletadas em usina termelétrica situada no nordeste do Paraná mostrou-se eficiente na remoção de íons metálicos em água e efluentes de galvanoplastia e na remediação de solo contaminado (Fungaro & Silva, 2002; Fungaro *et. al.*, 2004; Fungaro, 2004 e 2006; Fungaro & Izidoro, 2004, 2006 a e 2006 b).

Técnicas de adsorção utilizando adsorventes sólidos são extremamente usadas para remover certos poluentes químicos das águas. O processo de adsorção pode

ser uma alternativa para remoção de corantes dos efluentes. Um estudo recente tem demonstrado que a modificação de cinzas de carvão através de tratamentos químicos pode aumentar a capacidade de adsorção de cinzas de carvão em efluentes com corantes (Higa *et. al.*, 2007).

Kimura e colaboradores (1999) estudaram a adsorção de corantes reativos em quitosana e foi observado que as microesferas de quitosana são mais efetivas na adsorção em meio ácido. Em meio alcalino, há uma redução na adsorção.

Carvões obtidos de diferentes resíduos de erva-mate apresentaram boas capacidades máximas de adsorção para três potenciais poluentes ambientais: o corante têxtil reativo vermelho reativo, o corante azul de metileno e o herbicida atrazina (Gonçalves *et. al.*, 2007).

Os processos de oxidação avançada têm despertado interesse para tratar determinadas classes de efluentes, em virtude da sua capacidade de mineralizar os compostos orgânicos. Uma via eficiente para a oxidação é a formação dos radicais hidroxila e o ataque aos poluentes (Gehring *et. al.*, 1988a.; 1988b).

O processamento de efluentes por radiação ionizante, mais especificamente com feixe de elétrons, já foi testado para a desinfecção de esgotos domésticos e lodos residuais; para a redução da carga tóxica de efluentes industriais, bem como para a degradação de contaminantes orgânicos, dentre eles os surfactantes (Borrely, 1995 e 1998; Duarte, 1999; Romanelli, 2004).

1.4 Acelerador de Elétrons

O processo de oxidação avançada, em pleno desenvolvimento no Brasil, é caracterizado pela produção de espécies altamente reativas através da radiólise da água. Este processo pode ser obtido através da utilização de fontes de radiação de maior potência que a radiação ultravioleta, que são os irradiadores do tipo aceleradores de elétrons. O princípio de funcionamento e geração do feixe é similar ao tubo de televisores, diferindo na potência. Tem como destaque a sua segurança, eficiência e

flexibilidade, podendo ou não ser combinado com outros processos (Sampa *et. al.*, 1991).

As radiações ionizantes são radiações de alta energia, que conseguem remover elétrons de átomos e juntá-los a outros átomos, produzindo assim pares iônicos, positivos e negativos (Borrely, 2001; Odum, 1988). Assim, as partículas alfa, as partículas beta e a radiação gama, emitidas por fontes radioativas, bem como os raios X, emitidos pelos respectivos aparelhos, produzem moléculas instáveis que ao se reorganizar modificam os materiais submetidos ao processo de irradiação.

De acordo com o Sistema Internacional de Medidas, a dose de radiação absorvida é definida pela relação entre energia absorvida pela massa de material exposta a um campo de radiação, representada pelo Joule por quilograma (J/kg) e recebe um nome especial, o Gray (Gy). A relação entre essas unidades é definida por: $100\text{rad} = 1\text{Gy} = 1\text{J/kg}$ (Harvey, 1969). A partir de 1985 a unidade chamada de rad foi substituída por Gray.

O processo de tratamento de efluentes por radiação ionizante começou a ser estudado com a utilização de fontes de raios gama (^{60}Co e ^{137}Cs) ou com a utilização de um acelerador de elétrons. Hoje os irradiadores do tipo aceleradores têm sido preferidos aos irradiadores de cobalto para as aplicações ambientais. A radiação ionizante vem sendo muito estudada como uma forma de pré-tratamento de efluentes que contenham compostos tóxicos e não-biodegradáveis, antes do tratamento biológico (Romanelli, 2004, Borrely, 2004).

O efeito da radiação ionizante para as águas está relacionado principalmente com a interação da radiação com as moléculas de água (radiólise) e as espécies produzidas, que são espécies altamente reativas. Esses radicais induzirão reações de oxidação, redução, dissociação ou degradação e a formação de moléculas ativas, como o peróxido de hidrogênio e o ozônio. Simultaneamente, a radiação ionizante exerce um efeito letal nos microrganismos: bactérias, vírus, esporos e outros organismos como as algas, protozoários e parasitas. Essas reações ocorrem em frações de segundos, quando o material atravessa a zona de exposição à radiação ionizante (Borrely, 2001; Sampa *et. al.*, 1991).

A radiação ionizante tem sido utilizada em diversas áreas como: ambiental, agrícola, saúde, entre outros. No tratamento de efluentes, quando a radiação interage com a água e seus poluentes, promove a desinfecção, degradação de compostos organoclorados, redução da carga orgânica, da DBO e da DQO, redução da coloração de efluentes industriais (Romanelli, 2004).

Quanto à redução da toxicidade de efluentes, esta foi avaliada para efluentes de indústrias da atividade química e farmacêutica; da produção de detergentes; de indústrias têxteis (Borrely, 2001, Romanelli, 2004) e também a citotoxicidade em células de mamíferos (Lee, 2002).

Trabalhos recentes têm aplicado ensaios de toxicidade para avaliar eficiência de processos de tratamento. Usando irradiação com feixe de elétrons, um trabalho inédito foi publicado em 2004 para efluentes industriais (Borrely *et. al.*, 2004). Enquanto Pinheiro e colaboradores (2007) estudaram a toxicidade de corantes reativos em solução aquosa (Reactive Red 198 e Reactive Black 5) e sua degradação com doses de radiação de 0,5kGy até 10kGy, Higa e colaboradores (2007) estudaram a eficiência da irradiação para descolorir e reduzir a toxicidade de corantes contidos em efluentes reais. A radiação ionizante também se mostrou eficiente na degradação e na redução da toxicidade de surfactantes aniônicos (Romanelli, 2004).

Uma planta piloto foi construída na Coreia, incluindo um acelerador de elétrons, especialmente para tratar efluentes industriais da atividade de produção de corantes. Essa planta trata 1.000 metros cúbicos de efluente por dia (Lee, 2002). Os investimentos necessários para a implantação de aceleradores de elétrons para o tratamento de efluentes depende do volume a ser processado, do grau de contaminação dos efluentes e conseqüentemente da dose de radiação a ser aplicada (Romanelli, 2004).

O tratamento com feixe de elétrons não gera resíduos para posterior tratamento ou disposição, que é uma vantagem que o diferencia de outras formas de tratamento e também não gera resíduos radioativos (Romanelli, 2004).

1.4.1 Combinação da radiação ionizante com peróxido de hidrogênio

Muitos estudos têm sido realizados com o intuito de desenvolver tecnologias capazes de minimizar o volume e a toxicidade dos efluentes industriais, de forma a permitir não somente a remoção de substâncias contaminantes, mas também sua completa mineralização. A toxicidade associada aos efluentes industriais pode estar intimamente relacionada com a presença de compostos recalcitrantes (Almeida *et. al.*, 2004).

Compostos recalcitrantes ou refratários não são biodegradados pelos organismos normalmente presentes em sistemas biológicos de tratamento, nos usuais tempos de retenção hidráulica aplicados sendo, então, lançados nos corpos aquáticos receptores. Devido ao efeito de acumulação, podem atingir concentrações superiores à dose letal de alguns organismos, como invertebrados e peixes, levando à ocorrência de morte. Além disso, os efeitos cancerígenos e mutagênicos eventualmente podem ser observados em humanos como resultado da bioacumulação ao longo da cadeia alimentar (Almeida *et. al.*, 2004).

Os processos de oxidação avançada, como a radiação ionizante, são promissores quanta à degradação dos poluentes e redução de cor em efluentes industriais e domésticos.

Os processos de oxidação avançada são caracterizados pela produção de radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$). Os radicais hidroxila são extremamente reativos ($E_0 = 3,06\text{V}$), de vida curta e não seletivos. O tempo de vida médio de um radical hidroxila depende do meio reacional, sendo estimado da ordem dos 10 μs na presença de material orgânico dissolvido, bicarbonato e carbonato. Em comparação a outros processos oxidativos avançados, a radiação ionizante é a tecnologia mais eficiente na geração de radicais OH (Oppenländer, 2003 *apud* Kammradt, 2004; Almeida *et. al.*, 2004; Duarte, 1999).

Para estimular a formação de radicais nos processos de oxidação avançada, utilizam-se agentes ativadores, catalisadores e efeitos fotoinduzidos. Os oxidantes mais utilizados industrialmente nos processos de oxidação são: oxigênio, peróxido de hidrogênio e ozônio (Kammradt, 2004).

O peróxido de hidrogênio possui potencial de oxidação inferior ao do ozônio (E_0 de 1,78 e 2,08 respectivamente). Pode ser adquirido no mercado em embalagens próprias, contendo 35%, 50% ou 70% do produto na forma de solução aquosa e pode ser armazenado por muito tempo (a perda de atividade é 1 a 2% ao ano). Sujidades e altas temperaturas levam o peróxido de hidrogênio a uma decomposição exotérmica espontânea, por isso, o armazenamento e a dosagem requerem cuidados (Kammradt, 2004; Kunz *et. al.*, 2002).

A técnica combinada de peróxido de hidrogênio com a radiação ionizante aumenta a taxa de geração de radicais livres, ocasionando uma otimização no sistema. Devido ao aumento de radicais livres presentes no momento da radiação da amostra, o potencial de redução da cor, e até mesmo da toxicidade é aumentada.

É necessário que se determine previamente a quantidade de peróxido a ser adicionada a amostra que será irradiada.

1.5 Zeólitas e suas aplicações

O termo zeólita foi utilizado inicialmente para designar uma família de minerais naturais que apresentavam como propriedade particular o intercâmbio de íons e a dessorção reversível de água. Esta última propriedade deu origem ao nome genérico de zeólita, o qual deriva das palavras gregas: zeo – que ferve, e lithos – pedra, ou seja, pedra que ferve (Gianneto, 1990).

As zeólitas são aluminosilicatos hidratados de metais alcalinos e alcalinos terrosos (principalmente Na, K, Mg, e Ca), estruturados em redes cristalinas tridimensionais, compostas de tetraedros do tipo TO_4 ($T = Si, Al, Ga, Ge, Fe, B, P, Ti$, etc) unidos nos vértices através de átomos de oxigênio (Deer *et. al.*, 1966; Breck, 1984; Gianetto, 1990, Luz, 1994).

A estrutura da zeólita apresenta canais e cavidades interconectadas de dimensões moleculares, nas quais se encontram íons de compensação, moléculas de água ou outros adsorbatos e sais. Este tipo de estrutura microporosa confere à zeólita uma superfície interna extremamente grande em relação à sua superfície externa. A

microporosidade destes sólidos é aberta e a estrutura permite a transferência de matéria entre os espaços intercrystalinos. Essa transferência, porém, é limitada pelo diâmetro dos poros da zeólita, onde só poderão entrar ou sair do espaço intercrystalino moléculas com dimensões inferiores a um certo valor crítico, o qual varia de uma zeólita a outra (Gianneto, 1990; Luz, 1994). A diversidade de zeólitas existentes é a maneira como os tetraedros se unem associado à possível substituição de silício por vários outros elementos, e o tipo de íon presente nos poros.

As zeólitas com importância comercial devem seu valor a pelo menos uma de três importantes propriedades: adsorção, capacidade de troca catiônica e catálise (Luz, 1994). A boa capacidade de adsorção das zeólitas está relacionada à sua estrutura microporosa formada por poros de dimensões definidas, que funcionam como peneiras moleculares, permitindo a entrada de moléculas menores e barrando a entrada das maiores. A estrutura microporosa é responsável pela seletividade (CAOVILLA *et. al.*, 2004).

O único método comercial para a obtenção de zeólitas artificiais é por reação hidrotérmica em processo semelhante ao que ocorre na natureza, podendo ser realizada por meio de hidrogel ou pela conversão de materiais sólidos naturais ou resíduos. No processo hidrogel, as zeólitas puras são sintetizadas a partir de soluções supersaturadas de aluminatos e silicatos (géis) em condições operacionais bastante rígidas (Barrer, 1982).

1.5.1 Zeólitas originadas a partir de cinzas de carvão

O carvão queimado nas usinas termelétricas gera energia, mas também ocorre a produção de vários resíduos sólidos durante o processo. O primeiro resíduo gerado provém das cinzas pesadas que não são arrastadas pelo fluxo de gases devido ao tamanho dos seus grãos. As cinzas de grãos menores são arrastadas através do queimador juntamente com os gases, uma parte delas é retida no sistema de filtro ciclone e as partículas ainda menores pelo sistema de filtro manga, estas duas cinzas são consideradas cinzas leves (Fungaro, 2004).

Os principais impactos ambientais produzidos durante as etapas de lavra e beneficiamento do carvão decorrem da disposição de resíduos sólidos estéreis e rejeitos, constituídos basicamente por materiais carbonosos e minerais (pirita e argilominerais) sem valores comerciais que são depositados em áreas próximas ao local de mineração (Fungaro & Izidoro, 2006a).

A necessidade de retirar, a baixo custo, as cinzas da usina fez com que se adotassem práticas de disposição em áreas inadequadas e sem as medidas de proteção necessárias. A lixiviação de áreas de disposição de cinzas traz consigo a possibilidade de que elementos menores, como metais pesados, e íons sulfato possam ter acesso ao lençol freático contaminando fontes de abastecimento atuais e potenciais (Fungaro & Silva, 2002).

No Brasil, as maiores reservas de carvão estão localizadas no Rio Grande do Sul, Santa Catarina e Paraná, com 28,8 bilhões, 3,4 bilhões e 100 milhões de toneladas, respectivamente (Fungaro & Izidoro, 2006a).

As principais aplicações da cinza são na fabricação e incorporação ao cimento e uso como material fertilizante, mas isto ainda ocorre em pequena escala (~30%). Uma das maneiras de reduzir os impactos ambientais decorrentes da disposição destes resíduos no meio ambiente consiste na ampliação das potencialidades de sua utilização (Fungaro *et. al.*, 2005).

As cinzas de carvão mineral constituídas basicamente de sílica e alumina são convertidas em material zeolítico após tratamento hidrotérmico em meio alcalino. A sintetização da zeólita a partir das cinzas de carvão é uma tecnologia que oferece consideráveis vantagens em termos econômicos, técnicos e de desempenho ambiental. O material zeolítico (ou zeólita sintética) pode ser utilizado como adsorvedor de baixo custo no tratamento de águas contaminadas (Fungaro & Izidoro, 2006a).

Os diferentes tipos de cinzas de carvão amostradas na termelétrica irão gerar zeólitas com composições variadas durante o tratamento hidrotérmico (Fungaro *et. al.*, 2005). As zeólitas foram preparadas a partir de cinzas leves retidas no filtro manga (ZM) e cinzas leves retidas no filtro ciclone (ZC) - (Figura 3).

As vantagens do uso da zeólita obtida a partir das cinzas de carvão são: (1) é sintetizada a partir de resíduo abundante; (2) o reagente usado na síntese pode ser reaproveitado; (3) a zeólita pode ser regenerada com NaCl; (4) o metal pode ser recuperado; (5) as resinas poliméricas trocadoras de íons disponíveis comercialmente são relativamente caras; (6) a estrutura da zeólita confere seletividade por tamanho, forma e carga; (7) estabilidade térmica e resistência à radiação (Fungaro & Silva, 2002).

Figura 3: Zeólitas do tipo ZC6 e Z1M6

4. METODOLOGIA

Considerando que dois processos de tratamento de efluentes foram propostos, a irradiação com feixe de elétrons e a adsorção de corantes em zeólitas do carvão, o trabalho consistiu em avaliar os tratamentos por dois parâmetros básicos: toxicidade aguda e cor dos efluentes e suas respectivas reduções após o emprego das duas tecnologias propostas como tratamento.

O estudo da toxicidade bruta dos efluentes foi realizado utilizando-se dois organismos-teste: o microcustáceo *Daphnia similis* e a bactéria luminescente *Vibrio fischeri*.

A cor dos efluentes antes e após o tratamento por processo de oxidação avançada e adsorção em zeólita, foi analisada por método espectrofotométrico, muitas vezes sendo necessária a diluição de amostras fortemente coloridas em água destilada. A análise de cor das amostras foi realizada com o método apresentado na Tabela 2.

Na etapa seguinte os resultados obtidos foram comparados a fim de verificar a eficiência de cada tratamento estudado. A eficiência desses tratamentos foi calculada pelo percentual de redução de unidades tóxicas e da cor do efluente, conforme item específico abaixo.

Outros parâmetros dos efluentes que foram monitorados antes e após o tratamento foram: pH e carbono orgânico total, com as metodologias referenciadas na Tabela 2.

Tabela 2: Parâmetros físico-químicos monitorados no conjunto de efluentes bruto e tratado e nos ensaios de toxicidade

Parâmetro	Método	Referência
TOC	Detector com Infra-Vermelho modelo 5000A	APHA, 1995 e Shimadzu Manual
pH	Eletrométrico (*) (Micronal - Modelo B474)	APHA, 1995
Cor real	Espectrofotométrico (Cary 1E – Marca Varian)	APHA, 1995

(*) – Análises também obrigatórias para água de diluição e soluções de amostras submetidas aos ensaios de toxicidade.

1.6 Coleta e Representação das Amostras Reais

As amostras foram procedentes de duas diferentes indústrias: uma indústria química que fabrica corantes e outra que faz o beneficiamento em produtos têxteis.

Os efluentes foram coletados por técnicos especializados da própria indústria e transportados até o IPEN resfriados. Os efluentes da indústria química receberam o código ACD e seus respectivos números são referentes conforme a ordem e data de coleta (ACD01, ACD02, ACD03, ACD04 e ACD05). Os efluentes da indústria têxtil receberam o código BTV e também com seus respectivos números por ordem de coleta (BTV01, BTV02 e BTV03), conforme especificados na Tabela 3.

A amostragem totalizou oito amostras, coletadas com volume de cinco litros por amostra. Sendo cinco amostras da indústria química e três amostras da indústria têxtil.

Já no laboratório as amostras foram alíquotadas e armazenadas para a devida preservação e tratamentos a serem submetidas. A etapa de recebimento de amostras, fracionamento e ensaios biológicos foi realizada no Laboratório de Ensaios Biológicos Ambientais, do Centro de Tecnologia das Radiações do IPEN.

Ensaio de toxicidade preliminares foram iniciados logo após a chegada da amostra com o microcrustáceo *Daphnia similis* e também com a bactéria fotoluminescente *Vibrio fischeri*, com a finalidade de verificar os níveis de toxicidade desses efluentes.

Uma ficha (vide Anexo A) foi elaborada e enviada à indústria a cada solicitação de coleta de uma nova amostra. Nesta ficha foram adicionados dados pertinentes à pesquisa, sendo esses dados fornecidos (ou não) pela própria indústria. Os dados são referentes ao efluente, como: data e hora da coleta, se houve ou não algum tipo de tratamento, se parâmetros físico-químicos foram analisados e o responsável pelos dados.

A indústria química (que fabrica corantes) faz o tratamento de seus efluentes por oxidação com reagente de Fenton (peróxido e sulfato ferroso) enquanto que a indústria têxtil, trata seus efluentes por tratamento biológico. A Tabela 3 apresenta as etapas sofridas pelos efluentes desde a indústria até a sua chegada ao IPEN, onde foi irradiada por feixe de elétrons ou adsorvida em zeólitas.

Alguns efluentes sofreram um tratamento na própria indústria enquanto outros foram coletados antes desta etapa. Portanto, aqueles efluentes que sofreram um pré-tratamento na indústria, houve a combinação da radiação ionizante com Fenton ou biológico, ou, a combinação de adsorção com Fenton ou biológico. E aqueles que não sofreram um pré-tratamento na indústria, somente a aplicação da radiação e da adsorção. Por isso também foi possível verificar o efeito da combinação de processos na redução da toxicidade e da cor do efluente.

Tabela 3: Procedimentos realizados para os efluentes da indústria química e da indústria têxtil

Identificação da amostra	Data da coleta	Pré-tratamento industrial	Especificação dos tratamentos recebidos	Pré-diluição
ACD01	09/05/2006	Sem tratamento	<ul style="list-style-type: none"> · 20kGy · Z1M6 1g e 2g · ZC6 	0,10% 10% 30%
ACD02	01/03/2007	Sem tratamento	<ul style="list-style-type: none"> · 20kGy com correção de pH · 20kGy · 20 a 40kGy com 2 e 5% de H₂O₂ · Z1M6 1g · ZC6 1g e 2g 	0,10% 1,40% 1,00% 0,50% 10%
ACD03	27/11/2007	Sem tratamento	<ul style="list-style-type: none"> · 40kGy · ZC6 	
ACD04	27/11/2007	Oxidação com reagente de Fenton (peróxido e sulfato ferroso)	<ul style="list-style-type: none"> · 40kGy · ZC6 	
ACD05	31/01/2008	Sem tratamento	<ul style="list-style-type: none"> · 40kGy 	
BTV01	19/04/2007	Biológico	<ul style="list-style-type: none"> · Biológico · 0,5 e 2,5kGy · Z1M6 1g · ZC6 1g 	50%
BTV01 descongelada	02/05/2007	Biológico	<ul style="list-style-type: none"> · Biológico · 0,5 e 2,5kGy 	
BTV02	08/08/2007	Sem tratamento	<ul style="list-style-type: none"> · 0,5 a 2,5kGy ZC6 	
BTV03	08/08/2007	Biológico	<ul style="list-style-type: none"> · Biológico · 0,5 a 3,0kGy · ZC6 	

As Figuras 4 e 5 correspondem aos efluentes brutos das duas indústrias que cederam seus efluentes antes de serem submetidos aos tratamentos por radiação ionizante e por adsorção em zeólitas.

Figura 4: Efluentes da indústria química – ACD01 (a), ACD02 (b), ACD03 (c), ACD04 (d) e ACD05 (e)

Figura 5: Efluentes da indústria têxtil – BTV01 (a), BTV02 (b) e BTV03 (c)

1.7 Procedimentos e Tratamento das Amostras

A irradiação dos efluentes com feixe de elétrons foi aplicada no Centro de Tecnologia das Radiações (CTR/IPEN), enquanto que a adsorção por zeólitas originadas de cinzas de carvão foi realizada no Centro de Química e Meio Ambiente (CQMA/IPEN). Neste último também foram realizadas as medidas de coloração dos efluentes.

Após os devidos tratamentos empregados nas amostras, a avaliação da toxicidade, dos parâmetros pH e carbono orgânico e dos cálculos estatísticos foram realizados no Laboratório de Ensaios Biológicos Ambientais do CTR / IPEN.

1.7.1 Tratamento por feixe de elétrons

A irradiação dos efluentes com o feixe elétrons foi aplicada em Acelerador Industrial de Elétrons do tipo Dynamitron - Job 188, modelo DC 1500/25/4, fabricado pela RDI-Radiation Dynamics Inc. O acelerador de elétrons possui feixe de elétrons de alta energia, sendo que a máxima atinge 1,5MeV e corrente elétrica variável até 25mA, (Figura 6). A corrente elétrica é variada no processamento das amostras, de acordo com a dose de radiação selecionada para um determinado efluente.

O efluente foi irradiado acondicionado no recipiente de borosilicato (tipo pyrex), coberto com filme de polietileno (tipo PVC). A espessura da camada de amostra foi de 4mm, controlada pelo volume de material adicionado ao pyrex. Esse procedimento foi realizado para garantir que haveria penetração do feixe de elétrons em toda a amostra.

Durante todas as irradiações a energia do equipamento foi mantida em 1,4MeV enquanto a corrente elétrica era variável de acordo com a dose de radiação a receber.

Figura 6: Acelerador Industrial de Elétrons

As amostras foram irradiadas a temperatura ambiente, na presença de oxigênio, com doses de radiação que variaram entre 0,5kGy até 100kGy e o deslocamento da esteira com as amostras foi mantido com velocidade de 6,72m/min.

Para a determinação das doses a serem utilizadas, ensaios preliminares foram realizados para a escolha da melhor dose de acordo com o tipo de efluente. Para os efluentes da indústria têxtil foram utilizadas doses que variaram entre 0,5 e 3kGy. Já para os efluentes da indústria química foram utilizadas doses que variaram entre 20 e 40kGy. Doses altas foram utilizadas para os efluentes da indústria química, pois estes apresentavam forte coloração e elevada toxicidade inicial.

Em alguns efluentes da indústria química foi adicionado peróxido de hidrogênio (H_2O_2), antes da irradiação, devido à forte coloração destes a fim de combinar a formação de radicais livres a partir da ionização da água àqueles originados da degradação do peróxido de hidrogênio. Utilizando proveta, as amostras sofreram a adição de 1%, 2% e 5% de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) a 100 volumes.

1.7.2 Adsorção em zeólitas

O estudo de adsorção de corantes em zeólitas é uma das atividades de pesquisa do CQMA, sendo que o desenvolvimento desse processo está sob a supervisão da Dra. Denise Alves Fungaro e equipe que também colaborou com este presente estudo, quando parte das amostras recebidas para a realização do estudo também foram submetidas ao tratamento com zeólitas.

As zeólitas foram preparadas a partir de dois tipos de cinzas leves: 1) aquelas retidas no filtro manga (ZM) e 2) as retidas no filtro ciclone (ZC), originárias da Usina Termelétrica de Figueira, Paraná.

As cinzas de carvão foram modificadas por tratamento hidrotérmico com variação das condições experimentais: concentração da solução de NaOH; tempo de reação; temperatura e relação massa de cinza/volume da solução de NaOH (Tabela 4). As condições da síntese foram selecionadas a partir de estudos realizados na preparação de zeólitas com grande capacidade de adsorção para o azul de metileno (Fungaro *et. al.*, 2005).

O procedimento de tratamento hidrotérmico: amostras contendo cinzas de carvão foram misturadas com solução de NaOH e aquecidas em estufa. Finalizado o processo de síntese, a fase sólida foi separada por filtração e a solução alcalina foi estocada para retornar ao processo. O material zeolítico foi lavado com água deionizada e seco em estufa a 50°C por 12h. O efluente alcalino produzido no processo de lavagem foi estocado em um tanque para posterior tratamento de neutralização.

Uma alíquota de 100 mL do efluente foi colocada em um béquer com 1g ou 2g de zeólita (Z1M6 ou ZC6), agitada por 24 horas em agitador mecânico com 120rpm e com temperatura controlada. O sobrenadante foi separado por centrifugação. Este mesmo sobrenadante foi utilizado para os ensaios biológicos com a bactéria *Vibrio fischeri* e com o microcrustáceo *Daphnia similis*.

Tabela 4: Parâmetros de ativação do tratamento hidrotérmico usado nas cinzas de carvão

Condições	[NaOH] (mol. L ⁻¹)	t ¹ (h)	T (° C)	M _{cinza} : V _{sol} ² (g. mL ⁻¹)	Produtos Zeolíticos
1	4,00	21	90	0,100	Z1-M6
2	3,50	24	100	0,125	ZC6

(¹) tempo da reação; (²) relação massa de cinza/volume de solução de NaOH

1.7.3 Ensaios de Toxicidade Aguda com *Daphnia similis*

Os critérios para a seleção dos organismos aquáticos utilizados nos ensaios de toxicidade durante este trabalho foi baseado em alguns princípios básicos. O primeiro deles diz respeito à sua sensibilidade, pois é preciso que a espécie seja bastante sensível a uma diversidade de agentes químicos. Quando a espécie apresenta boas condições para a manutenção de seu cultivo em laboratório seu uso é recomendável. Outro critério é o uso de espécies com ampla distribuição geográfica e buscar espécies com estabilidade genética e que possibilitem a obtenção de lotes uniformes de organismos (Zagatto & Bertoletti, 2006).

Os ensaios de toxicidade com *Daphnia similis*: o ensaio com este crustáceo foi realizado tanto nas etapas preliminares do trabalho quanto para as etapas finais, que permitiram avaliar os efluentes e a eficiência das tecnologias estudadas.

Os ensaios de toxicidade com *Daphnia similis* foram realizados com metodologia padronizada pela Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT NBR 12713:2004). Os resultados dos ensaios de toxicidade foram expressos por CE(1)50, calculando-se a porcentagem de imobilidade para cada concentração da amostra em relação ao número total de organismos que foram de 05 organismos para cada diluição da amostra, totalizando 20 por concentração (ABNT, 2004).

A Figura 7 ilustra uma diluição serial de uma amostra de efluente colorido sendo submetida ao ensaio com *D. similis*, conjunto que fica protegido da luz durante a exposição dos organismos (48 horas) e que por isso a estante que contém os tubos de ensaio ficam protegidos por plástico escuro que impede a entrada de luz.

Figura 7: Diluição de uma amostra durante o ensaio de toxicidade com *D. similis*

1.7.3.1 Cultivo de *Daphnia similis* para a realização de estudos

O ensaio consistiu na exposição de indivíduos jovens de *Daphnia similis* (Cladocera) a várias concentrações da substância-teste por um período de 24 e 48 horas. A determinação da concentração do agente tóxico no início do teste que causou efeito agudo a 50% dos organismos foi realizada com programa estatístico específico.

A diluição das amostras foi feita em água natural de represa, provenientes do reservatório Paiva Castro, Mairiporã, São Paulo. Organismo-ensaio do próprio cultivo de *D. similis*, mantido com pH entre 7,2 e 7,6 e dureza entre 42 a 46mg de CaCO_3/L . A água do reservatório sofreu ajuste da dureza durante o qual a água de diluição permaneceu em aeração para a solubilização total dos sais, saturação do oxigênio dissolvido e estabilização do pH. Também foi feita a filtração para a remoção do material particulado e prováveis organismos. O lote de água de diluição é aceitável para uso se a taxa de imobilidade e/ou mortalidade não for superior a 10% (grupo controle) durante um período de 48 horas (Cesar *et. al.*, 1997; ABNT 12713, 2004).

Nos ensaios definitivos foram utilizados indivíduos jovens entre 6 e 24 horas de vida que expostos a diferentes concentrações das amostras brutas (não-tratadas),

irradiadas e adsorvidas, por um período de 24 e 48 horas, utilizando-se quatro réplicas para cada concentração da amostra, total de 20 organismos por concentração de amostra analisada para toxicidade. Durante as exposições, os organismos foram mantidos a 20°C (± 1), no escuro, sem alimentação e com os recipientes cobertos. O controle negativo é feito com a exposição de 20 organismos somente à água do cultivo, durante e nas mesmas condições do ensaio com amostras.

A partir do número de organismos imóveis por concentração da amostra foram calculadas as concentrações medianas que causaram imobilidade a 50% dos organismos [CE(I)50]. Para os cálculos dos valores de CE(I)50 utilizou-se o método estatístico Trimmed Spearman Karber, com correção de Abbot (CETESB, 1986).

Os ensaios de toxicidade foram avaliados também pela execução de ensaios com substância referência, com a exposição dos organismos somente à água de cultivo, nas mesmas condições dos demais. O cloreto de potássio (KCl) foi a substância utilizada como referência de toxicidade para avaliar a qualidade do trabalho realizado com as amostras (sensibilidade dos organismos), validar seus resultados e para a composição da carta-controle.

1.8 Ensaios de Toxicidade Aguda com *Vibrio fischeri*

O sistema que utiliza as bactérias luminescentes é composto por um fotômetro e um compartimento com poços que permitem a manutenção do estoque de bactérias a 4°C $\pm$ 0,5 e uma série de poços onde são preparadas a série de diluição das amostras e a série de leitura (totalizando 30 espaços) mais um poço de leitura, sendo que este último bloco fica mantido a 15°C $\pm$ 0,5 (Figura 8).

Figura 8: Sistema MICROTOX®, utilizado para medição da luminescência da bactéria *Vibrio fischeri*

A intensidade da luz das bactérias na amostra foi comparada a de um grupo controle. Na presença de substâncias tóxicas a bioluminescência diminui, sendo a quantidade de perda de luz proporcional à toxicidade da amostra. As metodologias utilizadas foram: a Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT NBR 15411-2:2006) e a Norma CETESB (L5.227:dez 2001).

O uso das fotobactérias em ensaios ambientais começou nos anos 60, no âmbito do monitoramento da poluição atmosférica. A partir da década de 70, ensaios com bactérias luminescentes passaram a ser usados com sucesso na determinação da toxicidade de amostras aquáticas, de sedimentos e de solos. Posteriormente, esses métodos foram normalizados em 1993 pelo DIN (Norma 38412 parte 34) e em 1998 pelo ISO (Norma 11348 parte 1) (Knie & Lopes, 2004).

As análises realizadas de acordo com a Norma ABNT podem ser executadas utilizando-se bactérias recém-cultivadas, em como bactérias liofilizadas ou desidratadas. As bactérias utilizadas nos ensaios deste projeto foram mantidas a -70°C . As suspensões de bactérias podem ser armazenadas a -20°C , mantendo-se condições de uso por cerca de um mês e em torno de -70°C entre dois a quatro anos (Knie & Lopes, 2004).

O Sistema Microtox® utiliza a bactéria marinha bioluminescente *Vibrio fischeri* como organismo-teste. O mecanismo de produção da luminescência, por ser um processo enzimático do metabolismo bacteriano, pode ser modificado ou sofrer danos

por substâncias tóxicas. Esse resultado é utilizado para a determinação da toxicidade das amostras (CETESB, 1987).

A inibição de quaisquer das inúmeras enzimas envolvidas nesse processo irá causar uma diminuição na produção da luz emitida pelas bactérias. Nessas bactérias, a luciferase utiliza a flavina, um aldeído de cadeia longa, em sua forma reduzida, e oxigênio para a produção de luz. Bioquimicamente, a via da bioluminescência é uma parte da cadeia de transporte de elétrons. Assim, a emissão de luz é o resultado do processo total da célula, ou seja, é a expressão da resultante de uma série complexa de reações bioquímicas produtoras de energia, além de detectar efeitos em outras estruturas da célula (Borrelly, 2001).

O ensaio permite a avaliação tanto de amostras de água doce quanto salina. Para uma amostra ser considerada salina esta deve ter salinidade mínima de 20g/L de cloreto de sódio (NaCl) (Knie & Lopes, 2004).

O critério de avaliação do ensaio é o decréscimo da luminescência medida após períodos de contato de 15 minutos e 30 minutos ou, opcionalmente, 5 minutos, considerando um fator de correção, que é uma medida das alterações da luminescência do controle durante o período de exposição. O efeito inibitório de uma amostra aquosa pode ser determinado como Fator de Toxicidade ou como valores de CE20 e/ou CE50. O ensaio permite utilizar diferentes esquemas de diluição.

A bactéria liofilizada foi reidratada com solução de reconstituição (água ultrapura) e mantida a 4°C durante todo o período de ensaios. A temperatura do ambiente foi mantida abaixo de 17°C. A primeira leitura da luminescência da bactéria foi feita antes de serem acrescentadas as amostras nas cubetas contendo apenas a bactéria e o diluente (reagentes específicos do sistema da Microbics). Em outra série de cubetas foram preparadas as diluições da amostra (fator de diluição 2). Após a leitura inicial (I_0) foi realizada a transferência de cada amostra para as cubetas contendo a bactéria e 15 minutos depois foi feita a segunda leitura da luminescência (I_{15}).

A análise estatística foi empregada para calcular os valores da CE(I)50 com base no valor do efeito gama (quociente entre a luz perdida e a luz remanescente) e a concentração da amostra, realizada com a Versão 7.82 do programa desenvolvido pela Microbics Corp. A reta obtida deve obedecer à seguinte operação matemática:

$$\ln C = a + b \ln \Gamma(t, T)$$

Equação 1: Cálculo da CE(I)50 para o ensaio de *V. fischeri*

Em que: C= Concentração da amostra; a= intercepção da reta; b= inclinação da reta; $\Gamma(t, T)$ = valor do efeito gama.

Os valores de gama (Γ) expressam a diminuição de luz do organismo-teste para cada diluição da amostra testada. Esses valores, utilizados para a determinação da CE50, são calculados de acordo com a seguinte fórmula:

$$\Gamma(t, T) = \frac{f_t \cdot I_0}{I_t} - 1$$

Equação 2: Cálculo dos valores de Gama (Γ)

Em que: $\Gamma(t, T)$ = efeito gama calculado para um período de tempo (t) a uma dada temperatura (T)

E o fator de correção (valor f_t) a partir da intensidade de luminescência medida, utilizando-se equação abaixo. Esse fator serve para corrigir os valores iniciais de I_0 de todas as cubeta do ensaio, antes que possam ser utilizadas como valores de referência para a determinação da diminuição da luminescência provocada pela amostra.

1.9 Carta Controle de sensibilidade

Segundo procedimento descrito na Norma da Associação Brasileira de Normas Técnicas, NBR 12713:2004, mensalmente a sensibilidade do organismo-teste deve ser avaliada por meio de um ensaio com substância referência. O valor obtido por ensaio de sensibilidade deve estar compreendido num intervalo de ± 2 desvios-padrão em relação aos valores médios anteriormente obtidos para a mesma espécie. Um grupo

de 20 ensaios com a substância referência irá compor a carta-controle. O ensaio de sensibilidade deve ser realizado conforme as condições do ensaio definitivo.

O uso de substâncias de referência em laboratório de Ecotoxicologia é um procedimento rotineiro em programas de garantia da qualidade analítica, de estudos que utilizam testes de toxicidade aguda e crônica (Zagatto & Bertolotti, 2006). A escolha de uma substância de referência pode ser feita em função do objetivo do estudo.

Todos os procedimentos relacionados ao ensaio devem ser reavaliados, quando: dois resultados consecutivos estiverem além dos limites definidos na carta-controle, ou, sete resultados consecutivos estiverem de um mesmo lado da linha de tendência central (ABNT 12713, 2004).

A variabilidade dos resultados dos ensaios pode ser analisada (Equação 3) através do coeficiente de variação (CV), ou seja:

$$CV = \frac{S}{X} 100$$

Equação 3: Cálculo do coeficiente de variação

Em que: S= desvio padrão; X= média

De forma geral, um método ecotoxicológico é considerado bom quando a variação dos resultados, expressa pelo CV for inferior ou igual a 30%. Quando a sensibilidade dos organismos-teste estiver fora da faixa definida em uma norma, para uma determinada substância de referência, é sinal que ocorreu alteração de algum fator no ambiente do sistema do teste, razão pela qual este deve ser submetido a uma nova avaliação completa (Knie & Lopes, 2004; Zagatto & Bertolotti, 2006).

O controle de qualidade dos ensaios de toxicidade realizados no Laboratório de Ensaio Biológicos Ambientais foi estabelecido pela carta controle de sensibilidade dos organismos-teste ao fenol e ao cloreto de potássio para a bactéria *V. fischeri* e para o crustáceo *D. similis*, respectivamente.

1.10 Avaliação da Eficiência dos Processos de Tratamento

Neste item serão apresentados os métodos e as fórmulas utilizadas para a avaliação da eficiência dos dois tratamentos aqui estudados.

1.10.1 Redução da toxicidade

A avaliação da eficiência da irradiação por feixe de elétrons e da adsorção em zeólitas na redução da toxicidade aguda foi realizada através da transformação dos valores de CE(I)50 em Unidades Tóxicas (UTs). Os valores das UTs, diretamente proporcionais a toxicidade, foram obtidos pela Equação 4:

$$UT = \frac{100}{CE(I)50}$$

Equação 4: Transformação de CE(I)50 em Unidades Tóxicas

A partir dos valores de UTs obtidos foram calculados os percentuais de redução da toxicidade aguda entre a amostra bruta, a adsorvida e a amostra irradiada para cada dose aplicada.

1.10.2 Redução da cor

A porcentagem de remoção de cor foi calculada pela comparação dos valores de absorbância máxima obtidas no comprimento de onda correspondente (λ_{max}) do efluente antes e após a adsorção em zeólitas originadas a partir de cinzas de carvão e a irradiação com feixe de elétrons, segundo a seguinte expressão (Equação 5).

$$\% \text{ Remoção} = \frac{100 \times (\text{Absorbância}_{\text{antes}} - \text{Absorbância}_{\text{depois}})}{\text{Absorbância}_{\text{antes}}}$$

Equação 5: Obtenção da porcentagem de redução da cor

A leitura da coloração foi realizada no espectrofotômetro Cary 1E – Varian.

1.11 Parâmetros físico-químicos

1.11.1 pH

Foram realizadas leituras do pH antes e após a irradiação com feixe de elétrons, e, antes e após a adsorção em zeólitas, para monitorar o efeito de cada tratamento na concentração de hidrogênio na forma iônica.

Por outro lado, os organismos vivos são bastante exigentes quanto ao pH do meio em que vivem. Ao executar os ensaios de toxicidade não foram realizados ajustes de pH das amostras, pois, por tratar-se de efluentes reais.

Em um único experimento, o pH da amostra ACD02, da indústria química, foi corrigido antes do processamento por radiação. A correção do pH foi realizada por adição de solução de NaOH (0,1M).

1.11.2 Carbono total, carbono orgânico total e carbono inorgânico

As análises de Carbono Total (CT), Carbono Orgânico Total (COT) e Carbono Inorgânico (CI) foram realizadas para as soluções irradiadas e não-irradiadas, adsorvidas e não adsorvidas, utilizando-se o Analisador de Carbono Orgânico Total, o TOC modelo 5000A – Shimadzu Co (Laboratório de Pesquisa em Tratamento de Efluentes Orgânicos/CTR).

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados os resultados do estudo da eficiência do processo de tratamento de efluentes que contêm corantes por radiação ionizante proveniente de um acelerador de elétrons e da adsorção de zeólitas originadas de cinzas de carvão, sob uma abordagem ecotoxicológica. Assim, foram utilizados dois ensaios de toxicidade aguda padronizados, o ensaio com o microcrustáceo *Daphnia similis* e o ensaio com a bactéria luminescente *Vibrio fischeri*.

O objetivo não foi a comparação entre radiação e a adsorção e sim a apresentação de duas novas formas de tratamento para efluentes coloridos.

No total, foram analisadas oito amostras sendo três de uma indústria têxtil e cinco de uma indústria química que fabrica corantes, localizadas no estado de São Paulo. Códigos foram atribuídos às amostras a fim de preservar o nome das indústrias.

As amostras da indústria química receberam os seguintes códigos: ACD01, ACD02, ACD03, ACD04 e ACD05. As amostras da indústria têxtil receberam os seguintes códigos: BTV01, BTV02 e BTV03.

Na Tabela 5 são apresentados os valores de CE(I)50 obtidos com *Vibrio fischeri* e *Daphnia similis* para todas as amostras antes de serem submetidas aos dois tratamentos propostos neste estudo.

Tabela 5: Valores iniciais de CE(I)50 com intervalo de confiança para os dois organismos-teste

Amostra	<i>Vibrio fischeri</i>	<i>Daphnia similis</i> 24h	<i>Daphnia similis</i> 48h
ACD01	0,15 (0,06 - 0,42)	0,85 (0,67 - 1,09)	0,70 (0,52 - 0,70)
ACD02	1,98 (1,72 - 2,29)	2,91 (2,08 - 4,24)	0,16 (0,12 - 0,22)
ACD03	1,91(1,05 - 3,95)	7,02 (4,99 - 9,89)	4,38 (3,19 - 6,00)
ACD04	6,12 (3,61 - 10,85)	2,89 (2,36 - 3,54)	0,58 (0,38 - 0,89)
ACD05	0,45 (0,38 - 0,53)	1,26 (0,80 - 1,98)	1,00 (0,48 - 2,09)
BTV01	23,44 (5,30 - 113,60)	14,29 (8,48 - 24,18)	14,26 (11,69 - 17,39)
BTV02	14,83 (10,74 - 27,80)	43,85 (35,64 - 53,94)	42,44 (35,19 - 51,19)
BTV03	29,12 (10,75 - 89,34)	74,07 (68,97 - 79,56)	68,45 (61,42 - 76,41)

Conforme observado na Tabela 5, as amostras da indústria química apresentaram maior toxicidade inicial que a indústria têxtil para os dois organismos-teste: *Daphnia similis* e *Vibrio fischeri*. Lembrando que quanto menor o valor de CE(I)50, maior a toxicidade. Já para as unidades tóxicas o valor é diretamente proporcional, ou seja, quanto maior o valor de UT mais tóxica é a amostra.

A amostra mais tóxica da indústria química apresentou 666,67 unidades tóxicas, enquanto que a menos tóxica da indústria têxtil 3,43 unidades tóxicas, ambas para a bactéria *Vibrio fischeri*.

O processo de tingimento, na indústria têxtil, é considerado especialmente poluente devido aos altos teores de metais, sais, surfactantes e outras substâncias orgânicas utilizadas como coadjuvantes, sulfetos, acidez ou alcalinidade e solventes, além da cor propriamente dita. A presença e a quantidade destes poluentes dependerão do tipo de corante utilizado (Sottoriva, 2002).

Outra classe de compostos liberados em quantidades bastante grande no ambiente são os surfactantes (princípio ativo dos detergentes em geral). Estes compostos também podem estar muitas vezes presentes no lançamento de efluentes têxteis por serem úteis nos processos de lavagem de fibras e tecidos. Dois surfactantes do grupo aniônicos foram objetos de irradiação e avaliação de toxicidade por Romanelli em 2004.

As figuras 9 a 12 representam os valores obtidos de CE(I)50 iniciais para os organismos-teste utilizados neste trabalho, separados por origem do efluente e também por organismo-teste.

Figura 9: Toxicidade aguda em amostras da indústria química para a bactéria *Vibrio fischeri*

Figura 10: Toxicidade aguda em amostras da indústria têxtil para a bactéria *Vibrio fischeri*

Para as amostras da indústria química analisadas com a bactéria *V. fischeri* a amostra mais tóxica (ACD01) apresentou CE(I)50 igual a 0,15%, e a amostra menos tóxica (ACD04) apresentou uma CE(I)50 igual a 6,12%.

As amostras da indústria têxtil apresentaram valores de CE(I)50 mais elevados que a indústria química, ou seja, menos tóxicas, sendo a amostra mais tóxica a BTV02 com CE(I)50 de 14,83% e a menos tóxica (BTV03) 29,12%. Ou seja, ACD01

(amostra química mais tóxica) é 98,87 vezes mais tóxica que BTV02 (amostra têxtil mais tóxica). Esses altos valores de toxicidade aguda demonstram a problemática situação da emissão desses efluentes sem um tratamento adequado nos corpos receptores, demonstrando assim a necessidade de novos tipos de tratamento.

Figura 11: Valores de CE(I)50 iniciais das amostras da indústria química para o microcústáceo *Daphnia similis* em 24 horas e 48 horas

Figura 12: Valores de CE(I)50 iniciais das amostras da indústria têxtil para o microcústáceo *Daphnia similis* em 24 horas e 48 horas

Para as amostras da indústria química analisadas com o microcrustáceo *Daphnia similis* em 24 horas, a amostra mais tóxica (ACD01) apresentou CE(I)50 igual a 0,85%, e a amostra menos tóxica (ACD03) apresentou uma CE(I)50 igual a 7,02%.

Para as amostras da indústria têxtil o menor valor de CE(I)50 obtido foi para a amostra BTV01 com 14,29% e o maior valor foi de 74,07% para a amostra BTV03.

Para as amostras da indústria química analisadas com o microcrustáceo *Daphnia similis* em 48 horas, a amostra mais tóxica (ACD02) apresentou CE(I)50 igual a 0,16%, e a amostra menos tóxica (ACD03) apresentou uma CE(I)50 igual a 4,38%.

Para as amostras da indústria têxtil o menor valor de CE(I)50 obtido foi para a amostra BTV01 com 14,26% e o maior valor foi de 68,45% para a amostra BTV03.

Pode-se perceber que tanto para a bactéria como para o microcrustáceo os efluentes da indústria química mostraram-se altamente tóxicos, sendo a amostra menos tóxica a ACD03 com CE50 de 7,02%. Este valor mesmo sendo o menos tóxico para essa indústria é um valor muito baixo, mostrando a complexidade desse tipo de efluente, por isso a necessidade de algumas vezes a pré-diluição do efluente para o tratamento com a radiação ionizante e a adsorção em zeólitas.

As amostras da indústria têxtil apresentaram-se menos tóxicas, porém em alguns casos também apresentou uma alta toxicidade como no caso da amostra BTV02 que apresentou CE(I)50 de 14,29% para a bactéria.

Turíbio e colaboradores (2008) realizaram avaliação ecotoxicológica no efluente de uma indústria têxtil no Distrito Industrial de Natal/RN, quando foram utilizados peixes como os organismos-teste *P. lineata* e *D. rerio*. A CL50 (concentração letal mediana) calculada, para *P. lineata* foi de 0,1455% e para *D. rerio* 0,1645%, apresentando toxicidade muito elevada.

Nas Figuras 13 e 14 é possível visualizar CE(I)50 de todas as amostras tanto para a bactéria *V. fischeri* quanto para o microcrustáceo *D. similis*, e perceber a diferença entre a indústria química (códigos ACD) e a indústria têxtil (códigos BTV).

Figura 13: CE(I)50 de todas as amostras para *V. fischeri*

Figura 14: CE(I)50 de todas as amostras para *D. similis*

Tanto para o microcrustáceo como para a bactéria os efluentes da indústria química se mostraram muito mais tóxicos que os da indústria têxtil. Para a bactéria as amostras da indústria química apresentaram valor de CE(I)50 um pouco mais elevado do que para o microcrustáceo, mas assim mesmo continuam sendo muito tóxicas.

Knie e Lopes (2004) verificaram a qualidade dos efluentes das indústrias farmacêutica, têxtil, metal-mecânica, galvanoplastia e de bebidas. Para a bactéria *V. fischeri* foi verificado um fator de toxicidade de valor igual a 64 para a indústria têxtil, enquanto que para a *D. magna* esta mesma indústria apresentou fator de toxicidade igual a 16. Assim como a bactéria *V. fischeri* se mostrou mais sensível que *D. similis* para os efluentes da indústria têxtil analisados neste trabalho. O mesmo acontece para *D. magna*

em relação ao peixe *D. rerio* que se mostrou mais resistente para esse mesmo tipo de efluente.

1.12 Avaliação da Toxicidade após Irradiação com Feixe de Elétrons

Neste item são apresentadas as reduções da toxicidade das amostras após o tratamento com radiação ionizante. Foram aplicadas doses de radiação de 0,5kGy até 100kGy. As maiores doses foram aplicadas nos efluentes da indústria química, enquanto nos efluentes da indústria têxtil, foram aplicadas doses de radiação entre 0,5 e 3kGy.

Em alguns casos, foi necessária uma pré-diluição do efluente da indústria química devido a sua alta coloração, o que dificultava o tratamento.

Em função das pesquisas em desenvolvimento e da conscientização dos riscos ambientais e de saúde pela emissão dos corantes e de seus produtos de degradação, avanços importantes têm sido conquistados. Dentre alguns estudos que utilizaram corantes específicos em solução aquosa podem ser citados: foto-oxidação do corante “Reactive Orange 16” (Bilgi & Demir, 2005); irradiação dos corantes RR198 e RB5 com feixe de elétrons (Pinheiro *et. al.*, 2007). Outros estudos sugerem combinação de processos oxidativos avançados e a minoria das pesquisas utilizou efluentes reais (Higa *et. al.*, 2007).

De acordo com Petrovic e colaboradores (2006) a irradiação com feixe de elétrons pode ser considerada como o processo de oxidação mais eficiente atualmente e ao aplicá-lo com a finalidade de degradar múltiplas classes de surfactantes conseguiu decomposição de aproximadamente 95% para NPE1C e 97% para NPE2C (nonilfenóis) com 2 kGy.

A amostra ACD01 não apresentou redução da toxicidade após o tratamento com a radiação ionizante. Foi aplicada dose de radiação de 20kGy no efluente bruto e no efluente diluído a 30% e mesmo assim não foi possível uma redução da toxicidade inicial deste efluente observado no organismo-teste *D. similis*.

Já o efluente ACD02 apresentou redução da toxicidade após o tratamento com radiação ionizante em relação à redução da toxicidade analisada com a bactéria *V.*

fischeri e também com o microcrustáceo *D. similis*. Porém essa redução só foi alcançada em dois casos: quando houve adição de 2% de H_2O_2 na amostra antes da irradiação com variadas doses e também no caso onde houve correção do pH antes da irradiação com 20kGy, porém nestes dois casos foi necessário uma prévia diluição das amostras.

Para a *D. similis* foi obtida uma redução da toxicidade em até 97,59% em relação à amostra original. Neste caso a amostra sofreu ajuste de pH antes de ser irradiada (Figura 15).

Para a bactéria *V. fischeri* obteve-se uma eficiência de 88,73% para uma dose de radiação de 40kGy na amostra com 2% de H_2O_2 (Figura 16).

Não foi obtida uma eficácia no tratamento quando foi adicionado 5% de H_2O_2 à amostra antes da irradiação e também no caso onde a amostra foi irradiada sem correção de pH ou adição de H_2O_2 . Nestes casos a irradiação não foi eficiente na redução de toxicidade para *V. fischeri* e nem para *D. similis*.

Figura 15: Eficiência da irradiação na redução da toxicidade aguda

Figura 16: Eficiência da irradiação na redução da toxicidade aguda

Essas duas amostras (ACD01 e ACD02) apresentaram uma coloração inicial muito forte e também uma elevada toxicidade. Foi necessária uma pré-diluição antes da irradiação, porém não se obteve um efeito satisfatório.

As amostras ACD03 e ACD04 apresentaram uma boa redução da toxicidade após a aplicação de 40kGy de dose de radiação no efluente bruto, que não necessitou de diluição prévia.

A amostra ACD03 apresentou uma eficiência superior a 83% na redução da toxicidade inicial observada no organismo *V. fischeri* após receber dose de radiação de 40kGy. Para a *D. similis* a maior eficiência foi de 56% de redução da toxicidade inicial, também após dose de radiação de 40kGy (Figura 17).

Figura 17: Eficiência da irradiação na redução da toxicidade aguda

ACD04 apresentou CE50 inicial de 6,12 e após a irradiação esse valor foi para 8,05, ou seja, eficiência de 23,99%, com dose de radiação de 40kGy. Para *D. similis*, obteve-se redução de até 60% da toxicidade inicial da amostra (Figura 18).

Figura 18: Eficiência da irradiação na redução da toxicidade aguda

O efluente ACD05 foi submetido a radiação ionizante com dose de 40kGy. Não foi necessária uma pré-diluição deste efluente para o tratamento.

Este efluente apresentou bons resultados de redução de toxicidade após a radiação ionizante, sendo a menor eficácia para *D. similis* com 48% e a maior para *V. fischeri* com 83% de redução (Figura 19).

No trabalho de Pinheiro e seus colaboradores (2007), além da aplicação de radiação ionizante, também foi analisada a toxicidade dos corantes estudados (RR198 e RB5). Foi obtida redução de efeitos tóxicos de 84% com 5kGy para o corante RR198, enquanto que o corante RB5 não apresentou eficiência na redução da toxicidade.

Figura 19: Eficiência da irradiação na redução da toxicidade aguda

A Tabela 6 apresenta a eficiência obtida após a aplicação da radiação ionizante nos efluentes da indústria química. O melhor resultado foi para o efluente ACD02, porém este sofreu uma prévia diluição. Para aqueles que receberam dose de radiação de 40kGy, não foi necessária prévia diluição.

Tabela 6: Eficiência obtida na redução da toxicidade aguda após irradiação

Irradiação		
Dose (kGy)	Eficiência (%)	Efluente
20	0	ACD01
20	97,59	ACD02
40	83,85	ACD03
40	60,00	ACD04
40	83,93	ACD05

Os efluentes da indústria têxtil apresentaram melhores resultados, pois além de terem maior redução da toxicidade inicial, também não foi necessária uma dose de radiação ionizante muito alta, pois quanto mais elevada à dose de radiação, maior o tempo necessário para o tratamento.

O Efluente BTV01 foi dividido em duas partes: a primeira é em relação à amostra recebida e analisada logo após a sua chegada e já submetida aos dois tratamentos propostos, a segunda é em relação à amostra descongelada (que chamamos de BTV01b), dentro do prazo permitido pela Norma. Porém as características iniciais da amostra foram perdidas após o descongelamento. A amostra descongelada apresentou valores de toxicidade muito mais elevados do que em relação à amostra original, por isso foram tratadas como duas amostras distintas. Foi realizado somente o tratamento com a radiação ionizante no efluente BTV01b. Maior atenção foi dada ao efluente não congelado.

A amostra BTV01 obteve ótimas reduções no valor da toxicidade após a aplicação da radiação ionizante. As doses de radiação variaram entre 0,5 e 2,5kGy. A eficiência para 0,5kGy foi de 97% (Figura 20).

Figura 20: Eficiência da irradiação na redução da toxicidade aguda

O efluente BTV01b também obteve bons resultados em relação à redução da toxicidade. Este efluente apresentou maior toxicidade do que aquele não congelado. O efluente descongelado recebeu doses de radiação que variaram entre 0,5 e 2,5kGy. A máxima eficiência foi de 98,71% (Figura 21).

Figura 21: Eficiência da irradiação na redução da toxicidade aguda

O efluente BTV02 apresentou bons resultados de redução da toxicidade após a radiação ionizante para os dois organismos-teste. Para *V. fischeri* a máxima eficiência foi de 54% (Figura 22) já pra *D. similis* esse valor foi de 50% (Figura 23). As doses de radiação aplicadas variaram entre 0,5 e 2,5kGy. A redução da toxicidade foi correspondente ao aumento da dose de radiação, ou seja, quanto maior a dose, maior a redução da toxicidade da amostra.

Figura 22: Eficiência da irradiação na redução da toxicidade aguda

Figura 23: Eficiência da irradiação na redução da toxicidade aguda

O Efluente BTV03 não apresentou redução da toxicidade inicial após o tratamento com a radiação ionizante. A máxima eficiência foi de 19,24%. Foram testadas doses de radiação de 0,5 e 1kGy para o organismo-teste *V. fischeri*. Esse efluente apresentou baixa toxicidade inicial, sendo esse valor de 3,43 (Figura 24).

Para o microcrustáceo *D. similis* este efluente não apresentou redução na toxicidade. Foram aplicadas doses de radiação de 0,5 e 3kGy, e em ambos os casos a amostra tornou-se mais tóxica que a amostra original.

Figura 24: Eficiência da irradiação na redução da toxicidade aguda

A Tabela 7 apresenta os valores de eficiência obtidos após a aplicação da radiação ionizante em efluentes da indústria têxtil. As doses de radiação variaram de 0,5 a 2,5kGy, enquanto que para a indústria química foram aplicadas doses de radiação de 20 e 40kGy.

Tabela 7: Eficiência obtida na redução da toxicidade aguda após irradiação

Irradiação		
Dose (kGy)	Eficiência (%)	Efluente
0,5	97,42	BTV01
2,5	54,75	BTV02
1,0	19,24	BTV03

Castro e colaboradores (2008) avaliaram a eficiência de uma estação de tratamento de efluentes têxteis utilizando *Danio rerio* como organismo-teste. Foi possível observar a redução da toxicidade do efluente após o tratamento físico-químico empregado pela indústria. Para um efluente diluído a 25%, houve redução de mortalidade dos peixes de 83,3% para 67%.

Dalberto e colaboradores (2008) estudaram a redução da toxicidade de efluentes têxteis através do processo de eletroflotação utilizando o microcrustáceo *D. magna* e concluíram que este processo é ineficiente na detoxificação do efluente têxtil.

1.13 Avaliação da Toxicidade após Adsorção em Zeólitas

Neste item serão apresentados os valores obtidos para a redução da toxicidade após tratamento com as zeólitas dos tipos ZC6 e Z1M6. A eficiência do processo foi calculada através da redução das Unidades Tóxicas.

Lembrando que foi utilizado 1 grama de zeólita para cada 100ml de amostra (efluente) e que para a adsorção dos efluentes da indústria química foi necessária a diluição destes em até 0,1% em alguns casos e os efluentes da indústria têxtil não necessitaram de uma prévia diluição.

Assim como para as amostras analisadas para o tratamento com a radiação ionizante, as amostras da indústria química apresentaram maior toxicidade inicial quando comparadas com as amostras da indústria têxtil.

A adsorção em zeólita para os efluentes da indústria química se mostrou eficiente somente nos casos onde houve uma diluição da amostra antes da adsorção. A amostra ACD01 foi pré-diluída em 0,1% e a amostra ACD02 em 1,4%. As demais amostras (ACD03 e ACD04) tiveram pré-diluição de 5% e não apresentaram redução da toxicidade e a amostra ACD05 não foi submetida ao tratamento.

A amostra ACD01, da indústria química, apresentou redução da toxicidade em até 37% para o organismo-teste *Vibrio fischeri* adsorvido em zeólita ZC6. Porém esta amostra necessitou de pré-diluição para a adsorção em até 0,1%.

A Figura 25 mostra a redução da toxicidade do efluente ACD01 após a adsorção nas zeólitas ZC6 e Z1M6. É apresentado o valor inicial de unidades tóxicas (UTi), o valor final (UTf), ou seja, aquele obtido após a adsorção em zeólita e também a eficiência do tratamento.

Figura 25: Eficiência da adsorção na redução da toxicidade aguda

O efluente ACD02 também apresentou redução da toxicidade quando submetido à adsorção na zeólita Z1M6, observado no organismo-teste *D. similis*. O valor da eficiência foi de 85,84%. Essa amostra apresentava valor de toxicidade muito elevado, sendo este valor superior a 600Uts (Figura 26). Esta amostra necessitou uma pré-diluição de 1,40% para a adsorção em zeólita.

O efluente ACD02 tratado com a zeólita do tipo ZC6 não apresentou um resultado satisfatório, ou seja, após a adsorção este efluente tornou-se mais tóxico que a amostra original.

Figura 26: Eficiência da adsorção na redução da toxicidade aguda

O Efluente ACD03 também foi submetido à adsorção em zeólita ZC6, porém para este efluente a adsorção em zeólita não se mostrou eficaz. A amostra apresentou 52,36 unidades tóxicas iniciais e após adsorção este valor foi para 58,14 unidades tóxicas, para a bactéria *V. fischeri*.

O efluente ACD04 também foi submetido à adsorção em zeólita ZC6 e observado para o organismo-teste *V. fischeri*. Neste caso, a adsorção apresentou baixa eficiência na redução da toxicidade inicial da amostra. A redução da toxicidade deste efluente foi inferior a 10% (Figura 27).

Figura 27: Eficiência da adsorção na redução da toxicidade aguda

Magdalena e colaboradores (2008) estudaram a redução da toxicidade do azocorante Remazol Vermelho após adsorção em zeólita preparada a partir de cinzas de carvão do filtro ciclone e obtiveram redução de 93,87% da toxicidade inicial do corante.

O efluente ACD05 não sofreu tratamento de adsorção em zeólita. Este efluente foi tratado somente com radiação ionizante, como citado no capítulo anterior.

A Tabela 8 apresenta os valores de eficiência obtidos na redução da toxicidade aguda após a adsorção de efluentes da indústria química em zeólitas originadas a partir de cinzas de carvão.

Tabela 8: Eficiência obtida na redução da toxicidade aguda após adsorção em zeólitas

Adsorção		
Zeólita	Eficiência (%)	Efluente
ZC6	37,00	ACD01
Z1M6	85,84	ACD02
ZC6	0	ACD03
ZC6	8,26	ACD04

Os efluentes da indústria têxtil também foram avaliados quanto à toxicidade antes e após a adsorção em zeólitas. Os efluentes têxteis apresentaram bons resultados na redução da toxicidade inicial da amostra após adsorção em zeólitas originadas de cinzas de carvão. A menor redução de toxicidade foi para a zeólita Z1M6 com 22% de redução para o organismo *V. fischeri*, e quando submetido ao tratamento com ZC6 a redução foi de 85,16%, também para a bactéria *V. fischeri*. Os efluentes avaliados com o organismo-teste *D. similis* também apresentaram boas reduções na toxicidade.

O efluente BTV01 avaliado com o microcrustáceo *D. similis* submetido ao tratamento com as zeólitas ZC6 e Z1M6 apresentou baixos valores de toxicidade após a adsorção. A redução da toxicidade foi superior a 70% em relação ao efluente original. Já para a bactéria *V. fischeri*, a redução da toxicidade não foi tão elevada quanto para o microcrustáceo. A média de redução da toxicidade foi de 30% (Figuras 28 e 29).

Figura 28: Eficiência da adsorção na redução da toxicidade aguda

Figura 29: Eficiência da adsorção na redução da toxicidade aguda

O efluente BTV02 foi aquele que apresentou a máxima redução da toxicidade entre os efluentes da indústria têxtil tratados com zeólita. A redução foi superior a 80% em relação à amostra original (Figura 30). Este valor foi observado para *V. fischeri*. Para *D. similis* a redução foi inferior a 50%. Este efluente foi tratado com a zeólita ZC6.

Figura 30: Eficiência da adsorção na redução da toxicidade aguda

O efluente BTV03 após adsorção em zeólita ZC6 apresentou redução de toxicidade superior a 70%. Este efluente apresentava baixa toxicidade inicial (3,43 Uts), ou seja, um efluente não muito tóxico (Figura 31). Após a adsorção, esse mesmo efluente apresentou 0,88 unidades tóxicas, o que quer dizer que se tornou um efluente praticamente livre de toxicidade aguda. Estes valores foram observados para o organismo-teste *V. fischeri*.

Figura 31: Eficiência da adsorção na redução da toxicidade aguda

Immich (2006) estudou a redução da toxicidade do corante Azul Remazol RR com *Artemia salina* após adsorção com folhas de Neem. A concentração letal, CL50, encontrada para o corante Azul Remazol RR foi de 93,70% e após o processo de adsorção com Neem, a toxicidade foi mais elevada, pois CL50 foi reduzida em 60%, havendo a possibilidade de um aumento na toxicidade do efluente após o processo de remoção de cor por adsorção com as folhas de Neem. Verificou que o aumento da toxicidade, analisado com o microcrustáceo *D. magna*, no corante Azul Remazol RR após o processo de adsorção com folhas de Neem pode estar relacionado aos compostos bioativos presentes no extrato da folha, uma vez que estes também são utilizados no combate de pragas.

A Tabela 9 apresenta os valores de eficiência obtidos na redução da toxicidade aguda após a adsorção de efluentes da indústria têxtil em zeólitas originadas a partir de cinzas de carvão.

Tabela 9: Eficiência obtida na redução da toxicidade aguda após adsorção em zeólitas

Adsorção		
Zeólita	Eficiência (%)	Efluente
ZC6	79,71	BTv01
ZC6	85,16	BTv02
ZC6	74,34	BTv03

1.14 Carta Controle

A variabilidade dos resultados dos testes pode ser analisada através do coeficiente de variação (CV), que para o cloreto de potássio (KCl) em exposição de *Daphnia similis* resultou em 15,38% em 24 horas e 18,43% em 48 horas (Figura 32).

A Figura 33 representa a faixa de sensibilidade obtida para a bactéria luminescente *Vibrio fischeri* em um conjunto de ensaios realizados durante o projeto, para a substância referência fenol, cujo valor de CV foi de 12,22%.

Esses valores demonstram que o conjunto de testes de sensibilidade durante o projeto estava dentro das normas estabelecidas, ou seja, os valores obtidos para o coeficiente de variação foram abaixo de 30%. E como é demonstrado nas figuras a seguir, os valores encontram-se dentro dos limites.

Figura 32: Sensibilidade de *D. similis* 24h para substância referência – cloreto de potássio

Figura 33: Sensibilidade de *V. fischeri* para substância referência – fenol

1.15 Avaliação da Cor após Irradiação com Feixe de Elétrons

A Tabela 10 apresenta a máxima redução de cor obtida após a radiação ionizante para todos os efluentes analisados neste trabalho. As reduções na cor variaram de 30 a 96% em relação ao efluente real.

Tabela 10: Remoção de cor dos efluentes após a irradiação ionizante

Efluente	Remoção da Cor	
	Eficiência (%)	Dose (kGy)
ACD02	96,36	40,0
BTV01	35,95	2,5
BTV02	59,87	1,5
BTV03	70,34	2,0

Os valores apresentados na tabela anterior foram obtidos após a aplicação da radiação ionizante em efluentes reais. Grande parte de estudos realizados para a redução da cor, contempla a degradação de efluentes sintéticos, dificultando a comparação de resultados. Porém pode-se perceber que a redução da cor em efluentes reais foi bastante significativa, sendo essa redução superior a 96%.

Araújo e colaboradores (2006) estudaram a degradação de corantes reativos por oxidação com H_2O_2 /UV para a redução da cor. A concentração de corante na solução foi reduzida em até 98% para o corante Azul e 99,8% para o corante Vermelho utilizando-se uma concentração de H_2O_2 de 20 mM e 60 minutos de reação.

Hassemer (2006) realizou um trabalho com efluentes sintéticos, preparado em laboratório, com três corantes reativos. Os resultados mostraram uma remoção da cor superior a 90% depois de apenas 10 minutos de irradiação com lâmpada ultra-violeta,

para todas as concentrações de H_2O_2 testadas a pH 11 na diluição 1:10. Também estudou a remoção de cor em efluente industrial coletado no final do esgotamento do banho de tingimento de tecidos 100% algodão, ou seja, um efluente com forte coloração, e após uma hora de irradiação não houve variação significativa nos valores das absorbâncias. Já para o efluente industrial com baixa coloração o máximo de redução na cor foi de 13% após 45 minutos de irradiação com adição de peróxido de hidrogênio. Os efluentes da indústria têxtil analisados neste trabalho também apresentaram baixa coloração em comparação com os efluentes da indústria química e apresentaram redução de cor em até 70% após radiação ionizante.

Para os efluentes da indústria química, foram necessárias altas doses de radiação, que variaram entre 40 e 100kGy, para obter alguma redução na cor. Em alguns casos, como nas amostras ACD01 e ACD02, foi necessária uma pré-diluição, como já dito anteriormente.

O efluente ACD01 não apresentou eficiência para a redução da coloração com a irradiação ionizante.

Para o efluente ACD02, da indústria química, foi possível reduzir sua coloração em até 96% com dose de radiação de 40kGy. Porém, foi necessária uma prévia diluição deste efluente para que se conseguisse algum resultado. Neste caso a amostra foi diluída em 1%.

A Figura 34 é referente ao efluente ACD02, da indústria química. Foram aplicadas doses de radiação de 20 a 100kGy. É possível visualizar a redução da cor em função da dose aplicada. Quanto maior a dose de radiação, maior a redução da cor isto se deve a quebra dos grupos cromóforos presentes nas amostras. Outros autores também estudaram a redução da cor após o processo de irradiação, como: Duarte (1999), Borrely (2001), Lee (2002), Pinheiro (2007) e Higa (2007).

Figura 34: Redução da cor do efluente ACD02 após diferentes doses de radiação

A Tabela 11 apresenta a eficiência da radiação ionizante, com dose de 2kGy, nos efluentes da indústria têxtil para a redução da coloração. A eficiência variou entre 21 e 70%. Também são apresentados os valores de absorbância obtidos antes e após a aplicação da radiação ionizante. A leitura inicial apresentou valores de λ que variaram entre 0,2270 e 0,4433. Após a irradiação de 2kGy esta variação foi de 0,0996 e 0,1809.

Tabela 11: Eficiência da radiação ionizante com dose de 2kGy para a remoção da cor em efluentes da indústria têxtil

Amostra Bruta	Absorbância	Absorbância após radiação de 2kGy	Eficiência (%)
BTV01	0,2270	0,1787	21,28
BTV02	0,4433	0,1809	59,19
BTV03	0,3358	0,0996	70,34

A irradiação com feixe de elétrons se mostrou bastante eficiente em relação à redução de cor dos efluentes da indústria têxtil.

A Figura 35 mostra a redução de cor do efluente BTV03 depois de diferentes doses de radiação. Doses baixas, como 0,5 e 1kGy, já foram suficientes para se obter uma redução da cor.

Figura 35: Redução da cor em efluente em função de doses de radiação

Na figura anterior foi possível observar que o efluente recebido da indústria têxtil, representado pela linha azul, após radiação com dose de 2kGy reduziu sua cor em mais de 70% em 500nm. Uma dose de 0,5kGy já foi suficiente para produzir um efeito importante na redução de cor.

Os efluentes da indústria têxtil apresentaram resultados que variaram de satisfatório a bom em relação à redução de cor. A maior eficácia no tratamento foi para o efluente BTV03 com redução superior a 70% com dose de 2kGy. O pior resultado apresentado foi para o efluente BTV01 que além de apresentar a menor redução na cor, em comparação as demais amostras da indústria têxtil, foi a que recebeu maior dose de radiação ionizante (2,5kGy).

A Figura 36 mostra o efluente da indústria têxtil submetido a variadas doses de radiação. Essas doses foram de 0,5 a 2kGy. É possível perceber que quanto maior a dose aplicada, maior a redução na coloração.

Figura 36: Redução da cor do efluente BTV01 após diferentes doses de radiação

1.15.1 Combinação da radiação ionizante com peróxido de hidrogênio

Nesta etapa foi utilizado o peróxido de hidrogênio como oxidante e a radiação ionizante como agente ativador. O objetivo foi a redução da coloração e também da toxicidade.

Após comparação visual, foi possível perceber que a adição de peróxido de hidrogênio à amostra antes da irradiação por feixe elétrons potencializa a redução da cor e também torna o tratamento mais eficiente, proporcionalmente a concentração adicionada, ou seja, quanto mais peróxido, maior a redução da cor (Figura 37).

Porém deve-se tomar o cuidado quanto à quantidade de peróxido de hidrogênio adicionado, pois, após ensaios de toxicidade realizados com *Daphnia similis* e *Vibrio fischeri*, foi notado um aumento na toxicidade aguda para os efluentes que continham peróxido (comparados com efluentes que não continham peróxido), e esse aumento foi proporcional a quantidade adicionada.

Figura 37: Combinação de processos: irradiação por feixe de elétrons + H_2O_2 . Em “a” foi adicionado 2% de H_2O_2 enquanto em “b” 5%.

A figura anterior mostra a coloração em função da quantidade de peróxido de hidrogênio adicionado à amostra antes da irradiação. É visivelmente notável a redução de cor. Nos frascos à esquerda (a) foi adicionado 2% de peróxido e o efluente foi submetido a variadas doses, e à direita (b) o efluente recebeu 5% de peróxido de hidrogênio e foi submetido às mesmas doses e foi possível perceber que com dose de 30kGy a coloração é diferente.

Na revisão de processos oxidativos avançados destacam-se: completa descolorização de “C.I. Reactive Blue 220” e de “C.I. Reactive Yellow 15” com a combinação de $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$. O corante “C.I. Reactive Blue 220” foi o mais difícil de conseguir descolorir enquanto que o “C.I. Reactive Yellow 15” foi o mais fácil. Por outro lado usando $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ conseguiu-se reduzir a cor em 20 min pelo processo em meio ácido (pH=3) (Tanja *et. al.*, 2003).

O peróxido de hidrogênio mostrou-se um eficiente oxidante, associado à radiação ionizante para a redução da cor, porém a quantidade ideal a ser adicionada precisa ser melhor estudada, para que não permaneça peróxido de hidrogênio residual, o que resulta em efeitos de toxicidade (Borrely, 2002).

1.16 Avaliação da Cor após Adsorção em Zeólitas

Neste item será mostrada a eficiência da adsorção de contaminantes em zeólitas originadas de cinzas de carvão, para a redução da cor em efluentes que contêm corantes.

A adsorção foi realizada em um período de 24 horas, onde o efluente permaneceu em contato com a zeólita sob agitação e em temperatura ambiente. Na Tabela 12 foram organizados dados de eficiência do processo através da redução da coloração das amostras. Nos espaços tracejados não foram verificados os valores de remoção da cor. Os efluentes foram tratados com as zeólitas ZC6 e Z1M6.

Observou-se nos ensaios de adsorção que embora a zeólita Z1M6 apresentasse maior eficiência de remoção de cor do que a zeólita ZC6, a separação sólido-líquido após o tratamento era dificultada.

Tabela 12: Redução da cor em efluentes que contêm corante após adsorção em zeólitas ZC6 e Z1M6

Efluente	Remoção da Cor (%)	
	ZC6	Z1M6
ACD01	77,00	90,00
ACD02	29,70	70,00
ACD03	18,00	-----
ACD04	0	-----
BTV01	13,20	-----
BTV02	61,10	-----
BTV03	20,50	-----

O efluente ACD05 não foi submetido a este parâmetro e os efluentes da indústria têxtil não foram pré-diluídos.

Os efluentes ACD01 e ACD02 foram tratados com as zeólitas ZC6 e Z1M6, enquanto os efluentes ACD03 e ACD04 foram tratados somente com a zeólita ZC6. Por outro lado, os efluentes da indústria têxtil foram tratados somente com a zeólita ZC6. Os efluentes da indústria química foram previamente diluídos em até 0,1% e os efluentes da indústria têxtil não necessitaram de diluição.

A zeólita Z1M6 apresentou maior redução na coloração em comparação com a zeólita ZC6, porém a zeólita Z1M6 apresentou maior dificuldade na separação sólido-líquido após o tratamento. Por isso, determinou-se que os tratamentos das amostras seriam feitos somente com a zeólita ZC6.

O efluente ACD01 apresentou boa redução de cor para as duas zeólitas testadas (ZC6 e Z1M6). A redução para ZC6 foi de 77% enquanto que para Z1M6 foi de 90%.

O efluente ACD02 também apresentou bom resultado para Z1M6, com redução de 70% na cor, já a zeólita ZC6 reduziu aproximadamente 30% a coloração.

O efluente ACD03 apresentou remoção na cor após adsorção em zeólita ZC6 igual a 18%, enquanto que o efluente ACD04 não apresentou eficiência na redução da cor após adsorção em zeólita ZC6. Este efluente foi pré-tratado na indústria com o processo de Fenton.

Para os efluentes da indústria têxtil, o que apresentou melhor resultado foi o efluente BTV02, onde a redução na cor foi superior a 60%. Os efluentes BTV01 e BTV03 apresentaram redução inferior a 30%. O efluente BTV02 não foi tratado na indústria, enquanto que os efluentes BTV01 e BTV03 sofreram tratamento biológico na indústria. Portanto, a combinação do tratamento biológico + adsorção em zeólita apresentou menor redução na coloração do que aquele efluente tratado somente com adsorção em zeólita originada de cinzas de carvão.

A Tabela 13 apresenta a redução da coloração dos efluentes da indústria têxtil após serem submetidos à adsorção em zeólita ZC6. Foi verificada a absorbância em 400nm. Após adsorção em zeólita, obteve-se uma redução na cor de 61% em relação à amostra original.

Tabela 13: Redução da cor após adsorção em zeólita ZC6

Efluente	Absorbância antes	Absorbância depois	Eficiência (%)
BTV02	0,8455	0,3279	61,22
BTV03	0,3943	0,3134	20,52

Como dito anteriormente, somente a adsorção em zeólitas (BTV02) produziu maior eficiência na redução na cor do que a combinação de processos (BTV03). A diferença na coloração foi quase três vezes menor naquela somente adsorvida.

Ferreira (2001) no uso de materiais porosos bidimensionais, à base de alumínio e magnésio, reduziu a coloração de um efluente da indústria têxtil contendo corante reativo e sulfuroso, reduziu sua coloração acima de 98%.

1.17 Parâmetros físico-químicos

1.17.1 pH

Foi verificado o valor de pH das amostras antes e após serem submetidos aos dois tratamentos propostos.

É sabido que algumas indústrias não tratam seus efluentes corretamente. Segundo um estudo realizado por Frey e colaboradores (1998), verificou-se que 90,70% das indústrias têxteis da Argentina não tratam seus efluentes ou não os tratam corretamente. O pH é um dos principais problemas relacionados ao descarte de efluentes não tratados corretamente.

Para o efluente da indústria química ACD02, depois de tratado com várias doses de radiação ionizante o pH variou entre 2,45 e 3,00. Também foram analisadas amostras com adição de peróxido de hidrogênio. No caso da amostra irradiada sem a adição do peróxido de hidrogênio, houve uma ligeira queda do valor, e para aquelas analisadas com o peróxido de hidrogênio, após a irradiação, houve um ligeiro aumento

do valor. Neste caso, todas as amostras continuaram sendo ácidas. A Tabela 14 apresenta os valores de pH obtidos antes e após o processo de irradiação.

Tabela 14: pH do efluente ACD02 ante e após radiação por feixe de elétrons

Amostra	Tipo de tratamento	pH
ACD02	Amostra bruta	2,45
ACD02	20kGy	2,35
ACD02	2% H ₂ O ₂ - 20kGy	3,03
ACD02	2% H ₂ O ₂ - 30kGy	2,95
ACD02	2% H ₂ O ₂ - 40kGy	2,98
ACD02	5% H ₂ O ₂ - 20kGy	2,83
ACD02	5% H ₂ O ₂ - 30kGy	2,81
ACD02	5% H ₂ O ₂ - 40kGy	2,81

Já para esse mesmo efluente tratado com adsorção, a amostra apresentou um aumento significativo no valor do pH. A amostra antes da adsorção apresentava pH com valor de 2,45 e após adsorção tanto em zeólita ZC6, como na Z1M6, a amostra ficou básica, sendo esse valor de pH correspondente a 10. A Tabela 15 apresenta a variação do pH após adsorção para o efluente ACD02 da indústria química.

Os efluentes brutos que apresentam um valor baixo de pH devem ter esse valor ajustado, antes do seu lançamento no corpo receptor, de acordo com as legislações vigentes.

Tabela 15: pH do efluente ACD02 antes e após adsorção em zeólitas

Amostra	Tipo de tratamento	pH
ACD02	Amostra bruta	2,45
ACD02	ZC6 - 1g	10
ACD02	ZC6 - 2g	10
ACD02	Z1M6 - 2g	10

O efluente ACD03 da indústria química também apresentou uma redução no valor do pH após a radiação ionizante com dose de radiação de 40kGy. O valor inicial era de 6,49 e após o tratamento esse valor foi reduzido quase à metade.

Este mesmo efluente (ACD03) tratado em zeólita ZC6 apresentou um aumento no valor do pH. Com pH inicial de aproximadamente 7, após adsorção este valor foi elevado para 10. Estes valores são apresentados na Tabela 16.

Tabela 16: pH do efluente ACD03 antes e após irradiação (40kGy)

Amostra	Tipo de tratamento	pH
ACD03	Amostra bruta	6,49
ACD03	40kGy	3,36
ACD03	ZC6	10,0

Já o efluente ACD04, também da indústria química, após sofrer tratamento com radiação ionizante, não teve seu valor alterado. Neste caso a dose de radiação foi de 40kGy. Não ocorreu uma variação no valor pH, pois este já apresentava um baixo valor na amostra real. Para o tratamento realizado em zeólita, o pH sofreu aumento de 2,09 para 5,00. A Tabela 17 apresenta os valores de pH para a amostra ACD04.

Tabela 17: pH do efluente ACD04 antes e após radiação ionizante de 40kGy

Amostra	Tipo de tratamento	pH
ACD04	Amostra bruta	2,09
ACD04	40kGy	2,09
ACD04	ZC6	5,00

Para as amostras da indústria têxtil, os valores iniciais de pH, não eram baixos, ou até mesmo as amostras não eram ácidas, como no caso das amostras vindas da indústria química.

O efluente BTV01 apresentou uma pequena variação do pH tanto após a radiação ionizante como após a adsorção em zeólitas. Essa variação de pH foi no máximo em até 2,00 em relação a amostra original (Tabela 18).

Tabela 18: pH do efluente BTV01 após tratamentos propostos

Amostra	Tipo de tratamento	pH
BTV01	Amostra bruta	8,00
BTV01	0,5kGy	8,99
BTV01	2,5kGy	8,82
BTV01	ZC6	10
BTV01	Z1M6	9

Para a amostra BTV02 também da indústria têxtil, o pH sofreu um ligeiro aumento tanto para a adsorção em zeólitas como para a radiação ionizante. A amostra inicial apresentava um valor de 7,54 e após adsorção esse aumentou para 9,00. E para a radiação, o pH inicial de 7,54 aumentou para 8,01 com dose de radiação de 2kGy. A única exceção é para a dose de radiação de 1,5kGy, onde houve uma redução no valor do pH (Tabela 19).

Tabela 19: pH do efluente BTV02 após tratamentos propostos

Amostra	Tipo de tratamento	pH
BTV02	Amostra bruta	7,54
BTV02	0,5kGy	7,78
BTV02	1kGy	7,82
BTV02	1,5kGy	7,00
BTV02	2kGy	8,01
BTV02	2,5kGy	7,84
BTV02	ZC6	9,00

A amostra BTV03 apresentou um comportamento igual às demais amostras da indústria têxtil. Tanto após a adsorção em zeólitas e irradiação, a amostra apresentou um ligeiro aumento no valor do pH, sendo a variação máxima 2,00 em relação a amostra original (Tabela 20).

Tabela 20: pH do efluente BTV03 após tratamentos propostos

Amostra	Tipo de tratamento	pH
BTV03	Amostra bruta	8,00
BTV03	0,5kGy	8,74
BTV03	1kGy	8,89
BTV03	1,5kGy	8,61
BTV03	2kGy	8,72
BTV03	ZC6	10

1.17.2 Carbono orgânico total

A avaliação do carbono orgânico total (COT) foi realizada para verificar a degradação dos corantes contidos nos efluentes pela transformação do carbono orgânico (CO) em inorgânico (CI).

O aumento do CI em uma amostra após o tratamento aplicado ocorre como consequência da transformação do COT em CI. Os valores de CT correspondem a soma do COT e do CI.

O carbono orgânico total foi analisado para as amostras ACD01 e ACD02, ambas originárias da indústria química que fabrica corantes. Avaliou-se o carbono orgânico total, tanto para a irradiação quanto para a adsorção com a zeólita ZC6 e Z1M6 (Tabela 21).

Para a zeólita ZC6 e para a zeólita Z1M6 não houve uma redução significativa do carbono orgânico total para o efluente ACD01 diluído a 0,1%. O mesmo aconteceu para a amostra ACD02 diluída a 50% tratada com radiação ionizante, com

doses que variaram de 20 a 100kGy. Seria necessário uma combinação de processos de tratamento para que houvesse uma redução significativa do COT.

Tabela 21: Carbono Orgânico Total analisado antes e após tratamentos

Amostra	Tratamento	Carbono Total (ppm)	Carbono Inorgânico (ppm)	Carbono Orgânico Total (ppm)
ACD01 - 0,1%	Amostra bruta	31,20	0,296	30,90
ACD01 - 0,1%	ZC6	88,99	62,09	26,90
ACD01 - 0,1%	Z1M6	89,36	65,32	24,04
ACD02 - 50%	bruta	614,70	1,899	612,80
ACD02 - 50%	20kGy	611,50	0,581	610,90
ACD02 - 50%	50kGy	605,60	0,447	605,10
ACD02 - 50%	75kGy	586,90	0,570	586,30
ACD02 - 50%	100kGy	580,00	0,605	579,30

Para os demais efluentes da indústria química (ACD03, ACD04 e ACD05) e os efluentes da indústria têxtil (BTV01, BTV02 e BTV03), não foi analisado o Carbono Orgânico Total.

Ferreira (2001) estudou as interações do corante Azul Reativo 19 com a superfície externa dos HDL (Hidróxidos Duplos Lamelares) através de isoterma de adsorção. Neste caso, foi obtido uma redução do carbono orgânico total.

6. CONCLUSÕES

- ✓ Os efluentes da indústria química (que fabrica corantes) apresentaram uma coloração superior aos efluentes da indústria têxtil, sendo necessário a sua diluição a 0,1% para a realização dos testes.
- ✓ A radiação somente foi eficiente aos efluentes da indústria química com doses superiores a 40kGy, enquanto que para os efluentes da indústria têxtil foram necessárias doses que variaram entre 0,5 e 3kGy.
- ✓ A adição de peróxido de hidrogênio à amostra antes da radiação, fez com que houvesse uma maior oxidação, sendo que a redução da coloração foi visivelmente superior àquelas irradiadas sem a presença do peróxido de hidrogênio. Porém, em altas quantidades, o peróxido de hidrogênio tornou-se tóxico aos organismos-teste.
- ✓ A adsorção em zeólitas originadas a partir de cinzas de carvão se mostrou muito eficiente na remoção da cor e da toxicidade dos efluentes da indústria têxtil
- ✓ Para os efluentes da indústria química, a adsorção mostrou-se eficiente quando a amostra foi pré-diluída em 0,1 ou 1,4%. Pré-diluições superiores a estes valores não apresentaram eficiência no tratamento.
- ✓ Tanto a irradiação quanto a adsorção induziram forte alteração do pH.
- ✓ Como consideração final, entende-se que tanto a radiação ionizante quanto a adsorção em zeólitas são eficientes para a redução da coloração e toxicidade em efluentes que contêm corantes.

ANEXO A

Pesquisa sobre descoloração de efluentes por feixe de elétrons e adsorção em zeólita			
Responsáveis: Sueli Ivone Borrely / Marcela Cantelli Higa			
Fone:			
e-mail:			
Dados do Efluente:			
Data da coleta:	____/____/____		
Hora:	____:____		
Ponto de amostragem: _____			
Algum desses parâmetros foram analisados?			
pH	sim _____	não _____	valor: _____
OD	sim _____	não _____	valor: _____
DBO	sim _____	não _____	valor: _____
DQO	sim _____	não _____	valor: _____
Condutividade	sim _____	não _____	valor: _____
Houve algum tratamento antes da coleta? Se sim, qual tecnologia?			
Existe algum parâmetro importante para a empresa que poderia (gostaria) ser pesquisado?			
Identificação da empresa (opcional):			
Responsável:			
e-mail:			
Fone/ramal: ()			

Obs: Todo efluente será representado somente por códigos

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABNT NBR 12713; Água – ensaio de toxicidade aguda com *Daphnia similis* Claus, 1876 (Cladocera, crustacea), 1993.
- ABNT NBR 12713; Ecotoxicologia aquática – toxicidade aguda – método de ensaio com *Daphnia* spp (Cladocera, Crustacea), 2004.
- ABNT NBR 15411-2; Ecotoxicologia Aquática – Determinação do efeito inibitório de amostras de água sobre a emissão de luz de *Vibrio fischeri* (ensaio de bactéria luminescente) parte 2: Método utilizando bactérias desidratadas, 2006.
- ALEXANDER, D. G. & CLARK, Mc. V. - The selection and limitation of phenol as a reference toxicant to detect differences in sensitivity among groups of rainbow trout (*Salmo gairdneri*). Water Research, 12: 1085 - 1090, 1978.
- ALMEIDA, E.; ASSALIN, M. R.; ROSA, M. A.; DURÁN, N. – Tratamento de efluentes industriais por processos oxidativos na presença de ozônio. Quím. Nova vol. 27 nº5. São Paulo, 2004.
- APHA. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 1995.
- ARAUJO, F. V. F.; YOKOYAMA, L.; TEIXEIRA, L. A. C. - Remoção de cor em soluções de corantes reativos por oxidação com H₂O₂/UV. Quím. Nova vol.29 no.1 São Paulo Jan./Feb. 2006
- ARSLAN-ALATON, I.; GURSOY, B. H.; SCHMIDT, J. - Advanced oxidation of acid and reactive dyes: Effect of Fenton treatment on aerobic, anoxic and anaerobic processes. ScienceDirect, p. 117 – 130, 2008.
- BALAN, D. S. L. & MONTEIRO, R. T. R. – Descoloração de indigotina azul por basidiomicetos lignolíticos. In: Workshop sobre biodegradação, Campinas SP, Anais p. 252, 1996.
- BARR, D. P. & AUST, S. D. – Mechanisms white rot fungi use to degrade pollutants. Environmental Science Technology v.28, n.2, p. 78-87, 1994.
- BARRER, R.M. - Hydrothermal Chemistry of Zeolites. London: Academic Press, p. 360, 1982.
- BEATRICI, A. C. – Avaliação da fertilidade e sensibilidade de *Daphnia similis* (Crustacea, Cladocera) submetida a três diferentes dietas. Dissertação de Bacharelado, universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2001.
- BILGI, S.; DEMIR, C. Identification of photooxidation degradation products of C.I. Reactive Orange 16 dye by gas chromatography and mas spectrometry. Dyes and Pigments 66 (2005) 69-76
- BIRGE, W. J.; BLACK, J. A.; WESTERMAN, A. G. - Short-term fish and amphibian tests for determining the effects of toxicant stress on early life stages and estimating chronic values for single compounds and complex effluents. Environmental Toxicology and Chemistry, 49: 807 – 821, 1985.
- BORRELY, S. I. - Tratamento de esgoto sanitário com o uso de acelerador de elétrons, Dissertação (Mestrado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – USP, São Paulo, 1995.
- BORRELY, S. I. - Domestic Effluent: Disinfection and organic matter removal by ionizing radiation (in: Environ. Applic. of Ioniz. Rad.), 1998.
- BORRELY, S. I. - Avaliação da redução da toxicidade de efluentes tratados por irradiação com feixe de elétrons, por meio de testes de toxicidade aguda. Tese (Doutorado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – USP, São Paulo, 2001.

- BORRELY, S. I.; MORAES, M. C. F.; ROMANELLI, M. F.; CHERBAKIAN, H.; SILVA, G. P. - Whole acute toxicity removal from industrial and domestic effluents treated by electron beam radiation: emphasis on anionic surfactants. *Rad. Phys. and Chem. (Oxford)*. V.71, p.463-465, 2004.
- BRAGA, E. S.; Bioquímica Marinha e efeitos da poluição nos processos bioquímicos. 2ª edição. São Paulo, SP: FUNDESPA, 2002.
- BRECK, D.W - Zeolite Molecular Sieve; JOHN WILEY & SONS: New York, 1984.
- BULICH, A. A. - A practical and realible method for monitoring the toxicity of aquatic samples. *Process. Biochem.* March/April, 45-47, 1982.
- CAOVILLA, M.; SMANIOTTO, A.; DALLAGO, R.; PERGHER, S. B. C. - Zeólita NaX para remoção de corante Azul de Metileno. *Espaço Química 2004, Vol. 1, No 1*
- CARDOSO, E. de M. – Programa de Integração CNEN, Módulo Informação Técnica, 2003.
- CASTRO, A. A. A. S.; SANTOS, P. I. M.; COSTA, A. A. O.; MEDEIROS, G. F. – Avaliação da eficiência de uma estação de tratamento de efluentes têxteis em Natal/RN, utilizando o *Danio rerio* como organismo-teste. Livro de resumos X congresso Brasileiro de Ecotoxicologia. Bento Gonçalves/RS, 2008.
- CAVINATTO, V. M. - Saneamento Básico: fonte de saúde e bem-estar. São Paulo. Ed. Moderna. Coleção Desafios, 1992.
- CESAR, A.; SILVA, S. L. R.; SANTOS, A. R. – Testes de toxicidade aquática no controle da poluição. Universidade Santa Cecília. Santos, SP, 1997.
- CETESB. Programa Bioensaios – Relatório Final Anual 1979. Vol. I. São Paulo, Relatório Técnico, 275p, 1979.
- CETESB. Programa Bioensaios – Relatório de atividades/1980. São Paulo, Relatório Técnico, 55p + anexos, 1980.
- CETESB L5.018. Água – Teste de toxicidade aguda com *Daphnia similis*, Claus 1876 (Cladocera, Crustacea). 27p. (Norma Técnica), 1986.
- CETESB L5.227 – Bioensaio de toxicidade aguda com *Photobacterium phosphoreum*, sistema microtox. (Método de ensaio), 1987.
- CETESB L1.022 – Utilização de produtos biotecnológicos para tratamento de efluentes líquidos, resíduos sólidos e recuperação de locais contaminados, Set/1994.
- CETESB – Métodos para a avaliação da toxicidade de poluentes a organismos aquáticos. São Paulo, v. 1, 1997.
- CETESB L5.227 – Teste de toxicidade com a bactéria luminescente *Vibrio fischeri* (método de ensaio), Dez/2001.
- CETESB: compilação de técnicas de prevenção à poluição para indústria têxtil; 2005.
- CETESB. Relatório Técnico: Estudo de genotoxicidade de amostras da Bacia do Ribeirão dos Cristais, 2006.
- CETESB. Relatório de qualidade das águas interiores do Estado de São Paulo. São Paulo: Relatórios/Secretaria do Meio Ambiente, 2006.
- CETESB: Cursos e Treinamentos. Controle Ecotoxicológico de efluentes líquidos, 2007.
- CONAMA, RESOLUÇÃO Nº357, 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, 2005.

DEER, W.A.; HOWIE, R.A.; ZUSSMAN, J.; Minerais constituintes das rochas – uma introdução, Fundação Calouste Gulbenkian: Lisboa, 1966.

D'OCA, SELIMAR IRMA PAIS MONTES & PINTO, FLÁVIA SANTOS TWARDOWSKI. Testes de qualidade têxtil, SENAI-RS / CEP SENAI de Moda e Design. 02 maio 2007.

DUARTE, C. L.; Aplicação do processo avançado de oxidação por feixe de elétrons na degradação de compostos orgânicos presentes em efluentes industriais. Tese (Doutorado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – USP, São Paulo, 1999.

ENVIRONMENT CANADA. Guidance document on control of toxicity test precision using reference toxicants. Report EPS 1/RM/12. 85p, 1990.

FANG, X. & WU, J. - Some remarks on applying technology combined with others methods to the treatment of industrial wastes. Radiat. Phys. Chem., v. 55, 1999.

FERREIRA, ODAIR PASTOR - Desenvolvimento de Materiais Porosos Bidimensionais, à Base de Al e M (Zn, Mg), para Uso na Remediação de Efluentes de Indústrias Têxteis. Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas, 2001.

FONSECA, F. V.; YOKOYAMA, L.; TEIXEIRA, L. A. C.; BATISTA, T. P. - Estudo da degradação de corantes reativos por oxidação com H_2O_2 fotoativado com radiação ultravioleta. II Encontro Sobre Aplicações Ambientais de Processos Oxidativos Avançados. Livro de Resumos. Campinas 25 – 27 de Agosto de 2003.

FUNGARO, D. A. E SILVA, M. G. - Química Nova, 25 (6B), 1081 –1085. Utilização de zeólita preparada a partir de cinza residuária de carvão como adsorvedor de metais em água, 2002.

FUNGARO, D. A.; FLUES, M. S. M.; CELEBRONI, A. P.; Química Nova, 27 (4), 582-585. Estabilização de solo contaminado com zinco usando zeólitas sintetizadas a partir de cinzas de carvão, 2004.

FUNGARO, D. A. - Aplicação de material zeolítico preparado com cinzas de carvão no tratamento de águas contaminadas. Revista Meio Filtrante, ano III- n°. 09, pg 12 – 13, Abril/Maio/Junho de 2004.

FUNGARO, D.A.; IZIDORO, J.C. - Tratamento de efluentes industriais usando material zeolítico preparado com cinzas de carvão. In: Água – Fonte da Vida/ Prêmio Jovem Cientista e Prêmio Jovem Cientista do Futuro. Porto Alegre, RS: Gráfica e Editora Comunicação Impressa. pg 129 – 143, 2004.

FUNGARO, D. A.; IZIDORO, J. C.; ALMEIDA, R. S. - Remoção de compostos tóxicos de solução aquosa por adsorção com zeólita sintetizada a partir de cinzas de carvão. Eclética Química vol.30, número 2, 2005.

FUNGARO, D.A. Revista Meio Filtrante- ano IV – n°.18 – pg 5 - Artigo: Tratamento de drenagem ácida de mina usando zeólitas sintetizadas a partir de cinzas de carvão, 2006.

FUNGARO, D.A.; IZIDORO, J.C. - Remediação de drenagem ácida de mina usando zeólitas sintetizadas a partir de cinzas leves de carvão - Química Nova, 29 (4), 735-740, 2006a.

FUNGARO, D.A.; IZIDORO, J.C. – Estudo da remoção de íons metálicos em água utilizando zeólitas sintetizadas com cinzas de carvão – Periódico on line Tchê Química – vol. 3 (no. 5) – pg. 21-30. Jan/2006b.

GEHRINGER, P.; PROKSCH, E.; SZINOVATZ, W.; ESCHWEILER, H. - Decomposition of trichloroethylene and tetrachloroethylene in drinking water by a combined radiation/ozone treatment. Feat. Res. Vol. 22, No. 5, pp. 645-646, 1988a.

- GEHRINGER, P.; PROKSCH, E.; SZINOVATZ, W.; ESCHWEILER, H. - Radiation-induced Decomposition of Aqueous Trichloroethylene Solutions. *Appl. Radiat. hr.* Vol. 39, No. 12, pp. 1227-1231, 1988b.
- GIANNETO, G. - Zeolitas, características, propiedades y aplicaciones industriales, EdiT Ediciones Innovación Tecnológica: Caracas, 1990.
- GONÇALVES, M.; GUERREIRO, M. C.; BIANCHI, M. L.; OLIVEIRA, L. C. A.; PEREIRA, E. I.; DALLAGO, R. M. - Produção de carvão a partir de resíduo de erva-mate para a remoção de contaminantes orgânicos de meio aquoso. *Ciênc. agrotec.*, Lavras, v. 31, n. 5, p. 1386-1391, set./out., 2007.
- GOULDEN, C. E.; COMOTTO, R. M.; HENDRICKSON, J. A. JR.; HORNIG, L. L. & JOHNSON, K. L. Producers and recommendation for the culture and use of *Daphnia* in bioassay studies. In: *Aquatic Toxicology and Hazard Assesment*, 1982.
- GUARATINI, C.C.I. & ZANONI, M. V. B.; Corantes têxteis - Araraquara, 1999.
- HARVEY, B. G. - Introduction to Nuclear physics and Chemistry. Englewood Cliffs, N. J.: Prentice-Hall, 1969.
- HASSEMER, M. E. N. - Oxidação fotoquímica - uv/h_2O_2 - para degradação de poluentes em efluentes da indústria têxtil. Tese de Doutorado. UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA, 2006.
- HENMI, 1987. T. - Increase in cation exchange capacity of coal fly ash by alkali treatment. *Clay Sci.* 6 (1987), pp. 277-282.
- HIGA, M. C.; FUNGARO, D. A.; SOMEISSARI, E. S. R.; MAGDALENA, C. P.; GROSCHE, L. C.; NETO, A. C. N.; BORRELY, S. I. - Electron Beam Irradiation and Zeolites Adsorption Applied to Dyeing Effluents. *International Nuclear Atlantic Conference (INAC)*, p.15, 2007.
- ISO (Internacional Organization for Standardization). Determination of the inhibition of the mobility of *Daphnia magna* Satrus (Cladocera, Crustacea). ISO 6341-1982 (E). 9p., 1982.
- KAMMRADT, P. B. - Remoção de cor de efluentes de tinturarias industriais através de processo de oxidação avançada. Dissertação (Mestrado), Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2004.
- KIMURA, I. Y.; GONÇALVES Jr., A. C.; STOLBERG, J.; LARANJEIRA, M. C. M.; FÁVERE, V. T. - Efeito do pH e do tempo de contato na adsorção de corantes reativos por microesferas de quitosana. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, 1999.
- KNIE, J. L. W. & LOPES, E. W. B.; Testes ecotoxicológicos: métodos, técnicas e aplicações - Florianópolis: FATMA/GTZ, 289 p.: il., 2004.
- KUNZ, A.; PERALTA-ZAMORA, P.; MORAES, S. G.; DURÁN, N. - Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. *Quím. Nova*, vol 25, nº 01, 2002.
- LEE, D. R. - Reference toxicants in quality control of aquatic bioassays. In: *Aquatic invertebrate bioassays*. A. L. BUKEMA, JR. & JOHN AIRNS, JR., eds. Philadelphia, American Society for Testing and Materials. p. 189-199; 1980.
- LEE, M. J. - Status of radiation treatment of liquid sample in Korea. Korea Atomic Energy Research Institute, Daejeon; JAERI-Conf. 2003-016. FNCA 2002.
- LIMA, L.; PERALTA-ZAMORA, P.; SALES, L. H. M. - Avaliação do processo fotoeletroquímico na degradação de corantes reativos. VI Simpósio Ítalo Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental. ABES - Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental, 2002.
- LOPES, S.; Bio. Volume único. Ed. Saraiva, São Paulo, SP. 1999.

- LUZ, A.B. - Zeólitas: propriedades e usos industriais. Rio de Janeiro: CETEM; CNPq, p. 37, il. (Tecnologia mineral, 68), 1994.
- MARRARA, A. C. T.; SIVIERO, A. R. - Avaliação Ecotoxicológica e Físico-Química da Água Superficial do Ribeirão Tatu no Município de Limeira-SP. *O Biológico*, v. 68, p. 324/196, 2006.
- MARTINS, M. A.; FERREIRA, I. C.; SANTOS, I. M.; QUEIROZ, M. J. e LIMA, N. – Estudos de biodegradabilidade de corantes azo de aplicação têxtil por *Phanerochaete chrysosporium*. Universidade do Minho, Braga, 1999.
- NOUAILHETAS, Y. ; ALMEIDA, C. E. B.; PESTANA, S. – Apostila Educativa. Radiações Ionizantes e a vida. Comissão Nacional de Energia Nuclear.
- ODUM, E. P. – Ecologia. Ed. Guanabara, 1988.
- PEREIRA, W. S. & FREIRE, R. S. - Ferro Zero: uma nova abordagem para o tratamento de águas contaminadas com compostos orgânicos poluentes. *Quim. Nova*, vol. 28, nº01, São Paulo, 2005.
- PETROVIC, M.; GEHRINGER, P.; BARCELO, D. RADIOLYTIC decomposition of multi-class surfactants and their biotransformation products in sewage treatment plant effluents. *Chemosphere*, 2006.
- PINCHEIRA, C.; LIZAMA, C.; FREER, J.; MANSILLA, H. D. - intermediarios de la oxidacion fotocatalizada de RB-19 y su relacion con la toxicidad aguda. II Encontro Sobre Aplicações Ambientais de Processos Oxidativos Avançados. Livro de Resumos. Campinas 25 – 27 de Agosto de 2003.
- PINHEIRO, A. de S.; HIGA, M. C.; SILVEIRA, C. G.; BORRELY, S. I. - Toxicity and colour reduction for azo dyes submitted to electron beam irradiation. International Nuclear Atlantic Conference (INAC), p. 154, 2007.
- PINTO, R. F. – Determinação da sensibilidade de *Cynopoecilus melanotaenia* (Regan 1912) (Cyprinodontiformes, Rivulidae) para o sulfato de cobre, cloreto de sódio, e dodecil sulfato de sódio através de testes de toxicidade. Dissertação de Bacharelado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2001.
- PORTELA, C. M. S.. - Avaliação ecotoxicológica do Arroio Sapucaia, RS, com a utilização de diferentes metodologias em água superficial e sedimento. Dissertação de Mestrado, UFRGS, Porto Alegre, 89p., 2002
- RAND, G. M. – Fundamentals of aquatic toxicology: effects, environmental fate, and risk assessment. Ed Taylor & Francis; 2nd ed., 1125 p.; 1995.
- ROMANELLI, M. F. - Avaliação da toxicidade aguda e crônica dos surfactantes DSS e LAS submetidos à irradiação com feixes de elétrons; IPEN, São Paulo, 2004.
- SAMPA, M. H. de O.; MORITA, D. M.; BORRELY, S. I. – Utilização de feixe de elétrons de alta energia gerado em acelerador, no tratamento de águas de abastecimento e residuárias. IPEN-Pub-341, São Paulo, agosto/1991.
- SOTTORIVA, P.R.S. Degradação de corantes reativos utilizando-se processos oxidativos avançados. Curitiba, 2002. 114 p. Dissertação (Mestrado em Química) – Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná.
- SOTTORIVA, P.; RODRIGUES, M. B.; MELO, C. F.; PERALTA-ZAMORA, P.; SILVA, F. T.; PAIVA, T. C.B. - Remediação de efluente têxtil utilizando processo fotocatalítico UV/TiO₂. II Encontro Sobre Aplicações Ambientais de Processos Oxidativos Avançados. Livro de Resumos. Campinas 25 – 27 de Agosto de 2003.

TUNUSSI, J. L.; SOBRINHO, P. A. – Remoção de cor e nitrificação de efluentes de tinturaria têxtil através de processos biológicos anaeróbio-aeróbio. *Água Latinoamérica*, novembro/dezembro 2003.

VOLLHARDT, K. P. C. & SCHORE, N. E. – Química Orgânica: estrutura e função. 4ª ed. – Porto Alegre: Bookman, 2004.

ZAGATTO, A. & BERTOLETTI, E. - Ecotoxicologia Aquática – princípios e aplicações. São Carlos: RIMA, 478p., 2006.