UNIVERSIDADE FEDERAL DO TOCANTINS

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM BIODIVERSIDADE E BIOTECNOLOGIA - REDE BIONORTE

Avaliação ecotoxicológica de efluente da indústria de tintas tratado por coagulação tipo-fenton para proteção à ecossistemas de água doce e solo

THAYRINE DIAS CARLOS

Gurupi – TO
2024

THAYRINE DIAS CARLOS

AVALIAÇÃO ECOTOXICOLÓGICA DE EFLUENTE DA INDÚSTRIA DE TINTAS TRATADO POR COAGULAÇÃO TIPO-FENTON PARA PROTEÇÃO À ECOSSISTEMAS DE ÁGUA DOCE E SOLO

Tese de doutorado apresentada ao Curso de Doutorado do Programa de Pós-Graduação em Biodiversidade e Biotecnologia – Rede BIONORTE, na Universidade Federal do Tocantins, como requisito parcial para a obtenção do Título de Doutora em Biodiversidade e Biotecnologia.

Orientador: Prof. Dr. Renato Almeida Sarmento
Coorientador: Prof. Dr. Angelo Pallini

Gurupi – TO
Maio/2024

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal do Tocantins

C284a Carlos, Thayrine Dias.

Avaliação ecotoxicológica de efluente da indústria de tintas tratado por coagulação tipo-Fenton para proteção à ecossistemas de água doce e solo. / Thayrine Dias Carlos. – Palmas, TO, 2024.

78 f.

Tese (Doutorado) - Universidade Federal do Tocantins – Câmpus Universitário de Palmas - Curso de Pós-Graduação (Doutorado) em Biodiversidade e Biotecnologia, 2024.

Orientador: Renato de Almeida Sarmento

Coorientador: Angelo Pallini

1. Biodiversidade. 2. Conservação. 3. Ecotoxicologia. 4. Tratamento de efluentes. I. Título

CDD 660.6

TODOS OS DIREITOS RESERVADOS – A reprodução total ou parcial, de qualquer forma ou por qualquer meio deste documento é autorizado desde que citada a fonte. A violação dos direitos do autor (Lei nº 9.610/98) é crime estabelecido pelo artigo 184 do Código Penal.

Elaborado pelo sistema de geração automática de ficha catalográfica da UFT com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

THAYRINE DIAS CARLOS

AVALIAÇÃO ECOTOXICOLÓGICA DE EFLUENTE DA INDÚSTRIA DE TINTAS TRATADO POR COAGULAÇÃO TIPO-FENTON PARA PROTEÇÃO À ECOSSISTEMAS DE ÁGUA DOCE E SOLO

Tese de doutorado apresentada ao Curso de Doutorado do Programa de Pós-Graduação em Biodiversidade e Biotecnologia - Rede BIONORTE, na Universidade Federal do Tocantins, como requisito parcial para a obtenção do Título de Doutor em Biodiversidade e Biotecnologia.

Aprovada em 06/05/2024

Banca examinadora

Documento assinado digitalmente
gov.br RENATO DE ALMEIDA SARMENTO
Data: 30/05/2024 15:34:07-0300
Verifique em https://validar.iti.gov.br

Prof. Dr. Renato de Almeida Sarmento
Universidade Federal do Tocantins

Documento assinado digitalmente
gov.br GRASIELE SOARES CAVALLINI
Data: 30/05/2024 19:02:02-0300
Verifique em https://validar.iti.gov.br

Profª. Drª. Grasiele Soares Cavallini
Universidade Federal do Tocantins

Documento assinado digitalmente
gov.br DOUGLAS HENRIQUE PEREIRA
Data: 31/05/2024 12:18:53-0300
Verifique em https://validar.iti.gov.br

Prof. Dr. Douglas Henrique Pereira
Instituto Tecnológico de Aeronáutica

Documento assinado digitalmente
gov.br NELSON LUIS GONCALVES DIAS DE SOUZA
Data: 31/05/2024 14:43:37-0300
Verifique em https://validar.iti.gov.br

Prof. Dr. Nelson Luis Gonçalves Dias de Souza
Universidade Federal do Tocantins

Documento assinado digitalmente
gov.br GIL RODRIGUES DOS SANTOS
Data: 31/05/2024 18:12:03-0300
Verifique em https://validar.iti.gov.br

Prof. Dr. Gil Rodrigues dos Santos
Universidade Federal do Tocantins

Dedico este trabalho ao meu esposo, minha mãe, meu pai que agora habita a glória eterna, meu irmão, meus amigos e a toda a minha família em nome das matriarcas Maria e Gonçala (*in memorian*) por todo amor, carinho e incentivo.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus pelo dom da vida, por toda coragem e força a mim concedidas nos momentos difíceis desse trajeto.

Aos meus pais, Vera e Domingos (*in memorian*), por ser sempre alicerce, amor, atenção, cuidado e por me mostrar que por mais que existam dificuldades, o importante é estar junto e contar sempre um com o outro. Meu pai deixou vivo em mim a alegria de viver, a força, a honestidade e a vontade de vencer, tenho certeza que se orgulhará da filha doutora.

Ao meu esposo, Fabiano, pela paciência nos momentos complicados, nas crises de ansiedade, nas noites mal dormidas, por sempre se fazer presente e me fazer acreditar que era capaz de chegar ao fim dessa missão.

Ao meu irmão André Victor, carinho, amor fraterno, momentos leves e divertidos.

Ao meu orientador Prof. Dr. Renato Sarmento por todo apoio e orientação durante a pesquisa.

Ao meu coorientador Prof. Dr. Angelo Pallini por todo apoio e parceria.

A Profª. Drª. Grasiele Cavallini por orientar nos estudos, aconselhar, alertar, ser minha maior incentivadora e sobretudo pela amizade.

Aos amigos e colegas de laboratório Rone, Leydiane, Whisley, Lorena, Letícia, Rayane, Rose, Ayumi, Juliana e Laina por todo apoio na pesquisa, momentos divertidos e terapêuticos no laboratório.

Aos grupos de pesquisa de Ecotoxicologia, Análises Ambientais, NEARA (Palmas), MIP e Ecofisiologia.

As minhas amigas e primas Angela, Luana, Bruna Letícia, Dalmárcia, Sorane, Vanessa, Michelle e Hellen por todo apoio e momentos de descontração, gratidão pela amizade.

As minhas madrinhas Cristina e Patrícia por sempre se preocuparem e cuidarem de mim.

Aos meus primos e primas por sempre me incentivarem na caminhada rumo ao título de doutora.

A toda a minha Família, em nome das matriarcas Maria e Gonçala (*in memorian*), por todo apoio e carinho.

Ao CNPq e a CAPES pela bolsa e financiamento da pesquisa.

Ao Programa de Pós-Graduação em Biodiversidade e Biotecnologia da Rede BIONORTE.

A Universidade Federal do Tocantins pela estrutura que possibilitou o desenvolvimento das pesquisas.

A Tech Desinfecções pela doação do ácido peracático.

"Você não pode esperar construir um mundo melhor sem melhorar os indivíduos. Para esse fim, cada um de nós deve trabalhar para o seu próprio aperfeiçoamento e, ao mesmo tempo, compartilhar uma responsabilidade geral por toda a humanidade." Marie Curie

RESUMO

Os prejuízos causados pela descarga inapropriada de efluentes industriais em corpos hídricos são inúmeros. O tratamento de efluentes e o descarte correto são fatores essenciais para a conservação dos ecossistemas aquáticos. Os processos oxidativos avançados (POAs) são uma alternativa consolidada para o tratamento de efluentes de origem complexa, como os efluentes gerados na produção de tintas. O processo Fenton se destaca dentre os POAs pelo alto poder de oxidar contaminantes persistentes fazendo o uso de peróxido de hidrogênio como agente oxidante e íons Fe^{2+} como catalisador. A proposta deste trabalho é a otimização do processo Fenton com a substituição do H_2O_2 por ácido peracético (APA) e os íons Fe^{2+} por Fe^{3+} em conjunto com o processo coagulação, sendo denominado processo de coagulação tipo-Fenton, no tratamento do efluente gerado na produção de tintas e a obtenção de dados ecotoxicológicos do efluente bruto e pós-tratado utilizando com bioindicador de contaminação a planária da espécie *Girardia tigrina* e o colêmbolo da espécie *Folsomia candida*. Para verificar a eficiência do tratamento foram testadas diferentes concentrações de APA e cloreto férrico (CF), com resultados significativos na concentração de 200 $mg.L^{-1}$ de CF e 15 $mg.L^{-1}$ de APA para os processos de adição simultânea dos reagentes, promovendo uma remoção de 98,4% de turbidez. Para os parâmetros de DQO a redução foi de 76,8%, sólidos totais 85%, cor 98,6%, coliformes totais 96,6% e *E. coli* 96,4%, além de aumentar a velocidade de sedimentação. Os resultados para os bioensaios agudos não foram significativos. Já os ensaios crônicos demonstraram efeitos menos tóxicos para os organismos expostos ao efluente tratado. Para o efluente bruto, a locomoção das planárias foi reduzida. A exposição ao efluente bruto também afetou negativamente os parâmetros de desenvolvimento e reprodução dos organismos, resultando no atraso da regeneração do blastema, fotorreceptores e aurículas, além da redução na quantidade de casulos e planárias, o que não ocorreu quando as planárias foram expostas ao efluente tratado. Para os colêmbolos foi percebido o comportaemnto de evitamento nas maiores concentrações do efluente bruto (25, 50 e 100%), os resultados para os ensaios de sobrevivência não foram significativos, ou seja, não foram reportados efeitos letais aos organismos testados. Para o bioensaio de reprodução foram observados efeitos significativos, com redução da quantidade de juvenis gerados nas concentrações de 25, 50 e 100% do efluente bruto. Os resultados obtidos mostram que o tratamento do efluente de tintas com o processo de coagulação tipo-fenton (CF/APA) reduz a toxicidade do efluente.

Palavras-chave: Efluente de tinta; Processo Oxidativo Avançado; *Girardia tigrina*; Ecotoxicidade; Tratamento de efluente; *Folsomia candida*.

ABSTRACT

The losses caused by the inappropriate discharge of industrial effluents into water bodies are numerous. Effluent treatment and correct disposal are essential factors for the conservation of aquatic ecosystems. Advanced oxidative processes (AOPs) are a consolidated alternative for treating effluents of complex origin, such as effluents generated in paint production. The Fenton process stands out among AOPs for its high power to oxidize persistent contaminants using hydrogen peroxide as an oxidizing agent and Fe^{2+} ions as a catalyst. The purpose of this work is to optimize the Fenton process by replacing H_2O_2 with peracetic acid (PAA) and Fe^{2+} ions with Fe^{3+} in conjunction with the coagulation process, called the Fenton-type coagulation process, in the treatment of effluent generated in production. of paints and obtaining ecotoxicological data from raw and post-treated effluent using the planarian of the species *Girardia tigrina* and the collembolan of the species *Folsomia candida* as contamination bioindicators. To verify the efficiency of the treatment, different concentrations of PAA and ferric chloride (FC) were tested, with significant results at concentrations of 200 $mg.L^{-1}$ of FC and 15 $mg.L^{-1}$ of PAA for the simultaneous addition of reagents. , promoting a removal of 98.4% of turbidity. For the COD parameters, the reduction was 76.8%, total solids 85%, color 98.6%, total coliforms 96.6% and E. coli 96.4%, in addition to increasing the sedimentation speed. The results for the acute bioassays were not significant. Chronic tests demonstrated less toxic effects for organisms exposed to the treated effluent. For the raw effluent, the locomotion of planarians was reduced. Exposure to raw effluent also negatively affected the development and reproduction parameters of organisms, resulting in delayed regeneration of the blastema, photoreceptors and auricles, in addition to a reduction in the number of cocoons and planarians, which did not occur when planarians were exposed to the effluent. treated. For springtails, avoidance behavior was observed at the highest concentrations of raw effluent (25, 50 and 100%), the results for survival tests were not significant, that is, no lethal effects were reported on the organisms tested. For the reproduction bioassay, significant effects were observed, with a reduction in the number of juveniles generated at concentrations of 25, 50 and 100% of the raw effluent. The results obtained show that the treatment of paint effluent with the Fenton-type coagulation process (FC/PAA) reduces the toxicity of the effluent.

Keywords: Paint effluent; Advanced Oxidative Processes; *Girardia tigrina*; Ecotoxity; Effluent treatment; *Folsomia candida*.

LISTA DE FIGURAS

CAPÍTULO 1

Figura 1- Seleção do coagulante. **27**

Figura 2 - Variação das concentrações de APA e CF e valores de turbidez no processo de pré-oxidação e adição simultânea. **28**

Figura 3 - Processo de coagulação, floculação e sedimentação em Jar-Test. **29**

Figura 4 – Eficiências de remoção de absorbância em 254 nm, cor e turbidez em função da variação das concentrações de APA e CF. **30**

Figura 5- Resultado da análise microbiológica a) em 100 mL amostra de efluente bruto; b) em 30 mL amostra de efluente bruto e c) em 100 mL amostra de efluente após o tratamento. **32**

Figura 6- Espectro de absorção no infravermelho do CF 250 $mg.L^{-1}$ + APA 15 $mg.L^{-1}$ adição simultânea (a), efluente bruto (b), CF 200 (c), CF 250 (d) e CF 200 $mg.L^{-1}$ + APA 15 $mg.L^{-1}$ adição simultânea. **33**

Figura 7- Especiação de ferro (III) em função do pH para uma solução de o $FeCl_3.5H_2O$ a 200 mg L^{-1}. **33**

CAPÍTULO 2

Figura 1 – a) Efluente bruto coletado em indústria de tintas. **b)** Processo de coagulação tipo-Fenton (APA + Fe^{3+}) utilizando o equipamento *Jart Test*. **44**

Figura 2 - a) Atividade locomotora da *G. tigrina*, contagem do número de linhas de grade cruzadas ao longo de 3 min após a exposição de 8 dias ao efluente bruto ($F_{4,55}$ = 48,53, p<0,0001). **b)** Atividade locomotora de *G. tigrina*, utilizando o mesmo protocolo para o efluente tratado pelo processo de coagulação tipo-Fenton ($F_{4,55}$ = 2,335, p= 0,0668). **46**

Figura 3 - Efeitos crônicos na regeneração de *G. tigrina* após 8 dias de exposição ao efluente bruto e tratado. **a)** Regeneração do blastema com 24h de exposição ao efluente bruto ($F_{4,55}$= 9,427, p <0,0001). **b)** Regeneração do blastema com 24h de exposição ao efluente tratado com o processo de coagulação tipo-Fenton (H=4,019, p= 0,4035). **c)** Regeneração do blastema com 48h de exposição ao efluente bruto ($F_{4,55}$= 28,14, p <0,0001). **d)** Regeneração do blastema com 48h de exposição ao efluente tratado com processo de coagulação tipo-Fenton ($F_{4,55}$= 0,6320, p= 0,6418). **47**

Figura 4 - Imagem de uma planária ampliada por um microscópio estereoscópio para avaliação quanto a formação dos fotorreceptores e das aurículas. **48**

Figura 5 - a) Representação em horas (h) para a formação de fotorreceptores em teste com *G. tigrina* após exposição ao efluente bruto ($F_{4,55}$= 207,0, p <0,0001). **b)** Formação de fotorreceptores após exposição ao efluente tratado pelo processo de coagulação tipo-Fenton ($F_{4,55}$= 1,036, p =0,3969). **c)** Formação auricular em relação à exposição ao efluente bruto ($F_{4,55}$= 22,98, p <0,0001). **d)** Formação auricular após exposição ao efluente tratado pelo processo de coagulação tipo-Fenton (H=17,12 , p= 0,0018). **49**

Figura 6 - a) Representação da taxa de fecundidade da espécie *G. tigrina* em quatro semanas de exposição ao efluente bruto ($F_{4,15}$= 8,244, p=0,0010). **b)** Taxa de fecundidade da espécie *G. tigrina* em quatro semanas de exposição ao efluente tratado pelo processo de coagulação tipo-Fenton ($F_{4,15}$= 5,056, p= 0,0088). **51**

Figura 7 - a) Representação da taxa de fertilidade da espécie *G. tigrina* em quatro semanas de exposição ao efluente bruto ($F_{4,15}$= 6,877,17, p=0,0024). **b)** Taxa de fertilidade da espécie *G. tigrina* em quatro semanas de exposição ao efluente tratado pelo processo de coagulação tipo-Fenton ($F_{4,15}$= 1,314, p =0,0395). **51**

CAPÍTULO 3

Figura 1 - Processo de coagulação, floculação e sedimentação em Jar-Test. a) efluente bruto; b) efluente tratado com APA 15 mg.L^{-1} e CF 200 mg.L^{-1}. **57**

Figura 2 - Flutuação dos organismos no recipiente utilizado para avaliação do teste de sobrevivência e reprodução. **59**

Figura 4 - Teste de evitamento com a *F. candida* exposta ao efluente bruto (EB) coletado na indústria de tintas e efluente tratado (ET) pela coagulação tipo-Fenton, nas concentrações de 10, 25, 50 e 100%. **61**

Figura 5 - Teste de sobrevivência e reprodução com a *F. candida* exposta ao efluente bruto coletado na indústria de tintas, nas concentrações de 10, 25, 50 e 100%; e tratado pelo processo de coagulação tipo-Fenton (ANOVA, Dunnett, p <0,05). **62**

Sumário

1. INTRODUÇÃO **14**

2. OBJETIVOS **17**

2.1. Objetivo geral 17

2.2. Objetivos específicos 17

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA **18**

3.1. Processos oxidativos avançados e a coagulação 18

3.2. Coagulação Fenton 20

3.3. Coagulação Fenton: impactos ao ambiente e seu monitoramento 22

3.4. Organismos terrestres: monitoramento de contaminações no solo 23

CAPÍTULO 1 ..... **25**

1. INTRODUÇÃO **26**

2. METODOLOGIA **27**

2.1. Descrição do efluente 27

2.2. Seleção do coagulante 27

2.3. Coagulação tipo-Fenton 27

2.4. Caracterização do lodo 28

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO **28**

4. CONCLUSÃO **36**

CAPÍTULO 2 ..... **38**

1. INTRODUÇÃO **39**

2. METODOLOGIA **41**

2.1. Preparo da amostra: efluente bruto e tratado 41

2.2. Caracterização química do efluente bruto e tratado 41

2.3. Bioensaio com organismo teste *G. tigrina* 41

2.4. Avaliação do efeito agudo CL_{50} com *G. Tigrina* 42

2.5. Avaliação dos efeitos crônicos para *G. tigrina* 42

2.5.1. Avaliação do efeito na locomoção para *G. tigrina* 42

2.5.2. Avaliação do efeito na regeneração para *G. Tigrina* 43

2.5.3. Avaliação do efeito na reprodução para *G. tigrina* 43

2.5.4. Análise estatística para os ensaios com *G. tigrina* 44

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO **44**

3.1. Caracterização química do efluente bruto e tratado 44

3.2. Efeito agudo para *G. tigrina* após exposição ao efluente bruto e tratado 46

3.3. Efeito crônico para *G. tigrina* após exposição ao efluente bruto e tratado 46

3.3.1. Efeito na atividade locomotora da *G. tigrina* após exposição ao efluente bruto e tratado 46
3.3.2. Efeito na regeneração da *G. tigrina* após exposição ao efluente bruto e tratado 47
3.3.3. Efeito na reprodução de *D. tigrina* após a exposição ao efluente bruto e tratado 51
4. CONCLUSÃO **54**
CAPÍTULO 3 ..... **55**
1. INTRODUÇÃO **56**
2. METODOLOGIA **57**
2.1. Bioensaios com organismo teste *Folsomia candida* 59
2.1.1. Ensaio de evitamento 59
2.1.2. Ensaio de sobrevivência e reprodução 59
2.2. Análise de dados 60
3. RESULTADOS **61**
4. DISCUSSÃO **63**
5. CONCLUSÃO **65**
4. CONCLUSÕES **66**
5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS **68**
6. ANEXOS **77**
- **Artigos publicados** **77**

1. INTRODUÇÃO

A produção de tintas é uma atividade em ascensão no mercado global, em 2019, aproximadamente 9,8 bilhões de galões de tintas e revestimentos foram produzidos no mundo (STATISTA, 2022). A indústria química, em especial a têxtil e de tintas, se destaca pelo elevado consumo de água e do descarte de resíduos contendo espécies com alto teor de coloração, recalcitrantes, pouco biodegradáveis e alto teor orgânico (ZHANG et al., 2021). Neste setor, é estimado que 4% do total de água utilizada na produção de tintas seja reciclado em todo o mundo (NICHOLAS, 2022; VIKTORYOVÁ et al., 2022).

O efluente da indústria de tintas tem composição complexa, com isso, para manter os padrões de qualidade do efluente pós-tratado, geralmente é necessário um conjunto de processos. Os processos oxidativos avançados (POAs) atuam de forma relevante no tratamento de efluentes industriais devido à sua capacidade de degradar contaminantes persistentes por meio da geração de radicais fortemente oxidantes (MISHRA et al., 2017; KURIAN, 2021). Os POAs são considerados eficazes na degradação de poluentes orgânicos e inorgânicos tóxicos, poluentes emergentes como produtos químicos desreguladores endócrinos, poluentes orgânicos persistentes, corantes e na remoção metais pesados (AO et al., 2021; NAIR K et al., 2021).

Segundo Speight (2017), a limpeza de poluentes ambientais envolve uma variedade de técnicas, que vão desde simples processos biológicos até tecnologias de engenharia avançadas, assim, é necessário compreender os elementos básicos da eficácia de um agente de operação corretiva no ar, solo e água para a formulação química do processo de remediação.

Dentre os POAs existentes o processo Fenton que se destaca pela sua eficiência, alto poder oxidante, disponibilidade dos reagentes e o baixo custo em relação a outros processos. O processo Fenton consiste na utilização de íons Fe^{2+} como catalisador e peróxido de hidrogênio como agente oxidante para produção de espécies reativas de oxigênio como os radicais hidroxila e hidroperoxila, os quais apresentam elevada capacidade de oxidação (MISHRA et al., 2017; KURIAN, 2021).

Como forma de potencializar o processo Fenton tradicional e aumentar sua capacidade oxidativa é possível adaptar esse processo, na forma de reações do tipo-Fenton, quando é realizada a substituição do agente oxidante peróxido de hidrogênio por outro oxidante, como o ácido peracético (APA) ou ainda a substiuição do catalisador Fe^{2+} por Fe^{3+} (RAHMANI et al., 2017). Isso porque, o APA possui alto poder desinfetante, capacidade de gerar oxigênio (DA SILVA et al., 2020) e contribuição na degradação de poluentes orgânicos (AO et al., 2021). Já a utilização do Fe^{3+} deve-se a sua maior estabilidade, menor custo em relação aos

íons Fe^{2+} e a sua eficiência como coagulante (MISHRA et al., 2017; LIN et al., 2022). Este processo também pode ser utilizado de forma combinada à coagulação, sendo designado como, coagulação Fenton ou coagulação tipo-Fenton no caso da substituição dos reagentes tradicionais (SAYIN et al., 2022).

Na coagulação Fenton, os reagentes Fenton podem ser utilizados na pré ou pós-oxidação do efluente e tem como objetivo diminuir a matéria orgânica, melhorar a qualidade do efluente, utilizando uma menor quantidade do coagulante. Dessa forma, a combinação desses processos amplia os tipos de efluentes que podem ser tratados por eles (XIE et al., 2016; NAIR K et al., 2021).

Para que seja um processo consolidado no tratamento de diferentes tipos de efluentes, no contexto atual é essencial a avaliação ambiental de toxicidade por meio de abordagens ecotoxicológicas assim, os bioensaios, são métodos adequados para avaliar o impacto de efluentes complexos sobre as espécies vivas e para avaliar o desempenho dos processos de tratamento de águas residuárias (METHNENI et al., 2021). Dessa forma, o desenvolvimento de métodos eficientes de tratamento é pertinente para que os padrões de lançamento estabelecidos pela legislação sejam cumpridos e o equilíbrio ambiental mantido NAIR K et al., 2021).

A utilização de ensaios ecotoxicológicos para avaliação de novos sistemas de tratamento é imprescindível para que sejam propostos processos sustentáveis que tenham objetivos de conservar ecossistemas aquáticos, e assim, evitar que situações de contaminação ambiental comprometam os recursos naturais uma vez que, a determinação da toxicidade é necessária em função da possibilidade de formação de subprodutos durante o processo. Os ensaios ecotoxicológicos permitem a observação dos efeitos comportamentais de substâncias químicas quando expostas aos organismos teste (PASTORINO et al., 2024).

A planária da espécie *G. tigrina* foi utilizada com bioindicador por apresentar características como a adaptabilidade às condições laboratoriais, alta sensibilidade a contaminantes e ampla distribuição em ecossistemas de água doce (MACEDO et al., 2019). Os bioensaios avaliaram os efeitos da exposição dos organismos, utilizando parâmetros desenvolvidos com base na atividade dessas espécies de invertebrados de água doce, como: concentração letal para 50% da população (CL_{50}), locomoção, regeneração, fertilidade e fecundidade.

Já os bioensaios para avaliação de oganismos de solo utilizaram os colêmbolos da espécie *Folsomia candida* (Collembola) para verificar a toxicidade em relação a exposição ao efluente da indústria de tintas em sua forma bruta e tratado pelo processo de coagulação tipo-Fenton proposto por Carlos et al. (2024) e avaliar os organismos quanto ao parâmetro de

evitamento, sobrevivência e reprodução.

O organismo terrestre, colêmbolo, foi selecionado por ser uma espécie de teste padrão amplamente utilizada na avaliação de efeitos e risco ecológico, que abrange um grupo ecologicamente relevante, com importante papel nos processos de mineralização e decomposição do solo (Amorim et al., 2012).

A percepção química e ecotoxicológica são vantajosas quando utilizadas em conjunto com a caracterização do efluente bruto e pós-tratado, conferindo uma ampla visão em relação aos subprodutos formados ao final do processo de tratamento e as condições finais para o descarte desse efluente, presando a conservação de ecossistemas aquáticos e terrestres.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo geral

Utilizar a coagulação tipo-Fenton, combinando APA e íons ferro, no tratamento do efluente da indústria de tintas, otimizar as condições para sua aplicação e avaliar os efeitos agudos e crônicos do efluente antes e após o tratamento pela coagulação quando expostos a planária *Girardia tigrina* e ao colêmbolo *Folsomia candida*.

2.2. Objetivos específicos

- Realizar os ensaios de degradação do efluente de indústria de tintas utilizando o processo de coagulação tipo-Fenton com APA e CF;
- Avaliar as características físico-químicas e a eficiência de remoção da carga orgânica do efluente após a aplicação dos reagentes propostos, identificando a viabilidade de sua utilização;
- Determinar à ecotoxicidade dos subprodutos gerados pela degradação do efluente real após o processo de coagulação tipo-Fenton utilizando o bioindicador *G. tigrina*, pela avaliação do efeito agudo (CL_{50}) e crônico (locomoção, regeneração, fertilidade e fecundidade);
- Determinar à ecotoxicidade dos subprodutos gerados pela degradação do efluente real após o processo de coagulação tipo-Fenton utilizando o bioindicador *Folsomia candida*, pela avaliação do efeito de evitamento, sobrevivência e reprodução.
- Demonstrar a importância da utilização de ensaios ecotoxicológicos como parâmetro de avaliação em processos de tratamento com transformação química de contaminantes.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O aumento na geração de resíduos industriais e urbanos tóxicos é um fator contundente para a busca de alternativas de tratamento que possam ser eficientes e ambientalmente corretas. Além disso, o aumento da demanda por água, incentiva o uso de novas tecnologias que possam direcionar esses efluentes tratados para finalidades mais nobres (CAVALLINI et al., 2015). Uma das formas mais eficientes para tratar efluentes de composição complexa são os processos oxidativos avançados (POAs), devido a sua capacidade de degradar de forma não seletiva uma elevada quantidade de contaminantes por meio da geração de radicais (CORREA-SÁNCHEZ et al., 2022).

O processo Fenton, um dos POAs mais empregados, se destaca pelo seu alto poder de oxidação promovido pela geração de radicais hidroxila para a degradação de matéria orgânica. Devido a sua eficiência, o processo Fenton vem sendo utilizado em conjunto com processos de tratamento de efluentes convencionais, como é caso do processo de coagulação (LIN et al., 2022). Assim, esta revisão tem como proposta abordar a utilização da coagulação Fenton no tratamento de diferentes tipos de efluentes industriais e urbanos bem como, sua eficiência e monitoramento dos seus efeitos ambientais.

3.1. Processos oxidativos avançados e a coagulação

Os processos oxidativos avançados têm a capacidade de degradar contaminantes como: corantes, pesticidas, fármacos e demais poluentes de efluentes industriais e sanitário (CAVALLINI et al., 2015; VIEIRA et al., 2021; SAMSAMI et al., 2020; NAIR K et al., 2021). Esses processos de oxidação podem ser usados individualmente, bem como em sinergia com outros processos de tratamento. Este sinergismo é denominado como tecnologia híbrida de processo de oxidação avançado (HOLKAR et al., 2016).

O processo Fenton é um importante tipo de POA, é comumente utilizado no tratamento de efluentes diversos. Numerosos esforços foram dedicados a melhorar a eficiência de oxidação da reação de Fenton em termos de promover a geração radicais hidroxila, acelerando o ciclo redox do ferro e estendendo a faixa de pH aplicável (LIN et al., 2022). Desta forma, pesquisas são desenvolvidas para a otimização de processos que derivam da metodologia de Fenton como é o caso dos processos Fenton heterogêneos, fotocatalisados e coagulação-Fenton (LIN et al., 2022).

Holkar e seus colaboradores (2016) realizaram estudos com efluentes da indústria têxtil e observaram que o tratamento Fenton combinado com tratamentos biológicos tem custo mais baixo em comparação com o ozônio combinado aos tratamentos biológicos.

Nos casos em que os contaminantes não são biodegradáveis, a utilização de processos como a coagulação/floculação é mais recorrente. Além disso, a utilização de íons ferro no processo Fenton facilitam a combinação entre o processo Fenton e a coagulação (KOTOWSKA et al., 2023).

O processo de coagulação é comumente utilizado no tratamento de água e efluentes industriais para a remoção de turbidez e matéria orgânica. Trata-se de um processo que combina pequenas partículas em agregados maiores (flocos) e adsorve matéria orgânica dissolvida em agregados particulados para que essas impurezas possam ser removidas em processos subsequentes de separação sólido/líquido (JIANG, 2015).

Os coagulantes têm a função de neutralizar as cargas negativas dos poluentes, reduzindo a repulsão eletrostática da dupla camada elétrica como processo de desestabilização, assim, as partículas se desenvolvem e gradualmente se agregam em grandes flocos e por fim precipitam ou flutuam (EL-TAWEEL et al., 2023).

A coagulação possui diferentes aspectos relacionados ao mecanismo de remoção de matéria orgânica: íons metálicos carregados positivamente e colóides orgânicos carregados negativamente são eletricamente neutralizados, desestabilizados e agregados; íons metálicos e moléculas de matéria orgânica solúvel formam complexos insolúveis e precipitados (CUI et al., 2020; TEH et al., 2016).

Para desestabilizar as cargas de partículas, colóides ou materiais oleosos em suspensão, é necessário o processo de mistura rápida, com a adição do coagulante que introduz moléculas pequenas e altamente carregadas no meio. Já a etapa seguinte de floculação é favorecida com o processo de mistura lenta, onde se pode visualizar a colisão e assim melhorar a aglomeração entre as partículas. (EL-TAWEEL et al., 2023).

Águas residuárias da indústria química não são biodegradáveis e possuem grande quantidade de sólidos suspensos, fatores que reduzem a eficiência e aumentam o custo do processo de tratamento. O processo de coagulação, que já é um método de tratamento convencional consolidado, pode ser amplamente aplicado como pré-tratamento para remoção principalmente de sólidos suspensos totais, cor e compostos orgânicos para reduzir a carga do processo subsequente (GUVENC et at., 2023).

A coagulação pode ser associada a outro tipo de tratamento para melhorar seu desempenho e eficiência. Com isso, os processos oxidativos avançados, em especial o processo Fenton, vem se tornando um excelente aliado ao processo de coagulação, sendo designado como, coagulação Fenton ou coagulação tipo-Fenton no caso da substituição dos reagentes tradicionais (SAYIN et al., 2022).

Os processos de Fenton e do tipo-Fenton demonstraram estar entre os POAs mais

econômicos, energeticamente eficientes e menos tediosos, sendo utilizados sozinhos ou em conjunto com métodos convencionais (VENÂNCIO et al., 2023). Desempenhando um importante papel na remoção de poluentes, os efeitos sinérgicos de oxidação e coagulação no processo Fenton, podem acontecer simultaneamente, proporcionando novas ideias para o tratamento de efluentes complexos e refratários (LIN et al., 2022).

Diferentes tipos de reagentes e formas de aplicação do processo Fenton em conjunto com a coagulação vem sendo desenvolvidas amplamente (CUI et al., 2020). Com isso, as propostas de processos semelhantes e adaptados do processo Fenton, levando em consideração a utilização de um agente oxidante e um catalisador, estão cada vez mais frequentes (LIN et al., 2023).

Os contaminantes tratados por estes processos podem ser diversos como: águas residuárias da indústria farmacêutica (LIN et al., 2023), química (GUVENC et at., 2023 e HAN et al., 2020), frigorífica (DOMINGUES et al., 2021 e ZHAO et al., 2021) e esgoto sanitário (CAVALLINI et al., 2015 e VENÂNCIO et al., 2023).

Além dos POAs, outros diferentes mecanismos e processos são estabelecidos para tratar a água e efluentes, como precipitação química, troca iônica, filtração por membrana, recuperação eletrolítica, adsorção e osmose reversa (EL-TAWEEL et al., 2023) e podem complementar o processo de coagulação.

3.2. Coagulação Fenton

A coagulação Fenton é composta por duas etapas que se complementam. A primeira é a de coagulação/floculação que compreende a adição de um coagulante férrico ou ferroso, para formação de flocos. Em seguida, os flocos maiores e mais pesados sedimentam e promovem a primeira etapa de tratamento (CUI et al., 2023; VENÂNCIO et al., 2023). Após a remoção do lodo formado, a etapa subsequente é a oxidação, promovida pelo processo Fenton. Nesta etapa ocorre a adição de um oxidante, geralmente peróxido de hidrogênio, o qual reagirá com os íons de ferro remanescentes do processo de coagulação/floculação para a formação de radicais hidroxila (CAVALLINI et al., 2015; PAVAS et al., 2017). Assim, a combinação desses dois processos tem como finalidade aumentar a eficiência do tratamento e a redução do consumo de reagentes, uma vez que, o ferro residual do processo de coagulação/floculação pode ser utilizado como catalisador do processo Fenton (VENÂNCIO et al., 2023).

A coagulação Fenton também pode ser realizada invertendo a ordem das etapas, assim o oxidante é utilizado primeiramente para promover a pré-oxidação, em seguida, o coagulante

férrico ou ferroso é adicionado para que ocorra a coagulação simultaneamente a oxidação. A formação dos radicais ocorre pela reação dos íons férricos ou ferrosos com a concentração residual do oxidante (TEXEIRA et al., 2022).

O cloreto férrico é uma importante fonte de íons Fe^{3+}, que por sua vez é um floculante bem conhecido. Com o aprofundamento das pesquisas, percebeu-se que a hidrólise do Fe^{3+} também contribui para a remoção de poluentes no processo Fenton, pois durante o processo de hidrólise, alguns poluentes podem ser removidos pela sua coagulação e adsorção (LIN et al., 2022).

O ferro, no ambiente aquoso e oxigenado, apresenta uma química rica, em que intrincados processos podem ocorrer e deslocar o equilíbrio químico, de forma a solubilizar e ressolubilizar materiais, promover reações e transportar elétrons por meio de reações de oxirredução (DUARTE, 2019).

Em estudo com águas residuárias de processos de impressão e embalagem, Sayin et al. (2022) examinaram as eficiências dos procedimentos de coagulação com $FeCl_3$, $Al_2(SO_4)_3$ e $Fe_2(SO_4)_3$ combinados com os processos Fenton e foto-Fenton, em que o $FeCl_3$ apresentou melhor resultado.

Para promover a eficiência na coagulação, o tipo de coagulante, a dose de coagulante, o pH, a velocidade e duração da mistura (rápida ou lenta), a temperatura e o tempo de sedimentação devem ser otimizados para cada tipo de efluente (EL-TAWEEL et al., 2023).

A otimização do processo de coagulação resultou na busca por métodos e reagentes que o tornasse mais eficiente e completo. A crescente utilização de ácido peracético (APA) como agente oxidante estimulou a investigação em processos oxidativos avançados (POAs) que fazem o seu uso para melhorar a desinfecção da água e a degradação de micropoluentes (AO et al., 2021). Assim, o APA vem sendo utilizado em POAs e processos de coagulação tipo-Fenton para que, com seu alto poder de oxidação, produza espécies reativas de oxigênio (DA SILVA et al., 2020) e atue de forma mais eficiente na degradação dos contaminantes orgânicos (AO et al., 2021).

Estudos comprovam que o APA, com um alto potencial de oxidação (1,76 V) (Zhang et al., 2018), é um bom oxidante utilizado em processos de oxidação de alguns compostos, como é o caso dos corantes azul de metileno (CARLOS et al., 2021) e laranja G (WU et al., 2020).

Em estudos com água de lago resultante de uma barragem, Texeira et al. (2022), utilizando a pré-oxidação com ácido peracético demonstraram sua contribuição no processo de coagulação com sulfato de alumínio ferroso, reduzindo os valores de turbidez, resultando na remoção total de cor e inativação total de coliformes totais (APA 4 $mg.L^{-1}$) e *E. coli* (APA

1 $mg.L^{-1}$).

Em ensaios realizados com o processo de coagulação de efluente sanitário pré-tratado por reator UASB, a eficiência do cloreto férrico (CF) +APA foi superior a CF + peróxido de hidrogênio quando avaliados os parâmetros e turbidez, DQO, cor aparente, oxigênio dissolvido e fósforo, concluindo que os resultados estão relacionados a ação coagulante dos íons Fe^{3+}, os quais são mais eficientes em meio ácido (CAVALLINI et al., 2015).

3.3. Coagulação Fenton: impactos ao ambiente e seu monitoramento

Vale ressaltar que o lodo proveniente da coagulação é perigoso e representa alto risco de contaminação ao ambiente, o que justifica a busca frequente por alternativa de reaproveitamento destes resíduos ao invés do descarte. Esta toxicidade é atribuída a concentração dos contaminantes e a elevada concentração dos íons metálicos proveniente do coagulante, no entanto, não há relatos de que a coagulação Fenton amplie esta toxicidade (CUI et al., 2023).

Na coagulação Fenton, além do lodo, o efluente tratado também pode conferir toxidade, pois os POAs têm a capacidade de transformar quimicamente os contaminantes, e nesse processo pode ser gerado subprodutos ainda mais tóxicos (KOTOWSKA et al., 2023).

Os ensaios ecotoxicológicos são importantes parâmetros para avaliação da toxicidade de efluentes bruto e pós-tratado. Esses bioensaios fazem uma avalição do impacto de efluentes em espécies vivas e avaliam o desempenho dos processos de tratamento de águas residuárias visto que, as análises químicas não detectam as interações sinérgicas, antagônicas ou aditivas entre os contaminantes (AYDIN et al., 2015; METHNENI et al., 2021).

Muitos organismos de solo e aquáticos são bioindicadores sensíveis de contaminação. Os testes de toxicidade podem ser realizados com organismos tanto de solo quanto aquáticos com objetivo de detectar e prever os efeitos nocivos dos produtos químicos na população, nas comunidades e nos ecossistemas (AYDIN et al., 2015).

Em estudos com aplicação do processo coagulação-Fenton (Fe^{2+}+peróxido de hidrogênio) para o tratamento de efluentes da indústria cosmética, utilizando bioensaios com bactérias bioluminescentes *Vibrio fischer*i, Perdigón-Melón et al. (2010) concluíram que a combinação de ambos os processos reduziu significativamente a ecotoxicidade do efluente bruto e aumentou acentuadamente a sua biodegradabilidade.

3.4. Organismos terrestres: monitoramento de contaminações no solo

Os colêmbolos da ordem Collembola são hexápodes primitivos apterigotos, comuns na serapilheira e na camada superficial do solo, a espécie *Folsomia candida* pertencente a ordem, é cega e se reproduz partenogeneticamente (CROUAU et al., 2008), esse organismo é comumente utilizado para ensaios de ecotoxicidade em solo.

Testes com argissolo, latossolo e solo artificial tropical (SAT) contaminados com diferentes doses de dejetos suínos apresentaram efeitos de letalidade a partir da concentração de 25 $m^3\ ha^{-1}$ e na reprodução houve redução na produção de juvenis desde a concentração de 10 $m^3\ ha^{-1}$ quando expostos ao colêmbolo da espécie *Folsomia candida* (SEGAT et al., 2020).

A indústria de tintas pode causar poluição pela emissão de gases, descarte incorreto de efluentes, de substâncias orgânicas e inorgânicas, assim, consequentemente sendo composto por metais pesados (CHUKWUMA et al., 2022). Os numerosos produtos químicos utilizados para a produção de tintas são responsáveis pelas altas concentrações de compostos de ácidos orgânicos, sólidos em suspensão, materiais coloridos e poluentes perigosos como metais pesados nos resíduos gerados (KRITHIKA e LIGY, 2016).

Poucos são os efluentes avaliados quanto a toxicidade em solo. Os testes mais comuns utilizando a espécie *Folsomia candida* são os de reprodução e sobrevivência em solo com resíduos orgânicos sólidos como é o caso do lodo de esgoto desidratados, compostados e dejetos suínos (SEGAT et al., 2020) com diferentes origens, tratamentos e cargas poluentes, sendo o lodo tratado pelo processo de compostagem, o que teve menor toxicidade em relação aos lodos secos (DOMENE et al., 2007).

A contaminação pelo uso excessivo de agrotóxicos é comum em áreas agricultáveis. Fazer o monitoramento do solo é essencial para manter a função da biota e microbiota terrestre. Em testes com herbicida e inseticida comercial, foram observados efeitos negativos na sobrevivência e reprodução de colêmbolos da espécie *Folsomia candida*, e visto que fatores abióticos, como a umidade, também influenciam no efeito dos produtos em relação aos organismos expostos (TRIQUES et al., 2022).

O constante uso do solo para a agricultura tem causado grandes impactos a biota, microbiota terrestre, decomposição de matéria orgânica e a ciclagem de nutrientes (TRIQUES et al., 2021). Testes de ecotoxicidade, com organismos do solo, tem sido feito para monitorar e determinar a magnitude da contaminação por agrotóxicos como o inseticida (Fipronil), herbicida (2,4-D) (TRIQUES et al., 2021); os inseticidas (Clorpirifós e Endosulfan), o herbicida (Glifosato) (SANTOS et al., 2012); os neonicotinóides (Tiametoxam e Clotianidina) e a piridina (Flonicamida) (MARTIN et al., 2023).

Os metais são outros contaminantes amplamente avaliados quanto a exposição a organismos terrestres. O cádmio é um metal tóxico ao colêmbolo *F. candida* (LIU et al., 2019), assim como cromo, chumbo, zinco e cobre também tiveram suas concentrações de efeito determinadas bem como, efeitos nos parâmetros de reprodução, sobrevivência e evitamento (CROUAU et al., 1999; DAI et al., 2018; LIN et al., 2019).

A contaminação do solo por microplásticos (MPs) tem se tornado crescente. A entrada dessas pequenas partículas no ecossistema terrestre pode acontecer através fluxo de rios, águas pluviais, descarga de águas residuais, compostagem, cobertura morta, água de irrigação, aplicação de biossólidos e precipitação atmosférica (BOSTAN et al., 2023; WIJESOORIYA et al., 2023).

Os microplásticos podem adsorver metais pesados, poluentes orgânicos e produtos farmacêuticos, afetando negativamente os aspectos estruturais e funcionais do solo, levando à diminuição das atividades enzimáticas dos microrganismos (WIJESOORIYA et al., 2023; JASKULAK e ZORENA, 2023). Os MPs também podem interagir com poluentes já presentes no solo, retardando sua degradação, alterando o pH, a porosidade e a capacidade de retenção de água do solo (WIJESOORIYA et al., 2023).

Os impactos físico-químicos e microbiológicos causados pelos MPs no solo já são conhecidos, então são necessárias novas abordagens em relação a interação e determinação da ecotoxicidade com organismos que tem o solo como habitat. Como é o caso de estudos com o MPs de polietileno na microbiota intestinal, reprodução e comportamentos de evitamento do colêmbolo da espécie *Folsomia candida* (JU et al., 2019).

Outro organismo conhecido por sua utilização como bioindicador de contaminação terrestre é a minhoca. Em amostras de solo coletadas nas proximidades de canais de irrigação de águas residuais compostas de poluentes como óleo mineral, hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (PAHs) e cádmio, apresentaram efeitos tóxicos nas minhocas da espécie *Eisenia fetidae* (SONG et al., 2005).

CAPÍTULO 1

TRATAMENTO DE EFLUENTE DE TINTAS PELO PROCESSO DE COAGULAÇÃO TIPO-FENTON COM APA E ÍONS FERRO

RESUMO

Os prejuízos causados pela descarga inapropriada de efluentes industriais em corpos hídricos são inúmeros. O tratamento de efluentes e o descarte correto são fatores essenciais para a conservação dos ecossistemas aquáticos. Os processos oxidativos avançados (POAs) são uma alternativa consolidada para o tratamento de efluentes de origem complexa, como os efluentes gerados na produção de tintas. O processo Fenton se destaca dentre os POAs pelo alto poder de oxidar contaminantes persistentes fazendo o uso de peróxido de hidrogênio como agente oxidante e íons Fe^{2+} como catalisador. A proposta deste trabalho é a otimização do processo Fenton com a substituição do H_2O_2 por ácido peracético (APA) e os íons Fe^{2+} por Fe^{3+} em conjunto com o processo coagulação, sendo denominado processo de coagulação tipo-Fenton, no tratamento do efluente gerado na produção de tintas. Para verificar a eficiência da remoção de turbidez foram testadas diferentes concentrações de APA e cloreto férrico (CF). Resultados significativos foram obtidos na concentração de 200 $mg.L^{-1}$ de CF e 15 $mg.L^{-1}$ de APA para os processos de adição simultânea dos reagentes, promovendo uma remoção de 98,4%. Para os parâmetros de DQO a redução foi de 76,8%, sólidos totais 85%, cor 98,6%, coliformes totais 96,6% e *E. coli* 96,4%, além de aumentar a velocidade de sedimentação.

1. INTRODUÇÃO

A produção de tintas é uma atividade em ascensão no mercado global, em 2019, aproximadamente 9,8 bilhões de galões de tintas e revestimentos foram produzidos no mundo (STATISTA, 2022). A indústria química, em especial a têxtil e de tintas, se destaca pelo elevado consumo de água e do descarte de resíduos contendo espécies com alto teor de coloração, recalcitrantes, pouco biodegradáveis e alto teor orgânico (ZHANG et al., 2021). Neste setor, é estimado que 4% do total de água utilizada na produção de tintas seja reciclado em todo o mundo (NICHOLAS, 2022; VIKTORYOVÁ et al., 2022).

O efluente da indústria de tintas tem composição complexa, com isso, para manter os padrões de qualidade do efluente pós-tratado, geralmente é necessário um conjunto de processos. Os processos oxidativos avançados (POAs) atuam de forma relevante no tratamento de efluentes industriais devido à sua capacidade de degradar contaminantes persistentes por meio da geração de radicais fortemente oxidantes (HERNEY-RAMIREZ et al., 2010; MISHRA et al., 2017). Os POAs são considerados eficazes na degradação de poluentes orgânicos e inorgânicos tóxicos, poluentes emergentes como produtos químicos desreguladores endócrinos, poluentes orgânicos persistentes, corantes e e remoção de metais pesados (AO et al., 2021; NAIR K et al., 2021).

Dentre os POAs existentes o processo Fenton se destaca pela sua eficiência, alto poder oxidante, disponibilidade dos reagentes e o baixo custo em relação a outros processos. O processo Fenton consiste na utilização de íons Fe^{2+} como catalisador e peróxido de hidrogênio como agente oxidante para produção de espécies reativas de oxigênio como os radicais hidroxila e hidroperoxila, os quais apresentam elevada capacidade de oxidação (BOKARE, 2014; BABA, 2015; MISHRA et al., 2017).

Como forma de potencializar o processo Fenton tradicional e aumentar sua capacidade oxidativa é possível adaptar esse processo, na forma de reações do tipo-Fenton, quando é realizada a substituição do agente oxidante peróxido de hidrogênio por ácido peracético (APA) e o catalisador Fe^{2+} por Fe^{3+} (RAHMANI et al., 2017). Isso porque, o APA possui alto poder desinfetante, capacidade de gerar oxigênio (DA SILVA et al., 2020) e contribuição na degradação de poluentes orgânicos (AO et al., 2021). Já a utilização do Fe^{3+} deve-se a sua maior estabilidade, menor custo em relação aos íons Fe^{2+} e a sua eficiência como coagulante (MISHRA et al., 2017; LIN et al., 2022). Este processo também pode ser utilizado de forma combinada à coagulação, sendo designado como, coagulação Fenton ou coagulação tipo-Fenton no caso da substituição dos reagentes tradicionais (SAYIN et al., 2022)

Na coagulação Fenton, os reagentes Fenton podem ser utilizados na pré ou pós-

oxidação do efluente e tem como objetivo diminuir a matéria orgânica, melhorar a qualidade do efluente, utilizando uma menor quantidade do coagulante. Dessa forma, a combinação desses processos amplia os tipos de efluentes que podem ser tratados por eles (XIE et al., 2016; NAIR K et al., 2021). Neste contexto, o objetivo deste trabalho foi utilizar a coagulação tipo-Fenton, combinando APA e íons ferro, no tratamento do efluente da indústria de tintas e otimizar condições para sua aplicação.

2. METODOLOGIA

2.1. Descrição do efluente

O efluente bruto foi coletado em uma empresa de pequeno porte que atua na fabricação de tintas à base de água e solvente, vernizes, massa corrida e acrílica com produção de 100 mil quilos de produtos por mês, gerando mensalmente 20 mil litros de efluente obtido a partir da lavagem de tanques e equipamentos. A indústria está localizada no sul do estado do Tocantins, o qual está inserido no Bioma Cerrado e pertence a região norte do Brasil.

2.2. Seleção do coagulante

Inicialmente foram testados, em *jar test*, diferentes concentrações dos coagulantes cloreto férrico (CF) e sulfato ferroso (SF) em dois gradientes operacionais. No gradiente 1: mistura rápida 260 RPM por 1 min, mistura lenta de 70 RPM por 20 minutos e tempo de sedimentação de 20 minutos, foram adicionados 2L do efluente bruto, sendo avaliados os coagulantes CF nas concentrações de 25, 50, 75 $mg.L^{-1}$ e SF nas concentrações de 25, 50, 75 $mg.L^{-1}$. No gradiente 2: mistura rápida 260 RPM por 1 minuto, mistura lenta de 70 RPM por 10 minutos e tempo de sedimentação de 20 minutos, foram adicionados 2L do efluente bruto, sendo avaliados os coagulantes CF nas concentrações de 150, 200 e 250 $mg.L^{-1}$ e SF nas concentrações de 150, 200 e 250 $mg.L^{-1}$. As eficiências dos processos foram avaliadas pelo parâmetro turbidez, utilizando turbidímetro AP 2000 da marca Policontrol.

2.3. Coagulação tipo-Fenton

Nestes ensaios foram avaliadas duas formas de aplicação dos reagentes APA e CF: a pré-oxidação e a adição simultânea. Na pré-oxidação, houve a adição do APA e após 1 min de agitação rápida (260 RPM) foi adicionado o CF. Na adição simultânea, o APA e o CF adicionados juntos. O processo de coagulação, floculação e sedimentação foram realizados em equipamento *Jar-test*. As concentrações testadas foram de 200 e 250 $mg.L^{-1}$ de CF e 5, 10

e 15 mg.L^{-1} de APA. O gradiente foi composto por 1 min de mistura rápida em 260 RPM, 10 min de mistura lenta (70 RPM) e sedimentação por 10 e 20 min. A eficiência do tratamento foi avaliada pelos parâmetros: turbidez, cor e absorbância em 254 nm, conforme o *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 23 edição (APHA, 2017).

O efluente bruto e a amostra proveniente da configuração com o melhor resultado foram caracterizados pelos parâmetros: cor, absorbância em 254 nm, DQO, nitrogênio total, sólidos totais, alcalinidade, coliformes totais e *E. coli* (APHA, 2017) e análise elementar. A análise elementar destas amostras foi realizada por Espectrometria de Emissão Atômica com Fonte de Plasma utilizando o equipamento da marca Agilent Technologies, modelo 4210 MP-AES. O preparo das amostras foi realizado com acidificação a 5% com ácido nítrico de alta pureza e em seguida a amostra foi filtrada em membrana com porosidade de 0,45 μm.

Para a amostra proveniente da configuração com o melhor resultado foi determinada a concentração do APA pelo método espectrofotométrico com o reagente DPD (N,N-dietil-p-fenileno diamino) em comprimento de onda de 515 nm (Vacu-vials CHEMetrics®)

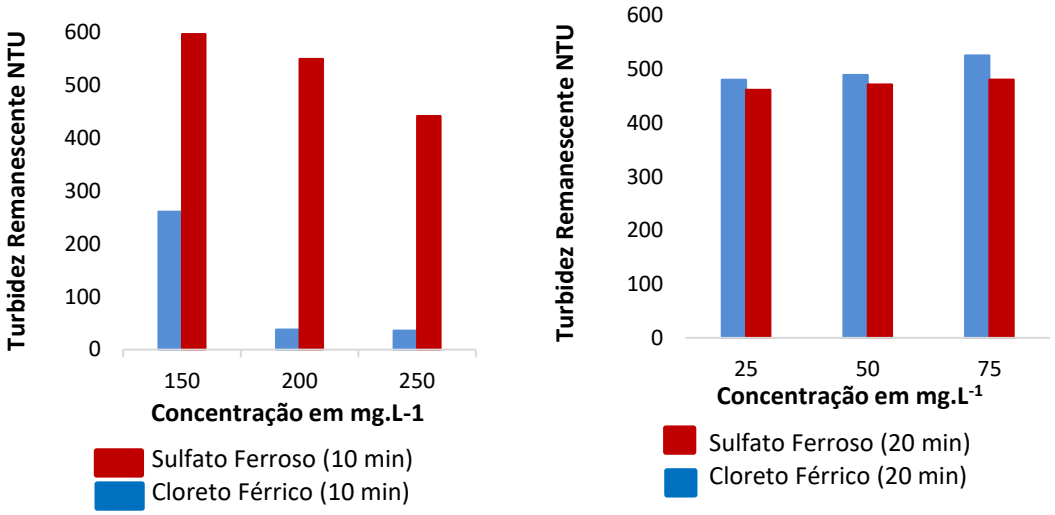
2.4. Caracterização do lodo

A avaliação do lodo gerado foi realizada com as concentrações de: 200 mg.L^{-1} de CF; 250 mg.L^{-1} de CF; 200 mg.L^{-1} de CF + 15 mg.L^{-1} de APA e 250 mg.L^{-1} de CF + 15 mg.L^{-1} de APA, sendo os ensaios com APA e Fe^{3+} realizados com a adição simultânea. Os lodos obtidos nos ensaios foram avaliados por espectroscopia na região do infravermelho na região de 4000-400 cm^{-1}, com resolução de 4 cm^{-1} e média de 32 varreduras (Perkin Elmer brand FT-IR spectrometer). Os sólidos totais do efluente bruto também foram avaliados com a mesma técnica.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados para seleção do coagulante são apresentados na Figura 1.

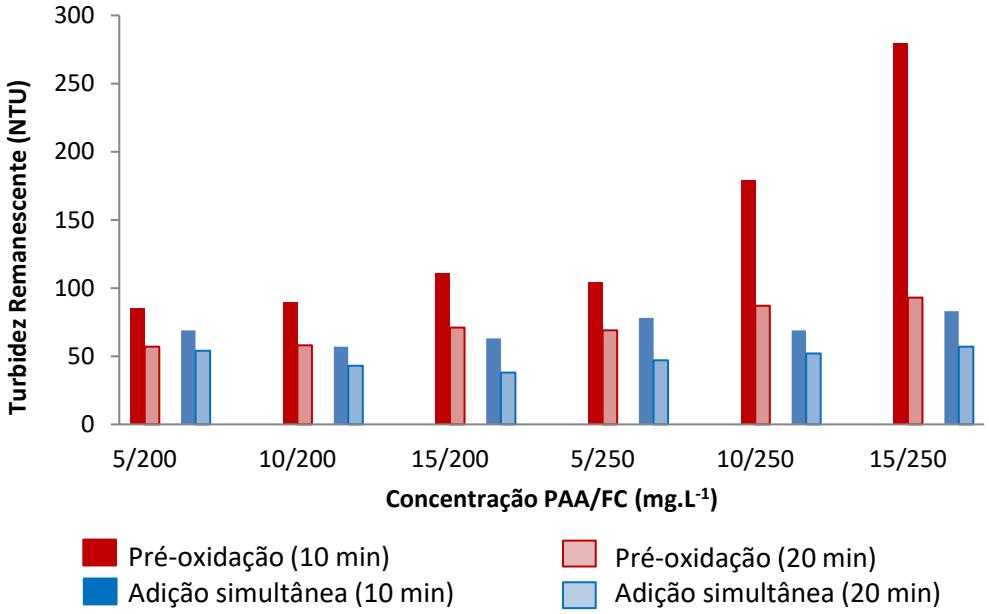
Figura 1- Seleção do coagulante.



Para o efluente tratado com SF 250 mg.L^{-1} foi observada uma remoção de turbidez de 75,3%, para o efluente tratado com CF, as dosagens de 200 e 250 mg.L^{-1}, foram próximas e atingiram remoção superior a 97%. A turbidez do efluente bruto avaliado foi de 2410 NTU. Em relação ao gradiente foi possível observar que a redução do tempo de mistura lenta de 20 para 10 minutos contribuiu significativamente para o processo de floculação. Esse comportamento pode ser explicado em casos que o floco se forma rapidamente e com grande volume, dessa forma, a movimentação da água quebra os flocos, prejudicando a etapa posterior, a sedimentação (ZHU et al., 2020).

A partir deste ensaio o coagulante CF foi selecionado para a avaliação do processo de coagulação tipo-Fenton. Nesta avaliação foram testadas duas aplicações distintas dos reagentes, a pré-oxidação e a adição simultânea. Ambos os ensaios foram realizados nas concentrações em 200 e 250 mg.L^{-1} de CF e 5, 10 e 15 mg.L^{-1} de APA. Os resultados são apresentados na Figura 2.

Figura 2 - Variação das concentrações de APA e CF e valores de turbidez no processo de pré-oxidação e adição simultânea.



Em todas as configurações os processos obtiveram uma remoção acima de 90%, sendo o melhor resultado obtido com 200 $mg.L^{-1}$ de CF e 15 $mg.L^{-1}$ de APA pela adição simultânea no gradiente composto por mistura rápida 260 RPM por 1 minuto, mistura lenta de 70 RPM por 10 minutos e tempo de sedimentação de 20 minutos, resultando em uma remoção de 98,4%. A turbidez do efluente bruto era de 2410 NTU. Na Figura 3 são apresentadas fotos dos efluentes após o tratamento.

Figura 3 - Processo de coagulação, floculação e sedimentação em Jar-Test.

À esquerda o efluente bruto, no centro o efluente tratado com APA 15 $mg.L^{-1}$ e CF 200 $mg.L^{-1}$ e à direita o efluente tratado com 15 $mg.L^{-1}$ e CF 250 $mg.L^{-1}$, ambos utilizando a adição simultânea.

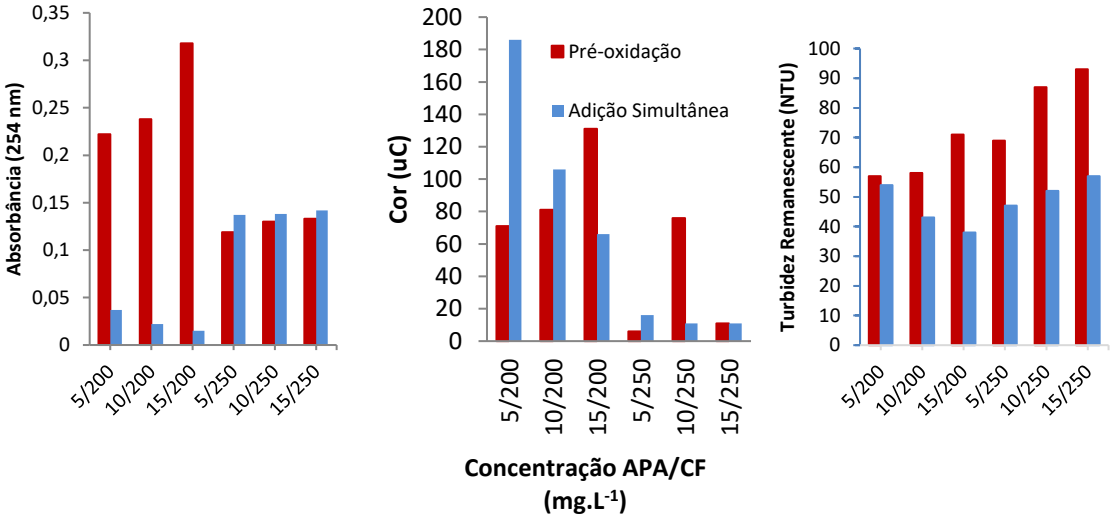
Fonte: Autora, 2022.

A finalidade da pré-oxidação é oxidar a matéria orgânica presente do efluente e assim melhorar a eficiência do tratamento. Sendo assim, a proposição da adição conjunta do APA e do CF tem a finalidade de aumentar a capacidade oxidativa pela formação dos radicais, no entanto, o processo de oxidação e coagulação irão ocorrer simultaneamente. Conforme os

resultados da Figura 3 é possível observar que há uma contribuição maior na eficiência e na velocidade de sedimentação do processo com aplicação simultânea. Esse comportamento é justificado pela facilitação da geração de radicais promovida pelo contato direto entre o APA e o CF.

A avaliação do processo de coagulação tipo-Fenton, na pré-oxidação e na adição simultânea para os parâmetros cor e absorbância em 254 nm são apresentados na Figura 4.

Figura 4 – Eficiências de remoção de absorbância em 254 nm, cor e turbidez em função da variação das concentrações de APA e CF.



As porcentagens de remoção de cor e absorbância em 254 nm alcançaram 99,9% remoção em todas as concentrações testadas. Os valores destes parâmetros no efluente bruto é apresentado na Tabela 1.

Em estudos relacionados à melhoria da coagulação de efluentes de tintas Aboulhassan et al., (2006) observaram que na concentração de 650 $mg.L^{-1}$ de CF a remoção de cor foi de 94,82% e em processos combinando ferro e diferentes floculantes obtiveram melhores porcentagens de remoção de cor.

Em concentrações de 250 $mg.L^{-1}$ de CF houve o aumento da cor, que pode ser explicado pela maior concentração de ferro residual. A configuração que apresentou melhores resultados tanto em relação ao parâmetro cor, quanto absorbância em 254 nm foi a de 200 $mg.L^{-1}$ de CF e 15 $mg.L^{-1}$ de APA pela adição simultânea. Desta forma, a caracterização físico-química mais detalhada do efluente tratado comparado com o efluente bruto são apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1 – Caracterização detalhada do efluente bruto e pós-tratado com 200 $mg.L^{-1}$ de CF e 15 $mg.L^{-1}$ de APA .

Parâmetro	Bruto	Tratado	Remoção %
Cobalto ($mg.L^{-1}$)	0,08	ND	100
Cobre ($mg.L^{-1}$)	0,1	0,02	80
Ferro ($mg.L^{-1}$)	0,56	0,31	44,6
Potássio ($mg.L^{-1}$)	5,41	3,59	33,6
Lítio ($mg.L^{-1}$)	ND	ND	-
Manganês ($mg.L^{-1}$)	ND	ND	-
Molibdênio ($mg.L^{-1}$)	ND	ND	-
Sódio ($mg.L^{-1}$)	18,08	18,07	0,05
Níquel ($mg.L^{-1}$)	0,01	0,01	0
Fósforo ($mg.L^{-1}$)	38,02	33,63	11,5
Zinco ($mg.L^{-1}$)	0,35	0,11	68,6
Arsênio ($mg.L^{-1}$)	ND	ND	-
Selênio ($mg.L^{-1}$)	ND	ND	-
DQO ($mg.L^{-1}$)	918	213	76,8
Sólidos Totais ($mg.L^{-1}$)	354	53	85
E. coli ($UFC.100mL^{-1}$)	140	5	96,4
Coliformes totais ($UFC.100mL^{-1}$)	1000	34	96,6
Alcalinidade ($mg.L^{-1}$)	193	80	58,5
pH	7,8	6,2	20
APA Residual (ppm)	-	7,54	-
Oxigênio Dissolvido ($mg.L^{-1}$)	2	2,5	-
Condutividade ($\mu S.cm^{-1}$)	428	200	53,3
Sólidos dissolvidos totais ($mg.L^{-1}$)	274	128	53,3
Cor aparente (uC)	4726	66	98,6
Turbidez (NTU)	2410	38	98,4
Absorbância em 254 nm	3,132	0,015	99,5
Nitrogênio Total ($mg.L^{-1}$)	1377	78	94,3

ND = Não detectado.

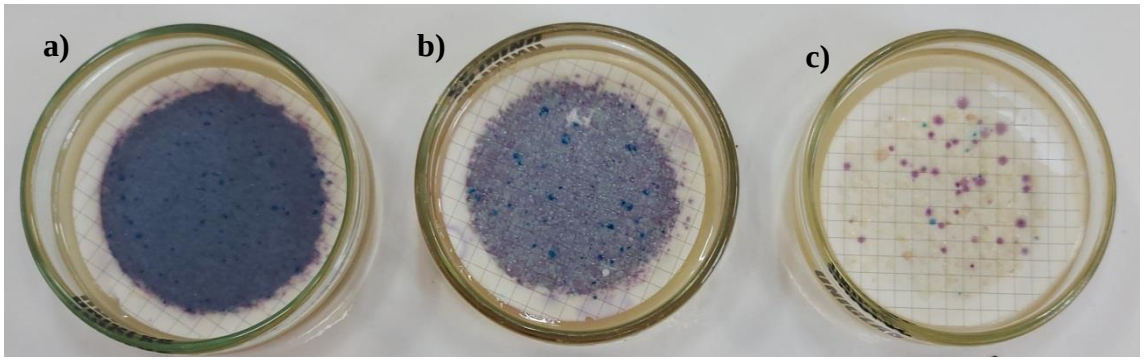
No trabalho de Sayin et al., (2022) em estudos com efluente de tintas de impressão por combinação de coagulação com processo Fenton foi obtida uma redução da DQO de 3830,0 $mg.L^{-1}$ para 119 $mg.L^{-1}$. Para Cavallini et al., (2015) os valores de remoção de DQO no processo de coagulação/oxidação com CF e APA foram maiores que 65% e os autores

também observaram que a adição simultânea dos reagentes foi mais eficiente.

De acordo com Lin et al., (2022), o processo de coagulação tipo-Fenton melhora a remoção dos sólidos totais, devido ao efeito de oxidação dos contaminantes, o qual atua em sinergismo com os processos de coagulação e adsorção.

Em relação a análise microbiológica a capacidade desinfetante do APA é apresentada na Figura 5.

Figura 5- Resultado da análise microbiológica a) em 100 mL amostra de efluente bruto; b) em 30 mL amostra de efluente bruto e c) em 100 mL amostra de efluente após o tratamento.



Fonte: Autora, 2022.

Estes resultados mostram a eficiente ação desinfetante do APA. Em estudos com efluente de um reator anaeróbio tratado pelo processo de coagulação/oxidação com CF/APA, os resultados em relação aos parâmetros microbiológicos utilizando uma concentração de 82,6 $mg.L^{-1}$ de CF e 5 $mg.L^{-1}$ de APA alcançaram a inativação total de *E. coli* e com 8 $mg.L^{-1}$ de APA a inativação de coliformes totais (CAVALLINI et al., 2015).

A Figura 6 apresenta os espectros de absorção no infravermelho dos lodos obtidos após os diferentes tratamentos e o espectro do efluente bruto, a fim de entender a diferença que ocorre nos diferentes processos de tratamento. O agente coagulante utilizado nesse trabalho foi o $FeCl_3.5H_2O$, que após dissolvido se hidrolisa em diferentes espécies como: Fe^{3+}, $Fe(OH)_2^+$, $Fe(OH)^{2+}$, $Fe(OH)^3$ e $Fe(OH)^{4-}$. Essas espécies coexistem em solução e sua concentração no meio dependerá do pH, especificamente entre o pH 5 e 8 as espécies que estão predominante no meio são a $Fe(OH)_2^+$ e $Fe(OH)^{2+}$ (Figura 7) (ORIEKHOVA; STOLL, 2014). Assim, como o processo de coagulação foi realizado em pH nesse intervalo espera-se que os flocos decantados sejam formados pela interação eletroestática entre os hidróxidos de ferro e as partículas suspensas e dissolvidas do efluente.

Figura 6- Espectro de absorção no infravermelho do CF 250 mg.L^{-1} + APA 15 mg.L^{-1} adição simultânea (a), efluente bruto (b), CF 200 (c), CF 250 (d) e CF 200 mg.L^{-1} + APA 15 mg.L^{-1} adição simultânea.

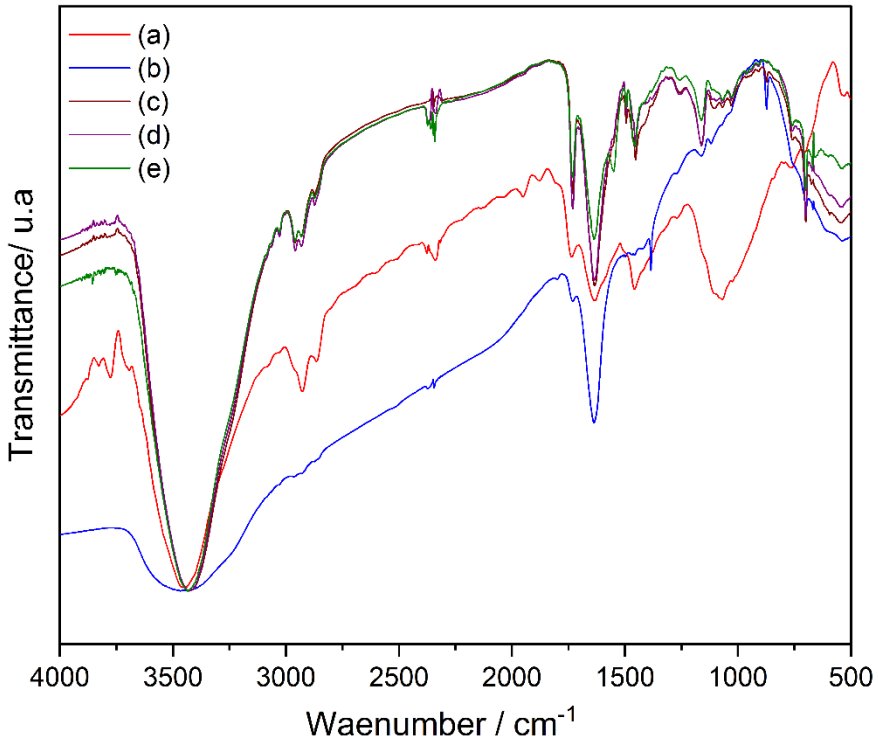
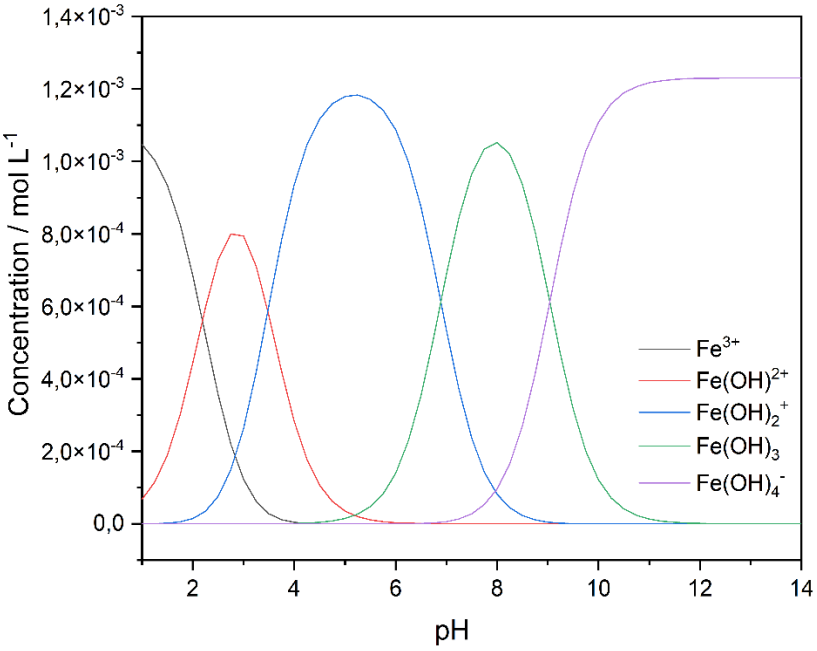


Figura 7- Especiação de ferro (III) em função do pH para uma solução de o $FeCl_3.5H_2O$ a 200 mg L^{-1}.



Em todos os espectros observa-se as banda em 1453 e 697 cm^{-1}, que podem ser atribuídas respectivamente; ao estiramento simétrico (C-O), e deformação no plano (C-O-C) (ANDERSEN; BREČEVIĆ, 1992; JOSHI et al., 2013). No espectro do lodo gerado pelo

tratamento CF 200 e CF 250 observa-se a banda em 875 cm^{-1}, atribuída a deformação fora do plano do grupamento CO_3^{2-}. No espectro do efluente tratado com CF 250 $mg.L^{-1}$ + APA 15 $mg.L^{-1}$ observa-se as bandas em 1637, 1066 e 841 cm^{-1} atribuídas respectivamente ao $\nu_a(CO_2^-)$, ν(C-OH) e $\tau/\omega(\ CO_3^{2-})$, (GARAND et al., 2010). Segundo a literatura, existem bandas marcadoras que apenas aparecem no espectro do carbonato (1450 cm^{-1}) e no espectro do bicarbonato (1923 e 1000 cm^{-1}) (JOSHI et al., 2013). Assim, pode-se indicar que em todos os lodos ocorre a presença do íon carbonato, no entanto apenas para o tratamento CF 250 $mg.L^{-1}$ + APA 15 $mg.L^{-1}$ é possível inferir a existência do íon bicarbonato no lodo.

Em todos os espectros aparece uma banda em 3428 cm^{-1}, que pode ser atribuída ao ν(OH), e associada, em todos os espectros, a presença de compostos orgânicos que apresentam na sua estrutura o grupamento hidroxila (ROBERTS; CASERIO, 1977). No entanto, no espectro dos lodos essa banda também pode ser associada a presença do agrupamento hidroxila dos diferentes hidróxidos de ferro que são gerados durante o processo de coagulação (PARVEEN et al., 2010; PINTO et al., 2019; VERNEKAR; JAGADEESAN, 2015; WANG et al., 2011). Nessa região em especial para o espectro do lodo do tratamento com CF 250 $mg.L^{-1}$ + APA 15 $mg.L^{-1}$ aparece as bandas em 3828, 3775 e 3692 cm^{-1}, que pode ser atribuída ao ν(OH) relativo aos compostos $Fe(OH)_3$, $Fe(OH)_2$ e ($Fe_2(OH)_2CO_3$), respectivamente (PARVEEN et al., 2010; RÉMAZEILLES; REFAIT, 2009; WANG; ANDREWS, 2006). Em adição, no espectro do CF 250 $mg.L^{-1}$ + APA 15 $mg.L^{-1}$ observa-se a banda em 839 cm^{-1}, que pode ser atribuída ao $\nu(CO_3^{2-})$ e indica novamente aa formação do ($Fe_2(OH)_2CO_3$) (RÉMAZEILLES; REFAIT, 2009).

Por fim, no espectro do efluente bruto observa-se bandas com baixa intensidade na região entre 3100 – 2900 cm^{-1}, que é atribuída aos modos vibracionais de estiramento da ligação C-H (LARKIN, 2018) e pode ser associada a matéria orgânica presente no efluente bruto (GRUBE et al., 2006). Assim, nos espectros dos lodos observa-se que a intensidade das bandas dessa região é aumentada, indicando um acúmulo de matéria orgânica nos lodos obtidos pelos diferentes tratamentos. De forma semelhante, o mesmo pode ser observado para banda em 1730 cm^{-1}, atribuída ao estiramento da ligação C=O e associada a presença de matéria orgânica (GRUBE et al., 2006; LARKIN, 2018). Os valores dos números de onda e respectivos grupamentos característicos estão contidos na tabela 2.

Tabela 2 – Correlação de valores do espectro de infravermelho.

Amostra	Ligação	Número de Onda (cm^{-1})	Grupamento Característico
Efluente Bruto	C-H	3100 – 2900	Estiramento da ligação C-H
Todas	C=O	1730	Estiramento da ligação C=O
Todas	C-O	1453	Estiramento simétrico
Todas	C-O-C	697	Deformação no plano
Todas	CO_3^{2-}	1450	Íon carbonato
Todas	OH	3428	Estiramento OH
CF 200 e CF 250	CO_3^{2-}	875	Deformação fora do plano
CF 250 $mg.L^{-1}$ + APA 15 $mg.L^{-1}$	CO_2^-	1637	Estiramento simétrico
CF 250 $mg.L^{-1}$ + APA 15 $mg.L^{-1}$	C-OH	1066	Deformação no plano
CF 250 $mg.L^{-1}$ + APA 15 $mg.L^{-1}$	CO_3^{2-}	841	Deformação fora do plano
CF 250 $mg.L^{-1}$ + APA 15 $mg.L^{-1}$	HCO_3-	1923 e 1000	Íon bicarbonato
CF 250 $mg.L^{-1}$ + APA 15 $mg.L^{-1}$	OH	3828	Estiramento OH do $Fe(OH)_3$
CF 250 $mg.L^{-1}$ + APA 15 $mg.L^{-1}$	OH	3775	Estiramento OH do $Fe(OH)_2$
CF 250 $mg.L^{-1}$ + APA 15 $mg.L^{-1}$	OH	3692	Estiramento OH do ($Fe_2(OH)_2CO_3$)

4. CONCLUSÃO

O cloreto férrico utilizado como coagulante e catalisador do processo, apresentou um comportamento mais eficiente em relação ao efluente da indústria de tintas quando comparado ao sulfato ferroso. Seu baixo custo e maior amplitude da utilização do pH, não necessitando de ajuste, torna o processo mais barato e viável para aplicação em maior escala. A utilização de ferro como catalisador do processo não aumentou a concentração residual de ferro no efluente pós-tratado.

Trabalhando em conjunto com o coagulante, o ácido peracético otimizou o processo quanto ao tempo, reduzindo o gradiente de mistura lenta de 20 para 10 min, e melhorando a qualidade do efluente tratado quanto a desinfecção.

O processo de coagulação tipo-Fenton utilizando CF e APA, adicionados de forma simultânea, resultou em uma maior eficiência em relação ao processo de pré-oxidação, alcançando valores acima de 90% de remoção da turbidez, diminuição do tempo de mistura lenta e maior velocidade de sedimentação.

O processo de coagulação tipo-Fenton na concentração de 200 $mg.L^{-1}$ de CF e 15 $mg.L^{-1}$ de APA destacou-se pela melhor eficiência no tratamento do efluente da indústria de tintas, considerando os parâmetros turbidez, cor, absorbância em 254 nm e nitrogênio total, e também na remoção de cobalto, cobre, ferro, potássio, fósforo e zinco em porcentagens que foram de 10 a 100%.

O reagente tipo-Fenton pode ser utilizado como agente coagulante, além do seu potencial uso como oxidante, visto que reduziu valores de absorbância e cor aparente em valores acima de 98%, assim, com base nas análises de IV as interações entre os componentes orgânicos do efluente e os diferentes hidróxidos de ferro otimizaram a remoção de matéria orgânica tornando o processo de coagulação tipo-Fenton uma alternativa para tratar efluentes com alta carga orgânica.

CAPÍTULO 2

AVALIAÇÃO ECOTOXICOLÓGICA DE EFLUENTE DE INDUSTRAL DE TINTA PÓS-TRATADO POR COAGULAÇÃO TIPO-FENTON

RESUMO

Efluentes da indústria de tintas lançados sem tratamento aos corpos hídricos conferem uma grande carga de matéria orgânica, metais, sólidos em suspensão e pigmentos, sendo responsável pela contaminação de ecossistemas aquáticos. Dessa forma, além dos processos convencionais de tratamento, são necessários processos avançados que promovam a redução dos efeitos deletérios ao ambiente, sendo os processos oxidativos avançados (POAs) uma alternativa para o tratamento destas águas residuárias. A coagulação tipo-Fenton trata-se de uma junção do processo de coagulação e do (POA) tipo-Fenton que substitui os regentes tradicionais (H_2O_2+Fe^{2+}) por (APA+Fe^{3+}) na busca por menor toxicidade e maior eficiência na remoção dos contaminantes. Este trabalho objetivou a obtenção de dados ecotoxicológicos do efluente bruto da indústria de tintas e pós-tratado pela coagulação tipo-Fenton utilizando com bioindicador de contaminação a planária da espécie *Girardia tigrina*. Os resultados para os bioensaios agudos não foram significativos. Já os ensaios crônicos demonstraram efeitos menos tóxicos para os organismos expostos ao efluente tratado. Para o efluente bruto, a locomoção das planárias foi reduzida. A exposição ao efluente bruto também afetou negativamente os parâmetros de desenvolvimento e reprodução dos organismos, resultando no atraso da regeneração do blastema, fotorreceptores e aurículas, além da redução na quantidade de casulos e planárias, o que não ocorreu quando as planárias foram expostas ao efluente tratado. Os resultados obtidos mostram que o tratamento do efluente de tintas com o processo de coagulação tipo-fenton reduz a toxicidade do efluente.

Palavras-chave: Efluente de tinta; Processo Oxidativo Avançado; *Girardia tigrina*; Ecotoxicidade; Tratamento de efluente.

1. INTRODUÇÃO

O setor da indústria química a produção de tintas tem chamado atenção pela produção de um grande volume de efluentes contendo alta demanda química de oxigênio e turbidez, além de matéria orgânica, sólidos em suspensão e metais que causam enormes danos ambientais (Nair K et al., 2021). Segundo Samsami et al. (2020) as indústrias de tintas e os curtumes descarregam cerca de 8% de corantes no meio ambiente.

A expansão deste seguimento industrial reflete no aumento da geração de efluentes líquidos potencialmente tóxicos, os quais quando não corretamente dispostos ou tratados, implicam em sérios problemas de contaminação ambiental, perturbações aos ecossistemas aquáticos e consequente toxicidade à saúde humana (Mamba et al., 2015; Özcan, 2018; Methneni et al., 2021).

O tratamento correto e eficaz do efluente deve ser proposto com base nos Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS) da ONU, que visa até o ano de 2030 melhorar a qualidade da água reduzindo a poluição, eliminando o despejo e minimizando a liberação de produtos químicos e materiais perigosos, reduzindo para metade a proporção de águas residuárias não tratadas e aumentando substancialmente a reciclagem e a reutilização segura a nível mundial (Sridhar et al., 2020).

O contexto atual de avaliação ambiental de toxicidade gera a necessidade de abordagens ecotoxicológicas, os bioensaios, são métodos adequados para avaliar o impacto de efluentes complexos sobre as espécies vivas e para avaliar o desempenho dos processos de tratamento de águas residuárias (Methneni et al., 2021). Dessa forma, o desenvolvimento de métodos eficientes de tratamento é pertinente para que os padrões de lançamento estabelecidos pela legislação sejam cumpridos e o equilíbrio ambiental mantido.

Uma forma relevante de tratar efluentes de composição complexa são os processos oxidativos avançados (POAs) pela sua capacidade de degradar contaminantes persistentes através da formação de radicais fortemente oxidantes (Herney-Ramirez et al., 2010). Os POAs podem ter diversas composições, entre eles o processo Fenton que tem grande destaque pela sua eficiência e alto poder oxidativo. Este processo consiste na utilização de íons Fe^{2+} como catalisador e peróxido de hidrogênio como agente oxidante para produção dos radicais com elevada capacidade de oxidação (Bokare, 2014; Baba, 2015).

A potencialização do processo Fenton pode ser feita com a alteração dos reagentes tradicionais substituindo o agente oxidante peróxido de hidrogênio por ácido peracético (APA) e o catalisador Fe^{2+} por Fe^{3+}, resultando no processo tipo-Fenton (Rahmani et al., 2017). O APA é uma alternativa como catalisador pelo seu potencial uso no processo de desinfecção e capacidade de gerar oxigênio (Da Silva et al., 2020). A utilização do Fe^{3+} está

relacionada a sua maior estabilidade, menor custo em relação aos íons Fe^{2+} e a sua eficiência como coagulante (Lin et al., 2022). Assim, os processos Fenton ou tipo-Fenton podem atuar de forma combinada a outros processos de tratamento como é o caso da coagulação.

Os processos, quando combinados, podem atuar de forma eficiente diante de uma variedade maior de efluentes sanitários e industriais. Com isso, a coagulação tipo-Fenton pode atuar na pré- e pós-oxidação tendo como finalidade degradar uma maior quantidade de matéria orgânica melhorando a qualidade do efluente e utilizando uma menor concentração do agente coagulante (Cavallini et al., 2015).

O efluente sintético composto pelo corante azul de metileno quando tratado pelo processo tipo-Fenton (APA+Fe^{3+}) alcançou uma eficiência de degradação de 99% e uma toxicidade menor em relação ao processo Fenton tradicional com peróxido de hidrogênio e Fe^{2+}, quando exposto aos organismos teste da espécie *G. tigrina* (Carlos et al., 2021).

Cavallini et al. (2015) constataram que a eficiência do Cloreto férrico (CF) +APA foi superior a CF + peróxido de hidrogênio na coagulação de efluente sanitário pré-tratado por reator UASB, para os parâmetros de turbidez, DQO, cor aparente, oxigênio dissolvido e fósforo e concluíram que os resultados estão relacionados a ação coagulante dos íons Fe^{3+} mais eficiente em meio ácido.

A utilização de ensaios ecotoxicológicos para avaliação de novos sistemas de tratamento é imprescindível para que sejam propostos processos sustentáveis que tenham objetivos de conservar ecossistemas aquáticos, e assim, evitar que situações de contaminação ambiental comprometam os recursos naturais. Os ensaios ecotoxicológicos permitem a observação dos efeitos comportamentais de substâncias químicas quando expostas aos organismos teste. Sendo assim, objetivo do trabalho foi avaliar os efeitos agudos e crônicos do efluente da indústria de tintas antes e após o seu tratamento pela coagulação tipo-Fenton utilizando cloreto férrico (CF) e APA à planária *Girardia tigrina* (Paludicola: Dugesiidae). Pois a determinação da toxicidade é necessária em função da possibilidade de formação de subprodutos durante o processo.

A planária da espécie *G. tigrina* foi utilizada com bioindicador por apresentar características como a adaptabilidade às condições laboratoriais, alta sensibilidade a contaminantes e ampla distribuição em ecossistemas de água doce (Macedo et al., 2019). Os bioensaios avaliaram os efeitos da exposição dos organismos, utilizando parâmetros desenvolvidos com base na atividade dessas espécies de invertebrados de água doce, como: concentração letal para 50% da população (CL_{50}), locomoção, regeneração, fertilidade e fecundidade.

2. METODOLOGIA

2.1. Preparo da amostra: efluente bruto e tratado

A coleta do efluente bruto foi realizada em uma indústria que produz tintas à base de água e solvente, massa corrida e acrílica e vernizes. A empresa produz uma média mensal de 100 mil quilos de produtos, totalizando 20 mil litros de efluentes gerados após o processo produtivo na lavagem de tanques e equipamentos. A indústria está localizada no norte do Brasil, estado do Tocantins, compreendendo o Bioma Cerrado.

O efluente bruto utilizado no estudo é proveniente da lavagem de tanques misturadores. Ao fim de cada processo, toda água de lavagem é armazenada em um tanque equalizador. Com isso, o efluente final se torna complexo devido a composição diversificada de resíduos.

Os processos de coagulação, floculação e sedimentação foram realizados no equipamento *Jar-test* (JT 102). As concentrações testadas foram de 200 $mg.L^{-1}$ de cloreto férrico (Fe^{3+}) e 15 $mg.L^{-1}$ de APA, utilizadas no processo e coagulação tipo-Fenton (APA + Fe^{3+}). O gradiente foi composto por 1 min de mistura rápida em 260 RPM, 10 min de mistura lenta (70 RPM) e sedimentação por 20 min. A parte tratada foi cuidadosamente separada do lodo formado pela coagulação (Figura 1).

2.2. Caracterização química do efluente bruto e tratado

O efluente bruto e tratado pelo processo de coagulação tipo- Fenton foram caracterizados conforme o *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 23ª edição (APHA, 2017), por meio dos parâmetros de turbidez, cor, absorbância em 254 nm, DQO, nitrogênio total, sólidos totais, alcalinidade, coliformes totais e *E. coli*.

Para a avaliação elementar, as amostras acidificadas com 5% de ácido nítrico de alta pureza e filtrada em membrana com porosidade de 0,45 μm, foram analisadas por Espectrometria de Emissão Atômica com Fonte de Plasma utilizando o equipamento da marca Agilent Technologies, modelo 4210 MP-AES.

Para amostra com melhor eficiência foi determinada a concentração do APA pelo método espectrofotométrico com o reagente DPD (N,N-dietil-p-fenileno diamino) em comprimento de onda de 515 nm (Vacu-vials CHEMetrics®)

2.3. Bioensaio com organismo teste *G. tigrina*

As planárias da espécie *G. tigrina* foram cultivadas em recipientes contendo o meio determinado pela *American Society for Testing and Materials* (ASTM), em constante aeração,

temperatura de 22ºC ± 1ºC e na ausência de luz. Os organismos foram alimentados semanalmente com fígado bovino, por um período de 5h e a troca do meio ASTM foi realizada ao final da alimentação. Para a realização dos bioensaios as planárias passaram por um período de sete dias de privação alimentar (Macedo et al., 2019).

2.4. Avaliação do efeito agudo CL_{50} com *G. Tigrina*

Para a realização do teste letal foram selecionadas planárias de 0,8 (± 0,1 cm) de comprimento (Macedo et al., 2019). Esses organismos foram expostos a diferentes concentrações do efluente bruto e pós-tratado pelo processo de coagulação tipo-Fenton, totalizando dois ensaios. As concentrações utilizadas para os ensaios foram de 10, 25, 40, 55, 70, 85 e 100% em ambos os efluentes testados (Figura S1), e o controle contendo somente ASTM.

Para cada ensaio foram utilizadas 35 placas de petri (90x15mm), sendo cinco réplicas para cada concentração, com cinco planárias em cada placa, contendo 20 mL de solução experimental (Figura S2). As planárias ficaram expostas por 96 horas a um meio estático, sem alimentação e ausência de luz. Desse modo, a mortalidade foi avaliada e registrada após 24, 48 e 96 horas de exposição pela contagem dos organismos mortos em cada repetição para a determinação da CL_{50} (Macedo et al., 2019).

2.5. Avaliação dos efeitos crônicos para *G. tigrina*

Foram selecionadas planárias de 0,8 (± 0,1 cm) para exposição durante oito dias às concentrações do efluente bruto (25%, 50%, 75% e 100%) e do efluente pós-tratado (25%, 50%, 75% e 100%). Em frascos de vidro foram adicionadas 100 mL das soluções experimentais e para cada tratamento um controle utilizando somente o meio ASTM (Figura S3). Para cada concentração foram feitas três repetições com 8 organismos por repetição, totalizando 128 organismos por ensaio. Os organismos estiveram expostos à condições padronizadas de temperatura (22 ± 1 °C), em sistema estático, ausência de luz e sem alimentação.

2.5.1. Avaliação do efeito na locomoção para *G. tigrina*

Os organismos foram expostos por oito dias para os testes de verificação da velocidade locomotora da planária (*p*LMV).

Foram avaliados individualmente (12 organismos por concentração), colocando cada

organismo em um recipiente (Ø = 35 cm) contendo o meio ASTM e revestido no fundo por linhas de grade (espaçamento de 0,5 cm por linha de grade). A velocidade locomotora foi medida pelo número de linhas de grade cruzadas durante um período de observação de 3 min (Figura S4). Os resultados foram expressos como o número de linhas de grade cruzadas por minuto.

2.5.2. Avaliação do efeito na regeneração para *G. Tigrina*

Os organismos foram expostos por oito dias para os testes de regeneração. Em cada concentração, 12 planárias foram decapitadas com um único corte atrás das aurículas com lâmina de bisturi previamente esterilizada. Após a decapitação, as planárias foram transferidas, individualmente, para placas de petri com 20 mL de meio ASTM. A avalição foi realizada após 24 horas e 48 horas do corte, em que foi medido o comprimento do blastema em milímetros, e a cada 12 horas foi verificada a formação de fotorreceptores, aurículas e anormalidades com o auxílio de um microscópio estereoscópio (Figura S5). Os resultados foram relatados com o tempo médio em horas para regeneração de fotorreceptores e aparecimento de aurículas.

2.5.3. Avaliação do efeito na reprodução para *G. tigrina*

O ensaio de reprodução foi realizado com as mesmas concentrações dos demais ensaios (25%, 50%, 75% e 100%) e um controle com meio ASTM, tanto para o efluente bruto como para o tratado. Foram selecionados organismos de 1,5 ± 0,1 cm, com exposição às diferentes concentrações por 28 dias. Em cada concentração foram realizadas quatro repetições contendo 10 organismos por repetição em um frasco de vidro (200 mL) contendo as soluções experimentais respectivas a cada concentração testada incluindo o controle (ASTM), conforme a Figura S6.

As planárias foram alimentadas com fígado bovino, uma vez a cada semana, sendo feita a troca das soluções experimentais bem como dos frascos de vidro. Os frascos foram mantidos a uma temperatura de 22 ± 1°C e ausência de luz. A avaliação experimental foi feita diariamente por um período de 4 semanas, em que cada casulo gerado foi separado em microtubo (2 mL) e identificado com a data e a concentração correspondente onde foi coletado de acordo com a Figura S7.

A partir desse ensaio foi possível determinar a fecundidade (Fc) expressa como o número de casulos produzidos por dia dividido pelo número de planárias por concentração (Knakievicz et al., 2006). Já a fertilidade foi expressa como o número de descendentes gerados dividido pelo total de casulos produzidos. Os casulos que não eclodiram em quatro

semanas foram considerados inviáveis.

2.5.4. Análise estatística para os ensaios com *G. tigrina*

Os dados obtidos em todos os bioensaios foram verificados quanto a sua normalidade pelo teste Kolmogorov-Smirnov e quanto a sua homogeneidade de variância pelo teste de Bartlett. Foram realizadas análises de variância (ANOVA) e comparações múltiplas pelo teste post-hoc de Dunnett. Já os dados não-paramétricos seguiram pelo teste de Kruskal-Wallis. O software utilizado para as análises estatísticas foi o GraphPad Prism versão 7.0 para Windows (GraphPad Software, La Jolla, Califórnia, EUA).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Caracterização química do efluente bruto e tratado

As características físico-químicas e microbiológicas do efluente antes e após o processo de Coagulação tipo-Fenton (200 $mg.L^{-1}$ de CF e 15 $mg.L^{-1}$ de APA) são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 – Caracterização detalhada do efluente bruto e pós-tratado com 200 $mg.L^{-1}$ de CF e 15 $mg.L^{-1}$ de APA.

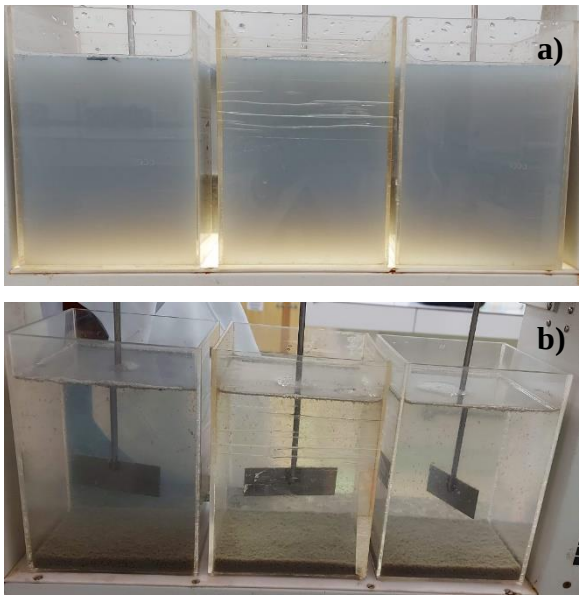
Parâmetros	**Bruto**	**Tratado**
Cobalto ($mg.L^{-1}$)	ND	ND
Cobre ($mg.L^{-1}$)	0.01±0,00	0.04±0,00
Ferro ($mg.L^{-1}$)	0.25±0,00	0.12±0,00
Potássio ($mg.L^{-1}$)	4.19±0.02	4.65±0.04
Lítio ($mg.L^{-1}$)	ND	ND
Manganês ($mg.L^{-1}$)	0.02±0,00	0.04±0,00
Molibidênio ($mg.L^{-1}$)	ND	ND
Sódio ($mg.L^{-1}$)	14.55±0.09	11.11±0.18
Níquel ($mg.L^{-1}$)	ND	ND
Fósforo ($mg.L^{-1}$)	7.63±0.41	7.94±0.28
Zinco ($mg.L^{-1}$)	0.15	0.54
Arsênio ($mg.L^{-1}$)	ND	ND
Selênio ($mg.L^{-1}$)	ND	ND

Cálcio ($mg.L^{-1}$)	4.85±0.02	5.93±0.04
DQO ($mg.L^{-1}$)	918	213
Sólidos ($mg.L^{-1}$)	354	53
E. coli ($UFC.100mL^{-1}$)	140	5
Coliformes totais ($UFC.100mL^{-1}$)	1000	34
Alcalinidade ($mg.L^{-1}$)	193	80
pH	7.43±0.17	6.25±0.05
Residual APA (ppm)	-	7.54
Oxigênio dissolvido ($mg.L^{-1}$)	2	2.5
Condutividade ($\mu S.cm^{-1}$)	439	200
Sólidos dissolvidos ($mg.L^{-1}$)	281	128
Cor aparente (uC)	4726	66
Turbidez (NTU)	2410	38
Absorbância em 254 nm	3.132	0.015
Nitrogênio total ($mg.L^{-1}$)	1377	78

ND = Não detectado

A Figura 1 apresenta as imagens do efluente ante e após o processo de coagulação tipo-Fenton.

Figura 1 – a) Efluente bruto coletado em indústria de tintas. **b)** Processo de coagulação tipo-Fenton (APA + Fe^{3+}) utilizando o equipamento *Jart Test*.



3.2. Efeito agudo para *G. tigrina* após exposição ao efluente bruto e tratado

Os organismos da espécie *G. tigrina*, expostos ao efluente bruto e tratado, pelo processo de coagulação tipo-Fenton (Figura 1) não tiveram efeito agudo nas 96h de ensaio permanecendo vivos até 100% da concentração, tanto do efluente bruto quanto do efluente tratado. Assim, para o efeito crônico foram testadas as concentrações semelhantes às utilizadas no efeito agudo (25, 50, 75 e 100%).

3.3. Efeito crônico para *G. tigrina* após exposição ao efluente bruto e tratado

3.3.1. Efeito na atividade locomotora da *G. tigrina* após exposição ao efluente bruto e tratado

A avaliação da velocidade locomotora (*pLMV*) dos organismos *G. tigrina*, medida pelo número de linhas cruzadas após a exposição ao efluente bruto resultou em uma LOEC de 75% do efluente correspondendo a uma redução, quando comparada ao controle, de 44,5% da velocidade de locomoção. Na concentração de 100% do efluente a redução na locomoção foi de 72,2% de acordo com a (Figura 2-a).

Para o efluente tratado (Figura 2-b) pelo processo de coagulação tipo-Fenton APA+Fe^{3+} obteve-se uma LOEC de 75%, porém, houve o aumento na velocidade locomotora da *G. tigrina* correspondente a 18,5% para as concentrações mais altas de 75 e 100% do efluente tratado.

As concentrações iniciais de APA e Ferro são de 15 $mg.L^{-1}$ e 200 $mg.L^{-1}$, já as concentrações residuais no efluente pós tratado são de 7,54 $mg.L^{-1}$ e 0,31 $mg.L^{-1}$, respectivamente, mesmo em concentrações reduzidas os residuais podem ser responsáveis pelo aumento da velocidade locomotora das planárias uma vez que, *G. tigrina* sofre diminuição da capacidade locomotora de 14,3% em concentrações baixas de 316 $\mu g.L^{-1}$ de APA (Macedo et al., 2019).

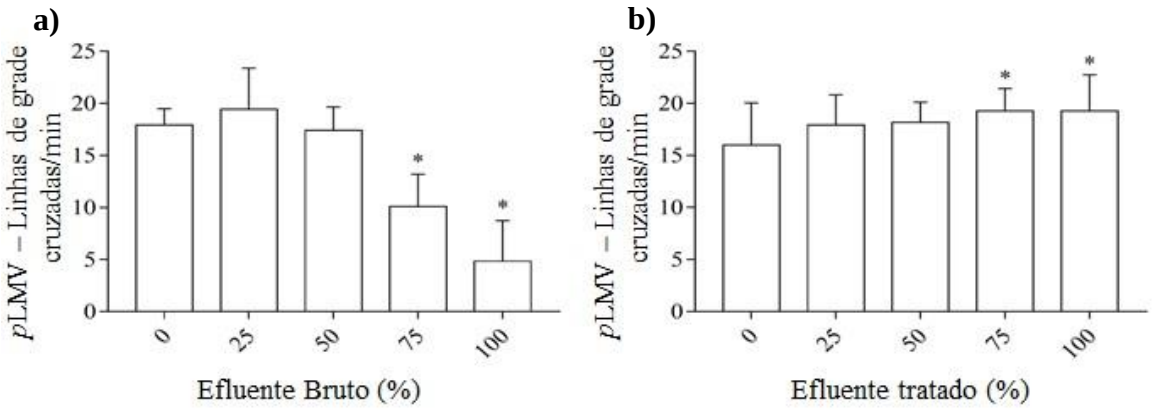


Figura 2 - a) Atividade locomotora da *G. tigrina*, contagem do número de linhas de grade cruzadas ao longo de 3 min após a exposição de 8 dias ao efluente bruto ($F_{4,55}$ = 48,53, p<0,0001). **b)** Atividade locomotora de *G. tigrina*, utilizando o mesmo protocolo para o efluente tratado pelo processo de coagulação tipo-Fenton ($F_{4,55}$ = 2,335, p= 0,0668). *Denota uma diferença significativa em comparação com o controle, (teste de Dunnett, p <0,05).

3.3.2. Efeito na regeneração da *G. tigrina* após exposição ao efluente bruto e tratado

Após a exposição ao efluente bruto os organismos apresentaram um atraso significativo, na regeneração do blastema em 24h, nas concentrações de 50, 75 e 100%, resultando em uma LOEC de 50% do efluente bruto (Figura 3-a), permanecendo da mesma forma para a exposição no período de 48h (Figura 3-c). Para a exposição em 24h o atraso na regeneração do blastema na concentração de 50% do efluente foi de 26,5% e em 48h 29,4% em relação ao controle. E nas concentrações de 75 e 100% o atraso foi de 18,3% e 31,7%, respectivamente.

Após a exposição ao efluente tratado pelo processo de coagulação tipo-Fenton os organismos não apresentaram atraso significativo na regeneração do blastema em 24h (Figura 3-b), permanecendo da mesma forma para a exposição no período de 48h (Figura 3-d), em relação ao controle.

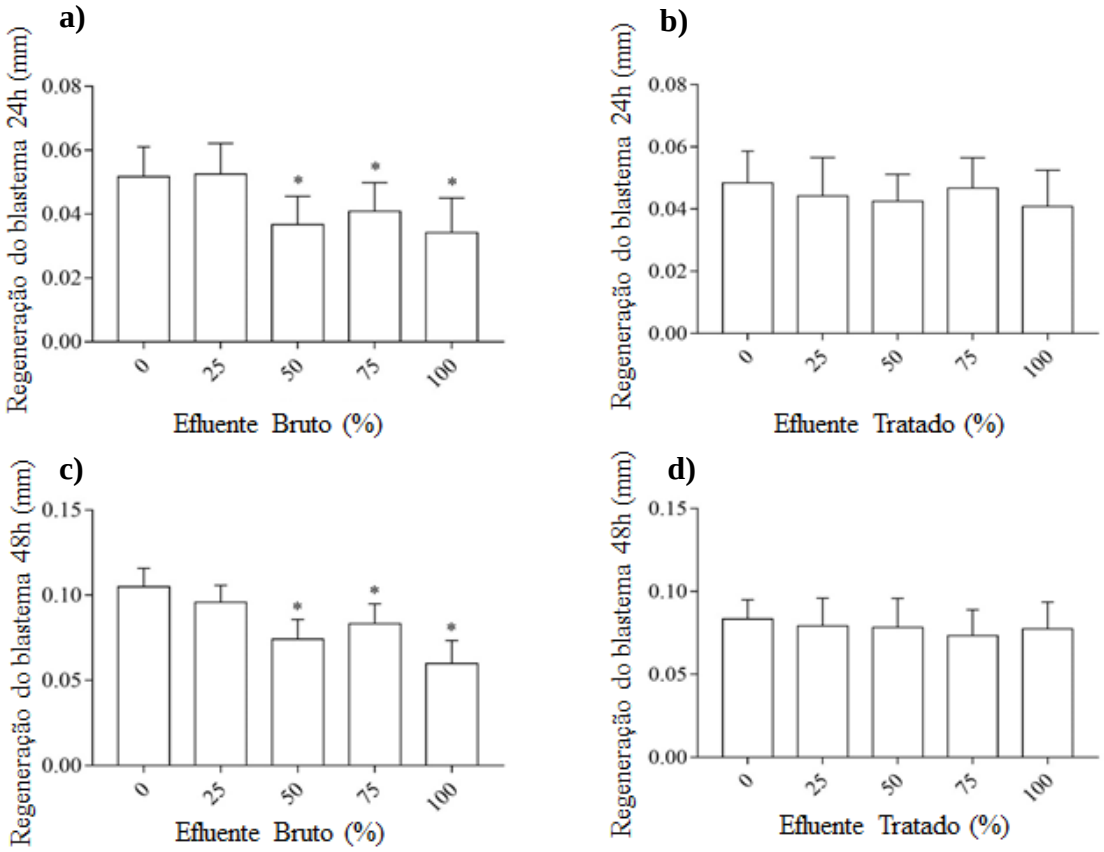
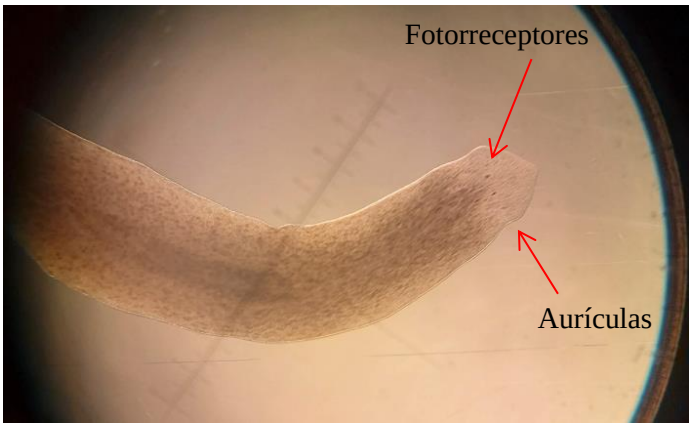


Figura 3 - Efeitos crônicos na regeneração de *G. tigrina* após 8 dias de exposição ao efluente bruto e tratado. **a)** Regeneração do blastema com 24h de exposição ao efluente bruto ($F_{4,55}$= 9,427, p <0,0001). **b)** Regeneração do blastema com 24h de exposição ao efluente tratado com o processo de coagulação tipo-Fenton (H=4,019, p= 0,4035). **c)** Regeneração do blastema com 48h de exposição ao efluente bruto ($F_{4,55}$= 28,14, p <0,0001). **d)** Regeneração do blastema com 48h de exposição ao efluente tratado com processo de coagulação tipo-Fenton ($F_{4,55}$= 0,6320, p= 0,6418). *Denota uma diferença significativa em comparação com o controle, (teste de Dunnett, p <0,05).

Diante da exposição ao efluente bruto foi observado um atraso na formação dos fotorreceptores nas concentrações de 50, 75 e 100% do efluente, indicando uma LOEC na solução com de 50% (Figura 5-a), ou seja, foi necessário um maior tempo para que o fotorreceptor pudesse regenerar totalmente. Quando comparado ao controle, as concentrações de 50, 75 e 100% do efluente bruto resultaram em um atraso de 41,7%, 63,9% e 94,4%, respectivamente. Para a formação dos fotorreceptores após a exposição ao efluente tratado pelo processo de coagulação tipo-Fenton (Figura 5-b) não houve efeito significativo quando comparado ao controle (Figura 4).

Figura 4 - Imagem de uma planária ampliada por um microscópio estereoscópio para avaliação quanto a formação dos fotorreceptores e das aurículas.



Fonte: Autora, 2022.

Para o efeito na regeneração auricular após a exposição ao efluente bruto houve um atraso significativo na formação das aurículas (Figura 5-c) nas concentrações de 25, 75 e 100% quando comparado ao controle, indicando uma LOEC de 25% com um atraso de 10,3%. Já nas concentrações de 75 e 100%, o atraso na regeneração foi de 14,7% e 33,8%, respectivamente. Na regeneração auricular após a exposição ao efluente tratado com processo de coagulação tipo-Fenton (Figura 5-d) não houve efeito significativo quando comparado ao controle.

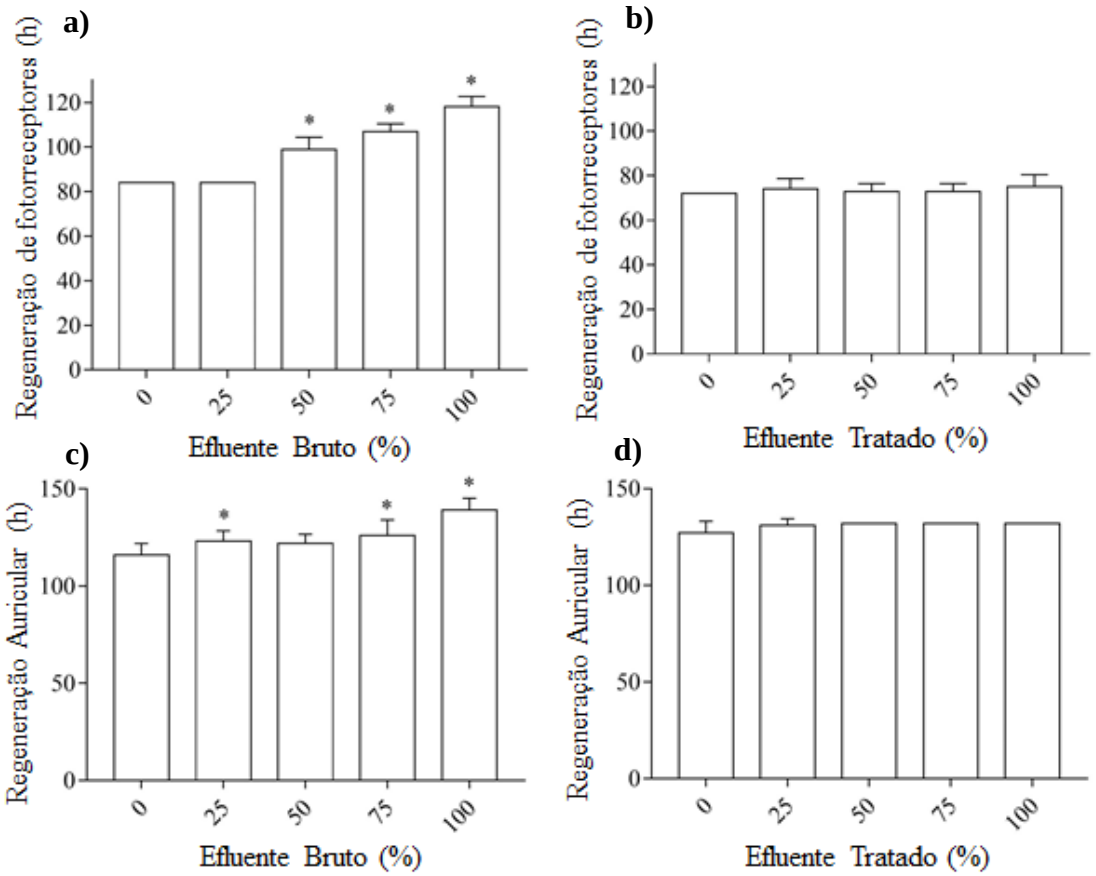


Figura 5- a) Representação em horas (h) para a formação de fotorreceptores em teste com *G. tigrina* após exposição ao efluente bruto ($F_{4,55}$= 207,0, p <0,0001). **b)** Formação de fotorreceptores após exposição ao efluente tratado pelo processo de coagulação tipo-Fenton ($F_{4,55}$= 1,036, p =0,3969). **c)** Formação auricular em relação à exposição ao efluente bruto ($F_{4,55}$= 22,98, p <0,0001). **d)** Formação auricular após exposição ao efluente tratado pelo processo de coagulação tipo-Fenton (H=17,12 , p= 0,0018). *Denota uma diferença significativa em comparação com o controle (teste de Dunnett, p <0,05).

Os dados obtidos indicam que o retardo no processo regenerativo do blastema, fotorreceptores e aurículas após a exposição ao efluente bruto pode ser causado por compostos poliméricos sintéticos contidos na composição de tintas e massas acrílicas visto que, nos resultados após o tratamento de coagulação tipo-Fenton o retardo na regeneração não foi observado.

Dessa forma, os diferentes componentes contidos no efluente bruto podem causar efeitos comportamentais nas planárias, como é o caso do polímero acrílico (poli estireno-co-metil metacrilato). Esse material está presente na composição das massas acrílica e corrida que por sua vez estão contidas no efluente bruto.

Em estudos com nanopartículas de poli (estireno-co-metilmetacrilato), também conhecidas como nanoplásticos, pesquisadores observaram retardo no processo de regeneração à medida que foi aumentada a concentração do nanoplástico, houve ainda a diminuição na taxa de alimentação, porém não houve efeito observado na velocidade locomotora das planárias da espécie *G. tigrina* (Cesarini et al., 2023).

A complexa mistura do efluente bruto também é composta por metais. Esses elementos podem provocar efeitos negativos aos organismos macro invertebrados como é o caso das planárias. Os efeitos da exposição prolongada podem estar relacionados ao processo de bioacumulação dos metais. O cobre por exemplo, é um metal importante para processos bioquímicos, mas em casos de altas concentrações pode causar danos teciduais aos organismos expostos (Guecheva et al., 2003; Majid et al., 2022).

Estudos com as planárias de água doce *Schmidtea mediterrânea* expostas a uma combinação a Cd e Cu concluíram que a toxicidade de um metal aumenta significativamente em uma mistura entre eles e interfere fortemente na capacidade de regeneração, em comparação com as exposições a um metal separadamente (Majid et al., 2022).

Em avaliações com planárias da espécie *Dugesia etrusca* expostas a concentrações de Al^{3+} e Cr^{3+} foram obtidos efeitos subletais, em baixas concentrações desses metais, provocando alterações na regeneração cefálica de planárias decapitadas (Calevro et al., 1998).

Por se tratar de um efluente de alta complexidade, os resultados apresentados pelas planárias ao serem expostas às amostras do resíduo bruto proveniente da indústria de tintas podem se tratar de um efeito ocasionado por um composto de forma isolada ou por efeito sinérgico entre os componentes, como é o caso dos metais, nanoplásticos e pigmentos.

3.3.3. Efeito na reprodução de *D. tigrina* após a exposição ao efluente bruto e tratado

3.3.3.1. Fecundidade e Fertilidade

A exposição das planárias ao efluente bruto no período de 28 dias apresentou uma LOEC de 75%, resultado referente à redução do número de casulos gerados quando comparados ao controle, representando uma diminuição de 34,1% na fecundidade. Na concentração de 100% do efluente também foi apresentada uma redução no número de casulos, indicando 61,1% quando comparado ao controle (Figura 6-a).

Quando expostas ao efluente tratado, o parâmetro de fecundidade resultou em uma LOEC de 75%, ou seja, 49,7% de redução na formação de casulos quando comparados ao controle. Nas demais concentrações não foram observados efeitos significativos (Figura 6-b).

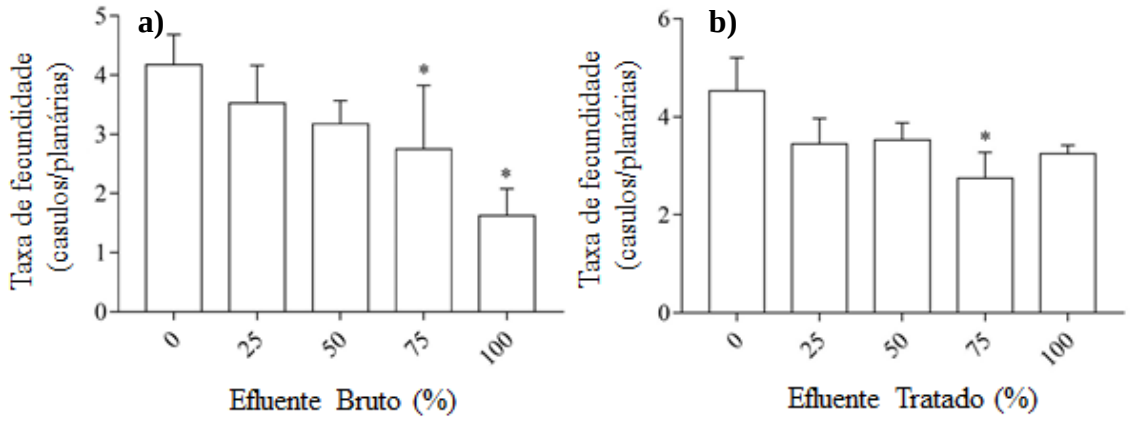


Figura 6 - a) Representação da taxa de fecundidade da espécie *G. tigrina* em quatro semanas de exposição ao efluente bruto ($F_{4,15}$= 8,244, p=0,0010). **b)** Taxa de fecundidade da espécie *G. tigrina* em quatro semanas de exposição ao efluente tratado pelo processo de coagulação tipo-Fenton ($F_{4,15}$= 5,056, p= 0,0088).

Após o tempo de exposição das planárias ao efluente bruto o teste de fertilidade apresentou uma LOEC de 25%, resultado referente à redução do número de organismos gerados em cada casulo quando comparados ao controle. A redução também pode ser observada nas demais concentrações de 50, 75 e 100% do efluente, indicando uma diminuição na taxa de fertilidade (Figura 7-a).

Os resultados de fertilidade em relação ao efluente tratado não apresentaram efeitos significativos quando comparados ao controle (Figura 7-b).

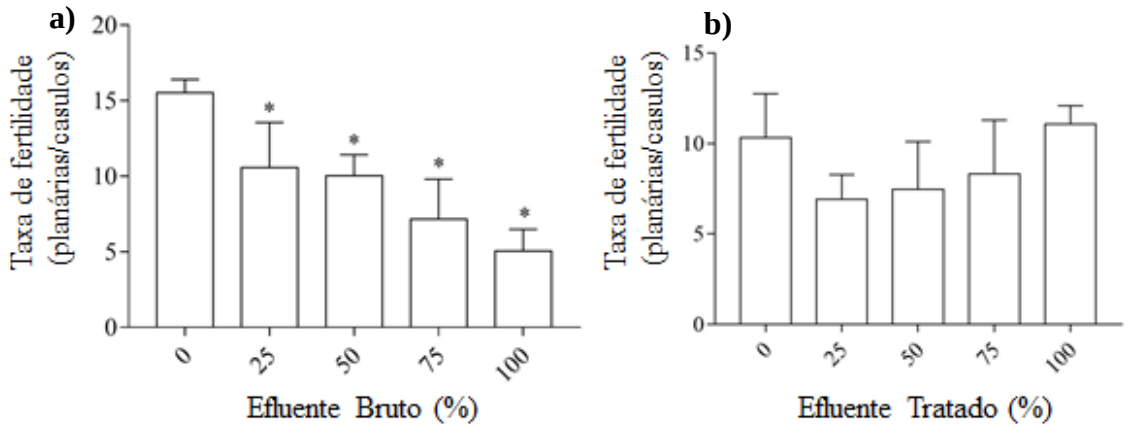


Figura 7 - a) Representação da taxa de fertilidade da espécie *G. tigrina* em quatro semanas de exposição ao efluente bruto ($F_{4,15}$= 6,877,17, p=0,0024). **b)** Taxa de fertilidade da espécie *G. tigrina* em quatro semanas de exposição ao efluente tratado pelo processo de coagulação tipo-Fenton ($F_{4,15}$= 1,314, p =0,0395).

Para *G. tigrina*, a presença de metais pode promover efeitos crônicos na reprodução, com redução significativa nas taxas de fecundidade e fertilidade quando são expostas a concentrações de Cu^{2+} que se aproximam de 0,05 $mg.L^{-1}$ (Knakievicz et al., 2008).

Outros compostos que podem aumentar a toxicidade do efluente não tratado são os corantes, pois além da toxicidade, conferem cor a água prejudicando a passagem de radiação

solar e consequentemente o processo de fotossíntese.

Ao estudar os efeitos de toxicidade do corante azul de metileno (AM) e o processo Fenton tradicional, Marques et al. (2021) e seus colaboradores observaram que as planárias da espécie *G. tigrina* expostas ao AM tiveram efeitos de aumento na fecundidade e na redução da fertilidade, relacionados a desregulação dos neurotransmissores e produção de hormônios que podem ser responsáveis pela produção de casulos estéreis.

Os efeitos de redução na fecundidade e fertilidade não foram observados no efluente tratado, uma vez que os corantes presentes foram degradados pela ação dos radicais formados pelos reagentes tipo-Fenton.

O processo de coagulação Fenton de um efluente da indústria cosmética utilizando $FeSO_4$ como coagulante e os íons Fe^{2+} em dissolução como catalisador do POA subsequente necessitou de uma menor concentração de H_2O_2 utilizada nas reações Fenton, reduzindo significativamente a ecotoxicidade do efluente bruto em relação a bactéria *Vibrio fischeri* e aumentando assim a sua biodegradabilidade (Perdigón-Melón et al., 2010). Com isso, fica claro que o processo de coagulação em conjunto com um POA pode reduzir a toxicidade do efluente pós-tratado.

Diante da exposição crônica os organismos sofreram efeitos nos parâmetros de locomoção, regeneração e reprodução em relação ao efluente bruto. Por meio da caracterização química o efluente bruto demonstrou elevada quantidade de matéria orgânica (DQO 918 $mg.L^{-1}$) o que promove uma redução na concentração de oxigênio dissolvido (OD) disponível no meio, dificultando a respiração por difusão cutânea através da parede corporal (Wu e Li, 2018) e afetando as funções básicas das planárias. No efluente tratado, a concentração de OD foi 25% maior o que pode ser justificado pelo menor valor de DQO do efluente.

Outro grande interferente no processo de respiração dos organismos são os materiais particulados do efluente bruto, os quais podem ser detectados pelos valores elevados de sólidos totais e turbidez da amostra. Na indústria de tintas, os pigmentos e a adição de carbonatos para o aumento de carga à mistura são responsáveis pela presença de partículas no efluente, as quais podem sofrer adsorção dérmica durante a locomoção e também na respiração da pele (Ribeiro e Umbuzeiro, 2014) visto que, parte do material particulado sedimenta e fica em contato com as planárias. Assim, a redução em 85% dos sólidos totais presentes na amostra e 98% da turbidez contribuíram para a redução dos efeitos crônicos nas planárias no efluente tratado.

Atualmente o foco dos estudos ambientais na área de tintas está voltado para a contaminação dos oceanos devido a sua composição por nanoplásticos (Gaylarde et al., 2021)

mas pouco se fala sobre a contaminação por efluente da indústria de tintas em água doce.

Ainda existe uma escassez de informações dos efeitos ecotoxicológicos de efluentes da indústria de tintas, mas o que se sabe é que efluentes que possuem cor causam grandes impactos na saúde humana e vida aquática devido a presença de corantes e pigmentos (Kishor et al., 2021; Solayman et al., 2023). O efluente mais comumente estudado e que se pode ter referência é o efluente da indústria têxtil devido a sua coloração e alta complexidade.

A percepção química e ecotoxicológica são vantajosas quando utilizadas em conjunto com a caracterização do efluente bruto e pós-tratado, conferindo uma ampla visão em relação aos subprodutos formados ao final do processo de tratamento e as condições finais para o descarte desse efluente, presando a conservação de ecossistemas aquáticos.

4. CONCLUSÃO

Os organismos expostos a diferentes concentrações do efluente bruto da indústria de tintas tiveram alterações comportamentais mais significativas em relação aos organismos expostos ao efluente tratado, resultando em uma toxicidade crônica maior quando não tratado. O efluente bruto se mostrou tóxico quando avaliados todos os parâmetros de locomoção, regeneração e reprodução das planárias, e embora estes efeitos não sejam letais, contribuirão gradativamente na redução de indivíduos e consequentemente afetará a cadeia alimentar de outras espécies.

O processo de coagulação tipo-Fenton na concentração de 200 $mg.L^{-1}$ de CF e 15 $mg.L^{-1}$ de APA não expressou efeito agudo às planárias e em relação aos efeitos subletais, de forma geral, trouxe uma menor toxicidade aos organismos testados quanto a exposição crônica, ou seja, não houveram efeitos significativos nos parâmetros comportamentais de regeneração e reprodução. Já nos parâmetros de locomoção o efeito foi observado somente nas concentrações mais altas de 75 e 100% do efluente tratado, com pequena diferença em relação ao controle.

A eficiência do tratamento, bem como a menor toxicidade para *G. tigrina* é justificada pelo desempenho da coagulação/oxidação na remoção dos contaminantes e pelo baixo residual dos reagentes (Fe^{3+} e APA) no efluente pós-tratado. Assim, o tratamento possibilita a ampliação das formas de reúso de efluente da indústria de tintas e também eleva as condições finais do efluente para lançamento seguro em corpos hídricos.

CAPÍTULO 3

AVALIAÇÃO ECOTOXICOLÓGICA DE EFLUENTE DE INDUSTRAL DE TINTA PÓS-TRATADO POR COAGULAÇÃO TIPO-FENTON EM SOLO

RESUMO

As tintas e revestimentos são conhecidas em todo o mundo, mas pouco se fala sobre a contaminação de solo com efluentes produzidos durante o processo de produção. Para tratar os efluentes gerados a partir do processo de produção de tintas e revestimentos são necessários processos que vão além do convencional. Os processos oxidativos avançados (POAs) são uma opção consolidada de tratamento de efluentes complexos. A coagulação tipo-Fenton (APA+Fe^{3+}) é um POA otimizado, que trabalha em conjunto com o processo de coagulação tradicional na proposta de reduzir a toxicidade e degradar contaminantes persistentes. Este trabalho teve como objetivo a avaliação da toxicidade aguda e crônica de efluente da indústria de tintas antes e após seu tratamento pelo processo de coagulação tipo-Fenton por meio dos ensaios de evitamento, sobrevivência e reprodução utilizando como organismo teste o colêmbolo da espécie *Folsomia candida*. No teste de evitamento foi observada a preferência dos organismos pelo solo controle, ou seja, evitaram o solo contaminado, nas maiores concentrações do efluente bruto (25, 50 e 100%) e o mesmo foi observado para 100% do efluente tratado, na concentração de 10% do bruto não houve evitamento. Os resultados para os ensaios de sobrevivência não foram significativos, ou seja, não foram reportados efeitos letais aos organismos testados. Para o bioensaio de reprodução foram observados efeitos significativos, com redução da quantidade de juvenis gerados nas concentrações de 25, 50 e 100% do efluente bruto. Com isso, quanto ao parâmetro de sobrevivência e reprodução o processo de coagulação tipo-Fenton demonstrou a capacidade de reduzir a toxicidade do efluente.

Palavras-chave: Efluente de tinta; Processo Oxidativo Avançado; *Folsomia candida*; Ecotoxicidade; Tratamento de efluente; Colêmbolo.

1. INTRODUÇÃO

As tintas e revestimentos chamam atenção pelas cores e brilho, mas a beleza desses produtos pode ser a origem de um grande problema ambiental. As indústrias de fabricação de tintas utilizam grandes quantidades de água e produtos químicos e, portanto, produzem grande volume de águas residuárias (Nair K et al., 2021).

O descarte incorreto dos efluentes gerados pelo processo produtivo de tintas pode contaminar a água e o solo. Elementos químicos perigosos se infiltram e lixiviam para o ambiente subterrâneo, gradualmente se instalam no solo e nos sedimentos dos corpos de água, com isso é essencial reduzir as concentrações para limites toleráveis antes de serem descartados no ambiente (Aniyikaiye et al., 2019).

Os processos oxidativos avançados (POAs) tratam efluentes de composição complexa, como é o caso do resíduo da indústria de tintas, por meio da ação dos radicais. Existem diversos POAs, dos quais se destaca o processo Fenton. Esse processo faz o uso de peróxido de hidrogênio e íons de ferro (Fe^{2+}) como agente oxidante e catalisador para a degradação de contaminantes persistentes. Com o objetivo de otimizar o processo, Carlos et al. (2024) substituíram os reagentes tradicionais por ácido peracético (APA) e cloreto férrico (Fe^{3+}), combinaram o novo processo com a coagulação, realizando o processo de coagulação tipo-Fenton.

O uso do ácido peracético para o tratamento de poluentes emergentes tem atraído interesse crescente, devido à sua facilidade de ativação e à seletividade dos radicais orgânicos gerados nesses processos em direção a sítios ricos em elétrons (Correa-Sanchez et al., 2022). O Fe^{3+} possui maior estabilidade e é um eficiente coagulante.

A pressão crescente e contínua da poluição química exige uma avaliação minuciosa dos perigos e riscos para evitar o aparecimento de efeitos adversos que possam comprometer a rede trófica do solo (Lavado et al., 2022). O efluente bruto da indústria de tintas possui em sua composição microplásticos, metais, corantes e compostos orgânicos diversos que aumentam sua complexidade, tornando-o tóxico (Dai et al., 2018; Ju et al., 2019).

A avaliação de toxicidade por ensaios ecotoxicológicos e a caracterização química do efluente, antes e após o tratamento, são imprescindíveis para a conservação de ecossistemas terrestres, pois permitem avaliar a viabilidade do tratamento e prever possíveis efeitos nos organismos, conferindo maior segurança para sua disposição final.

Então, o objetivo desse trabalho foi avaliar as respostas comportamentais dos colêmbolos da espécie *Folsomia candida* (Collembola) quanto a toxicidade em relação a exposição ao efluente da indústria de tintas em sua forma bruta e tratado pelo processo de

coagulação tipo-Fenton proposto por Carlos et al. (2024) e avaliar os organismos quanto ao parâmetro de evitamento, sobrevivência e reprodução.

O organismo terrestre, colêmbolo, foi selecionado por ser uma espécie de teste padrão amplamente utilizada na avaliação de efeitos e risco ecológico, que abrange um grupo ecologicamente relevante, com importante papel nos processos de mineralização e decomposição do solo (Amorim et al., 2012).

2. METODOLOGIA

O efluente avaliado é originário de uma indústria, localizada no norte do Brasil, estado do Tocantins, que produz tintas à base de água e solvente, massa corrida e acrílica e vernizes. A produção totaliza uma média mensal de 100 mil quilos de produtos, gerando 20 mil litros de efluentes após o processo produtivo.

A composição complexa do efluente bruto utilizado no estudo é proveniente da lavagem de tanques misturadores e equipamentos. Ao fim de cada processo, toda água de lavagem é armazenada em um tanque equalizador.

As amostras avaliadas neste trabalho foram as mesmas utilizadas no trabalho de Carlos et al. (2024), sendo as características das amostras, antes e após o tratamento, apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1 - Caracterização detalhada do efluente bruto e pós-tratado com 200 $mg.L^{-1}$ de CF e 15 $mg.L^{-1}$ de APA.

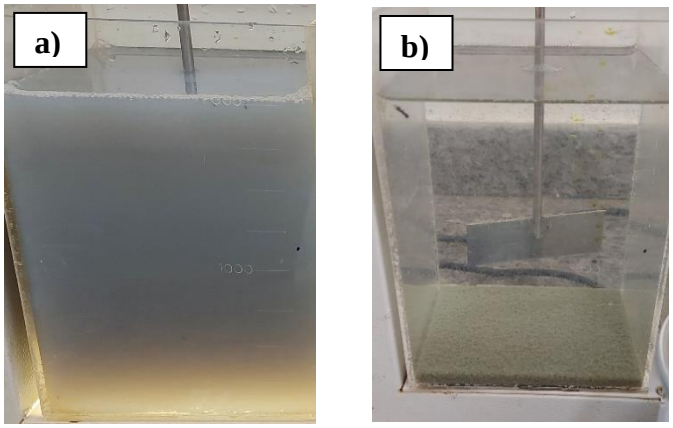
Parâmetro	Bruto	Tratado
Cobalto ($mg.L^{-1}$)	0,08	ND
Cobre ($mg.L^{-1}$)	0,1	0,02
Ferro ($mg.L^{-1}$)	0,56	0,31
Potássio ($mg.L^{-1}$)	5,41	3,59
Lítio ($mg.L^{-1}$)	ND	ND
Manganês ($mg.L^{-1}$)	ND	ND
Molibdênio ($mg.L^{-1}$)	ND	ND
Sódio ($mg.L^{-1}$)	18,08	18,07
Níquel ($mg.L^{-1}$)	0,01	0,01
Fósforo ($mg.L^{-1}$)	38,02	33,63
Zinco ($mg.L^{-1}$)	0,35	0,11
Arsênio ($mg.L^{-1}$)	ND	ND

Selênio ($mg.L^{-1}$)	ND	ND
DQO ($mg.L^{-1}$)	918	213
Sólidos Totais ($mg.L^{-1}$)	354	53
E. coli ($UFC.100mL^{-1}$)	140	5
Coliformes totais ($UFC.100mL^{-1}$)	1000	34
Alcalinidade ($mg.L^{-1}$)	193	80
pH	7,8	6,2
APA Residual (ppm)	-	7,54
Oxigênio Dissolvido ($mg.L^{-1}$)	2	2,5
Condutividade ($\mu S.cm^{-1}$)	428	200
Sólidos dissolvidos totais ($mg.L^{-1}$)	274	128
Cor aparente (uC)	4726	66
Turbidez (NTU)	2410	38
Nitrogênio Total ($mg.L^{-1}$)	1377	78

ND = Não detectado. Fonte: Carlos et al., (2024).

Para a obtenção destes resultados Carlos et al. (2024) utilizaram as seguintes condições de tratamento: 200 $mg.L^{-1}$ de cloreto férrico (Fe^{3+}) e 15 $mg.L^{-1}$ de APA, adicionados simultaneamente no efluente. O gradiente foi composto por 1 min de mistura rápida em 260 RPM, 10 min de mistura lenta (70 RPM) e sedimentação por 20 min. Os processos de coagulação, floculação e sedimentação foram realizados em equipamento *Jar-test* (JT 102) como mostra a Figura 1.

Figura 1 - Processo de coagulação, floculação e sedimentação em Jar-Test. a) efluente bruto; b) efluente tratado com APA 15 $mg.L^{-1}$ e CF 200 $mg.L^{-1}$.



Fonte: Autora, 2023.

2.1. Bioensaios com organismo teste *Folsomia candida*

Preparo do solo

O SAT (solo artificial natural), utilizado nos experimentos, foi preparado em laboratório (Figura S1) a partir de uma mistura peneirada contendo grânulos de até 2 mm. A mistura foi composta por 75% de areia fina, 20% de caulim e 5% de pó de fibra de coco, com umidade relativa de 19% (50% WHC), (Garcia, 2004).

2.1.1. Ensaio de evitamento

Neste teste guiado pela diretriz ISO 17512-2 (ISO, 2011), foram utilizados colêmbolos de 10 a 12 dias da espécie *Folsomia candida*. O procedimento se inicia com a divisão dos recipientes em duas seções iguais por meio de um divisor (Figura S2). Os recipientes foram cheios com SAT até uma altura de cerca de 1 a 2 cm (± 30g de massa úmida por lado). Metade do recipiente foi preenchida com solo de teste (1 - Solo irrigado com efluente da indústria de tintas e 2 - Efluente tratado pelo processo de coagulação tipo-Fenton) e a outra metade foi preenchida com solo controle (SAT).

Os testes foram realizados com 5 réplicas em cada tratamento. Em seguida, o divisor foi removido e 20 organismos foram colocados no topo da linha que separa os dois solos em cada recipiente de teste. Os recipientes foram tampados (Figura S3-a) e colocados na incubadora com temperatura de 20ºC ± 2ºC e fotoperíodo de 12h com luz e 12h no escuro. Os organismos não foram alimentados durante a realização do teste.

O tratamento testado para o efluente tratado foi de 100% e do efluente bruto de 10, 25, 50 e 100%. Ao final do período de 48h, os solos controle e teste em cada vaso, foram separados pela divisória e a metade do recipiente foi esvaziado. Depois de separados, os dois solos foram inundados com água e após a adição de algumas gotas de tinta azul solúvel em água e agitação suave com uma espátula, foram contados os organismos que flutuavam na superfície da água (Figura S3-b). Os colêmbolos ausentes foram considerados organismos mortos.

2.1.2. Ensaio de sobrevivência e reprodução

Os bioensaios de sobrevivência e reprodução foram realizados seguindo a diretriz ISO 11267 (ISO, 2014). Em recipientes de vidro de 6 cm de diâmetro e 8,5 cm de altura, contendo 25 g de SAT por repetição, foram formados os ambientes de teste. Dez organismos com idade entre 10 e 12 dias, foram adicionados em cada repetição e expostos aos efluentes bruto e

tratado durante o período de 28 dias (Figura S4). Os organismos foram alimentados com levedura seca granulada e reabastecidos com água semanalmente, em que os recipientes contendo solo e organismos foram pesados, e a diferença do peso inicial e do peso durante o ensaio indicaram a necessidade da reposição de água. O pH dos substratos foi monitorado no início e final do processo utilizando recipientes sem animais para cada combinação testada, o extrato do solo foi preparado com uma solução de cloreto de potássio 1 $mol.L^{-1}$. Ao final do ensaio, a umidade manteve-se em 19%, o pH do solo do efluente bruto iniciou com 5,51 e aumentou para 5,70 ao final do ensaio e o pH do efluente tratado diminuiu de 5,58 para 5,47. O solo foi irrigado com efluente da indústria de tintas nas concentrações dos tratamentos de 10, 25, 50 e 100% e com o efluente tratado pelo processo de coagulação tipo-Fenton na concentração de 100%.

Para ambos os efluentes foram utilizados cinco repetições para o grupo controle e quatro repetições para os demais tratamentos. Após 28 dias de exposição, os recipientes-teste foram preenchidos com água de torneira e o conteúdo foi transferido para um recipiente maior. Para avaliação do ensaio, tinta azul solúvel em água foi adicionada à cada solução teste para permitir o contraste. Cada solução foi agitada de forma cuidadosa com uma espátula para a flutuação dos organismos (Figura 2). Para finalizar, foram registradas fotos digitais e os organismos foram contados utilizando o software ImageJ (Triques et al., 2021).

Figura 2 – Flutuação dos organismos no recipiente utilizado para avaliação do teste de sobrevivência e reprodução.

2.2. Análise de dados

Os dados de reprodução e sobrevivência foram submetidos à análise de variância (ANOVA) e as médias comparadas pelo teste de Dunnett ($p<0,05$) utilizando o Software

Statistic versão 7.0. Para avaliar a significância no ensaio de evitamento foi realizado o Teste Exato de Fisher e o número médio de indivíduos que apresentaram comportamento de evitamento foi analisado pela Equação 1.

$$\boldsymbol{A = \frac{C-T}{N}\ x\ 100} \qquad \text{Equação (1)}$$

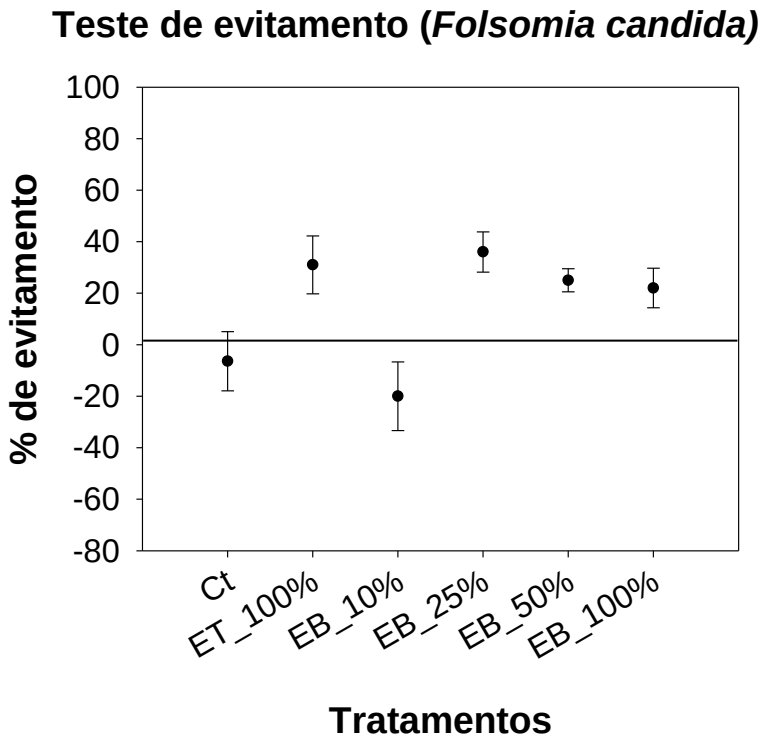
A: Evitamento
C: Número de indivíduos no solo controle
T: Número de indivíduos no solo teste
N: Número total de indivíduos

3. RESULTADOS

O ensaio de avaliação do evitamento demonstrou que o efluente bruto na concentração de 10%, atraiu mais organismos que o solo controle, ou seja, os organismos preferiram o solo contaminado. No efluente tratado pelo processo de coagulação tipo-Fenton e nas demais concentrações do efluente bruto o evitamento ocorreu indicando a preferência pelo solo não contaminado (Figura 3).

Nas concentrações mais altas do efluente bruto a preferência pelo solo controle em relação ao contaminado era esperado, uma vez que, o efluente traz contaminantes como metais, compostos orgânicos, corantes, microplásticos que podem ocasionar um ambiente com condições nocivas à espécie. Foi observada uma média de fuga de 28% dos organismos expostos ao efluente bruto nas concentrações de 25 a 100%. Mesmo após o tratamento o efluente manteve sua toxicidade. Quando comparados o efluente bruto 100% e o efluente tratado 100%, o efluente tratado apresentou 7% mais toxicidade que o efluente bruto, o que poderia ser explicado pela presença do ácido peracético residual e sua capacidade oxidante. No entanto, a diferença foi bem pequena, o que justifica a realização de mais parâmetros de avaliação, como a sobrevivência e a reprodução.

Figura 3 - Teste de evitamento com a *F. candida* exposta ao efluente bruto (EB) coletado na indústria de tintas e efluente tratado (ET) pela coagulação tipo-Fenton, nas concentrações de 10, 25, 50 e 100%.

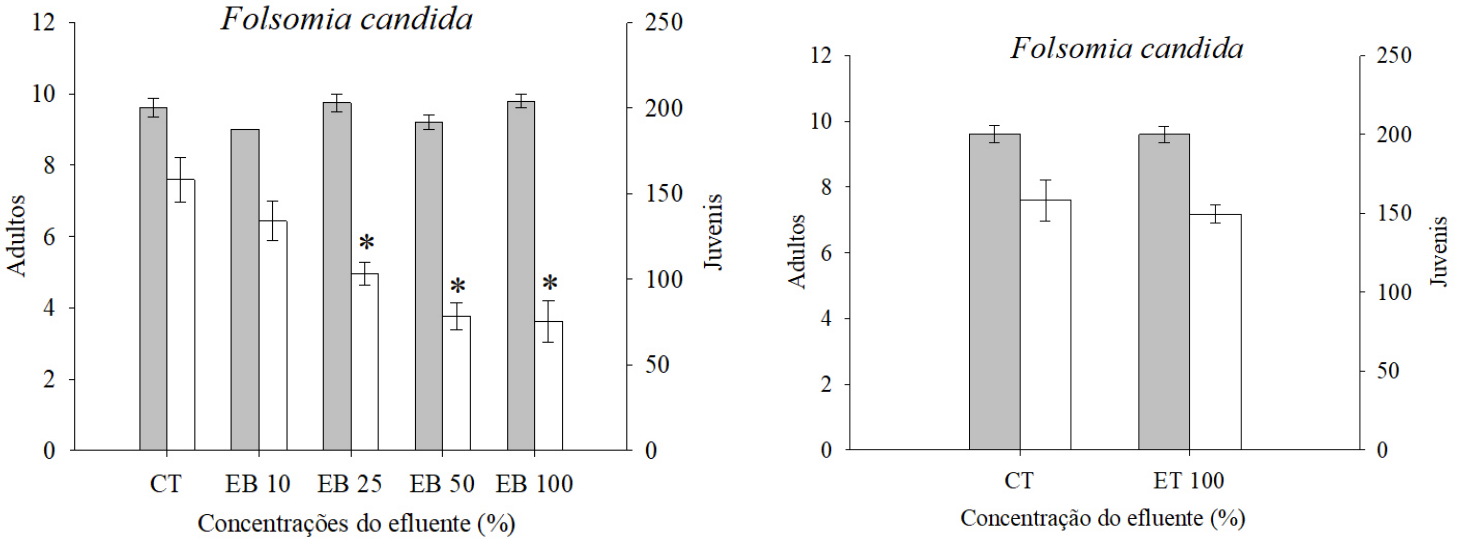


A sobrevivência dos organismos não foi afetada em nenhum dos tratamentos testados. No entanto, a reprodução mostrou-se mais sensível, apresentando diferenças no número de juvenis produzidos nos tratamentos 25, 50 e 100% do efluente bruto, sendo observada uma redução 35, 50 e 52%, respectivamente, em relação aos juvenis formados. Na concentração de 10% do efluente bruto não foi observada diferença significativa em relação ao controle (Figura 4).

Para o efluente tratado os resultados de sobrevivência e reprodução (Figura 8) mostram que não houveram efeitos significativos em relação ao controle, ou seja, não houve mortalidade e nem efeito na reprodução dos colêmbolos.

4. DISCUSSÃO

Figura 4 - Teste de sobrevivência e reprodução com a *F. candida* exposta ao efluente bruto coletado na indústria de tintas, nas concentrações de 10, 25, 50 e 100%; e tratado pelo processo de coagulação tipo-Fenton (ANOVA, Dunnett, p <0,05).



Revisando classes de contaminantes distintos, Gainer et al. (2022) concluíram que o teste de evitamento apresentou inicialmente uma maior sensibilidade num conjunto de testes e respostas específicas para invertebrados. De certa forma, os resultados obtidos no presente trabalho também demonstraram sensibilidade neste teste, o qual apresentou efeitos a partir da concentração de 25% do efluente bruto. Os resultados de evitamento mostram uma percepção inicial de como os organismos reagem a exposição aos contaminantes do efluente bruto e da amostra tratada, mas esse evitamento só se torna preocupante quanto está acima de 80%, pois além desse limite se configura a perda de habitat.

Ensaios em solos contaminados mostram a problemática da contaminação por águas residuárias, como é o caso dos estudos com solos industriais próximos a fábrica de alumínio, tratamento de minério e fábrica de zinco (Crouau e Pinelli et al., 2008). Os estudos com solos artificias e organismos como a *Folsomia candida* em laboratório tendem a prever e melhorar a perspectiva em relação a contaminação ambiental.

Em solos contaminados com Ti e Fe, foram observados efeitos significativos em relação aos parâmetros de evitamento e reprodução, onde no teste de evitamento na concentração a partir de 1,5% dos metais diminuiu significativamente o número de *F. candida* no local de contaminação em comparação ao local controle, já no teste de reprodução o efeito negativo no número de juvenis de *F. candida* foi observado a partir da dose de 10% (Gruss et al., 2019).

O efeito tóxico no ensaio de reprodução pode ser justificado pela maior presença de metais na amostra do efluente bruto. Amorim et al. (2012), em estudos com *Folsomia candida*, observaram a diminuição da taxa de sobrevivência e de juvenis formados quando foi aumentada a concentração de Cd e Zn. O efluente bruto apresentou uma concentração de zinco 68,5% superior que o efluente tratado. Em relação ao metal cobre a concentração foi 80% superior.

Em estudos para a prevenção de contaminação do solo por metais, Dai et al. (2018) determinaram as concentrações de Cd, Cu, Pb e Zn que promovem o comportamento de evitamento em colêmbolos (*F. candida*), evidenciando que o evitamento aumentou em concentrações mais elevadas dos metais após uma exposição de 48h, apresentando uma nítida dose-efeito. Neste estudo os autores utilizaram concentrações de Zn >200 mg kg^{-1} e Cu >100 mg kg^{-1}, ou seja, superiores as concentrações observadas no efluente. Para o efluente bruto 100% a concentração aplicada no solo correspondeu a 0,019 mgkg^{-1} de Cu e 0,066 mg kg^{-1} de zinco, enquanto no efluente tratado 100%. a concentração no solo foi de 0,004 mg kg^{-1} e 0,021 mg kg^{-1}, respectivamente.

As concentrações citadas em estudos com metais são maiores do que as encontradas no efluente bruto estudado, porém, os resultados de Dai et al. (2018) consideram os efeitos dos metais isoladamente, o que não ocorre no efluente real. Os metais podem sofrer efeitos sinérgicos com outros componentes, como é o caso dos microplásticos (MPs). Os MPs podem ter consequências potenciais para a saúde devido à sua maior área de superfície, o que facilita na adsorção de vários metais, como zinco, alumínio, prata, chumbo e cobre (Rai et al., 2023). A amostra de efluente bruto coletado na indústria de tintas pode ter em sua composição moléculas plásticas, que por sua vez estão contidas em massa corrida e acrílica.

Por possuírem um importante papel em processos de decomposição nas camadas superficiais do solo, os colêmbolos são suscetíveis aos metais presentes no solo por meio da ingestão e da absorção da epiderme/tubo ventral (Lin et al., 2019).

Existem poucas publicações de estudos sobre a ecotoxicidade de efluentes industriais com organismos terrestres. As avaliações mais comuns são de solos irrigados com água residuárias (Yadav et al., 2023), microrganismos na biorremediação de solo contaminado (Chukwuma et al., 2022), solos contaminados por diversos agrotóxicos (Azevedo e Coronas, 2019) e estudos de contaminação por metais (Lin et al., 2019). A ausência de estudos ecotoxicológicos com efluentes industriais levantam questionamentos da importância dos estudos com abordagens que ampliem a visão ambiental e conservação de ecossistemas terrestres.

5. CONCLUSÃO

O efluente bruto da indústria de tintas demonstrou toxicidade em relação ao organismo testado quanto ao parâmetro de reprodução. O evitamento foi perceptível tanto para o efluente bruto quanto para o tratado, porém os valores alcançados não ocasionaram perda de função do solo. O efluente tratado pelo processo de coagulação tipo-Fenton na concentração de 200 $mg.L^{-1}$ de CF e 15 $mg.L^{-1}$ de APA não apresentou efeito na reprodução e ambos os efluentes não tiveram efeitos na sobrevivência.

A contaminação pelo lançamento do efluente industrial de tintas implica em riscos ao solo e aos organismos presentes e mesmo após o seu tratamento por coagulação tipo Fenton, o processo de fuga do biondicador colêmbolo ocorre. Embora o tratamento proposto tenha melhorado consideravelmente as características físico-químicas e microbiológicas do efluente, assim como, não promoveu efeito na sobrevivência e reprodução dos colêmbolos, a observação do efeito de fuga demonstra a necessidade de mais etapas de tratamento para posterior lançamento no solo.

A *Folsomia candida* se mostrou um organismo sensível, que pode ser utilizado para o monitoramento de solos contaminados por descargas industriais, e assim, ser mais um importante parâmetro de determinação de toxicidade para o controle e remediação ambiental.

4. CONCLUSÕES

O cloreto férrico utilizado como coagulante e catalisador do processo, apresentou um comportamento mais eficiente em relação ao efluente da indústria de tintas quando comparado ao sulfato ferroso. Seu baixo custo e maior amplitude da utilização do pH, não necessitando de ajuste, torna o processo mais barato e viável para aplicação em maior escala. A utilização de ferro como catalisador do processo não aumentou a concentração residual de ferro no efluente pós-tratado.

Trabalhando em conjunto com o coagulante, o ácido peracético otimizou o processo quanto ao tempo, reduzindo o gradiente de mistura lenta de 20 para 10 min, e melhorando a qualidade do efluente tratado quanto a desinfecção.

O processo de coagulação tipo-Fenton utilizando CF e APA, adicionados de forma simultânea, resultou em uma maior eficiência em relação ao processo de pré-oxidação, alcançando valores acima de 90% de remoção da turbidez, diminuição do tempo de mistura lenta e maior velocidade de sedimentação.

O processo de coagulação tipo-Fenton na concentração de 200 $mg.L^{-1}$ de CF e 15 $mg.L^{-1}$ de APA destacou-se pela melhor eficiência no tratamento do efluente da indústria de tintas, considerando os parâmetros turbidez, cor, absorbância em 254 nm e nitrogênio total, e também na remoção de cobalto, cobre, ferro, potássio, fósforo e zinco em porcentagens que foram de 10 a 100%.

O reagente tipo-Fenton pode ser utilizado como agente coagulante, além do seu potencial uso como oxidante, visto que reduziu valores de absorbância e cor aparente em valores acima de 98%, assim, com base nas análises de IV as interações entre os componentes orgânicos do efluente e os diferentes hidróxidos de ferro otimizaram a remoção de matéria orgânica tornando o processo de coagulação tipo-Fenton uma alternativa para tratar efluentes com alta carga orgânica.

Nos ensaios ecotoxicológicos os organismos expostos a diferentes concentrações do efluente bruto da indústria de tintas tiveram alterações comportamentais mais significativas em relação aos organismos expostos ao efluente tratado, resultando em uma toxicidade crônica maior quando não tratado. O efluente bruto se mostrou tóxico quando avaliados todos os parâmetros de locomoção, regeneração e reprodução das planárias, e embora estes efeitos não sejam letais, contribuirão gradativamente na redução de indivíduos e consequentemente afetará a cadeia alimentar de outras espécies.

O processo de coagulação tipo-Fenton na concentração de 200 $mg.L^{-1}$ de CF e 15 $mg.L^{-1}$ de APA não expressou efeito agudo às planárias e em relação aos efeitos subletais, de

forma geral, trouxe uma menor toxicidade aos organismos testados quanto a exposição crônica, ou seja, não houveram efeitos significativos nos parâmetros comportamentais de regeneração e reprodução. Já nos parâmetros de locomoção o efeito foi observado somente nas concentrações mais altas de 75 e 100% do efluente tratado, com pequena diferença em relação ao controle.

Para os colêmbolos foi percebido o comportaemnto de evitamento nas maiores concentrações do efluente bruto (25, 50 e 100%), os resultados para os ensaios de sobrevivência não foram significativos, ou seja, não foram reportados efeitos letais aos organismos testados. Para o bioensaio de reprodução foram observados efeitos significativos, com redução da quantidade de juvenis gerados nas concentrações de 25, 50 e 100% do efluente bruto.

Em relação a avaliação com organismos de solo o tratamento proposto melhorou consideravelmente as características físico-químicas e microbiológicas do efluente, assim como, não promoveu efeito na sobrevivência e reprodução dos colêmbolos.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABOULHASSAN, M. A.; SOUABI, S.; YAACOUBI, A.; BAUDU, M. Improvement of paint effluents coagulation using natural and synthetic coagulant aids. **Journal of Hazardous Materials**, v. 138, p. 40-45, 2006. https://doi.org10.1016/j.jhazmat.2006.05.040

AMORIM, M. J. B.; PEREIRA, C.; MENEZES-OLIVEIRA, V. B.; CAMPOS, B.; SOARES, A. M. V. M.; LOUREIRO, S. Assessing single and joint effects of chemicals on the survival and reproduction of *Folsomia candida* (Collembola) in soil. **Environmental Pollution**, v. 160, 2012, p. 145-152, 2012. https://doi.org/10.1016/j.envpol.2011.09.005

ANDERSEN, F. A.; BREČEVIĆ, L. Infrared Spectra of Amorphous and Crystalline Calcium Carbonate. ChemInform 23, 1992.

ANIYIKAIYE, T. E.; OLUSEYI, T.; ODIYO, J. O.; EDOKPAYI, J. N. Physico-Chemical Analysis of Wastewater Discharge from Selected Paint Industries in Lagos, Nigeria. **Int J Environ Res Public Health**, v. 16, p. 1235, 2019. 10.3390/ijerph16071235

AO, X.; ELORANTA, J.; HUANG, C.; SANTORO, D.; SUN, W.; LU, Z.; LI, C. Peracetic acid-based advanced oxidation processes for decontamination and disinfection of water: A review. **Water Research**, v. 188, p. 116479, 2021. https://doi.org10.1016/j.watres.2020.116479

APHA (2017) Standard methods for examining water and wastewater (23rd.). Washington, DC: American Public Health Association

AYDIN, E.; AYDIN, S.; TONGUR, S.; KARA, G.; KOLB, M.; BAHADIR, M. Application of simple and low-cost toxicity tests for ecotoxicological assessment of industrial wastewaters. **Environmental Technology**, v. 36:22, p. 2825-2834, 2015.

BABA, Y.; YATAGAI, T.; HARADA, T.; KAWASE, Y. Hydroxyl radical generation in the photo-Fenton process: Effects of carboxylic acids on iron redox cycling. **Chemical Engineering Journal,** v. 277, p. 229-241, 2015. https://doi.org10.1016/j.cej.2015.04.103.

BOKARE, A, D.; CHOI, W. Review of iron-free Fenton-like systems for activating H2O2 in advanced oxidation processes. **Journal of Hazardous Materials,** v. 275, p.121-135, 2014. https://doi.org10.1016/j.jhazmat.2014.04.054

BOSTAN, N.; ILYAS, N.; AKHTAR, N.; MEHMOOD, S.; SAMAN, R. U.; SAYYED, R. Z.; SHATID, A. A.; ALFAIFI, M. Y.; ELBEHAIRI, S. E. I.; PANDIARAJ, S. Toxicity assessment of microplastic (MPs); a threat to the ecosystem. **Environmental Research**, v. 234, p. 116523, 2023. https://doi.org/10.1016/j.envres.2023.116523

CALEVRO, F.; FILIPPI, C.; DERI, P.; ALBERTOSI, C.; BATISTONI, R. Toxic effects of aluminium, chromium and cadmium in intact and regenerating freshwater planarians. **Chemosphere,** v. 37, i. 4, p. 651-659, 1998. https://doi.org10.1016/S0045-6535(98)00081-2.

CARLOS, T. D., BEZERRA, L. B., VIEIRA, M. M., SARMENTO, R. S., PEREIRA, D. H., CAVALLINI, G. S. Fenton-type process using peracetic acid: Efficiency, reaction elucidations and ecotoxicity. **Journal of Hazardous Materials**, v. 403, p. 123949, 2021. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.123949

CAVALLINI; G. S.; VIDAL, C. M. S.; SOUZA, J. B. S.; CAMPO, S. X. Fenton Coagulation/Oxidation Using Fe^{2+} and Fe^{3+} Íons and Peracetic Acid for the Treatment of Wastewater. **Orbital: Electronic Journal of Chemistry**, v. 7, p. 253-263, 2015.

CESARINI, G.; COPPOLA, F.; CAMPOS D.; VENDITTI, I.; BATTOCCHIO, C.; DI GIULIO, A.; *et al.* Nanoplastic exposure inhibits feeding and delays regeneration in a freshwater planarian. **Environmental Pollution,** v. 332, p. 121959, 2023. https://doi.org/10.1016/j.envpol.2023.121959.

CHUKWUMA, O. U.; UCHENNA, O. M.; OGONNA, U. S.; CHINEDU, O. S. Effects of Effluents' Discharge from Some Paint Industries on Soil's Physicochemical Properties and Bioattenuation of Polluted Soil Industrial and Domestic. **Waste Management**, v. 2, p. 46-60, 2022. https://doi.org/10.53623/idwm.v2i2.110

CORREA-SANCHEZ, S.; PEÑUELA, G. A. Peracetic acid-based advanced oxidation processes for the degradation of emerging pollutants: A critical review. **Journal of Water Process Engineering**, v. 49, p. 102986, 2022. https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2022.102986

CROUAU, P.; CHENON, C.; GISCLARD. The use of *Folsomia candida* (Collembola, Isotomidae) for the bioassay of xenobiotic substances and soil pollutants. **Applied Soil Ecology**, v. 12, i. 2, p. 103-111, 1999. https://doi.org/10.1016/S0929-1393(99)00002-5

CROUAU, Y.; PINELLI, E. Comparative ecotoxicity of three polluted industrial soils for the Collembola *Folsomia candida*. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 71, i. 3, p. 643-649, 2008. https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2008.01.017

CUI, H.; HUANG, X.; YU, Z.; CHEN, P.; CAO, X. Application progress of enhanced coagulation in water treatment. **RSC Advances**, v. 10, n. 34, p. 20231-20244, 2020.

DA SILVA, W. P.; CARLOS T. D.; CAVALLINI, G. S.; PEREIRA, D. H. Peracetic acid: Structural elucidation for applications in wastewater treatment. **Water Research**, v. 168, p. 115143, 2020. https://doi.org10.1016/j.watres.2019.115143

DAI, W., KE, X., LI, Z. *et al.* Antioxidant enzyme activities of *Folsomia candida* and avoidance of soil metal contamination. **Environ Sci Pollut Research**, v. 25, p. 2889–2898, 2018. https://doi.org/10.1007/s11356-017-0489-x

DOMENE, X.; ALCAÑIZ, J.; ANDRÉS, P. Ecotoxicological assessment of organic wastes using the soil collembolan *Folsomia candida*. **Applied Soil Ecology**, v. 35, p. 461-472, 2007. 10.1016/j.apsoil.2006.10.004

DOMINGUES, E.; FERNANDES, E.; GOMES, J.; MARTINS, R. C. Swine wastewater treatment by Fenton's process and integrated methodologies involving coagulation and biofiltration. **Journal of Cleaner Production**, v. 293, p. 126105, 2021.

DUARTE, H. A. Ferro – um elemento químico estratégico que permeia história, economia e sociedade. **Química Nova**, v. 42, n. 10, p. 1146-1153, 2019. http://dx.doi.org/10.21577/0100-4042.20170443

EL-TAWEEL, R. M.; MOHAMED, N.; ALREFAEY, K. A.; ABDEL-AZIZ, S. H. A. B.; SALIM, A. I.; MOSTAFA, N. G.; *et al.* G. A review of coagulation explaining its definition, mechanism, coagulant types, and optimization models; RSM, and ANN. **Current Research**

in Green and Sustainable Chemistry, v. 6, p. 100358, 2023.

GAINER, A.; OWOJORI, O.J.; MABOETA, M. Use of Soil Invertebrate Avoidance Tests as an Emerging Tool in Soil Ecotoxicology. **Reviews Env. Contamination**, v. 260, p. 2, 2022. https://doi.org/10.1007/s44169-021-00004-4

GARAND, E.; WENDE, T.; GOEBBERT, D. J.; BERGMANN, R.; MEIJER, G.; NEUMARK, D. M. Infrared Spectroscopy of Hydrated Bicarbonate Anion Clusters: $HCO_3^-(H_2O)$. **Journal of the American Chemical Society**, v. 132, p. 849-856, 2010. https://doi.org10.1021/ja9093132.

GARCÍA, M. Effects of pesticides on soil fauna: development of ecotoxicological test methods for tropical regions. **Environmental Science, Agricultural and Food Sciences**, 2004.

GAYLARDE, C. C.; NETO, J. A. B.; FONSECA, E. M. Paint fragments as polluting microplastics: A brief review. **Marine Pollution Bulletin,** v. 162, p. 111847, 2021.https://doi.org10.1016/j.marpolbul.2020.111847.
GRUBE, M.; LIN, J. G.; LEE, P. H.; KOKOREVICHA, S. Evaluation of sewage sludge-based compost by FTIR spectroscopy. **Geoderma**, v. 130, p. 324-333, 2006. https://doi.org10.1016/j.geoderma.2005.02.005.

GUECHEVA, T. N.; ERDTMANN, B.; BENFATO, M. S.; HENRIQUES, J. A. P. Stress protein response and catalase activity in freshwater planarian *Dugesia (Girardia) schubarti* exposed to copper. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, **2003**, v. 56, i. 3, p. 351-357, 2003. https://doi.org10.1016/S0147-6513(02)00065-9.

GUVENC, S. Y.; CAN-GÜVEN, E.; ÇIFÇI, D. I.; VARANK, G. Biodegradability enhancement and sequential treatment of real chemical industry wastewater by chemical coagulation and Electro-Fenton processes. **Chemical Engineering and Processing - Process Intensification**, v. 194, p. 109598, 2023.

HAN, X.; LU, H.; GAO, Y.; CHEN, X.; YANG, M. The role of in situ Fenton coagulation on the removal of benzoic acid. **Chemosphere**, v. 238, p. 124632, 2020.

HERNEY-RAMIREZ, J.; VICENTE, M. A.; MADEIRA, L. M. Heterogenous Photo-Fenton Oxidation with Pillared Clay-Based Catalysts for Wastewater Treatment: A Review. **Applied Catalysis B,** v. 98, p. 10-26. https://doi.org10.1016/j.apcatb.2010.05.004

HOLKAR, C. R.; JADHAV, A. J. D.; PINJARI, V., MAHAMUNI, N. M.; PANDITA, A. B. A critical review on textile wastewater treatments: Possible approaches. **Journal of Environmental Management**, v. 182, p. 351-366, 2016.

ISO (International Standardization and Organization), ISO 11267 - Soil quality: inhibition of reproduction of Collembola (*Folsomia candida*) by soil pollutants, 2014a.

ISO (International Standardization and Organization), ISO 17512-2 - Soil quality – Avoidance test for testing the quality of soils and effects of chemicals – Part 2: Test with collembolans (*Folsomia candida*), 2011.

JASKULAK, M. and ZORENA, K. Migration of Microplastic-Bound Contaminants to Soil and Their Effects. **In Microplastics in the Ecosphere** (eds M. Vithanage and M.N.V.

Prasad), 2023. https://doi.org/10.1002/9781119879534.ch14
JIANG, J. Q. The role of coagulation in water treatment. **Current Opinion in Chemical Engineering**, v. 8, p. 36-44, 2015.

JOSHI, S.; KALYANASUNDARAM, S.; BALASUBRAMANIAN, V. Quantitative Analysis of Sodium Carbonate and Sodium Bicarbonate in Solid Mixtures Using Fourier-Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR). **Applied Spectroscopy**, v. 67, p. 841-845, 2013. https://doi.org10.1366/12-06915

JU, H.; ZHU, D.; QIAO, M. Effects of polyethylene microplastics on the gut microbial community, reproduction and avoidance behaviors of the soil springtail, *Folsomia candida.* **Environmental Pollution**, v. 247, p. 890-897, 2019. https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.01.097

JU, H.; ZHU, D.; QIAO, M. Effects of polyethylene microplastics on the gut microbial community, reproduction and avoidance behaviors of the soil springtail, Folsomia candida. **Environmental Pollution**, v. 247, p. 890-897, 2019. https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.01.097

KISHOR, R.; PURCHASE, D.; SARATALE, G. D.; SARATALE, R. G.; FERREIRA, L. F. R.; CHANDRA, R.; *et al.* Ecotoxicological and health concerns of persistent coloring pollutants of textile industry wastewater and treatment approaches for environmental safety. **J. of Environmental Chemical Engineering, 2021**, v. 9, p. 105012, 2021. https://doi.org10.1016/j.jece.2020.105012

KNAKIEVICZ, T.; *et al.* Reproductive modes and life cycles of freshwater planarians (Platyhelminthes, Tricladida, Paludicula) from southern Brazil. **Invertebrate Biology**, v. 125, n. 3, p. 212–221, 2006.

KNAKIEVICZ, T.; FERREIRA, H. B. Evaluation of copper effects upon *Girardia tigrina* freshwater planarians based on a set of biomarkers. **Chemosphere,** v. 71, p. 419-428, 2008. https://doi.org10.1016/j.chemosphere.2007.11.004

KOTOWSKA, U.; KARPIŃSKA, J.; KIEJZA, D.; RATKIEWICZ, A.; PIEKUTIN, J.; MAKAROVA, K.; OLCHOWIK-GRABAREK, E. Oxidation of contaminants of emerging concern by combination of peracetic acid with iron ions and various types of light radiation – Optimization, kinetics, removal efficiency and mechanism investigation. **Journal of Molecular Liquids**, v. 369, 120859, 2023. https://doi.org/10.1016/j.molliq.2022.120859

KRITHIKA, D.; LIGY, P. Wastewater treatment from water-based paint industries using submerged growth reactor**. Biodeterioration and Biodegradation International**, v. 107, p. 31-41, 2016. http://doi.org/10.1016/j.ibiod.2015.10.017

KURIAN, M. Advanced oxidation processes and nanomaterials -a review. **Cleaner Engineering and Technology**, v. 2, p. 100090, 2021. https://doi.org/10.1016/j.clet.2021.100090

LARKIN, P. J. Chapter 6: IR and Raman Spectra–Structure Correlations: Characteristic Group Frequencies. Larkin PJ. Infrared and Raman Spectroscopy (Second Edition): Elsevier 85-134, 2018.

LAVADO, G. J.; BADERNA, D.; CARNESECCHI, E.; TOROPOVA, A. P.; TOROPOV, A.

A.; BENFENATI, E. QSAR models for soil ecotoxicity: Development and validation of models to predict reproductive toxicity of organic chemicals in the collembola *Folsomia candida*. **Journal of Hazardous Materials**, v. 423, p. 127236, 2022. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.127236

LIN, R.; LI, Y.; YONG, T.; CAO, W.; WU, J.; SHEN, Y. Synergistic effects of oxidation, coagulation, and adsorption in the integrated Fenton-based process for wastewater treatment: A review. **Journal of Environmental Management**, v. 306, p. 114460, 2022.

LIN, R.; LV, F.; ZHANG, H.; LI, Y.; LU, J.; LI, J. Synergizing Fenton oxidation and in-situ coagulation over a wide pH range for the simultaneous removal of multiple pollutants. **Chemical Engineering Journal,** v. 454, p. 140340, 2023.

LIN, X.; SUN, Z.; ZHAO, L.; Zhou, C.; Wu, Z.; Hou, H. The toxicity thresholds of metal(loid)s to soil-dwelling springtail *Folsomia candida* - A review. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 180, 2019, p. 632-645, 2019. https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2019.04.068

LIN, X.; SUN, Z.; ZHAO, L.; ZHOU, C.; WU, Z.; HOU, H. The toxicity thresholds of metal(loid)s to soil-dwelling springtail *Folsomia candida* - A review. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 180, p. 632-645, 2019. https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2019.04.068

LIU, H., XUAN, L., ZHOU, J. et al. Effects of Soil Properties on Cadmium Toxicity to *Folsomia candida* (Collembola). **Bull Environ Contam Toxicology**, v. 103, p. 90–97, 2019. https://doi.org/10.1007/s00128-018-2514-2

MACÊDO, L. P. R.; DORNELAS, A. S. P.; VIEIRA, M. M.; FERREIRA, J. S. J.; SARMENTO, R. A.; CAVALLINI, G. S. Comparative ecotoxicological evaluation of peracetic acid and the active chlorine of calcium hypochlorite: Use of *Dugesia tigrina* as a bioindicator of environmental pollution. **Chemosphere**, v. 233, p. 273–281, 2019. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.127171

MAJID, S.; BELLEGHEM, F. V.; PLOEM, J.; WOUTERS, A.; BLUST, R.; SMEETS, K. Interactive toxicity of copper and cadmium in regenerating and adult planarians. **Chemosphere,** v. 297, p. 133819, 2022. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.133819

MAMBA, G.; MBIANDA, X. Y.; MISHRA, A. K. Photocatalytic degradation of the diazo dye naphthol blue black in water using MWCNT/Gd,N,S-TiO2 nanocomposites under simulated solar light. *Journal of Environmental Sciences*, **2015,** v. 33, p. 219-228.

MARTIN, W. J., SIBLEY, P.K. and PROSSER, R. S. Comparison of Established and Novel Insecticides on Survival and Reproduction of *Folsomia candida*. **Environ Toxicol Chem**, v. 42: 1516-1528, 2023. https://doi.org/10.1002/etc.5630

METHNENI, N.; MORALES-GONZÁLEZ, J. A.; JAZIRI, A.; MANSOUR, H. B.; FERNANDEZ-SERRANO, M. Persistent organic and inorganic pollutants in the effluents from the textile dyeing industries: Ecotoxicology appraisal via a battery of biotests. **Environmental Research**, v. 196, p. 110956, 2021.

MISHRA, N. S.; REDDY, R.; KUILA, A.; RANI, A.; MUKHERJEE, P.; NAWAZ, A.; PICHIAH, S. A Review on Advanced Oxidation Processes for Effective Water Treatment.

Current World Environment, v. 12, p. 3, 2017. https://doi.org10.12944/CWE.12.3.02

NAIR K, S.; MANU, B.; AZHONI, A. Sustainable treatment of paint industry wastewater: Current techniques and challenges. **Journal of Environmental Management**, v. 296, p. 113105, 2021.

NICHOLAS, N. Innovation in Industrial Wastewater Treatment— sustainable water reuse strategies applied to the paint and pigment dye industry. **Genes**. 2023. https://www.linkedin.com/pulse/innovation-industrial-wastewater-treatment-water-reuse-nicholas. Acesso em 24 abril 2023.

(ODS) ONU. Available online: https://www.sciencedirect.com/topics/earth-and-planetary-sciences/sustainable-development-goals. Acesso em 06 setembro 2023.

ORIEKHOVA, O.; STOLL, S. Investigation of $FeCl_3$ induced coagulation processes using electrophoretic measurement, nanoparticle tracking analysis and dynamic light scattering: Importance of pH and colloid surface charge. **Col and Surf A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 461, p. 212-219. https://doi.org10.1016/j.colsurfa.2014.07.049

ÖZCAN, A. A.; ÖZCAN, A. Investigation of applicability of Electro-Fenton method for the mineralization of naphthol blue black in water. **Chemosphere,** v.202, p. 618-625, 2018.

PARVEEN, M. F.; UMAPATHY, S.; DHANALAKSHMI, V.; ANBARASAN, R. Synthesis and characterizations of nanosized iron (II) hydroxide and iron (II) hydroxide/poly(vinyl alcohol) nanocomposite. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 118, p. 1728-1737, 2010. https://doi.org10.1002/app.32296

PASTORINO, P.; PREARO, M.; BARCELÓ, D. Ethical principles and scientific advancements: In vitro, in silico, and non-vertebrate animal approaches for a green ecotoxicology. **Green Analytical Chemistry**, v. 8, p. 100096, 2024. https://doi.org/10.1016/j.greeac.2024.100096

PAVAS, E. G.; DOBROSZ-GÓMEZ, I.; GÓMEZ-GARCÍA, M. A. Coagulation-flocculation sequential with Fenton or Photo-Fenton processes as an alternative for the industrial textile wastewater treatment**. Journal of Environmental Management**, v. 191, p. 189-197, 2017.

PERDIGÓN-MELÓN, J. A.; CARBAJO, J. B.; PETRE, A. L.; ROSAL, R.; GARCÍA-CALVO, E. Coagulation–Fenton coupled treatment for ecotoxicity reduction in highly polluted industrial wastewater. **Journal of Hazardous Materials**, v. 181, p. 127-132, 2010.

PINTO, P. S.; LANZA, G. D.; ARDISSON, J. D.; LAGO, R. M. Controlled Dehydration of Fe(OH)3 to Fe2O3: Developing Mesopores with Complexing Iron Species for the Adsorption of β-Lactam Antibiotics. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 30, 2019. https://doi.org/10.21577/0103-5053.20180179

RAHMANI, K.; AHMADI, M.; RAHMANI, A.; RAHMANI, H. Removal of benzotriazole by Photo-Fenton like process using nano zero-valent iron: response surface methodology with a Box-Behnken design**. Polish Journal of Chemical Technology**, v. 19, p. 104-112, 2017. https://doi.org10.1515/pjct-2017-0015

RAI, M.; CALÇA, G.; CALÇA, K.; ALÔ, BN; KUMAR, G.; SINGH, HB; TRIPATHI, V. Poluição microplástica em ecossistemas terrestres e sua interação com outros poluentes do

solo: uma ameaça potencial à sustentabilidade do ecossistema do solo. **Recursos**, v. 12, p. 67, 2023. https://doi.org/10.3390/resources12060067

RAMPELOTTO, A.; MARIANA, A.; CORONAS, V. Use of avoidance tests with earthworms *Eisenia andrei* e *Eisenia fetida* for identification of pesticides toxicity in Brazil: a brief review of the literature, 2019. doi: 10.5902/2179460X35495

RÉMAZEILLES, C.; REFAIT, P. Fe(II) hydroxycarbonate $Fe_2(OH)_2CO_3$ (chukanovite) as iron corrosion product: Synthesis and study by Fourier Transform Infrared Spectroscopy. **Polyhedron**, v. 28, p. 749-756, 2009. https://doi.org10.1016/j.poly.2008.12.034

RIBEIRO, A. R., UMBUZEIRO, G. D. A. Effects of a textile azo dye on mortality, regeneration, and reproductive performance of the planarian, *Girardia tigrina*. **Environmental Sciences Europe**, v. 26, p.22, 2014.

ROBERTS, J.D.; CASERIO, M. C. Basic Principles of Organic Chemistry. WA Benjamin, ISBN: 9780805383294, 1977.

SAMSAMI, S.; MOHAMADIZANIANI, M.; SARRAFZADEH, M.; RENE, E. R.; FIROOZBAHR, M. Recent advances in the treatment of dye-containing wastewater from textile industries: Overview and perspectives. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 143, p. 138-163, 2020.

SANTOS, M. J. G., FERREIRA, M. F. L., CACHADA, A. et al. Pesticide application to agricultural fields: effects on the reproduction and avoidance behaviour of *Folsomia candida* and *Eisenia andrei*. **Ecotoxicology**, v. 21, p. 2113–2122, 2012.

SAYIN, F. E.; KARATAS, O.; ÖZBAY, I.; GENGEC, E.; KHATAEE, A. Treatment of real printing and packaging wastewater by combination of coagulation with Fenton and photo-Fenton processes. **Chemosphere**, v. 306, p. 135539, 2022.

SEGAT, J. C.; ALVES, P. R. L.; BARETTA, D.; CARDOSO, E. J. B. N. Ecotoxicological effects of swine manure on *Folsomia candid*a in subtropical soils. **Anais Da Academia Brasileira De Ciências**, v. 92, p. 20180758, 2020. https://doi.org/10.1590/0001-3765202020180758

SIMÃO, F. C. P.; GRAVATO, C.; MACHADO, A. L.; SOARES, A. M. V. M.; PESTANA, J. L.T. Toxicity of different polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) to the freshwater planarian *Girardia tigrina*. **Environmental Pollution**, v. 266, p. 115185, 2020.

SOLAYMAN, H. M.; HOSSEN, M. A.; AZIZ, A. A.; YAHYA, N. Y.; LEONG, K. H.; SIM, L. C.; *et al*. Performance evaluation of dye wastewater treatment technologies: A review. **J. of Environmental Chemical Engineering,** v. 11, i. 3, p. 109610, 2023.

SONG, Y., ZHOU, Q., GONG, P. et al. Ecotoxicity of soils contaminated with industrial and domestic wastewater in western shenyang. **Sci. China Ser. C.-Life Sci.,** v. 48, p. 48–56. 2005. https://doi.org/10.1007/BF02889801

SPEIGHT, J. G. Chapter Nine - Removal of Inorganic Compounds From the Environment, Editor(s): James G. Speight, **Environmental Inorganic Chemistry for Engineers**, Butterworth-Heinemann, Pages 427-478, 2017. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-849891-0.00009-6

SRIDHAR, M. K. C.; ADEJUMO, M. Chapter 7 - Water, sanitation and hygiene (WASH) disease prevention and control in low resource countries, Editor(s): Susanne Charlesworth, *Sustainable Water Engineering*, **2020**, p. 99-120,

STATISTA (2023) Chemicals & Resources. https://www.statista.com/statistics/1042799/paints-and-coatings-market-volume-worldwide/. Acesso em 06 abril 2023.

TEH, C. Y.; BUDIMAN, P. M.; SHAK, K. P. Y.; WU, T. Y. Recent Advancement of Coagulation-Flocculation and Its Application in Wastewater Treatment**. Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 55, n. 16, p. 4363-4389, 2016.

TEIXEIRA, K. C., CARLOS, T. D., SARMENTO, R. A., SOUZA, N. L. G. D., PEREIRA, D. H., & CAVALLINI, G. S. Tratamento de água para abastecimento público utilizando pré-oxidação com ácido peracético e coagulação com sulfato de alumínio. **Conjecturas**, v. 22, p. 1505-1519, 2022.

TRIQUES, M. C.; OLIVEIRA, D.; GOULART, B. V.; MONTAGNER, C. C.; ESPÍNDOLA, E. L. G.; MENEZES-OLIVEIRA, V. B. Assessing single effects of sugarcane pesticides fipronil and 2,4-D on plants and soil organisms. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 208, p. 111622, 2021. https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2020.111622

TRIQUES, M. C.; OLIVEIRA, D.; GOULART, B. V.; MONTAGNER, C. C.; ESPÍNDOLA, E. L. G.; MENEZES-OLIVEIRA, V. B. Assessing single effects of sugarcane pesticides fipronil and 2,4-D on plants and soil organisms. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 208, p. 111622, 2021. https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2020.111622

TRIQUES, M.C.; RIBEIRO, F.; DE OLIVEIRA, D. *et al.* The ecotoxicity of sugarcane pesticides to non-target organisms in the soil as a function of soil properties and moisture conditions. **Int J Environ Research**, v. 16, p. 61, 2022. https://doi.org/10.1007/s41742-022-00433-6

VENÂNCIO, J. P. F.; RIBEIRINHO-SOARES, S.; LOPES, L. C.; MADEIRA, L. M.; NUNES, O. C.; RODRIGUES, C. S. D. Disinfection of treated urban effluents for reuse by combination of coagulation/flocculation and Fenton processes. **Environmental Research**, v. 218, p. 115028, 2023.
VERNEKAR, D.; JAGADEESAN, D. Tunable acid–base bifunctional catalytic activity of FeOOH in an orthogonal tandem reaction. **Catalysis Science & Technology**, v. 5, p. 4029-4038, 2015. https://doi.org10.1039/C5CY00361J

VIEIRA, M. M.; DORNELAS, A. S. P.; CARLOS, T. D.; PALLINI, A.; GRAVATO, C.; PEREIRA, D. H.; *et al.* When treatment increases the contaminant's ecotoxicity: A study of the Fenton process in the degradation of methylene blue, **Chemosphere**, v. 283, p. 131117, 2021. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.131117

VIKTORYOVÁ, N.; SZARKA, A.; HROUZKOVÁ, S. Recent developments and emerging trends in paint industry wastewater treatment methods include. **Applied Sciences**, v. 12, p. 10678, 2022. https://doi.org 10.3390/app122010678

WANG, H. L.; CUI, J. Y.; JIANG, W. F. Synthesis, characterization and flocculation activity of novel $Fe(OH)_3$–polyacrylamide hybrid polymer. **Materials Chemistry and Physics**, v.

130, p. 993-999, 2011. https://doi.org10.1016/j.matchemphys.2011.08.027

WANG, X.; ANDREWS, L. Infrared Spectra of M(OH)1,2,3 (M = Mn, Fe, Co, Ni) Molecules in Solid Argon and the Character of First Row Transition Metal Hydroxide Bonding. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 110, p. 10035-10045, 2006. https://doi.org 0.1021/jp0624698

WIJESOORIYA, M., WIJESEKARA, H., SEWWANDI, M., SOYSA, S., RAJAPAKSHA, A.U., VITHANAGE, M. AND BOLAN, N. Microplastics and Soil Nutrient Cycling. **In Microplastics in the Ecosphere** (eds M. Vithanage and M.N.V. Prasad), 2023. https://doi.org/10.1002/9781119879534.ch19

WU, J.; LI, M. The use of freshwater planarians in environmental toxicology studies: Advantages and potential. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 161, p. 45-56, 2018.

WU, W.; TIAN, D.; LIU, T.; CHEN, J.; HUANG, T.; ZHOU, X.; *et al*. Degradation of organic compounds by peracetic acid activated with Co_3O_4: A novel advanced oxidation process and organic radical contribution. **Chemical Engineering Journal**, v. 394, 2020.

XIE, P.; CHEN, Y.; MA, J.; ZHANG, X.; ZOU, J.; WANG, Z. A mini review of preoxidation to improve coagulation. **Chemosphere**, v. 155, p. 550-563, 2016. https://doi.org10.1016/j.chemosphere.2016.04.003

YADAV, P.; SINGH, R. P.; GUPTA, R. K.; PRADHAN, T.; RAJ, A.; SINGH, S. K.; PANDEY, K. D.; KUMAR, A. Chapter Seven - Contamination of soil and food chain through wastewater application. **Environmental Management and Protection**, v. 9, p. 109-132, 2023. https://doi.org/10.1016/bs.apmp.2022.11.001

ZHANG, C.; BROWN, P. J. B.; HU, Z. Thermodynamic properties of an emerging chemical disinfectant, peracetic acid. **Science Total Environmental**, v. 621, p. 948-959, 2018.

ZHANG, F.; LI, Y.; ZHAOJIAN, L.; TONG, W.; HUANG, Y. Experimental investigation on the oxidation of printing ink wastewater under hydrothermal flames. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, p. 106745, 2021. https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.106745

ZHANG, L. L.; VAN GESTEL, C. A. M. Toxicokinetics and toxicodynamics of lead in the soil invertebrate *Enchytraeus crypticus*. **Environ. Pollut**., v. 225, p. 534-541, 2017.

ZHAO, C.; ZHOU, J.; YAN, Y.; YANG, L.; XING, G.; LI, H.; *et al*. Application of coagulation/flocculation in oily wastewater treatment: A review**. Science of The Total Environment**, v. 765, p. 142795, 2021.

ZHOU, C. F.; WANG, Y.J.; SUN, R.J.; LIU, C.; FANG, G. D.; QIN, W. X.; LI, C. C.; ZHOU, D. M. Inhibitory effect of glyphosate on the acute and subacute toxicity of cadmium to the earthworm *Eisenia fetida*. **Environmental Toxicology Chemistry**, v. 33, p. 2351–2357, 2014.

ZHU, L.; HU, T.; LI, S.; NUGROHO, Y. K.; LI, B.; CAO, J.; *et al*. Effects of operating parameters on algae Chlorella vulgaris biomass harvesting and lipid extraction using metal sulfates as flocculants. **Biomass and Bioenergy**, v. 132, p. 105433, 2020. https://doi.org10.1016/j.biombioe.2019.105433

6. ANEXOS

- **Artigos publicados**

DOI: 10.53660/CLM-2500-23T28

Applications of Fenton Coagulation for wastewater treatment: a review

Aplicações da Coagulação Fenton para o tratamento de efluentes: uma revisão

Received: 2023-00-00 | Accepted: 2023-00-00 | Published: 2023-00-00

Thayrine Dias Carlos
ORCID: https://orcid.org/0000-0003-4312-4938
Universidade Federal do Tocantins, Brasil
E-mail: thayd15@hotmail.com
Grasiele Soares Cavallini
ORCID: https://orcid.org/0000-0002-5227-9539
Universidade Federal do Tocantins, Brasil
E-mail: grasiele@mail.uft.edu.br
Nelson Luis Gonçalves Dias de Souza
ORCID: https://orcid.org/0000-0002-5980-3209
Universidade Federal do Tocantins, Brasil
E-mail: nelson.luis@mail.uft.edu.br
Renato Almeida Sarmento
ORCID: https://orcid.org/0000-0002-5379-9595
Universidade Federal do Tocantins, Brasil
E-mail: rsarmento@mail.uft.edu.br

International Journal of Environmental Science and Technology
https://doi.org/10.1007/s13762-024-05645-1

ORIGINAL PAPER

Paint effluent treatment through the fenton-type coagulation process with peracetic acid and iron ions

T. D. Carlos[1] · N. L. G. D. de Souza[2] · Angelo Pallini[3] · G. S. Cavallini[2] · R. A. Sarmento[1,4]

Received: 4 July 2023 / Revised: 19 February 2024 / Accepted: 10 April 2024
© The Author(s) under exclusive licence to Iranian Society of Environmentalists (IRSEN) and Science and Research Branch, Islamic Azad University 2024

Abstract
The inappropriate discharge of industrial effluents into water bodies causes significant damage to the environment. Proper treatment and disposal are crucial for the conservation of aquatic ecosystems. Advanced oxidative processes are effective alternatives for treating complex effluents, including those generated in the production of paints. The Fenton process is particularly notable among advanced oxidative processes because of its high ability to oxidize persistent contaminants using hydrogen peroxide as an oxidizing agent and ferrous ions as a catalyst. The purpose of this study was to optimize the Fenton process and substitute hydrogen peroxide with peracetic acid and ferrous ions with ferric together with a coagulation process known as the Fenton-type coagulation process for treating paint production effluents. To assess the turbidity removal efficiency, varying concentrations of peracetic acid and ferric chloride were tested. Significant results were obtained with a concentration of 200 mgL^{-1} of ferric chloride and 15 mgL^{-1} of peracetic acid when the reagents were added simultaneously, resulting in a removal of 98.4%. For the chemical oxygen demand parameters, the reduction reached 76.8%, total solids were reduced by 85%, color removal was 98.6%, total coliforms were reduced by 96.6%, and *Escherichia coli* reduction reached 96.4%, accompanied by an increase in the sedimentation speed.

Keywords Advanced oxidative processes · Pre-oxidation · Ferric chloride · Coagulant · Industrial effluent

- **Artigo Submetido**

Water, Air, & Soil Pollution

ECOTOXICOLOGICAL EVALUATION OF PAINT INDUSTRIAL EFFLUENT POST-TREATED WITH FENTON-TYPE COAGULATION

--Manuscript Draft--

Manuscript Number:	WATE-D-24-01160
Full Title:	ECOTOXICOLOGICAL EVALUATION OF PAINT INDUSTRIAL EFFLUENT POST-TREATED WITH FENTON-TYPE COAGULATION
Article Type:	Full research paper
Keywords:	Paint effluent; Advanced Oxidative Process; Girardia tigrina; Ecotoxicity; Effluent treatment.
Corresponding Author:	Thayrine Dias Carlos, Ph.D. Federal University of Tocantins: Universidade Federal do Tocantins Gurupi, BRAZIL
Corresponding Author's Institution:	Federal University of Tocantins: Universidade Federal do Tocantins
First Author:	Thayrine Dias Carlos, Ph.D.
Order of Authors:	Thayrine Dias Carlos, Ph.D.
	Rone da Silva Barbosa
	Angelo Pallini
	Grasiele Soares Cavallini
	Renato Almeida Sarmento
Funding Information:	Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico — Ph.D. Thayrine Dias Carlos
	Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior — Ph.D. Thayrine Dias Carlos
Abstract:	Effluents from the paint industry released into water bodies without treatment contain a large load of organic matter, metals, suspended solids, and pigments that are

Ativar o W
Acesse Confi