

## II-006 - AVALIAÇÃO DA FITOTOXICIDADE DO TENSOATIVO CATIÔNICO, CLORETO DE HEXADECILTRIMETILAMÔNIO, APÓS TRATAMENTOS POR OZONIZAÇÃO E ELETRO-FENTON

**Mariana Silva de Paula<sup>(1)</sup>**

Bióloga pela Universidade do Grande Rio. Mestre em Engenharia Química pelo PPGEQ (IQ/UERJ). Doutoranda em Meio Ambiente pelo PPG-MA/UERJ. Atualmente trabalha com tratamentos de efluentes e testes de ecotoxicidade.

**Rodrigo Platt Moreira Ribeiro<sup>(2)</sup>**

Graduando em Engenharia Química pela UERJ. Atualmente é aluno de iniciação científica pelo Departamento de Tecnologia de Processos Bioquímicos (IQ/UERJ).

**Fábio Merçon<sup>(3)</sup>**

Professor Associado do Departamento de Tecnologia de Processos Bioquímicos (IQ/UERJ).

**Mônica Regina da Costa Marques<sup>(4)</sup>**

Professora Associada do Departamento de Química Orgânica (IQ/UERJ).

**Endereço<sup>(1)</sup>:** Rua São Francisco Xavier, 524 salas 304 e 305 – Instituto de Química – Pavilhão Haroldo Lisboa da Cunha - Maracanã – Rio de Janeiro - RJ - CEP: 20550-900 - Brasil - Tel: +55 (21) 2334-0563 - Fax: +55 (21) 2334-0527 - e-mail: [sdp.mari@gmail.com](mailto:sdp.mari@gmail.com).

### RESUMO

No presente trabalho, dois processos oxidativos avançados (ozonização e eletro-Fenton), foram aplicados para degradação de um tensoativo catiônico, o cloreto de hexadeciltrimetilamônio. O objetivo foi determinar qual o melhor tratamento para remoção da matéria orgânica sem geração de compostos intermediários mais tóxicos. Para ozonização, investigou-se a influência do pH e o uso de um antiespumante durante o processo. No processo eletro-Fenton, investigou-se apenas a influência do tempo necessário para máxima eficiência de remoção da matéria orgânica. Após os tratamentos oxidativos, a eficiência da degradação do tensoativo foi obtida a partir das análises de Carbono Orgânico Total (COT) e o monitoramento da toxicidade foi realizado através de ensaios com sementes de alface (*Lactuca sativa*). A maior eficiência de remoção do tensoativo foi obtida por ozonização em meio alcalino (73%), no tempo de 120 min, enquanto que para o eletro-Fenton, a eficiência máxima foi de 69%, no tempo de 60 min. Uma análise comparativa dos tratamentos evidencia o potencial de aplicação destas técnicas na degradação de tensoativos catiônicos. Verificou-se que o uso de antiespumante, nos ensaios de ozonização, não interfere na remoção do COT e que a resposta da técnica de EF é mais rápida do que a ozonização. A análise fitotoxicológica revelou que a solução de tensoativo, sem tratamento, é bastante tóxica para as sementes de alface, pois impediu o desenvolvimento da plântula. Após os tratamentos oxidativos a toxicidade diminuiu, sendo o melhor tratamento, a ozonização sem o uso de antiespumante. Com base nessas informações, os dois processos oxidativos são eficientes para a remoção de tensoativos catiônicos, evitando a contaminação dos recursos hídricos.

**PALAVRAS-CHAVE:** Tensoativo catiônico, ozonização, eletro-Fenton, fitotoxicidade, *Lactuca sativa*.

### INTRODUÇÃO

Compostos de amônio quaternário (CAQ) representam a maior classe de tensoativos catiônicos largamente difundidos no uso doméstico e nos setores industriais tais como: detergentes, emulsionantes, amaciadores, desinfetantes, inibidores de corrosão e biocidas (Patrauchan e Oriel, 2003; Ding e Tsai, 2003 e Lara-Martín et al., 2010). Estes compostos são tóxicos em baixas concentrações para diversos organismos, devendo ser removidos dos efluentes antes da sua descarga nas águas superficiais (Dantas et al., 2009). Os tratamentos convencionais, como o físico-químico seguido por processos biológicos, não são eficientes na degradação completa destes compostos orgânicos (Silva et al., 2015). Desta forma, torna-se necessário o uso de processos mais eficientes para remover ou melhorar a biodegradabilidade e diminuir a toxicidade dos CAQ.

Muitos processos têm sido realizados na tentativa de mineralizar tensoativos não biodegradáveis, como a ozonização ( $O_3$  convencional; ozonização catalítica;  $O_3/UV$ ;  $O_3/H_2O_2$ ), reação de Fenton, foto-Fenton, fotocatalise e oxidação eletroquímica (Carbajo et al., 2016; Silva et al., 2015; Lechuga et al., 2014; Dantas et al., 2009). Todos estes processos, quando otimizados, têm em comum a geração de radicais hidroxil ( $OH^\bullet$ ). Processos que geram ( $OH^\bullet$ ) são chamados de processos oxidativos avançados (POAs). As vantagens da formação destes radicais são: serem altamente reativos, oxidantes e serem pouco seletivos na desintegração e oxidação de moléculas orgânicas em solução.

A ozonização, por exemplo, apresenta várias vantagens em relação aos processos oxidativos convencionais, como o cloro, incluindo maior potencial de oxidação (2,07V), ausência de subprodutos clorados potencialmente cancerígenos e curto tempo de vida do agente oxidante. Em pH alcalino, o ozônio se decompõe levando à formação de radicais hidroxil cujo potencial de oxidação é ainda mais elevado (2,80 V). Outro processo bastante utilizado na degradação de compostos orgânicos é a reação de Fenton. A técnica consiste na geração de radical hidroxil através da transferência de elétrons entre o peróxido de hidrogênio e os íons ferrosos (reagente Fenton). Os processos oriundos da reação de Fenton (foto-Fenton, eletro-Fenton e cavitação-Fenton) foram amplamente estudados nos últimos anos e são considerados promissores para o tratamento de efluentes (Wang et al., 2016). A técnica eletro-Fenton (EF), é oriunda da combinação de processos eletroquímicos com a reação de Fenton, potencializando seu efeito, conforme mostra a equação 1.



O processo EF necessita da otimização de vários parâmetros para ser executada com eficiência, como pH,  $H_2O_2$ , densidade de corrente, tipo de eletrodo, natureza do eletrólito, concentração de ferro, dentre outros. O uso de um anodo de ferro como fonte *in situ* de íons ferrosos e adição de peróxido de hidrogênio no reator tem sido muito utilizado ultimamente. (Teixeira et al., 2017; Borba et al., 2014; Kurt et al., 2007).

A degradação do tensoativo catiônico, cloreto de hexadeciltrimetilamônio, ainda não foi completamente estudada. A maioria dos trabalhos são focados no seu tratamento ou na avaliação de sua toxicidade, e não na combinação de ambos. Assim, este trabalho tem como objetivo comparar a eficiência de dois processos oxidativos avançados (ozonização e eletro-Fenton) na degradação do tensoativo pela diminuição do carbono orgânico total (COT) e monitorar a toxicidade dos produtos formados utilizando como organismo-teste sementes de alface (*Lactuca sativa*). Um dos maiores problemas do uso da ozonização para o tratamento de tensoativos é a formação excessiva de espumas, assim, serão também avaliadas a eficiência de remoção e a toxicidade do uso de um antiespumante durante o processo de ozonização do tensoativo.

## MATERIAIS E MÉTODOS

### SOLUÇÃO TESTE

Uma solução teste na concentração de 22,8 mg L<sup>-1</sup> em água destilada foi preparada a partir de uma amostra comercial do tensoativo catiônico de cloreto de hexadeciltrimetilamônio (28%), fornecida por uma Indústria de Cosméticos localizada na Baixada Fluminense - Rio de Janeiro. O valor da concentração de carbono orgânico total (COT) da solução teste foi 71,62 mg L<sup>-1</sup>. Todos os experimentos foram realizados em triplicata.

### OZONIZAÇÃO

Os experimentos de ozonização foram realizados em um reator cilíndrico de 1,2 L. O ozônio foi produzido a partir de oxigênio puro por descargas elétricas utilizando um gerador fabricado por  $O_3R^\circ$ , que possui capacidade máxima de 3,64 g  $O_3$  h<sup>-1</sup> com fluxo de 1 L min<sup>-1</sup> de oxigênio. Foi ozonizado 1L da solução - teste e para promover uma eficiente transferência de massa do gás ozônio, utilizou-se um difusor poroso, localizado na parte inferior do reator. Quando o ozônio entra em contato com o meio líquido, formam-se bolhas, que dependendo do tipo de reator e tipo de solução teste, podem ocorrer transbordamentos, pelo excesso de espuma formada. Assim, foram realizados testes preliminares, sem uso de antiespumantes, a fim de verificar a intensidade da formação de espuma. Posteriormente, repetiram-se os testes, porém aplicando o uso de antiespumante, a base de óleo de silicone. Foram adicionadas gotas de silicone, de acordo com a metodologia de Dantas et al. (2009). Realizou-se uma medição de COT de uma solução em branco (água destilada + silicone). Neste ensaio verificou-se também a influência do pH 3, 6, 9 e 12 ajustados pela adição de soluções aquosas

de HCl (1 mol L<sup>-1</sup>) e NaOH (1 mol L<sup>-1</sup>), durante a reação. O gerador e o reator foram posicionados dentro da capela de exaustão a fim de impedir a saída do gás O<sub>3</sub> para o ambiente. Durante os experimentos foram recolhidas alíquotas de 20 mL para avaliar a diminuição do COT, a cada 15 minutos.

## ELETRO-FENTON (EF)

Os experimentos foram realizados em uma unidade de bancada de eletrofloculação com corrente alternada, composta de uma célula cilíndrica de 1,0 L de capacidade e eletrodo de ferro contendo 8 placas, cada uma possuindo 10,0 cm de altura, 5,0 cm de largura e 0,3 cm de espessura, separadas umas das outras por 1,0 cm. Neste experimento foram oxidados 1,0 L da solução teste à temperatura ambiente (25 ± 1 °C) em pH 3, ajustado com solução aquosa de HCl (1 mol L<sup>-1</sup>). A condutividade no meio foi mantida pela adição de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (0,03 mol L<sup>-1</sup>). Após ajuste do pH, o início do ensaio ocorreu com a adição de 1,2 g L<sup>-1</sup> de peróxido de hidrogênio P.A (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Vetec 30% v/v). A dosagem do peróxido de hidrogênio foi realizada com auxílio de uma bureta. Os experimentos ocorreram nas condições operacionais do reator com intensidade de corrente de 3A. As concentrações dos reagentes de EF foram definidas com base na literatura (Borba et al., 2014; Panizza et al., 2013; Brilas et al., 2009). A degradação do COT do tensoativo foi acompanhada variando-se o tempo de reação em intervalos de 15 min.

## ANÁLISES

Antes e após tratamento as amostras foram caracterizadas pelos métodos analíticos: pH (método potenciométrico M 1883 Analyser) e COT (TOC-L CSN Shimadzu).

## TESTE DE FITOTOXICIDADE

Os ensaios de fitotoxicidade aguda foram realizados, em triplicata, com o tensoativo antes e após os tratamentos oxidativos, utilizando como organismo-teste sementes de alface (*Lactuca sativa*). Os experimentos foram realizados em placas de petri, contendo 20 sementes de alface por placa. Adicionou-se 4 mL de água destilada ao grupo controle negativo (CN) e 4 mL do tensoativo (antes e depois dos tratamentos) ao grupo teste. As sementes foram mantidas em câmara de germinação tipo BOD 411D (Nova Ética®) a 22 ± 2 °C durante 120 h. Após 120 h, foram registrados o número de sementes germinadas e o tamanho da radícula de cada semente. A medição do alongamento das radículas foi realizada com auxílio de um paquímetro.

O objetivo foi determinar a taxa de germinação (%G) e a média de alongamento das radículas. O cálculo para obtenção da taxa de germinação é mostrado na equação 2.

$$\%G = \left(\frac{Sg}{Sn}\right) \times 100 \quad \text{equação (2)}$$

Onde,

Sg = n° total de sementes germinadas

Sn = n° total de sementes

Já os valores médios de alongamento das radículas (cm) foram utilizados para determinar o índice de crescimento relativo (ICR), conforme equação 3. Os valores de ICR foram divididos em três categorias de acordo com os efeitos de toxicidade observados: a) inibição da taxa de alongamento radicular, 0 < ICR < 0,8; b) sem efeitos significativos 0,8 ≤ ICR ≤ 1,2; c) estimulação da taxa de alongamento, > 1,2 ICR (Lumbaque et al., 2016, Young et al., 2012).

$$ICR = \frac{CRa}{CRc} \quad \text{equação (3)}$$

Onde,

CRa = comprimento da radícula na amostra

CRc = comprimento da radícula no controle

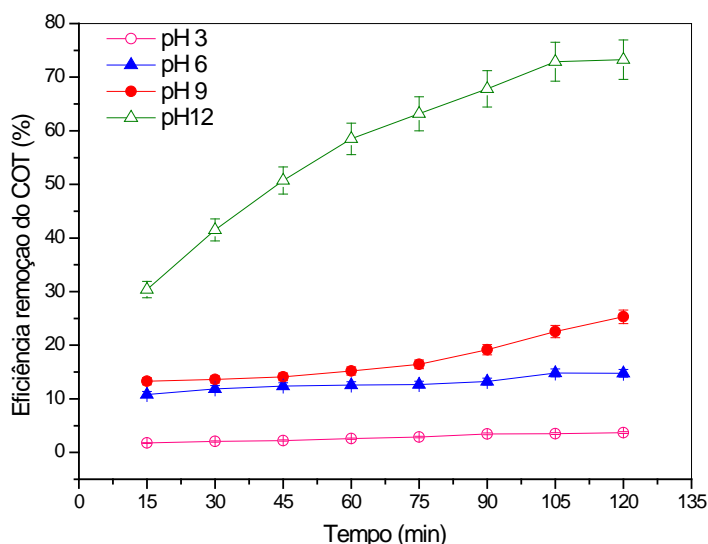
A avaliação da fitotoxicidade foi realizada comparando os efeitos das amostras tratadas e não tratadas ao grupo controle negativo (CN). Os dados de todos os testes foram submetidos à análise de variância (ANOVA) e as médias foram comparadas pelo teste Tukey a 0,05 de significância.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### OZONIZAÇÃO

Nos ensaios preliminares, sem uso de antiespumante, a ozonização da solução teste no reator cilíndrico em pH 3, 6 e 9 não foi satisfatória devido a intensa formação de espuma, ocorrendo transbordamentos. Contudo, em pH 12 o transbordamento foi menos intenso, cessando nos primeiros minutos da reação. Desta forma, só foi realizada a medição do COT para este caso, cuja eficiência máxima de remoção, em 120 min, foi de 73%.

Para evitar a formação excessiva de bolhas e consequente perda do tensoativo, foram adicionadas gotas de silicone no meio e foram realizados novos experimentos em pH 3, 6, 9 e 12. A Figura 1 mostra a porcentagem de remoção do COT pelo processo de ozonização em diferentes valores de pH.



**Figura 1: Eficiência de remoção do carbono orgânico total do tensoativo catiônico em função do pH. (COT<sub>0</sub> = 71,62 mg L<sup>-1</sup>); uso de silicone (As barras de erro representam  $\pm$  desvios padrão, n = 1).**

Em pH 3, nota-se que a eficiência não variou durante os 120 minutos de reação. De acordo com Jin et al. (2012), em pH ácido, a oxidação direta de compostos orgânicos ocorre por ozônio molecular dissolvido. Este mecanismo direto exibe constantes cinéticas relativamente lentas e não promove geralmente a degradação completa de compostos orgânicos (Souza et al., 2014). Pode-se notar, pela Figura 1, que praticamente não houve degradação do tensoativo em pH 3. A eficiência de remoção do COT em pH 6 foi ligeiramente superior ao pH 3, porém quase não houve variação na remoção da matéria orgânica ao longo do tempo. Já em pH 9 observa-se um ligeiro aumento na remoção parcial do COT, a partir de 75 min. Após 120 min, obteve-se a eficiência de apenas 25% de remoção. Em pH 12, foi obtido o melhor resultado, atingindo 73% de remoção de COT, mesmo resultado encontrado no teste preliminar, sem o uso de silicone. De acordo com Almeida et al. (2004), na faixa básica de pH predomina a reação indireta, onde o ozônio se decompõe e origina radicais hidroxil (OH•). Por ser menos seletivo do que o ozônio, o radical hidroxil reage rapidamente com a maioria dos compostos orgânicos, aumentando a eficiência do tratamento (Mahmound e Freire, 2007). A partir de 105 min, observa-se uma constância na eficiência de remoção de carbono orgânico, não havendo diferença significativa entre os tempos de 105 e 120 min, revelada pelo teste T, com  $p < 0,05$  (limite de erro aceitável).

Embora a reação indireta seja mais efetiva do que a reação direta, vale ressaltar que, de acordo com a literatura, o ozônio influencia na decomposição de tensoativos e essa decomposição depende da sua estrutura química (Brambilla et al., 1997). Alguns estudos, sobre a influência da ozonização na degradação de tensoativos catiônicos e não iônicos, mostram que os compostos intermediários formados interferem no processo de mineralização da matéria orgânica; que a degradação em alguns casos é lenta e incompleta; as alterações estruturais moleculares induzidas pelo ozônio resultam na formação de produtos menos tóxicos e mais biodegradáveis; e finalmente, quanto maior a cadeia alquila, maior a eficiência de remoção da matéria orgânica (Dantas et al., 2009, Lechuga et al., 2012, Carbajo et al., 2016). De fato, no presente trabalho, a excelente eficiência encontrada, acima de 70% da remoção da matéria orgânica, a uma baixa

dosagem de 3,64 g de O<sub>3</sub> h<sup>-1</sup>, pode estar relacionada à estrutura química do tensoativo (cloreto de hexadeciltrimetilamônio). Este tensoativo não apresenta grupo aromático e a sua cadeia alquila possui 16 carbonos.

No trabalho de Dantas et al. (2009), usando CAQ com grupamento benzílico, a eficiência máxima encontrada para a dosagem de 7,57 g h<sup>-1</sup> de ozônio e pH entre 5 e 6, foi de apenas 50%. Nota-se que neste trabalho usou-se uma maior dosagem de ozônio, porém obteve-se menor eficiência, mostrando que a estrutura do tensoativo pode influenciar na remoção de COT.

Adicionalmente foi verificado, após ozonização, diminuição do pH em todas as amostras, conforme tabela 1.

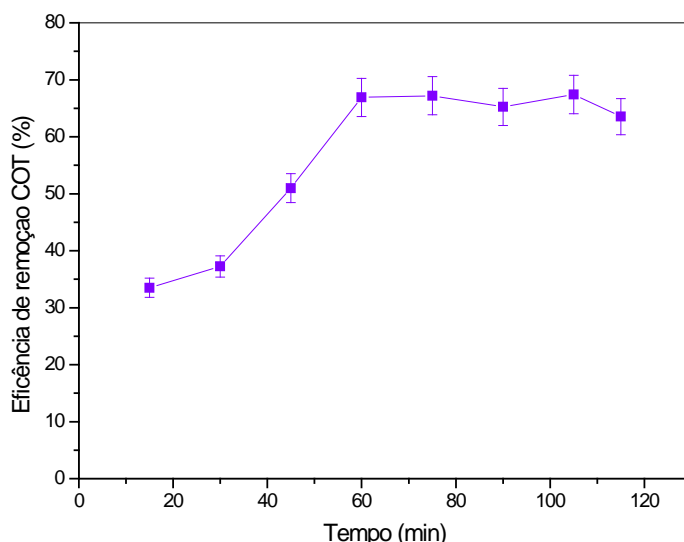
**Tabela 1 Média da variação do pH após 120 minutos de ozonização**

<b>pH inicial</b>	<b>pH final</b>
3,00	2,86
6,00	4,03
9,00	5,50
12,00	10,89

De acordo com Yavuz e Koparal (2006), este fato pode estar atribuído à geração de compostos intermediários, como ácidos orgânicos e aldeídos, durante o processo de ozonização. Devido à possibilidade de geração de compostos intermediários durante o processo, é estritamente necessário o uso de testes de ecotoxicidade.

## **ELETRO-FENTON (EF)**

A Figura 2 mostra a eficiência de remoção do COT de acordo com o tempo.



**Figura 2: Processo de eletro-Fenton na remoção do COT do tensoativo catiônico, de acordo com o tempo. Condições: pH 3; [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 1,2 g L<sup>-1</sup>; [Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>] = 0,03 ml L<sup>-1</sup>; densidade de corrente = 3A. (As barras de erro representam ± desvios padrão, n = 1).**

De acordo com a Figura 2, observa-se que, nos primeiros 30 minutos da reação, a remoção do COT é lenta. A partir de 45 min observa-se um aumento na remoção de matéria orgânica. Com 60 minutos, um nível constante é alcançado em termos de remoção de COT. Isto é observado através da mudança brusca na inclinação da curva. Assim, os melhores resultados foram obtidos com 60 minutos de reação, obtendo uma eficiência de remoção de COT em torno de 67%. A

partir de 60 min, observou-se uma pequena variação na eficiência de remoção de carbono orgânico, mas não houve diferença significativa revelada pelo teste T, com  $p < 0,05$  (limite de erro aceitável). Após os experimentos o pH do meio teve um ligeiro aumento, em torno de 5,50, ao contrário do observado na ozonização.

Vale ressaltar que o pH ácido no meio é um fator de suma importância para a reação de Fenton, pois gera-se, a partir da degradação do peróxido de hidrogênio, o radical hidroxil. Assim, observa-se que tanto na ozonização (pH 12), quanto no eletro-Fenton (pH 3), o agente oxidante é  $\text{OH}\cdot$ .

Comparando o melhor resultado da ozonização (pH 12) com o eletro-Fenton, observa-se um comportamento similar nos primeiros 15 min de reação, onde ambos tiveram aproximadamente 30% de eficiência de remoção de COT. Porém, nota-se que a resposta para o EF é mais rápida, pois com 60 min de reação já atingiu-se a máxima eficiência, enquanto na ozonização os melhores resultados só foram obtidos a partir de 105 min, conforme Figura 1. Sobre os processos, um inconveniente encontrado nos ensaios de ozonização é a formação de espuma e no EF é a geração de lodo e ferro.

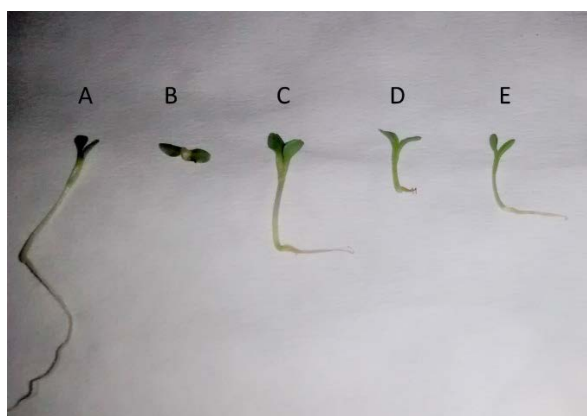
## ENSAIOS DE FITOTOXICIDADE

Os melhores resultados encontrados nos processos oxidativos foram reservados para realização dos ensaios de germinação. Para avaliar a fitotoxicidade do tensoativo catiônico (solução teste) antes e após os tratamentos oxidativos, foram avaliados a taxa de germinação (%G) e o índice crescimento da radícula (ICR). A taxa de germinação das sementes de alface (*Lactuca sativa*) para todos os tratamentos, inclusive para o tensoativo sem tratamento é apresentada na tabela 2.

**Tabela 2** Teste de fitotoxicidade com sementes de *Lactuca sativa* mostrando a porcentagem da taxa de germinação, para todos os tratamentos. \*ozonização em pH12; \*\*EF no tempo de 60 min.

Amostras	Taxa de germinação (%)
Controle	90,00
Tensoativo sem tratamento	85,00
O <sub>3</sub> sem silicone*	86,65
O <sub>3</sub> com silicone	85,00
EF**	78,30

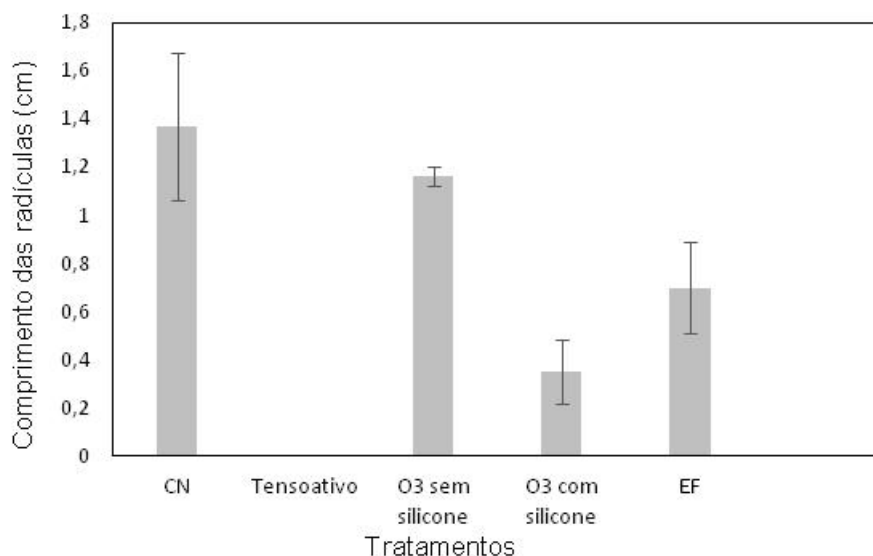
Ressalta-se que o tensoativo sem tratamento, não impediu a germinação das sementes. Porém, ao final do ensaio de 120 horas, observou-se que o desenvolvimento das plântulas foi desfavorável não mostrando potencial para continuar seu desenvolvimento e dar origem a plantas normais. De acordo com a figura 3, nota-se claramente o impacto da solução teste no desenvolvimento da plântula representada por B.



**Figura 3:** Comparação do desenvolvimento das plântulas das sementes de alface (*Lactuca sativa*) antes e após os tratamentos. A) controle negativo; B) tensoativo sem tratamento; C) ozonização sem silicone; D) ozonização com silicone; E) eletro-Fenton

Ainda na figura 3, observa-se que após os tratamentos oxidativos (imagens C, D e E), as sementes de alface apresentaram crescimento positivo das plantas, com sistema radicular desenvolvido, embora tenham apresentado comprimento da radícula inferior ao CN (figura 3A).

A Figura 4 mostra a média dos valores do comprimento da radícula.



**Figura 4: Comprimento da radícula, em cm, de acordo com cada tratamento. (As barras de erro representam  $\pm$  desvios padrão, n = 1).  
CN = controle negativo, EF = eletro-Fenton**

O tamanho médio do comprimento das radículas no grupo controle foi de 1,31 cm, enquanto que a média para o tratamento O<sub>3</sub> sem silicone foi de 1,16, O<sub>3</sub> com silicone, 0,35 e para o EF foi de 0,70 cm. Estes resultados mostram, a princípio, que durante os processos oxidativos não foram gerados compostos mais tóxicos que impedissem a germinação e desenvolvimento das sementes de alface. Ressalta-se também que o tratamento por O<sub>3</sub> sem silicone mostrou-se ser menos tóxico para o desenvolvimento das sementes de alface tendo em vista ter alcançado maior comprimento da radícula quando comparada aos outros. Este resultado pode estar relacionado, provavelmente, a presença de algum composto presente no antiespumante e aos produtos gerados durante os experimentos de EF.

A tabela 3 mostra o resultado do índice de crescimento da radícula (ICR) para cada tratamento.

**Tabela 3 Teste de fitotoxicidade com sementes de *Lactuca sativa* mostrando valores de alongamento da radícula e ICR, para todos os tratamentos.**

Amostras	Média do alongamento da radícula (cm)	ICR*
Controle	1,37 $\pm$ 0,31	
O <sub>3</sub> sem silicone	1,16 $\pm$ 0,13	0,84
O <sub>3</sub> com silicone	0,35 $\pm$ 0,04	0,25
EF	0,7 $\pm$ 0,19	0,51
Média $\pm$ desvio padrão (n=1)		
*Categorias do ICR (índice de crescimento relativo):		
0 < ICR < 0,8 inibição da taxa de alongamento radicular		
0,8 $\leq$ ICR $\leq$ 1,2 sem efeitos significativos		
> 1,2 ICR estimulação da taxa de alongamento		

De acordo com a classificação das categorias, os resultados do ICR mostraram que o tratamento O<sub>3</sub> sem silicone não apresentou efeito adverso significativo nas sementes alface. Já os tratamentos O<sub>3</sub> com silicone e EF, apresentaram inibição da taxa de alongamento, corroborando com as discussões realizadas.

## CONCLUSÃO

De acordo com os resultados obtidos, a ozonização em pH 12, com baixa dosagem de ozônio ( $3,64 \text{ g O}_3 \text{ h}^{-1}$ ) foi satisfatória para redução do COT e da fitotoxicidade. Com 120 min de reação, obteve-se uma eficiência de remoção de COT de 73%. A formação de espuma durante o borbulhamento de gás  $\text{O}_3$  foi um inconveniente durante o processo. O uso de antiespumante a base de silicone, impediu a formação de espuma, não interferiu no resultado do COT, mas comprometeu o desenvolvimento das sementes de alfaca.

O processo de eletro-Fenton também mostrou ser uma técnica adequada para diminuição do COT. Comparando o tempo de reação com a ozonização, a técnica de EF foi mais efetiva, pois com 60 min, atingiu-se a máxima eficiência de remoção de COT, 67%. No entanto, uma dificuldade do processo é a formação de lodo e a precipitação de ferro.

Embora a eficiência de remoção de COT tenha sido semelhante para ambos os tratamentos, a ozonização, mostrou ser uma técnica menos tóxica para o desenvolvimento das sementes de alfaca.

O tensoativo catiônico tem efeitos tóxicos sobre as sementes de alfaca e deve ser tratado antes de ser liberado no ambiente. Após os tratamentos oxidativos, o índice de crescimento relativo (ICR) não apresentou efeito significativo apenas no tratamento de  $\text{O}_3$  sem silicone.

Com base nesta informação, é necessário tratar os efluentes que contêm este tipo de contaminante antes de serem liberados para os corpos receptores, evitando assim a contaminação dos recursos hídricos e a toxicidade dos organismos.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. BORBA, F.H., MÓDENES, A.N., ESPINOZA-QUIÑONES, F.R., MANENTI, D.R., NOGUEIRA, D., BERGAMASCO, R. *Avaliação da remoção dos poluentes do efluente de curtume tratado pelos processos Eletro-Fenton e foto-Fenton. Revista Brasileira de Ciências Ambientais – Número 31 – março de 2014.*
2. BRAMBILLA, A.; BOLZACCHINI, E.; ORLANDI, M.; POLESSELLO, S.; RINDONE, B. *Reactivity of Two Models of Non-Ionic Surfactants with Ozone. Water Res.*, v.31 p.1839-1846, 1997.
3. BRILLAS, E., SIRE'S, I., OTURAN, M. A. *Electro-Fenton Process and Related Electrochemical Technologies Based on Fenton's Reaction. Chemistry Chemical*, v. 109, p. 6570-6631, 2009.
4. CARBAJO J.B., PETRE A.L., ROSAL, R., BERNÁ, A., LETÓN, P., GARCÍA-CALVO, E., PERDIGÓN-MELÓN, J.A. *Ozonation as pre-treatment of activated sludge process of a wastewater containing benzalkonium chloride and NiO nanoparticles. Chemical Engineering Journal*, v. 283, p. 740-749, 2016.
5. DANTAS, R. F., DARCISSAC, M., LESUEUR, C., CONTRERAS, S., SANS, C., FUERHACKER, M., ESPLUGAS, S. *Assessment of Cationic Surfactants Mineralization by Ozonation and Photo-Fenton Process. Water Environment Research*, v. 81, p. 201-5, Feb. 2009.
6. DING, W. H., TSAI, P.C., *Determination of alkyltrimethylammonium chlorides in river water by gas chromatography/ion trap mass spectrometry with electron impact and chemical ionization. Anal. Chem.*, v. 75, p. 1792-1797, 2003.
7. JIN, X.; PELDSZUS, S.; HUCK, P.M. *Reaction kinetics of selected micropollutants in ozonation and advanced oxidation processes. Water Research*, v. 46, p. 6519-6530, 2012.
8. KURT, U., APAYDIN, O., GONULLU, M. T. *Reduction of COD in wastewater from an organized tannery industrial region by Electro-Fenton process. Journal of Hazardous Materials*, v.143, p. 33-40, 2007.
9. LARA-MARTÍN, P.A., LI, X.L., BOPP, R.F., BROWNAWELL, B.J. *Occurrence of alkyltrimethylammonium compounds in urban estuarine sediments: behenrimonium as a new emerging contaminant. Environ. Sci. Technol.* v.44, p.7569-7575, 2010.
10. LECHUGA, M., FERNÁNDEZ-SERRANO, M., JURADO, E., FERNÁNDEZ-ARTEAGA, A., BURGOS, A., RÍOS, F. *Influence of ozonation processes on the microbial degradation of surfactants. Procedia Engineering*, v.42, p. 1038 – 1044, 2012.
11. LECHUGA, M., FERNÁNDEZ-ARTEAGA, A., FERNÁNDEZ-SERRANO, M., JURADO, E., BURGOS, A., RÍOS, F. *Combined Use of Ozonation and Biodegradation of Anionic and Non-ionic Surfactants. Journal of Surfactants and Detergents*, v.17, p. 363-370, 2014.



12. LUMBAQUE, E.C., GOMES, M.F., CARVALHO, V. S., FREITAS, A. M., TIBURTIUS, E.R.L. *Degradation and ecotoxicity of dye Reactive Black 5 after reductive-oxidative process. Environmental Science and Pollution Research March*, v.24, n.7, pp 6126–6134, 2016.
13. MAHMOUD, A.; FREIRE, R.S. *Métodos Emergentes para Aumentar a Eficiência do Ozônio no Tratamento de Águas Contaminadas. Química Nova*, v. 30, p. 198-205, 2007.
14. PANIZZA, M., BARBUCCI, A., DELUCCHI, M., CARPANESE, M.P., GIULIANO, A. CATALDO-HERNÁNDEZ, M., CERISOLA, G. *Electro-Fenton degradation of anionic surfactants. Separation and Purification Technology*, v.118, p. 394–398, oct. 2013.
15. YAVUZ, Y., KOPARAL, S.A. *Electrochemical oxidation of phenol in a parallel plate reactor using ruthenium mixed metal oxide electrode, Journal of Hazardous Materials*, v. 136, p. 296–302, 2006.
16. PATRAUCHAN, M.A., ORIEL, P.J. *Degradation of benzyldimethylalkylammonium chloride by Aeromonas hydrophila sp.K. Journal Appl. Microbiol.* v. 94, p. 266–272, 2003.
17. SILVA, S. W., KLAUCK, C. R., SIQUEIRA, M. A., BERNARDES, A. M. *Degradation of the commercial surfactant nonylphenol ethoxylate by advanced oxidation processes. Journal of Hazardous Materials* v. 282 p. 241–248, jan. 2015.
18. SOUZA, F.S., POSSER, Y.M., FÉRI, L.A., CARISSIMI E. *Degradação de fenol por processos oxidativos avançados. XX Congresso brasileiro de engenharia química. COBEQ*, 2014, Florianópolis/SC.
19. TEIXEIRA, A.O., CERQUEIRA, A.A., SOUZA, P.S. A., RIGO, M.M., PAIVA, J.L. MARQUES, M.R. C. *Evaluation of Electrochemical and Fenton Processes in the Treatment of Mature Landfill Leachates. International Journal of Scientific Research in Science and Technology*, v. 3, p. 285-293, 2017.
20. NANNAN WANG, TONG ZHENG, GUANGSHAN ZHANG, PENG WANG. *A review on Fenton-like processes for organic wastewater treatment. Journal of Environmental Chemical Engineering*, v.4, p. 762–787, 2016.
21. YOUNG B.J, RIERA N.I, BEILY M.E, BRES P.A, CRESPO D.C, RONCO A.E *Toxicity of the effluent from an anaerobic bioreactor treating cereal residues on Lactuca sativa. Ecotox Environ Saf* 76:182–186, 2012.