

Tratabilidade e estudo da toxicidade em efluentes da indústria têxtil tratados por processo foto-Fenton heterogêneo

Treatment and study of the effluent toxicity of the process-based textile industry (Fenton heterogeneous)

• **Data de entrada:**
25/01/2018

• **Data de aprovação:**
27/06/2018

Beatriz Lima Santos Klienchon Dalari^{1*} | Cristiane Lisboa Giroletti¹ | Fabiola Tomassoni¹ |
Maria Cristina D'amoreira De Amorim¹ | Maria Eliza Nagel Hassemer¹

DOI: <https://doi.org/10.36659/dae.2020.013>

ORCID ID

Dalari, B. L. S. K.  <https://orcid.org/0000-0001-7713-6756>

Giroletti, C.L.  <https://orcid.org/0000-0003-4951-526X>

Tomassoni, F.  <https://orcid.org/0000-0001-5780-5414>

Amorim, M.C.D.A.  <https://orcid.org/0000-0003-2486-0163>

Hassemer, M. E.N.  <https://orcid.org/0000-0002-7732-7218>

Resumo

O presente estudo teve como objetivo avaliar a tratabilidade e a toxicidade de efluente têxtil submetido ao processo Foto-Fenton heterogêneo utilizando sementes de alface (*Lactuca sativa*) como organismos-teste. As amostras de efluentes foram coletadas na ETE de uma indústria têxtil e submetidas ao tratamento oxidativo, que teve duração de 105 minutos. Em intervalos de tempo (15, 30, 45, 60, 75, 90 e 105 minutos), alíquotas foram retiradas para análises da toxicidade e para análises físico-químicas (cor, compostos aromáticos, turbidez, nível de pH e peróxido residual). As respostas da toxicidade foram avaliadas a partir dos resultados do percentual de germinação e da inibição de crescimento da radícula e do hipocótilo da planta. A taxa média de germinação absoluta após o tratamento foi de 72,5%. Uma inibição de 30,6% do hipocótilo e de 99% da radícula foi observada. Em relação aos parâmetros físico-químicos, o processo foto-Fenton heterogêneo foi efetivo, apresentando uma remoção de cor de 90%, dos compostos aromáticos de 80% e da turbidez de 30%.

Palavras-chave: Efluente têxtil. Foto-Fenton heterogêneo. *Lactuca sativa*.

Abstract

*This study aims to evaluate the treatability and toxicity of the textile effluent submitted to the heterogeneous-Photo-Fenton process using lettuce seeds (*Lactuca sativa*) as test organisms. The samples of effluents were collected in the ETE of a textile industry and submitted to oxidative treatment, which lasted for 105 minutes. From time to time (15, 30, 45, 60, 75, 90 and 105 minutes), samples were withdrawn for toxicity and physico-chemical analysis (color, aromatic compounds, turbidity, pH level and residual peroxide). The assessment of toxicity was based upon readings regarding the percentage of germination and the growth inhibition of the radicle and the hypocotyl of the plant. The average rate of absolute germination after the procedure was 72.5%. An inhibition of 30.6% of the hypocotyl and 99% of the radicle was observed. Regarding physical-chemical parameters, the heterogeneous-photo-Fenton process was effective, as it resulted in removal levels of 90% referring to color, 80% regarding aromatic compounds and 30% for turbidity.*

Keywords: Textile effluent. Photo-Fenton heterogeneous. *Lactuca sativa*

¹ UFSC (Universidade Federal de Santa Catarina) - Centro Tecnológico - CTC. Florianópolis - SC - Brasil.

* **Autor correspondente:** beatriz.lskd@hotmail.com.

1 INTRODUÇÃO

O segmento industrial é um dos mais importantes setores da economia do país, sendo de grande importância na geração de empregos, em atividades de importação e exportação e geração de renda. Entretanto, do ponto de vista ambiental, as indústrias são apontadas como causadoras de degradação ambiental, especialmente quando não possuem sistemas de gestão adequados para gerenciar seus resíduos.

As indústrias têxteis se destacam na economia nacional e internacional. No Estado de Santa Catarina, elas ocupam uma importante posição no mercado, principalmente no vale do Itajaí. Contudo, são mundialmente conhecidas como uma das maiores consumidoras de água. Seus processos produtivos demandam de 80 a 100 m³ de água por tonelada de tecido acabado. Como consequência desse alto consumo de água, ocorre a geração de grandes volumes de efluentes industriais (SAVIN; BUTNARU, 2008).

Os efluentes liberados por essas indústrias contêm elevada quantidade de sólidos suspensos e dissolvidos e corantes. No âmbito da produção mundial de corantes, cerca de 10% a 15% são lançados no meio ambiente durante o processo de manufatura dos produtos por não aderirem às fibras do tecido (MATTAR, 2015). Segundo Vasques (2011), os corantes são considerados demasiadamente poluentes e podem causar alterações no ecossistema aquático, como a diminuição da transparência da água e da penetração da radiação solar e, conseqüentemente, da atividade fotossintética e da solubilidade dos gases. Ainda como agravante do lançamento de corantes no meio ambiente tem-se a toxicidade.

A remoção de corantes presentes em efluentes têxteis é um desafio enfrentado nas estações de tratamento de efluentes (ETE) (BALCI et al., 2011). Em sua maioria, essas empresas empre-

gam processos biológicos e físicoquímicos como forma de tratamento. Todavia, esses processos são ineficientes na degradação de contaminantes persistentes, como os corantes.

Apesar de existirem várias alternativas para o tratamento de efluentes têxteis, a remoção de certos compostos é um problema que persiste. Essa questão, aliada à crise hídrica e aos requisitos exigidos pela legislação ambiental, intensifica as buscas por sistemas que representem alternativas eficientes no tratamento de efluentes.

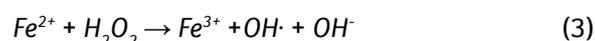
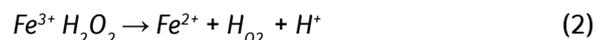
Com o objetivo de alcançar a degradação completa de poluentes, e não apenas transferi-los de fase, novos métodos de tratamento estão sendo propostos. Os processos oxidativos avançados (POA) se destacam na degradação de compostos orgânicos tóxicos e resistentes, como os corantes (GUIMARÃES et al., 2012; AMORIM et al., 2013).

Os POA têm como principal característica a geração de radicais hidroxila (HO•). A reação desses radicais é capaz de degradar vários compostos poluentes em curto espaço de tempo, promovendo a alteração da estrutura química de compostos recalcitrantes e diminuindo sua toxicidade (WANG e XU, 2012; ARAÚJO et al., 2016).

O processo foto-Fenton Heterogêneo é um POA que permite operação em uma faixa de pH ampla e, ao mesmo tempo, minimiza a geração de lodo.

A reação de foto-Fenton Heterogênea consiste na utilização de peróxido de hidrogênio (H₂O₂) em conjunto com um catalisador sólido contendo ferro “imobilizado” na presença de radiação. (NOGUEIRA et al., 2007)

O processo Fenton Heterogêneo ainda não foi suficientemente estudado, entretanto, Kwan (2003) sugeriu que a formação de radicais hidroxila deveria acontecer por meio das reações representadas pelas Eq. (1) a (3).



A fonte de ferro usada como catalisador para o processo Fenton heterogêneo pode ser uma superfície sólida incluindo óxidos minerais ou partículas de sílica contendo ferro, além do ferro adsorvido em outros compostos como carvão, minerais, polímeros, argilas, nanomateriais, dentre outros (WANG et al., 2016).

Neste estudo, a superfície sólida utilizada foi esferas de quitosana. Segundo Dias (2013), a quitosana destaca-se por suas características de biocompatibilidade e biodegradabilidade. Ela pode ser facilmente modificada por processos químicos ou físicos para preparar derivados ou para obtê-la em diversas formas, como membranas, esferas, gel, microesferas e fibras (MARTINO, 2005; TORRES, et al., 2005). Essas características permitem que sua aplicação ocorra em diversas áreas, como no tratamento de água, na produção de cosméticos e medicamentos, de aditivos alimentícios, na preparação de membranas semipermeáveis e no desenvolvimento de bionanopartículas (DI FILIPPO, et al., 2016; DOTTO et al., 2015; TOLEDO; SOARES, 2015).

O monitoramento de sistemas de tratamento de efluentes é realizado pela abordagem de parâmetros físico-químicos e biológicos, contudo esses parâmetros não são capazes de fornecer dados sobre possíveis impactos na comunidade biótica. (RONCO et.al., 2004). Nesse contexto, a ecotoxicologia surge como método de monitoramento ambiental, baseando-se principalmente em respostas de organismos vivos a estressores químicos.

Por representarem uma parte essencial dos ecossistemas, as plantas são úteis no monitoramento da toxicidade ambiental. Uma das espécies mais

utilizadas na avaliação toxicológica de amostras ambientais é a Alface (*Lactuca sativa*) (ANDRADE et al., 2010). O bom desempenho desses organismos para ensaios toxicológicos em efluentes ocorre devido à alta sensibilidade ao estresse químico e à rápida germinação da planta; além disso, a fácil disponibilidade e a importância econômica são fatores que contribuem para a realização dos ensaios e a representatividade dos resultados. (TIGRE et al., 2012).

Durante o período de germinação e desenvolvimento, a planta é submetida a uma série de processos fisiológicos e a presença de certas substâncias químicas pode interferir no seu desenvolvimento, bem como na sua sobrevivência (SOBRERO e RONCO, 2004).

A literatura reporta uma série de estudos com sementes de *Lactuca sativa*, no monitoramento da eficiência de processos oxidativos avançados (GARCIA et al., 2009; PALÁCIO, 2009; KERN, 2012); em efluentes domésticos (ARIASBARREIRO et al., 2010; ZALTAUSKAITE e VAISIUNAITE, 2010; YOUNG et al, 2011); no monitoramento de efluentes e compostos farmacêuticos (LARSSON et al., 2007).

Considerando a boa aceitação da comunidade científica e as várias vantagens da *Lactuca sativa*, o presente trabalho objetivou avaliar a toxicidade e a tratabilidade do efluente de uma indústria têxtil aplicando como tratamento terciário o processo foto-Fenton Heterogêneo.

2 METODOLOGIA

Os experimentos foram realizados no Laboratório de Reuso de Águas (LaRA) pertencente ao Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC). As amostras do efluente foram coletadas na saída do decantador secundário da ETE de uma indústria de tinturaria, localizada na cidade de Brusque-SC. O processo de tratamento biológico

gico que a indústria utiliza é o de lodos ativados, portanto o efluente de estudo é caracterizado como efluente pós-biológico (E2).

2.1 Reator fotoquímico

Os ensaios do processo foto-Fenton heterogêneo foram realizados em reator fotoquímico de ban-

cada de 1,2L de volume útil de parede dupla refrigerada com água destilada (Fig. 1). O efluente foi mantido em constante agitação por meio de um agitador magnético. A radiação foi conduzida por meio de uma lâmpada a vapor de mercúrio (125 W), inserida na solução através de um tubo de quartzo, o qual protege a lâmpada e permite a passagem de radiação UV para o meio líquido.

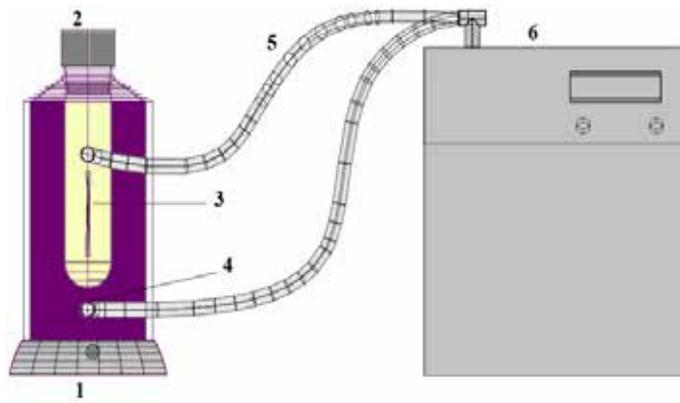


Figura 1 - Representação esquemática do reator fotoquímico. 1) Agitador magnético; 2) Tubo de quartzo; 3) Lâmpada de vapor de mercúrio; 4) Coletor de amostra; 5) Saídas de água para refrigeração; 6) Refrigerador

A parede dupla do reator tem o objetivo de circular água de refrigeração, mantendo, assim, condições isotérmicas nas reações.

2.2 Condições experimentais

As condições utilizadas no tratamento foram estabelecidas por meio da realização de um planejamento experimental 2^k , sendo $k=2$, com ponto central. Essa técnica consiste em realizar testes com cada uma das combinações da matriz experimental para, em seguida, determinar e interpretar os efeitos principais e de interação dos fatores investigados e assim poder identificar as melhores condições experimentais do processo.

Para obter as melhores condições operacionais do processo, foram analisados dois parâmetros: concentração de H_2O_2 e massa das esferas modificadas com ferro. O pH não foi considerado no planejamento, pois com as formas imobilizadas de ferro é capaz de se elevar à faixa operacional do pH. Com isso, nesse estudo, foi considerado o pH natural do efluente, que era 8,30.

Conforme apresentado na Tabela 1, os dois parâmetros operacionais foram variados em níveis (- e +) com ponto central. A escolha dos níveis desses parâmetros foi determinada com base em diferentes autores (NAGEL-HASSEMER, 2006; SOUZA, 2009; AMORIM, et. al, 2013; AMARANTE et. al, 2016).

Tabela 1 - Variáveis utilizadas no planejamento fatorial para obtenção das condições ótimas do processo.

Variáveis	Nível (-)	Nível (0)	Nível (+)
Massa (g)	1	1,5	2
H ₂ O ₂ (mg. L ⁻¹)	400	450	500

Os experimentos foram realizados aleatoriamente no software Statistica® (Statsoft, Inc.) pela análise de variância (ANOVA), para a validação do modelo, por meio do teste F. Após a obtenção da melhor configuração das variáveis estudadas, foram realizados os ensaios no reator em escala de bancada, aplicando o processo foto-Fenton heterogêneo.

O tempo de tratamento foi de 105 minutos de duração. Cerca de 30 mL de amostra eram retirados nos intervalos 15, 30, 45, 60, 75, 90 e 105 minutos, para determinação da cor, turbidez, pH, compostos aromáticos, peróxido residual e toxicidade.

2.3 Monitoramento Analítico

Os métodos analíticos foram empregados de acordo com o *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 2005).

A cor foi avaliada espectrofotometricamente no comprimento de onda de maior absorção do efluente (455 nm), utilizando espectrofotômetro Hach modelo DR/2500.

A turbidez foi determinada pelo método Nefelométrico em turbidímetro Hach 2100N.

Os compostos aromáticos foram avaliados espectrofotometricamente por meio da leitura da

absorbância em 280 nm, utilizando uma cubeta de quartzo de 1 cm de caminho óptico.

O pH foi determinado pelo método potenciométrico em pHmetro GEHAKA PG1800.

O peróxido residual foi determinado por calorimetria de acordo com a metodologia proposta por Nogueira (2005), que se baseia na reação entre o íon vanadato, levando a uma coloração vermelha devido à formação do cátion peroxovanádio.

2.4 Bioensaios com *Lactuca sativa*

Para a detecção de diferentes níveis de sensibilidade aos possíveis compostos tóxicos presentes no efluente, ou ainda sobre compostos formados durante o tratamento pelo processo foto oxidativo, foram selecionadas três variáveis: o índice de germinação das sementes, o crescimento da radícula e o crescimento do hipocótilo. A metodologia utilizada foi proposta por Sobrero e Ronco (2004).

Para o efeito agudo foram considerados os índices de germinação das sementes, e para determinação do efeito crônico foi monitorado o desenvolvimento da planta por meio do crescimento da radícula e do hipocótilo.

Na execução dos ensaios, primeiramente as placas de Petri de borosilicato foram lavadas e esterilizadas em autoclave. Discos de papel-filtro Wahtmann número 1, com 5 cm de diâmetro, foram colocados em cada placa e, sobre estes, as sementes de alface foram depositadas (Fig. 2).

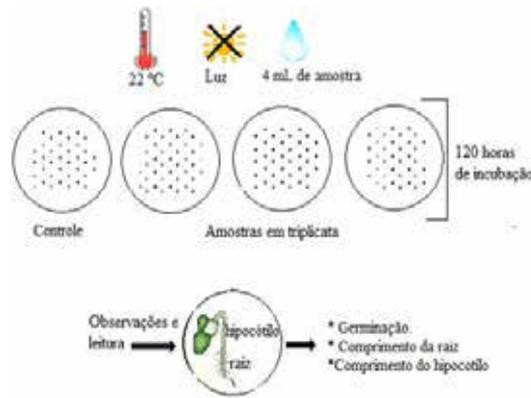


Figura 2 - Síntese da metodologia aplicada nos ensaios de toxicidade.

Fonte: Adaptado de Giroletti, 2017.

Em seguida, adicionaram-se 4 mL da solução teste (efluente) para saturação do papel filtro. A umidade da placa foi retida com uma cobertura de filme de PVC. Após esses procedimentos, as placas foram incubadas por 120 horas em temperatura de $22^{\circ}\text{C} \pm 2$, sob ausência de luz.

Após as 120 horas de incubação, contou-se o número de sementes germinadas e mediram-se os comprimentos das radículas e dos hipocótilos das plantas.

As respostas da toxicidade foram avaliadas a partir dos resultados do percentual de germinação das sementes e da inibição de crescimento das plantas, obtidos pela média e desvio padrão.

A germinação seguiu como critério de avaliação o surgimento efetivo da radícula em relação ao controle positivo; esta foi calculada pela fórmula apresentada na Eq. 4. A inibição do crescimento foi determinada pelo comprimento do hipocótilo e da radícula da planta (Eq. 5 e 6), baseando-se também no controle positivo.

$$\%GA = \frac{N^{\circ}SG}{N^{\circ}S} \times 100 \quad (4)$$

$$\%ICRH = \frac{MCHC - MCHA}{MCHC} \times 100 \quad (5)$$

$$\%ICRR = \frac{MCrC - MCrA}{MCrC} \times 100 \quad (6)$$

Onde:

GA = Germinação Absoluta;

ICRH = inibição do crescimento relativo do hipocótilo;

ICRR = inibição do crescimento relativo da radícula;

MCHC = média do comprimento do hipocótilo do controle positivo; MCHA = média do comprimento do hipocótilo na amostra;

MCrC = média do comprimento da radícula do controle positivo;

MCrA = média do comprimento na radícula da amostra.

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

As melhores configurações, obtidas por meio do planejamento fatorial, foram 2g de massa das esferas e $400\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ de H_2O_2 . Sendo assim, foi aplicado o processo foto-Fenton heterogêneo seguindo essa configuração com o pH natural do efluente (E2) de 8,30.

Os resultados das análises físico-químicas do efluente são apresentados na Tabela 1.

Tabela 2 - Caracterização dos efluentes têxteis.

Parâmetro	Ef. Pós-Biológico	Ef. Pós-Tratamento
Cor (mg/L PtCo)	825	67
Compostos Aromáticos (280 nm)	2,431	0,482
Turbidez (NTU)	15,20	10,55
pH	8,30	6,87

A caracterização do efluente revelou que o processo de tratamento biológico da indústria não atende aos parâmetros exigidos pela legislação em vigor disposta na Resolução Conama nº 357/2005 complementada pela 430/2011.

A Fig. 3 apresenta o percentual de remoção de cor após a aplicação do processo foto-Fenton heterogêneo, em função do tempo de ensaio e consumo de H₂O₂.

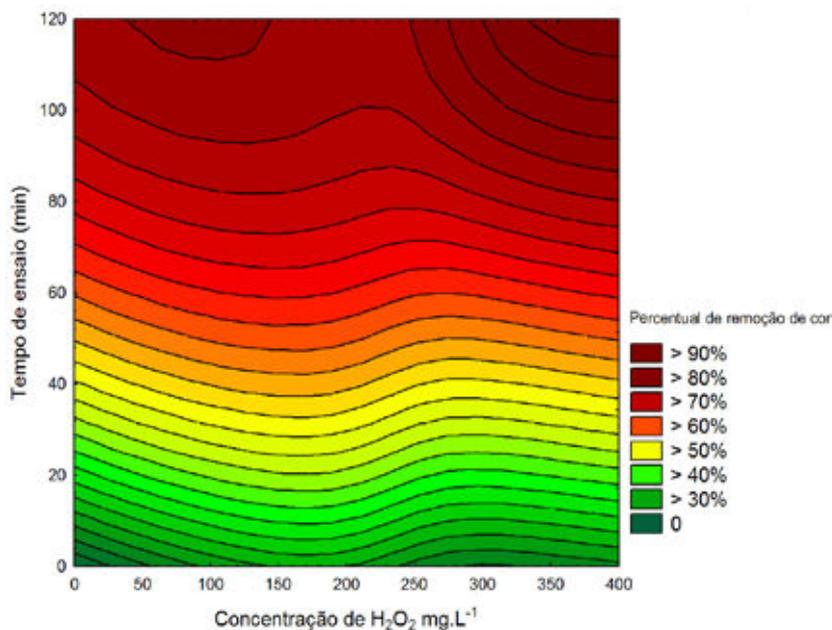


Figura 3 - Percentual de remoção de cor em função do tratamento foto oxidativo.

Com o tempo final de ensaio em 105 minutos, foi alcançado o parâmetro determinado pela Resolução Conama nº 357/2005; complementada pela 430/2011, dispõe do valor máximo de cor verdadeira de até 75 mg Pt.L⁻¹, resultando em uma coloração de 67 mg Pt.L⁻¹, apresentando um percentual de redução de 90,63%. Em estudos similares, Souza e colaboradores (2010) alcançaram 90% de descoloração do corante reativo Azul QR-19, utilizando processo foto-Fenton com esferas de quitosana.

Para esse estudo, a concentração inicial de H₂O₂ foi de 400 mg.L⁻¹ e não houve a necessidade de reposição de H₂O₂, pois ao final do ensaio, no

tempo de 105 minutos, ainda restavam 70 mg.L⁻¹ de H₂O₂ na solução.

A velocidade média de decomposição do H₂O₂ foi calculada por meio da razão entre a variação da concentração de H₂O₂ pelo intervalo de tempo de ensaio, como mostra a Eq. 7.

$$\frac{1}{Ca} - \frac{1}{Ca0} = K \times t \tag{7}$$

Onde:

- Ca = concentração final do H₂O₂ (mg.L⁻¹);
- Ca0 = concentração inicial do H₂O₂ (mg.L⁻¹);
- K= constante de velocidade;
- T = tempo da reação (s).

Os cálculos revelaram que a constante cinética da reação do H_2O_2 era de segunda ordem, a partir disso foram calculadas as constantes de velocidades, como mostra a Eq. 8.

$$-ra = k \times Ca^2 \quad (8)$$

Onde:

- ra = velocidade da reação ($mg H_2O_2 \text{ min}^{-1} L^{-1}$);

K = constante específica da reação;

Ca = concentração final do H_2O_2 ($mg.L^{-1}$).

A Fig. 4 mostra a velocidade média de decomposição do H_2O_2 durante os 105 minutos de ensaio.

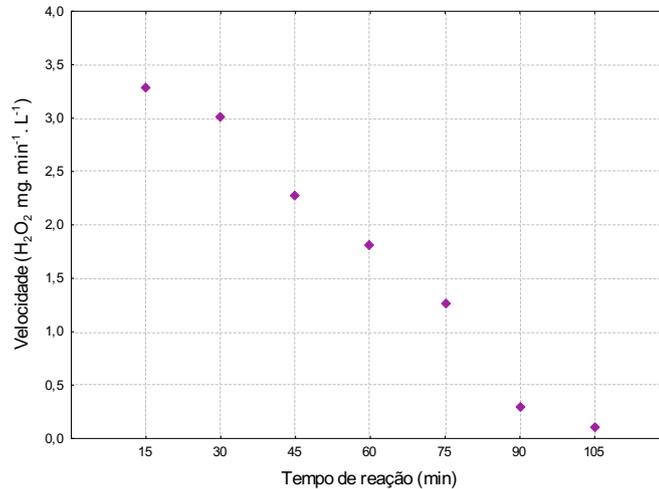


Figura 4 - Velocidade média de decomposição do H₂O₂.

Os cálculos da constante específica de reação (K) mostraram que a velocidade de decomposição do H_2O_2 foi maior nos primeiros minutos de tratamento, seguindo uma tendência de linearidade. Nos primeiros 15 minutos de ensaio, a velocidade média foi de 3,3 mg de $H_2O_2.L^{-1}.min^{-1}$; já no tempo de 105 minutos houve um decaimento e resultou em uma velocidade média de 0,11 mg de $H_2O_2.L^{-1}.min^{-1}$. Esses resultados eram previstos, pois a velocidade das reações químicas

é maior quando há maior disponibilidade do reagente. (FOGLER, 2009).

Os valores de turbidez do efluente de estudo (E2) já atendiam à legislação (Fig. 5), uma vez que o valor ficou bem abaixo do limite máximo de lançamento (100 NTU), apresentando valores de E2 de 15,2 NTU. Entretanto, após a aplicação do processo oxidativo houve uma diminuição desse parâmetro. No final do tratamento foto oxidativo, a turbidez foi de 10,5 NTU.

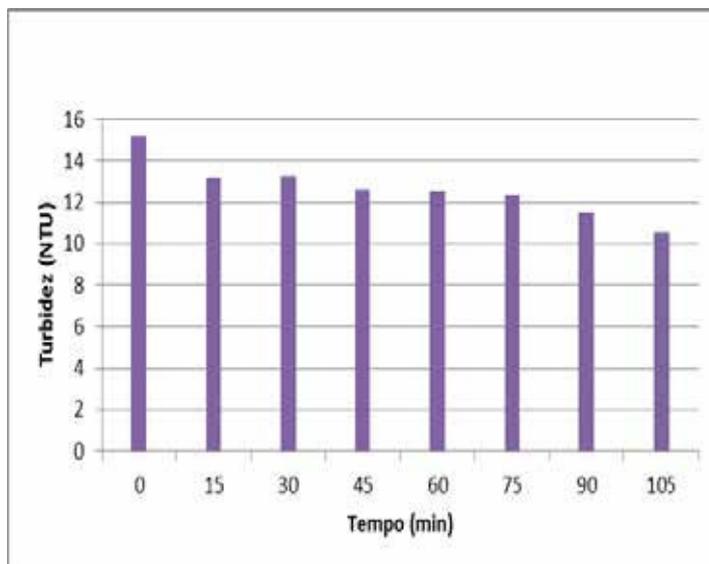


Figura 5 – Valores de turbidez ao longo do tempo de ensaio de 105 minutos.

O processo foto-Fenton heterogêneo aplicado intensificou a remoção dos compostos aromáticos presentes no efluente. O efluente (E2) apresentava inicialmente uma absorvância elevada, e ao final do tratamento (105 min) observou-se uma redução de 70,87% (Fig. 6).

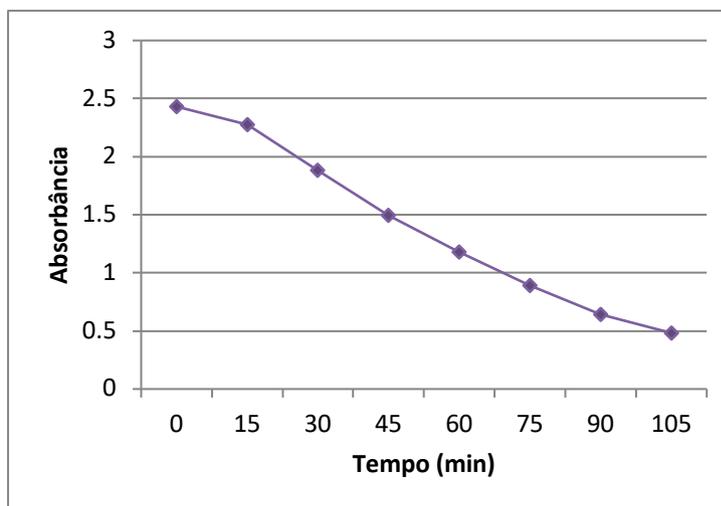


Figura 6 - Decaimento da absorvância dos compostos aromáticos ao longo do tempo de ensaio de 105 minutos.

Esses resultados indicam que o processo modificou a estrutura desses compostos, transformando-os em fragmentos menores no comprimento de onda de 280 nm.

A literatura reporta que para processos foto-Fenton homogêneo o valor ideal, a fim de evitar a precipitação do ferro, deveria estar na faixa de 2,5 a 3,5 (HAMEED et al., 2011). Entretanto, nesse estudo utilizaram-se catalisadores sólidos para verificar a eficiência do processo no efluente têxtil com o seu pH natural de 8,30. Sendo assim, os resultados mostram que foi possível ampliar a faixa operacional do pH, mantendo-o com valores elevados ao longo do processo, no qual o efluente apresentou um pH de 6,87.

3.1 Bioensaios com *Lactuca sativa*

A avaliação da germinação contabilizou as sementes que germinaram dentre as 40 que compreendem a duplicata, nos diferentes tempos de tratamento aplicados. Foram consideradas germinadas as sementes nas quais visivelmente houve o aparecimento da radícula da planta.

Os resultados de toxicidade obtidos mostraram que o efluente bruto (E2) teve um percentual de germinação absoluta de 65%.

No efluente tratado pelo processo foto oxidativo até os 75 minutos de ensaio, o percentual de germinação em média foi abaixo de 50%. Somente a partir de 90 minutos a toxicidade diminuiu em relação a E2, conforme a Tabela 3. Palácio e colaboradores (2012) verificaram que o efluente bruto pós-tratado por processo foto-Fenton com luz artificial, apresentou apenas

20% de germinação indicando que o tratamento oxidativo produziu intermediários responsáveis pela elevação da toxicidade.

Tabela 3 - Percentual de germinação das sementes *Lactuca sativa* ao longo de 105 minutos de ensaio.

Tempo	Média (%)	Desvio Padrão
Controle	85	7,07
Bruto (E2)	65	14,14
15 min	15	7,07
30 min	12,5	3,54
45 min	13,4	4,94
60 min	35	7,07
75 min	47,5	17,68
90 min	70	14,14
105 min	72,5	10,61

Nesse estudo, foi possível observar que houve a redução da toxicidade do efluente. Entretanto não foram alcançados índices de germinação acima de 80%. De acordo com Young (2012), esse percentual é o mínimo aceitável para que sejam desconsiderados os possíveis efeitos negativos sobre a germinação.

O comprimento do hipocótilo das plantas controle foi em média de 19,5 mm com desvio padrão de 0,09. Giroletti (2017) relatou uma média de 29,3 mm, com desvio padrão de 0,3 para o controle, avaliando a toxicidade em efluentes da indústria de papel e celulose pós tratamento UV/H₂O₂. Nesse estudo, em E2, a média e o desvio padrão do comprimento do hipocótilo foram de 10,34 mm e 0,30, respectivamente.

A Fig. 7 mostra o percentual de inibição do crescimento do hipocótilo. A partir de 60 minutos de ensaio, o percentual decresce até os 105 minutos.

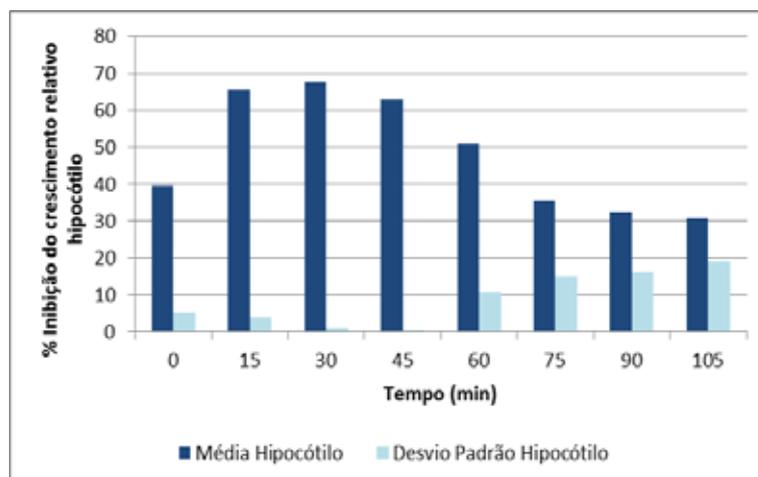


Figura 7 - Percentual de inibição do crescimento do hipocótilo.

Observa-se que, até a concentração de 276 mg.L⁻¹ de H₂O₂ em média (equivalente ao tempo de 60 minutos de tratamento), promoveu-se uma notável inibição no crescimento do hipocótilo. Possivelmente as maiores concentrações de H₂O₂ contribuíram para a formação de algum subproduto tóxico (não identificado) que atuou durante o tempo em que a disponibilidade de H₂O₂ era maior, cedendo sua ação na medida em que o tempo de irradiação foi prolongado, e a concentração de H₂O₂, reduzida.

A média do comprimento da radícula das plantas controle foi de 28,8 mm com desvio padrão de 0,03. Moraes et al. (2015) relataram um comprimento de 21,1mm nas radículas controle, em seu

estudo sobre a influência do H₂O₂ sobre aspectos fisiológicos e efeitos inibitórios para *Lactuca sativa*. Almeida; Corso (2016) reportou acréscimos de 51,8 e 69% de inibição do crescimento radicular em mudas expostas a soluções tratadas durante 24 e 240 h, respectivamente, no estudo da toxicidade do corante *Acid Blue 161* pós-tratamento microbiológico. Entretanto, no mesmo estudo, após 336h de tratamento, a toxicidade diminuiu aproximadamente 30%.

Em relação ao desenvolvimento da radícula não foram detectadas alterações consideráveis quando exposto às diferentes amostras do efluente tratado, conforme mostra a Fig. 8.

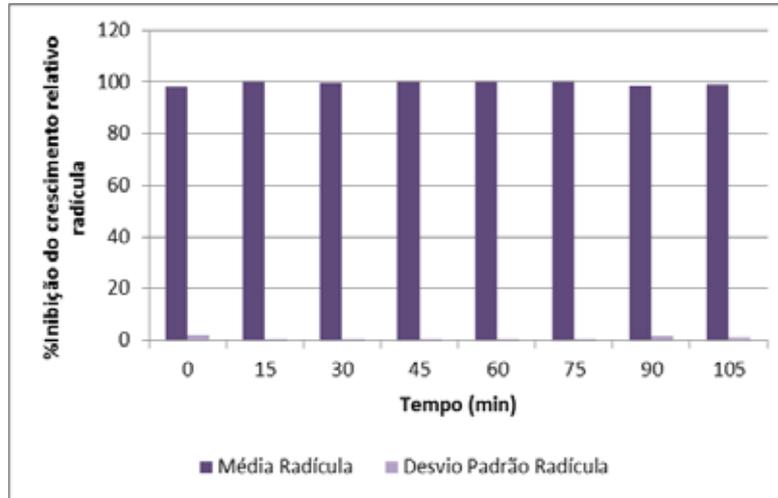


Figura 8 - Percentual de inibição do crescimento da radícula.

A espécie *Lactuca sativa* mostrou-se capaz de se estabelecer em meio potencialmente tóxico e se desenvolver parcialmente, apresentando efeitos letais (inibição da germinação) e sub-letais (inibição do desenvolvimento das radículas).

Os resultados mostram que o efluente (E2) já tinha percentual de germinação de 65%. Entretanto, após o tratamento, o percentual médio de germinação absoluta atingiu 72,5%. Garcia (2009) avaliou a toxicidade de efluentes têxteis após tratamento com $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ e concluiu que o processo aumentou a toxicidade durante um certo tempo de exposição. Todavia, ao final do processo, todas as amostras tratadas apresentaram uma toxicidade inferior à do efluente bruto.

4 CONCLUSÃO

Os resultados obtidos no estudo da toxicidade do efluente têxtil tratado por processo foto-Fenton heterogêneo permitiram as seguintes conclusões:

A eficiência de remoção dos parâmetros físico-químicos avaliados foi maior após a aplicação do processo foto-Fenton heterogêneo.

A cor diminuiu progressivamente ao longo do tempo de tratamento de 105 minutos. Obteve-se uma remoção de 90,63%. Ao final do tratamento, o efluente apresentou valores de cor inferiores a 75 mg/L PtCo, atendendo aos requisitos impostos pela legislação ambiental para lançamento de efluentes em corpos hídricos de classe II.

A concentração inicial de H_2O_2 foi de 400 mg.L^{-1} e não houve a necessidade de reposição do oxidante. A velocidade média de decomposição de H_2O_2 teve um decaimento nos últimos minutos de tratamento, o que já era esperado, pois, em se tratando de reações químicas, suas velocidades são maiores conforme maior disponibilidade do reagente.

O processo foto-Fenton heterogêneo se mostrou eficiente na remoção dos compostos aromáticos, os quais foram alcançados índices de 70,87%.

Para a turbidez, apesar de E2 já ter atendido à legislação, ao final do tratamento obteve-se um valor de 10,5 NTU.

Para os estudos de toxicidade, observou-se que o processo foto-Fenton heterogêneo reduziu os efeitos tóxicos do efluente. Contudo, o índice de germinação ficou abaixo dos 80%, indicando que o efluente ainda era tóxico.

As maiores concentrações de H₂O₂ aplicadas promoveram uma notável inibição do hipocótilo. Possivelmente, estas foram responsáveis pela formação de algum subproduto tóxico não identificado que interferiu no desenvolvimento da planta.

5 AGRADECIMENTOS

Ao Laboratório de Reuso de Águas (LaRA) do Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental da UFSC e à Fundação Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (Capes), pelo suporte financeiro.

6 CONTRIBUIÇÃO DOS AUTORES

Todos os autores contribuíram de forma igualitária.

7 REFERÊNCIAS

ALMEIDA, E.J.R.; CORSO, R.C. Acid Blue 161: Análise de descoloração e toxicidade após tratamento microbiológico. **Water, Air, & Soil Pollution**, v. 227, 2016.

AMORIM, C. C.; LEÃO, M. M. D.; MOREIRA, R. F. P. M.; FABRIS, J. D.; HENRIQUES, A. B. Performance of blast furnace waste for azo dye degradation through photo-Fenton-like processes. **Chemical Engineering Journal**, v. 224, p. 59–66, 2013.

ANDRADE, L. F.; DAVIDE, L. C.; GEDRAITE, L. S. The effect of cyanide compounds, fluorides, aluminum, and inorganic oxides present in spent pot liner on germination and root tip cells of *Lactuca sativa*. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v.73, p.626-31, 2010.

APHA - AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION – **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. Washington: APHA, AWWA, WEF. 20. ed., 2005.

ARAÚJO, K.S.; ANTONELLI, R.; GAYDECZKA, B.; GRANATO, A.P.; MALPASS, G.R.P. Processos oxidativos avançados: uma revisão de fundamentos e aplicações no tratamento de águas residuais urbanas e efluentes industriais. **Revista Ambiente e Água**, p. 387-401, 2016.

ARIAS-BARREIRO, C.R.; NISHIZAKI, H.; OKUBO, K.; AOYAMA, I.; MO, I.C. Ecotoxicological characterization of tannery wastewater in Dhaka, Bangladesh. **Journal of Environmental Biology**, v. 31, p.471-475, 2010.

BRASIL. Ministério Do Meio Ambiente, Conselho Nacional De Meio Ambiente. Resolução CONAMA nº 357, de 17 de março de 2005 – **In: Resoluções, 2005**.

BRASIL. Ministério Do Meio Ambiente, Conselho Nacional De Meio Ambiente. Resolução CONAMA nº 430, de 13 de maio de 2011 – **In: Resoluções, 2011**

GIROLETTI, C.L. **Processo oxidativo avançado uv/H2O2 aplicado como pós-tratamento de águas residuárias da indústria de papel e celulose**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental). Universidade de Santa Catarina, Florianópolis-SC, 2016.

DIAS, K.B.; SILVA, D.P.; FERREIRA, L.A.; FIDELIS, R.R.; COSTA, J.L.; SILVA, A.L.L.; SCHEIDT, G.N. Chitin and chitosan: Characteristics, uses and production current perspectives. **Journal of Biotechnology and Biodiversity**, v. 4, p. 184-191, 2013

DI FILIPPO, L.D.; CORRÊA, M.A. BORGES, V.L.I.; SPAGNOL, C.M.; SALGADO, H.R.N.; ROSSANEZI, G. OLIVEIRA, A.G. Obtenção e caracterização físico-química de micropartículas poliméricas contendo ácido ascórbico e nicotinamida para aplicação dérmica. **Ciências Farmacêuticas básica e aplicada**, v. 37, 2016.

DOTTO, G. L., et al. Use of chitosan solutions for the microbiological shelf life extension of papaya fruits during storage at room temperature. **LWT - Food Science and Technology**, v. 64, p. 126-130, 2015.

FOGLER, H.S. **Elementos de Engenharia das reações químicas**. 4 ed, 2009.

GARCIA J. C.; SIMIONATO J.I.; ALMEIDA V.C.; PALÁCIO S.M.; ROSSI F.L.; SCHNEIDER M. V.; SOUZA N. E. Evolutive Follow-up of the Photocatalytic Degradation of Real Textile Effluents in TiO₂ and TiO₂/H₂O₂ Systems and their Toxic Effects on *Lactuca sativa* Seedlings. **Journal Brazilian Chemical Society**, v.20, p.1589-1597, 2009.

GIROLETTI, C. L. **Processo oxidativo avançado UV/H2O2 aplicado como pós-tratamento de águas residuárias da indústria de papel e celulose**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Universidade Federal de Santa Catarina, Santa Catarina, 105p. 2017.

GUIMARÃES, J. R.; MANIERO, M. G.; ARAÚJO, R. N. A comparative study on the degradation of RB-19 dye in an aqueous medium by advanced oxidation processes. **J. of Environ. Manage**, v. 110, p. 33-39, 2012.

HAMEED, A. HUSSAIN, T. GULZAR, S. AZIZ, I. GUL, B. KHAN, M.A. Salt tolerance of a cash crop halophyte *Suaeda frutescens*: biochemical responses to salt and exogenous chemical treatments. **Acta Physiologiae Plantarum**, v. 34, p. 2331-2340, 2012.

KERN, D. I. **Avaliação da eficiência da ozonização fotocatalítica no tratamento de efluentes de lavanderia hospitalar, por meio de ensaios ecotoxicológicos e genotóxicos**. 2012. 142f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Ambiental). Universidade de Santa Cruz do Sul, Santa Cruz do Sul.

LARSSON, J.D.G.; PEDRO, C.; PAXEUS, N. O efluente dos fabricantes de medicamentos contém níveis extremamente elevados de produtos farmacêuticos. **Journal of Hazardous Materials**, v. 148, p.751-755, 2007.

- MARTINO, A.D.; SITTINGER, M.; RISBUD, M.V. Chitosan: A versatile biopolymer for orthopaedic tissue-engineering. **Biomaterials**, 26, 5983-5990, 2005.
- MATTAR, M.S.; COSTA, H.B.; BELISÁRIO, M. Emprego de bioadsorventes na remoção de corantes de efluentes provenientes de indústrias têxteis. **Revista Analytica**, n. 60, p. 2-6. São Paulo, 2012.
- MORAES, R.M.; BARBOSA, S. FIO, P.R.S.; CARVALHO, M.; NOGUEIRA, M.L. **Aspectos fisiológicos, metabólicos e alterações no ciclo celular de *Lactuca sativa* L. (asteraceae) em resposta ao cobre, peróxido de hidrogênio e óxido nítrico**. Dissertação (Mestrado em Ecologia e Tecnologia Ambiental). Universidade Federal de Alfenas, Alfenas-MG, 20015.
- NOGUEIRA, R. F. P.; TROVÓ, A. G.; SILVA, M. R.A.; VILLA, R.D. Fundamentos e Aplicações ambientais dos processos fenton e foto-Fenton. **Química Nova**, v. 30, p. 400-408, 2007.
- PALÁCIO, S. M.; NOGUEIRA, D. A.; MANENTI, D. R.; MÓDENES, A. N.; QUIÑONES, F. R. E.; BORBA, F. H. Estudo da toxicidade de efluente têxtil tratado por foto-fenton artificial utilizando as espécies *Lactuca sativa* e *Artemia salina*. **Engvista, Rio de Janeiro**, v. 14, n. 2, p. 127-134, 2012.
- Palácio, S. M., Espinoza-Quiñones, F. R., Módenes, A. N., Oliveira, C. C., Borba, F. H., Silva, F. G. Toxicity assessment from electro-coagulation treated-textile dye wastewaters by bioassays. **Journal of Hazardous Materials**, v. 172, p. 330-337, 2009.
- RONCO, A., BÁEZ, M. C. D., GRANADOS, Y. P. In: **Ensayos Toxicológicos y Métodos de Evaluación de Calidad de Aguas – Estandarización, Intercalibración, Resultados y Aplicaciones**; Morales, G. C., ed.; Centro Internacional de Investigaciones para el Desarrollo: Ottawa, cap. 1, 2004.
- SAVIN, I. I.; BUTNARU, R. Wastewater Characteristics in Textile Finishing Mills. **Environmental Engineering Management Journal**, v. 7, p. 859-864, 2008
- SOBRERO, M. S. RONCO, A. Ensayo de toxicidad aguda con semillas de lechuga. In: **Ensayos Toxicológicos y Métodos de Evaluación de Calidad de Aguas: Estandarización, intercalibración, resultados y aplicaciones**. **Facultad de Ciencias Físicas e Matemáticas** Ed. Chile, cap. 4, 2004
- SOUZA, K.V.; ZAMORA, P.G.P.; ZAWADZKI, S.F. Chitosan/Fe spheres on the Blue QR-19 dye degradation by photo Fenton processes using artificial or solar light. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v.20 n.3 São Carlos, 2010.
- TIGRE, R.C.; SILVA, N.H.; SANTOS, M.G.; HONDA, N.K.; FALCÃO, E.P.; PEREIRA, E. C. Allelopathic and bioherbicidal potential of *Cladonia verticillaris* on the germination and growth of *Lactuca sativa*. **Ecotoxicol Environ Safety**, v 84, p. 125-132, 2012
- TOLEDO, A.M.N.; SOARES, L.A.S. Bionanopartículas: principais aspectos e aplicações da matéria orgânica em escala manométrica. **Holos**, v.1 p.340-349, 2015.
- TORRES, M.A.; VIEIRA, R.S.; BEPPU, M.M.; SANTANA, C.C. Produção e caracterização de microesferas de quitosana modificadas quimicamente. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, 15, 306-312, 2005
- VASQUES, A.R.; SOUZA, S.M.A.G.; WEISSENBERG, L.; SOUZA, A.A.U.; VALLE, J.A.B. Adsorção dos corantes RO16, RR2 e RR141 utilizando lodo residual da indústria têxtil. **Eng. Sanit. Ambiental**. v.16 n.3 Rio de Janeiro, 2011.
- WANG, J.L.; XU, L.J. Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment: Formation of Hydroxyl Radical and Application. **Environmental Science and Technology**, v.42, p.251-325, 2012.
- WANG, N.; ZHENG, T.; ZHANG, G.; WANG, P. A review on Fenton-like processes for organic wastewater treatment. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 4, n. 1, p. 762-787, 2016.
- 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*. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, n.76, p.182-186, 2012.
- ŽALTAUSKAITĖ, J.; VAISIŪNAITĖ, R. Evaluation of municipal effluent toxicity using higher plants and invertebrates. **Environ Res Eng Manage**, v.53, p.17-23, 2010.