



SEI-SICITE 2021

Pesquisa e Extensão para um mundo em transformação

## Avaliação da toxicidade do tratamento de corante com catalisador obtido de pilhas

### *Toxicity evaluation of dye treatment with battery catalyst*

Inara Giacobbo de Marco\*, Ana Paula de Oliveira Schmitz<sup>†</sup>,  
Elisângela Düsman<sup>‡</sup>

### RESUMO

O resíduo eletrônico não possui um método efetivo de reciclagem, seu descarte incorreto pode acarretar em danos ambientais, assim como efluentes contendo corantes têxteis. Nesse sentido, o objetivo do trabalho foi avaliar a toxicidade de soluções do corante têxtil azul reativo 5G tratadas com dois catalisadores produzidos a partir de pilhas zinco-carbono exauridas. Para isso, utilizou-se o teste de mortalidade com *Artemia salina* e teste de fuga com *Eisenia fetida*. A *A. salina* se mostrou um bioindicador mais sensível, apresentando toxicidade para todos os pH avaliados na concentração de 100% do tratamento fotocatalítico com óxido de zinco, bem como para o pH 2 do tratamento catalítico com óxido de zinco-manganês. Por outro lado, para a *E. fetida*, somente o pH 2 e 9 do tratamento fotocatalítico foram tóxicos ao bioindicador, e nenhum pH avaliado do segundo tratamento apresentou toxicidade. Apesar da toxicidade encontrada, ressalta-se o potencial de tratamento de efluentes têxteis pelos processos avaliados com os catalisadores recuperados de pilhas, desde que empregados processos de neutralização dos compostos intermediários formados após o tratamento.

**Palavras-chave:** catalisadores, teste de toxicidade, bioindicadores, *Artemia salina* L, *Eisenia fetida*.

### ABSTRACT

Electronic waste does not have an effective recycling method, its incorrect disposal may result in environmental damage, as well as effluents containing textile dyes. Thus, the aim of this study was to evaluate the toxicity of 5G reactive blue textile dye solutions treated with two catalysts produced from exhausted zinc-carbon cells. Thereunto, the mortality test with *Artemia salina* and the escape test with *Eisenia fetida* were used. *A. salina* proved to be a more sensitive bioindicator, showing toxicity for all pH evaluated at the concentration of 100% of the photocatalytic treatment with zinc oxide, as well as for the pH 2 of the catalytic treatment with manganese zinc oxide. On the other hand for *E. fetida*, only the pH 2 and 9 of the photocatalytic treatment were toxic to the bioindicator, no pH evaluated at second treatment showed toxicity. Despite the toxicity found, the potential for treating textile effluents by the processes evaluated with catalysts recovered from exhausted cells is highlighted, if processes for neutralizing the intermediate compounds formed after treatment are employed.

**Keywords:** catalysts, toxicity test, bioindicators, *Artemia salina* L, *Eisenia fetida*.

\* Engenharia química, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Francisco Beltrão, Paraná, Brasil; [inara@alunos.utfpr.edu.br](mailto:inara@alunos.utfpr.edu.br)

<sup>†</sup> Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campus Francisco Beltrão; [anapoliveira@utfpr.edu.br](mailto:anapoliveira@utfpr.edu.br)

<sup>‡</sup> Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Francisco Beltrão, Paraná, Brasil; [edusman@utfpr.edu.br](mailto:edusman@utfpr.edu.br)



## 1 INTRODUÇÃO

O resíduo eletrônico possui alto valor econômico agregado, contudo, ainda não existe um método efetivo para sua reciclagem (SINGH, 2020). Devido a presença de metais neste material, seu descarte incorreto pode acarretar problemas ambientais e de saúde pública, pois apresenta corrosividade, reatividade, toxicidade e bioacumulação (KEMERICH, 2013).

Dentre esses resíduos, as pilhas zinco-carbono (Zn-C) ganham destaque por serem amplamente empregadas e possuírem tempo de vida útil curto. Essas, apresentam três constituintes principais: bastão de grafite (coletor de corrente), ânodo (invólucro de zinco) e cátodo (pasta eletrolítica), tendo, em geral, o zinco e manganês como principais constituintes (BELARDI et al., 2011).

Por outro lado, a poluição de recursos hídricos com corantes têxteis também compromete processos naturais, como a fotossíntese, devido à dificuldade de penetração de luz na água, alteração de sua colocação e elevação da carga orgânica do meio (BARBOZA et al., 2019; SANTANA, 2020). Uma opção para degradação desses corantes, é a partir de processos catalíticos e fotocatalíticos empregando catalisadores metálicos, que podem ser produzidos a partir de pilhas exauridas. Porém, estes processos de degradação de poluentes orgânicos resultam em resíduos tratados com segurança toxicológica?

Nesse sentido, os testes de toxicidade são utilizados para avaliar o risco ambiental de ambos os resíduos citados, pelo uso de diferentes bioindicadores (BUSTOS-OBREGON; VARGAS, 2010). O uso conjunto da *Artemia salina* e *Eisenia fetida*, oferece um panorama em diferentes níveis tróficos dos riscos ambientais associados aos resíduos avaliados.

Sendo assim, o objetivo deste trabalho foi avaliar a toxicidade de soluções do corante têxtil azul reativo 5G tratadas com dois catalisadores produzidos a partir de pilhas Zn-C exauridas.

## 2 METODOLOGIA

### 2.1 Soluções dos tratamentos

Para os testes de toxicidade, foram utilizadas amostras de solução de corante azul reativo 5G antes e após tratamento catalítico/fotocatalítico. Para o catalisador óxido de zinco, obtido do ânodo da pilha, utilizou-se amostras após a degradação por fotocatalise com pH 2, 3, 4, 5, 6, 7, 9 e 11, e solução inicial do corante (bruto) com pH 7. Já para o catalisador óxido de zinco manganês, proveniente da pasta eletrolítica, foram utilizadas alíquotas da solução após tratamento de degradação por catálise com pH 2, 4, 6 e 8.

### 2.2 Teste de fuga com *Eisenia fetida*

O ensaio de fuga foi realizado de acordo com a norma NBR ISO 17512-1 (2011), em duplicata. As minhocas da espécie *E. fetida* utilizadas possuíam clitelo bem desenvolvido e massa corporal de 300 a 600 mg. Como solo, foi utilizado o solo artificial tropical, constituído de areia fina seca e peneirada (70%), caulim em pó (20%) e fibra de coco (10%). A umidade foi ajustada para 60% da capacidade máxima de retenção, pela adição de água filtrada no solo controle, amostras provenientes dos tratamentos catalítico/fotocatalítico no solo teste, e solução de ácido bórico ( $1 \text{ g H}_3\text{BO}_3 \text{ kg}^{-1}$  de solo) para o solo controle positivo.

Foram utilizados recipientes de polipropileno, com altura de 115 mm e dimensões de 175 x 132 mm. Sua tampa foi perfurada e volume interior dividido ao meio pela inserção de um divisor plástico removível. Para o experimento, metade de sua capacidade (300 g) foi preenchida com solo controle, e a outra parte pelo solo



teste ou controle positivo. Após, retirou-se o divisor e colocou-se 10 minhocas na linha divisória entre os dois solos.

Os recipientes foram mantidos no escuro por 48 horas, passado esse período o divisor plástico foi recolocado. E então realizou-se a contagem dos organismos em cada seção do recipiente. A análise dos dados foi realizada pela porcentagem de fuga do solo testado, indicada na Eq. (1). Para verificar a significância da resposta de fuga foi utilizado o teste estatístico de Fisher unicaudal, utilizando a média  $\pm$  desvio padrão do número de organismos encontrado em cada seção do recipiente.

$$fuga(\%) = \left( \frac{nC - nT}{N} \right) \times 100 \quad (1)$$

Sendo,

nC: número de minhocas encontradas no solo controle;

nT: número de minhocas encontradas no solo teste;

N: número total de minhocas.

### 2.3 Teste de mortalidade com *Artemia salina*

O teste de imobilidade/mortalidade com *A. salina* foi realizado segundo a metodologia proposta por Guerra (2001), seguido de modificações com base na ABNT NBR 13373 (2016). Após a eclosão dos cistos, os náuplios foram transferidos para poços de placas de cultivo de 24 poços, contendo 10 náuplios por poço e 2 mL das amostras dos tratamentos diluídas em solução de sal marinho ( $30 \text{ g L}^{-1}$ ) nas concentrações de 100%, 50%, 25%, 12,5%, 6,2% e 3,1%. Como controle salino, utilizou-se 2 mL da solução de sal marinho, e, como controle doce, diluições desta solução nas mesmas concentrações das amostras. Após 24 horas de incubação, sob mesmas condições da eclosão, foi realizada a contagem do número de náuplios mortos.

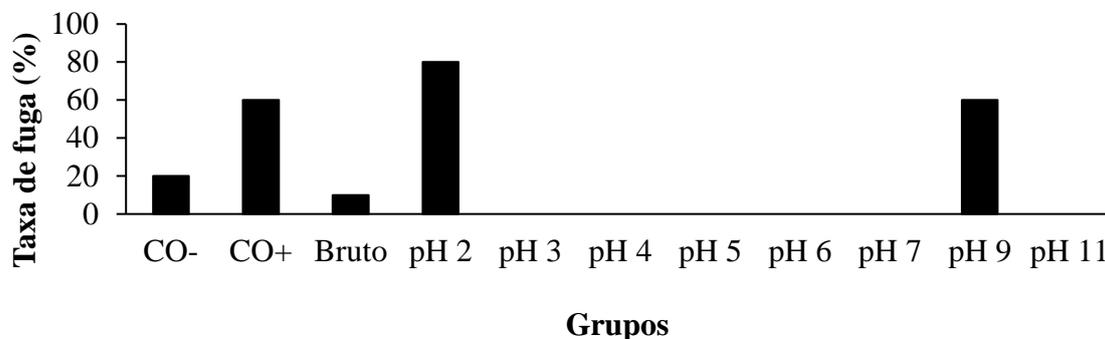
A análise estatística foi realizada com o *software Action Stat*, a média e o desvio-padrão do número de organismos mortos de cada amostra foi comparada com o controle negativo por meio do teste de Dunnet ( $\alpha = 0,05$ ;  $n = 4$ ) e os dados dos tratamentos foram comparados entre si pelo teste de Tukey ( $\alpha = 0,05$ ;  $n = 4$ ).

## 3 RESULTADOS

Para as amostras do corante azul reativo 5G, antes e após a degradação com o fotocatalisador de óxido de zinco (ZnO), a *Eisenia fetida* demonstrou toxicidade para o pH 2 e 9 (Fig. 1). Também, verificou-se distribuição homogênea dos organismos na ausência de contaminantes (CO-), e comportamento de fuga na presença de ácido bórico (CO+), validando os dados obtidos no teste. E apesar da toxicidade encontrada, não houve diferenças estatisticamente significativas pelo teste de Fisher unicaudal.

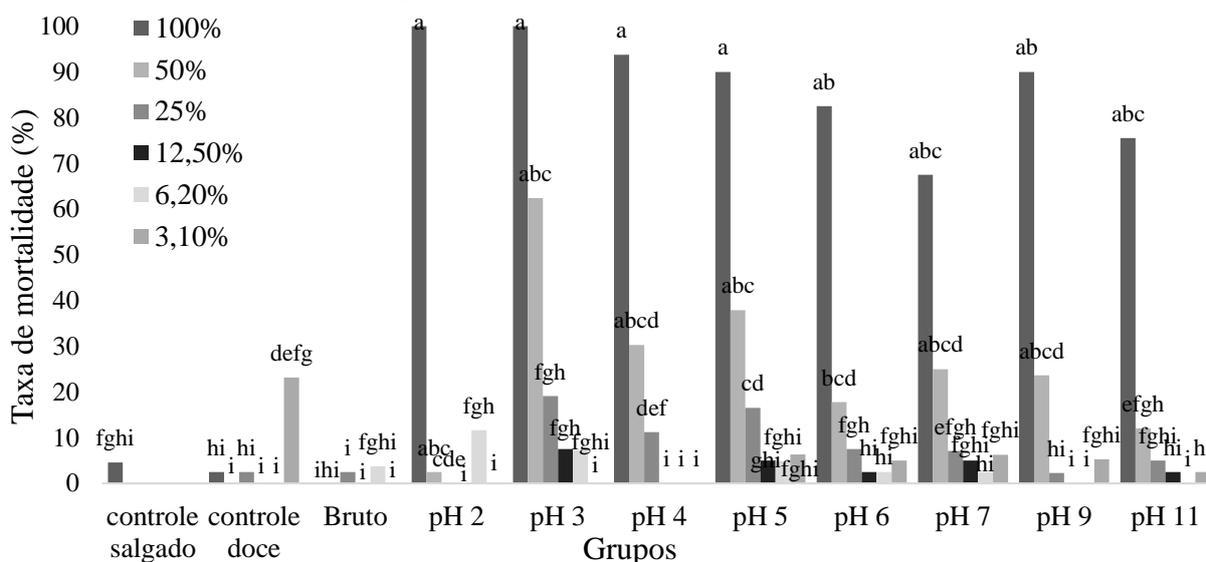
Por outro lado, na análise das mesmas amostras com o bioindicador *Artemia salina* (Fig. 2), as concentrações de 100% para todos os valores de pH, bem como as concentrações de 50% do pH 2 até o pH 9, e as concentrações de 25% do pH 2 e 5 foram estatisticamente diferentes do controle salgado (ambiente natural do bioindicador). Sendo assim, consideradas tóxicas para a *Artemia salina*. Durante a fotocatalise com o ZnO, observou-se igual degradação do corante em toda faixa pH avaliada (aproximadamente 98% para concentração inicial de  $100 \text{ mg L}^{-1}$ ). Assim, pode-se sugerir que a toxicidade observada para *A. salina* seja decorrente de produtos tóxicos formados durante o processo de fotodegradação, visto que a solução de corante azul reativo 5G inicial não apresentou toxicidade a este bioindicador.

**Figura 1 – Taxa de fuga dos organismos *Eisenia fetida* no solo controle e solos teste para as amostras de corante azul reativo 5G antes e após o tratamento com o fotocatalisador ZnO.**



Grupos  
Fonte: Autoria Própria (2021).

**Figura 2 – Taxa de mortalidade do bioindicador *Artemia salina* para as amostras de corante azul reativo 5G antes e após o tratamento com o fotocatalisador ZnO.**

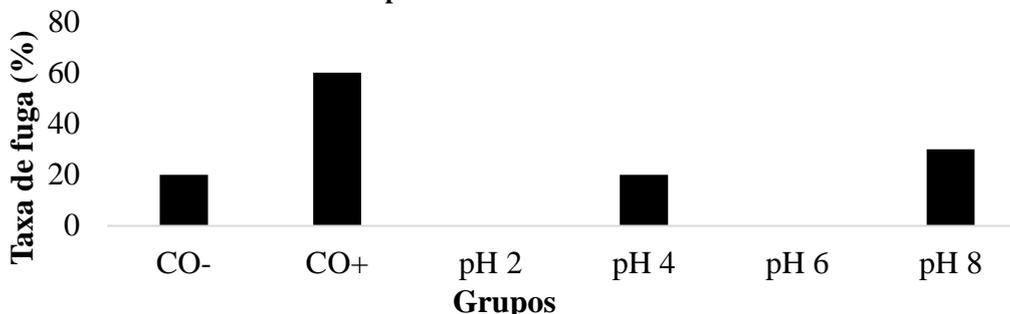


Fonte: Autoria Própria (2021).

Para a degradação do azul reativo 5G, após processo de catálise com o óxido de zinco-manganês ( $ZnMn_2O_4$ ), não foi observada toxicidade para as minhocas (Fig. 3). Novamente, esses resultados podem ser validados por meio do comportamento homogêneo apresentado no controle negativo e presença de toxicidade no controle positivo, como previsto na metodologia de análise. Além disso, também não houve diferenças estatisticamente significativas pelo teste de Fisher unicaudal (5% de significância).

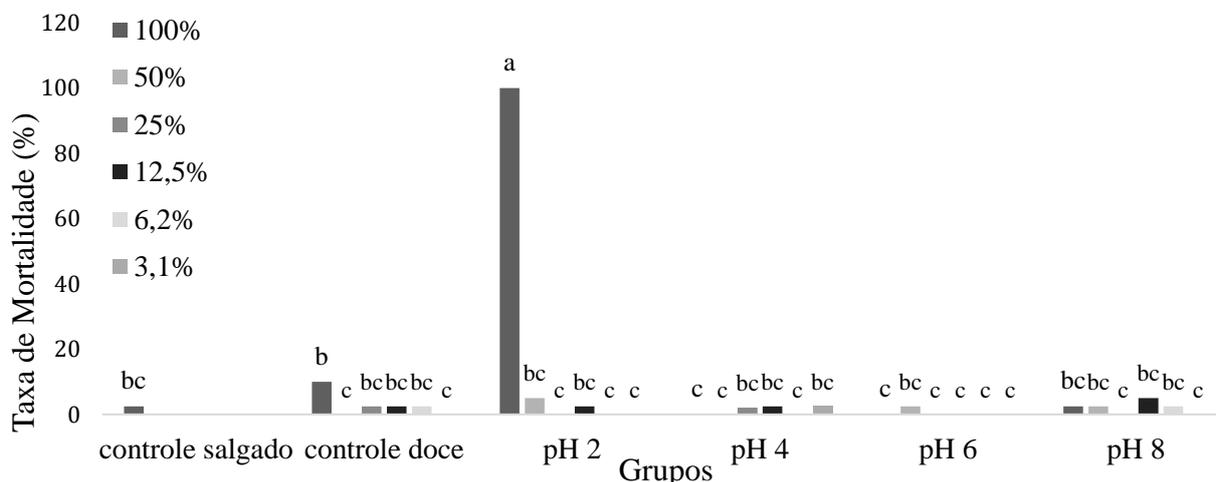
Já para o ensaio com *A. salina* das mesmas amostras tratadas com o catalisador  $ZnMn_2O_4$  (Fig. 4), somente a concentração de 100% referente ao pH 2 foi estatisticamente diferente dos controles tanto negativo (solução salina) como positivo (água destilada) e, portanto, apresentou toxicidade. O processo de catálise com o óxido de zinco-manganês só apresenta eficiência de degradação em pH inferior a 2 (aproximadamente 87% para concentração inicial de  $100 \text{ mg L}^{-1}$ ). Em contra partida, essa condição de pH apresentou toxicidade para a *Artemia salina* para a amostra bruta (sem diluição).

**Figura 3 – Taxa de fuga dos organismos *Eisenia fetida* no solo controle e solos teste para as amostras de corante azul reativo 5G antes e após o tratamento com o catalisador  $ZnMn_2O_4$ .**



Fonte: Autoria Própria (2021).

**Figura 4 – Taxa de mortalidade do bioindicador *Artemia salina* para as amostras de corante azul reativo 5G antes e após o tratamento com o fotocatalisador  $ZnMn_2O_4$ .**



Fonte: Autoria Própria (2021).

Dessa maneira, pode-se observar que para ambos os tratamentos analisados, a *Artemia salina* mostrou-se um bioindicador mais sensível que a *Eisenia fetida* para amostras sem diluição. Fato que pode estar relacionado ao próprio ambiente natural do microcrustáceo, pois em caso de descarte das amostras do corante em água corrente, ela se diluiria naturalmente, atenuando os efeitos tóxicos ao longo da passagem pelo líquido.

Com base nos resultados obtidos neste estudo para os ensaios de degradação do corante com os dois catalisadores, foram evidenciados fortes indícios que são gerados compostos tóxicos em ambos os processos de catálise e fotocatálise, sendo requeridas análises complementares. Nos dois casos, as amostras após os tratamentos de degradação em que foi averiguada toxicidade a *Artemia salina* coincidem com as condições de pH nas quais foi observada a degradação do corante azul reativo 5G, indicando-se que não houve a completa mineralização do poluente.

Ademais, mesmo não sendo verificada toxicidade para várias amostras avaliadas neste estudo, faz-se de grande relevância a avaliação de outros parâmetros físico-químicos e microbiológicos, bem como de outros bioindicadores em diferentes níveis tróficos. Somente a partir de uma caracterização completa é possível garantir a segurança para descarte dos resíduos de corante azul reativo 5G, tratados por fotocatálise/catálise, utilizando-se os dois catalisadores avaliados.



## 4 CONCLUSÃO

Identificou-se toxicidade especialmente para o bioindicador *Artemia salina*, nas amostras coincidentes das melhores condições de degradação do corante azul reativo 5G, para ambos os processos de fotocatalise e catálise. Contudo, ressalta-se o potencial de tratamento de efluentes têxteis pelos processos avaliados com os catalisadores recuperados de pilhas, tanto a nível de eficiência de degradação, como no quesito segurança toxicológica, desde que empregados processos de neutralização dos compostos intermediários formados após o tratamento, que apresentaram toxicidade.

## AGRADECIMENTOS

À Universidade Tecnológica Federal do Paraná pela concessão de bolsa pelo programa de bolsas de iniciação científica, fomentando este trabalho.

## REFERÊNCIAS

- Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR 13373: Ecotoxicologia aquática -Toxicidade crônica - Método de ensaio com *Ceriodaphnia ssp* (Crsutacea, Cladocera)**. Rio de Janeiro, 2016.
- Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR ISO 17512-1: Qualidade do Solo - Ensaio de fuga para avaliar a qualidade de solos e efeitos de substâncias químicas no comportamento**. Rio de Janeiro, 2011.
- BARBOZA, E. N. et al. Potencialidade da biodegradação de corantes têxteis. **Revista Brasileira de Gestão Ambiental**, Pombal, v. 13, n. 4, p. 14-19, 2019.
- BELARDI, G. et al. Characterization of spent zinc-carbon and alkaline batteries by SEM-EDS, TGA/DTA and XRPD analysis. **Thermochimica Acta**, v. 526, p. 169-177, 2011.
- BUSTOS-OBREGON, E. VARGAS, Á. Chronic toxicity bioassay with populations of the crustacean *Artemia salina* exposed to the organophosphate diazinon. **Biological Research**, v. 43, n. 3, p.357-362, 2010.
- GUERRA, R. Ecotoxicological and chemical evaluation of phenolic compounds in industrial effluents. **Chemosphere**, v. 44, n. 8, p. 1737-1747, 2001.
- HU, X. et al. A novel process on the recovery of zinc and manganese from spent alkaline and zinc-carbon batteries. **Journal of Hazardous Materials**, v. 411, n. 124928, 2021.
- KEMERICH, P. D. C. et al. Impactos ambientais decorrentes da disposição inadequada de lixo eletrônico no solo. **Engenharia Ambiental - Espirito Sando do Pinhal**, v. 10, n. 2, p. 208-209, 2013.
- SANTANA, R. M. R. **Tratamento de corantes têxteis através de processos Fenton: desempenho catalítico de reações homogêneas e heterogêneas, cinética de degradação e ensaios ecotoxicológicos**. 2020. 121 f. Dissertação (Mestrado) – Curso de Engenharia Química, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2020.
- SINGH, R. et al. Fastest Growing Waste: e-waste. **Asian Journal of Advanced Research and Reports**, v. 11, n. 1, p. 20-24, 2020.