

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ**

**ANNA GABRIELA DRUMMOND XAVIER TELES**

**PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS EM EFLUENTE DE TRATAMENTO DE  
SEMENTES E AVALIAÇÃO DA ECOTOXICIDADE**

**FRANCISCO BELTRÃO**

**2021**

**ANNA GABRIELA DRUMMOND XAVIER TELES**

**PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS EM EFLUENTE DE TRATAMENTO DE  
SEMENTES E AVALIAÇÃO DA ECOTOXICIDADE**

**Advanced Oxidation Process in Seed Treatment Effluent and Ecotoxicity  
Evaluation**

Trabalho de conclusão de curso de graduação  
apresentada como requisito para obtenção do título de  
Bacharel em Engenharia Química da Universidade  
Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR).

Orientador (a): Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Elisângela Düsman

Coorientador (a): Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Ana Paula de Oliveira  
Schmitz

Coorientador (a): Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Ticiane Sauer Pokrywiecki

**FRANCISCO BELTRÃO**

**2021**

**ANNA GABRIELA DRUMMOND XAVIER TELES**

**PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS EM EFLUENTE DE TRATAMENTO DE  
SEMENTES E AVALIAÇÃO DA ECOTOXICIDADE**

Trabalho de Conclusão de Curso de Graduação  
apresentado como requisito para obtenção do título de  
Bacharel em Engenharia Química da Universidade  
Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR).

Data de aprovação: 27 de agosto de 2021.

---

Elisângela Düsman  
Doutora  
Universidade Tecnológica Federal do Paraná

---

Ana Paula de Oliveira Schmitz  
Doutora  
Universidade Tecnológica Federal do Paraná

---

Ticiane Sauer Pokrywiecki  
Doutora  
Universidade Tecnológica Federal do Paraná

"A folha de aprovação assinada encontra-se na Coordenação do Curso"

**FRANCISCO BELTRÃO**

**2021**

## AGRADECIMENTOS

“A jornada de mil quilômetros começa com o primeiro passo”. É curioso ver como algumas coisas acontecem na nossa vida e que parecem coincidência. Essa frase é de um dos filmes de infância favoritos, o Rei Leão. E também a frase que o professor do cursinho me disse quando eu fui contar para ele que estava com medo de ir morar em outra cidade, sozinha, aos 17 anos, para enfrentar uma faculdade que eu nunca nem imaginei em fazer. Mas essa frase foi o estopim da decisão e bom... estamos aqui.

Essa jornada está chegando ao fim. E acredito que não poderia ter sido melhor. É devido a isso que venho agradecer, com todo o meu amor e carinho, a todos que me ajudaram de alguma forma a enfrentar esse trajeto. Aos meus pais eu devo muito além disso, pois sem vocês, não seria quem sou. Às minhas irmãs, minhas maiores inspirações, que me fazem querer ser grande como elas. À minha avó, que apesar de longe, se fez presente e se doou para me ver formada. Aos meus amigos, que enxugaram muitas lágrimas, me estenderam a mão muitas vezes e me ajudaram a encontrar forças para continuar quando nem eles mesmos as possuíam. A engenharia se tornou mais fácil com todos vocês por trás me dando suporte.

Agradeço também à minha orientadora, Professora Doutora Elisângela Düsman. MUITÍSSIMO obrigada, em especial, por ter me permitido permanecer próxima a minha área de paixão, a biologia. A iniciação científica que realizei contigo não me deixou desistir do curso na época e me fez descobrir uma afinidade com o laboratório, o que me levou a esse trabalho. E por fim, mas não menos importante, às minhas coorientadoras, as Professoras Doutoras Ana Paula de Oliveira Schmitz e Ticiane Sauer Pokrywiecki, que também aceitaram me orientar e entrar no desafio que é tratar esse efluente. Muito orgulho de ter tido vocês como orientadoras. Vocês me inspiraram muito durante a faculdade. E vão continuar inspirando sempre.

"Mas se desejarmos fortemente o melhor e, principalmente, lutarmos pelo melhor, o melhor vai se instalar em nossa vida."

Carlos Drummond de Andrade

## RESUMO

Na agricultura, tem-se uma constante busca por aumento de produtividade e para isso, há uma crescente utilização de produtos para realizar o tratamento de sementes antes de seu plantio, com fungicidas, inseticidas, inoculantes, entre outros produtos. Após o tratamento, as máquinas e equipamentos são higienizados, gerando um resíduo líquido de composição não muito conhecida, que pode gerar impactos ambientais. Deste modo, o objetivo do presente estudo foi caracterizar e avaliar a toxicidade desse efluente gerado na lavagem das máquinas de tratamento de sementes de soja, sugerindo métodos de tratamentos para esse resíduo. O tratamento aplicado foi um processo combinado de coagulação seguido de fotocatalise heterogênea e ozonização. O processo de coagulação foi realizado em *Jar Test*, utilizando 50 mL do coagulante sulfato de alumínio ( $0,01\text{g mL}^{-1}$ ) para cada 500 mL de efluente. Os parâmetros foram programados para que a agitação rápida ficasse em 100 rpm por 30 segundos e a agitação lenta em 25 rpm por 10 minutos. O tempo de decantação foi de 120 minutos. No processo de fotocatalise utilizou-se  $\text{TiO}_2$  como catalisador na proporção de 0,2 g para 100 mL, permanecendo por 180 minutos no reator fotocatalítico. Por fim, na ozonização, o efluente permaneceu por mais 210 minutos, em temperatura ambiente, com adição contínua de ozônio no fotoreator encamisado. As análises físico-químicas identificaram uma elevada concentração de sólidos solúveis, totais e sedimentáveis totais no efluente bruto, assim como, elevada demanda química de oxigênio (DQO). Após os tratamentos verificou-se uma significativa diminuição na concentração de sólidos sedimentáveis de 95,22%, enquanto que os sólidos totais e os sólidos dissolvidos totais diminuíram apenas 25,26% e 9,14%, respectivamente. Já a DQO atingiu uma taxa de remoção de 31,55%. Apesar da redução dos parâmetros físico-químicos do efluente, ele ainda apresentou elevada toxicidade aos bioindicadores *Artemia salina* L. (teste de imobilidade/mortalidade) e *Eisenia fetida* (teste de fuga), sendo que em alguns casos apresentou toxicidade aguda (mortalidade) para os organismos. Os resultados confirmam o risco que esse efluente apresenta ao meio ambiente, mostrando a importância da continuidade nas investigações de novas tecnologias de tratamento, a fim de propiciar a redução dos parâmetros físico-químicos e da toxicidade final.

**Palavras-chave:** coagulação; fotocatalise heterogênea; ozonização; bioindicadores; *Artemia salina*; *Eisenia fetida*.

## ABSTRACT

In agriculture, there is a constant search for increased productivity and for this, there is a growing use of products to carry out seed treatment before planting with fungicides, insecticides, inoculants, among other products. After treatment, the machines and equipment are sanitized, generating a liquid waste of a composition that is not very well known, which can generate environmental impacts. Thus, the aim of this study was to characterize and evaluate the toxicity of this effluent generated in washing soybean seed treatment machines, suggesting treatment methods. The applied treatment was a combined coagulation process followed by heterogeneous photocatalysis and ozonation. The coagulation process was carried out in a Jar Test, using 50 mL of aluminum sulfate coagulant ( $0.01\text{g mL}^{-1}$ ) for each 500 mL of effluent. The parameters were programmed so that fast agitation remained at 100 rpm for 30 seconds and slow agitation at 25 rpm for 10 minutes. The settling time was 120 minutes. In the photocatalysis process,  $\text{TiO}_2$  was used as catalyst in the proportion of 0.2 g to 100 mL, remaining for 180 minutes in the photocatalytic reactor. Finally, during ozonation, the effluent remained for another 210 minutes at room temperature, while oxygen and ozone were continuously bubbled into the jacketed photoreactor. The analyzes identified a high amount of soluble, total and total sedimentable solids in the raw effluent, as well as a high chemical oxygen demand (COD). After the treatments there was a significant decrease in the concentration of sedimentable solids of 95.22%, while the total solids and total dissolved solids decreased only 25.26% and 9.14%, respectively. On the other hand, COD reached a removal rate of 31.55%. Despite the reduction in the physicochemical parameters of the effluent, it still showed high toxicity to the bioindicators *Artemia salina* L. (immobility/mortality test) and *Eisenia fetida* (leakage test), and in some cases showed acute toxicity (mortality) to the organisms. The results confirm the risk that this effluent poses to the environment, showing the importance of continuing the investigation of new treatment technologies, in order to provide the reduction of physicochemical parameters and final toxicity.

**Keywords:** coagulation; heterogeneous photocatalysis; ozonation; bioindicators; *Artemia salina*; *Eisenia fetida*.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Esquema ilustrativo da fotocatalise heterogênea	20
Figura 2 – Estruturas Ressonantes da molécula de ozônio	22
Figura 3 – Amostra do efluente bruto	27
Figura 4 - Sistema de tratamento de foto-ozonização	30
Figura 5 – Esquema do ensaio de fuga com minhocas	32
Figura 6 – Amostras de efluente bruto (EB), efluente após a coagulação (EC), efluente após o processo de fotocatalise (EF) e efluente tratado (ET)	34
Figura 7 – Taxa de mortalidade dos grupos controle negativo (CO <sup>-</sup> ), controle salino (CS) e os efluentes bruto (EB) e tratado (ET), pelo ensaio de imobilidade/mortalidade com <i>A. salina</i>	39
Figura 8 – Distribuição dos organismos <i>Eisenia fetida</i> nos grupos controle negativo (CO <sup>-</sup> ) e positivo (CO <sup>+</sup> )	40
Figura 9 – Distribuição dos organismos <i>Eisenia fetida</i> nos grupos tratados com o efluente bruto (EB) e tratado (após a ozonização) (ET)	41
Figura 10 – Taxa de fugacidade do grupo controle positivo (CO <sup>+</sup> ) e tratado com o efluente bruto (EB) e tratado (após a ozonização) (ET)	41
Figura 11 – Taxa de mortalidade no teste de fugacidade com <i>Eisenia fetida</i>	42



## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

BC	Banda de Condução
BV	Banda de Valência
CEMA	Conselho Estadual do Meio Ambiente
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
CO <sup>-</sup>	Controle Negativo
CO <sup>+</sup>	Controle Positivo
CS	Controle Salino
°C	Graus Celsius
cm	Centímetro
DQO	Demanda Química de Oxigênio
e <sup>+</sup> /h <sup>-</sup>	Elétron-Lacuna
EB	Efluente Bruto
EC	Efluente após a Coagulação
EF	Efluente após o processo de Fotocatálise
ET	Efluente final Tratado
FISPQ	Ficha de Informações do Produto Químico
g	Grama
g L <sup>-1</sup>	Grama por Litro
ICSU	<i>Committee of the International Council of Scientific Unions</i>
MAPA	Ministério de Agricultura, Pecuária e Abastecimento
mg L <sup>-1</sup>	Miligrama por Litro
mm	Milímetro
nm	Nanômetro
OECD	Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Econômico
pH	Potencial Hidrogeniônico
pH <sub>pcz</sub>	pH do Ponto de Carga Zero
POA	Processo Oxidativo Avançado
rpm	Rotação por Minuto
SAT	Solo Artificial Tropical
SS	Sólidos Sedimentáveis
SDT	Sólidos Dissolvidos Totais
ST	Sólidos Totais
UV	Ultravioleta

## LISTA DE SÍMBOLOS

$E^0$	Potencial padrão de redução
$H_2O$	Água
$H_2O_2$	Peróxido de Hidrogênio
$H_3BO_3$	Ácido Bórico
$\lambda$	Comprimento de Onda
$O_3$	Ozônio
$\bullet OH$	Radical Hidroxila
$O_3/UV$	Ozonização ou Foto-Ozonização
$TiO_2$	Dióxido de Titânio
$TiO_2/UV$	Fotocatálise Heterogênea

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	<b>12</b>
<b>2</b>	<b>OBJETIVO</b> .....	<b>14</b>
<b>2.1</b>	<b>Objetivo geral</b> .....	<b>14</b>
<b>2.2</b>	<b>Objetivos específicos</b> .....	<b>14</b>
<b>3</b>	<b>FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA</b> .....	<b>15</b>
<b>3.1</b>	<b>Tratamento de sementes</b> .....	<b>15</b>
<b>3.2</b>	<b>Tratamento de efluentes</b> .....	<b>17</b>
3.2.1	Coagulação/floculação.....	18
3.2.2	Fotocatálise heterogênea.....	19
3.2.3	Foto-ozonização.....	21
<b>3.3</b>	<b>Ensaio ecotoxicológicos com diferentes bioindicadores</b> .....	<b>23</b>
3.3.1	<i>Artemia salina</i> L.....	24
3.3.2	<i>Eisenia fetida</i> .....	25
<b>4</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>27</b>
<b>4.1</b>	<b>Amostragem do efluente</b> .....	<b>27</b>
<b>4.2</b>	<b>Análises físico-químicas</b> .....	<b>27</b>
<b>4.3</b>	<b>Tratamento do efluente</b> .....	<b>28</b>
<b>4.4</b>	<b>Análises de ecotoxicidade</b> .....	<b>30</b>
4.4.1	Teste de imobilidade/mortalidade com <i>Artemia salina</i> L.....	30
4.4.2	Teste de fuga com <i>Eisenia fetida</i> .....	31
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	<b>34</b>
<b>5.1</b>	<b>Análises físico-químicas e tratamento do efluente</b> .....	<b>34</b>
<b>5.2</b>	<b>Teste de imobilidade/mortalidade com <i>Artemia salina</i> L</b> .....	<b>37</b>
<b>5.3</b>	<b>Teste de fuga com <i>Eisenia fetida</i></b> .....	<b>39</b>
<b>6</b>	<b>CONCLUSÃO</b> .....	<b>43</b>
	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	<b>44</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Na agricultura, atualmente, tem-se uma constante busca por aumento de produtividade, redução de custos e maximização de lucros de maneira simultânea. Para isso, há uma crescente utilização de produtos para realizar o tratamento de sementes antes de seu plantio, com objetivo de controlar plantas e pragas indesejáveis.

O tratamento de sementes é basicamente a aplicação de processos químicos, biológicos e físicos diretamente na semente, por meio de técnicas industriais, técnicas que utilizem máquinas próprias para tratamento ou técnicas convencionais, onde se é utilizado tambor giratório ou betoneira. A adoção dessas técnicas garante boa germinação e emergência de plântulas, evitando a ressemeadura e, conseqüentemente, economizando sementes (HENNING *et al.*, 2010).

Entre os produtos utilizados no tratamento de sementes destacam-se os fungicidas, inseticidas, inoculantes, antibióticos, hormônios e aminoácidos (BERNARDES; SILVEIRA; MESQUITA, 2010). Embora existam vários outros métodos para o controle de organismos indesejados, por ser uma técnica de fácil execução e rápida obtenção de resultados, o tratamento de sementes por meio da aplicação de inseticidas químicos organo-sintéticos tem sido amplamente empregado (CASTRO, 2005).

Segundo Fieira *et al.* (2019), a grande maioria dos agricultores e empresas que realizam esse procedimento não possuem suporte técnico para a destinação correta dos efluentes gerados após a lavagem das máquinas e equipamentos assim que finalizado o tratamento das sementes. Com isso, esses efluentes acabam sendo despejados em solos e afluentes sem tratamento prévio, de modo indiscriminado.

Para o tratamento desses tipos de efluentes, os quais apresentam substâncias tóxicas, como agroquímicos, pode-se destacar os processos oxidativos avançados (POAs), que são métodos eficientes para reduzir os impactos ambientais. Estes processos (fotocatálise, ozonização, fotólise, entre outros) têm sido aplicados com êxito para remoção ou degradação de poluentes recalcitrantes. Segundo Perondi (2019), os POAs se caracterizam por transformar, parcial ou totalmente, os poluentes em espécies mais simples - como dióxido de carbono, água, substâncias com menor toxicidade e de fácil degradação.

A combinação da irradiação ultravioleta (UV) com agentes oxidantes fortes, como peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$ ), ozônio ( $O_3$ ) ou dióxido de titânio ( $TiO_2$ ), acaba originando variados tipos de POAs capazes de degradar ou destruir os poluentes pela fotodecomposição, oxidação por ação direta de  $H_2O_2$  e  $O_3$  ou oxidação por fotocatalise com  $TiO_2$ . Na ozonização, a associação entre ozônio e irradiação UV ( $O_3/UV$ ) produz radicais hidroxila ( $\bullet OH$ ) de forma direta ou indireta, contribuindo com a degradação da matéria orgânica, enquanto que na fotocatalise heterogênea, há uma tecnologia de foto-indução que age sobre o catalisador sólido, geralmente  $TiO_2$ , o qual induz reações de oxidação-redução e provoca reações que geram radicais hidroxilas (ARAÚJO *et al.*, 2016).

Tendo isso em vista, destaca-se a importância da realização de testes de toxicidade com o efluente antes e após os tratamentos fotoquímicos como forma de validação do tratamento. Esses testes de toxicidade, conhecidos também como monitoramento toxicológico, bioensaios ou biomonitoramento (LACERDA, 2019), são ferramentas que fornecem dados para avaliar os efeitos tóxicos nos sistemas e dimensionar a toxicidade relativa para prever ação em grande escala. Tais testes toxicológicos com organismos vivos mostram características importantes de toxicidade de diversos poluentes, como limite de tolerância, alterações fisiológicas, morfológicas e comportamentais (PANIAGO *et al.*, 2016).

Dentre os mais diversos estudos em seres vivos capazes de testar a toxicidade, pode-se destacar o microcrustáceo *Artemia salina* L. e o anelídeo *Eisenia fetida*, ambos considerados excelentes bioindicadores por apresentarem alta sensibilidade com o meio em que vivem (AZEVEDO; CORONAS, 2018; LACERDA, 2019).

Deste modo, o objetivo do presente projeto foi avaliar os parâmetros físico-químicos e toxicológicos do efluente gerado na lavagem de máquinas de tratamento de sementes de soja e propor um processo de tratamento que reduza esses parâmetros, que seja factível e de eficiência satisfatória.

## 2 OBJETIVO

### 2.1 Objetivo geral

Avaliar os parâmetros físico-químicos e toxicológicos do efluente gerado da lavagem de máquinas de tratamento de sementes de soja e aplicar técnicas de tratamento com processos oxidativos avançados com o intuito de adequar esses parâmetros.

### 2.2 Objetivos específicos

- Caracterizar em termos físico-químicos o efluente gerado da lavagem de máquinas de tratamento de sementes de soja;
- Avaliar a toxicidade do efluente pelo teste de imobilidade/mortalidade com o bioindicador *Artemia salina* L.;
- Avaliar a toxicidade do efluente pelo teste de fuga com *Eisenia fetida*;
- Aplicar a técnica de coagulação para o pré-tratamento do efluente;
- Aplicar a técnica de fotocatalise heterogênea e ozonização para o tratamento do efluente;
- Avaliar a eficiência dos tratamentos em termos da redução dos parâmetros físico-químicos e toxicológicos;
- Identificar um tratamento para o efluente gerado da lavagem de máquinas de tratamento de sementes de soja que seja factível e de eficiência satisfatória, para que possa ser uma alternativa de tratamento deste efluente.

### 3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

#### 3.1 Tratamento de sementes

As sementes, assim que semeadas, ficam expostas a fatores bióticos, como pragas e doenças, e abióticos, fatores capazes de danificar o desempenho genético e fisiológico, diminuindo sua germinação e emergência das plântulas (ALMEIDA *et al.*, 2014). Segundo Dan *et al.* (2012), a técnica de tratamento de sementes apresenta grande importância contra a ação de insetos, visando promover um estande adequado e plântulas vigorosas na lavoura.

Realizada na indústria ou na propriedade rural, no Brasil, cerca de 98% das sementes de soja e milho híbrido são tratadas com inseticidas e fungicidas. Esse tratamento tem como finalidade proporcionar um bom índice de germinação, reduzir o ataque de pragas do solo, evitar o replantio, oportunizar uma lavoura com plantas bem distribuídas na propriedade e melhorar o aproveitamento de equipamentos utilizados na semeadura. Alguns produtos possuem efeito de nutrir a planta, aumentando a absorção dos nutrientes presentes no solo (BORÉM; GALVÃO; PIMENTEL, 2015; MESQUITA *et al.*, 2017; NUNES, 2016).

Assim, a técnica de tratamento de sementes vem crescendo e se tornando cada vez mais comum e, dentre as inúmeras vantagens que estão acopladas ao seu uso destacam-se a comodidade aos produtores, maior rendimento, mão-de-obra e tempo economizados, entre outros (DECARLI *et al.*, 2019).

Nesse contexto, estudos prévios têm demonstrado efeitos positivos do tratamento de sementes com os agroquímicos. Um estudo realizado por Junior *et al.* (2019) mostrou que o tratamento realizado em sementes de soja, onde foi realizada uma combinação do inseticida fipronil com os fungicidas pyraclostrobin e thiophanate-methyl, proporcionou maior germinação, além de incremento no comprimento da parte aérea e área foliar das plantas. Da mesma forma, no estudo feito por Ohse *et al.* (2019), a aplicação de inseticidas (imidacloprido + tiodicarbe) nas sementes de milho proporcionou um aumento de 13,6% na produtividade.

A utilização de inseticidas para realizar o tratamento de sementes também é uma maneira de reduzir perdas decorrentes de ações de diversos insetos-pragas que danificam as partes subterrâneas das plantas jovens, desde sua germinação. O estudo realizado por Triboni *et al.* (2019) condiz com essa afirmação, pois foram

realizados tratamentos com diversos inseticidas - como Cruzier e Fortenza -, os quais apresentaram ótimos resultados em relação ao controle do principal inseto-praga do Brasil, a lagarta-do-cartucho.

Como apresentado em Silva (1998), os inseticidas usados nesses tratamentos diferenciam-se dos outros tipos de inseticidas, devido a sua ação sistêmica. Após a semeadura, se desprendem das sementes e são lentamente absorvidos pelas raízes - devido sua baixa pressão de vapor e solubilidade em água, concedendo à planta um adequado período de proteção contra insetos do solo e aéreo.

Esse tratamento de sementes pode ser realizado por diversas unidades de beneficiamento de grãos e revendas de insumos que apresentam autorização junto aos órgãos regulamentadores estaduais e federais competentes, como o Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA), através de métodos industriais, ou pode ser realizado pelo produtor rural, antes da semeadura, em sua propriedade com métodos convencionais. Os métodos industriais utilizam-se de máquinas de tratar sementes - desde que disponham de tanques separados para os produtos, uma vez que não foi regulamentada a mistura de agrotóxicos em tanques - e os métodos convencionais podem ser realizados em tambores giratórios ou em betoneiras (FIEIRA *et al.*, 2019; HENNING *et al.*, 2010).

Independentemente do tipo de método utilizado para realizar o tratamento nas sementes, as máquinas e equipamentos empregados no processo precisam passar por uma higienização após o uso. Essa água de lavagem gera um resíduo líquido, o qual apresenta uma composição não muito conhecida, mas contendo resíduos das sementes e dos produtos utilizados no tratamento das mesmas, gerando impactos ambientais.

Conforme descrito por Furtado (2012), o impacto ambiental gerado pelo descarte do produto gerado na lavagem interna dos maquinários é considerado uma fonte pontual de poluição, devido a área de descarte ser pequena e a concentração de agrotóxico por metro quadrado ser muito elevada. Portanto, esse efluente da calda de agrotóxico, quando lançado de forma irregular nos solos e afluentes, é considerado um ato danoso ao meio ambiente.

Sendo assim, é inevitável que aconteça a drenagem dos agrotóxicos para os compartimentos ambientais e que eles sejam consumidos pelas comunidades nativas (fauna e flora), inclusive pelos seres humanos, acarretando problemas econômicos,



sociais e sanitários, onde fazer essa analogia entre causa e efeito é, muitas vezes, de difícil identificação (FURTADO, 2012).

Várias mortalidades de peixes estão sendo associadas a esses descartes incorretos, sendo os animais aquáticos os primeiros indicadores biológicos a sofrerem os efeitos letais das caldas de lavagem (WAUCHOPPE *et al.*, 1991). Quando o descarte é feito diretamente nos solos, esse efluente penetra no solo contaminando o lençol freático da região (FURTADO, 2012).

### **3.2 Tratamento de efluentes**

Os efluentes gerados pela indústria, em todos os setores, apresentam uma grande variação em sua composição química, fazendo-se necessário o estudo e desenvolvimento de tecnologias capazes de minimizar a toxicidade dessas águas residuais. A toxicidade pode estar fortemente relacionada à presença de compostos recalcitrantes, isto é, compostos resistentes e não biodegradáveis pelos organismos presentes nos sistemas convencionais de tratamento (ARAÚJO *et al.*, 2016).

Quando se trata de efluentes contaminados com agrotóxicos, o tratamento químico se torna indispensável já que alguns compostos presentes no efluente são resistentes aos tratamentos biológicos (SILVA *et al.*, 2019). Um método amplamente utilizado é o tratamento por coagulação, um processo físico-químico onde é feita a aplicação de produtos químicos com intuito de agregar os colóides e as partículas dissolvidas em coágulos maiores, os quais podem ser facilmente sedimentados por gravidade e removidos em seguida (FURLAN, 2008).

A combinação de um pré-tratamento seguida de um tratamento tem apresentado resultados bastante satisfatórios, como relatado no estudo de Santos (2018), onde foi realizado o tratamento combinado de coagulação/floculação com o processo de oxidação avançada em um efluente industrial de pesticidas, sendo composto por uma mistura dos pesticidas ametrina (AMT), atrazina (ATZ), imidaclopride (IMD) e tebuthiuron (TBH). No pré-tratamento atingiu-se uma remoção de 65% da DQO e 27% da DBO, além da degradação dos pesticidas, sendo 72%, 98%, 82% e 39% para AMT, ATZ, IMD e TBH, respectivamente. Após a fotocatalise, a remoção dos mesmos atingiu mais 73%, 25%, 71% e 37%, respectivamente.

Os POAs vêm se destacando na pesquisa e no desenvolvimento de tecnologias de tratamento de águas residuais por se mostrarem bastante eficientes

no processo de descontaminação ambiental. Esses processos oxidativos se caracterizam por transformar - parcial ou totalmente - os poluentes em compostos de cadeias mais curtas e simples, como dióxido de carbono e água, ou convertê-los em subprodutos - substâncias menos tóxicas e de fácil degradação. Esses novos compostos podem então ser tratados pelos métodos biológicos ou convencionais já usualmente utilizados (ARAÚJO *et al.*, 2016).

O radical hidroxila ( $\bullet\text{OH}$ ) é comum em todos os tipos de POAs e por ser altamente reativo, não seletivo e ter a capacidade de oxidar e decompor inúmeras espécies tóxicas e/ou recalcitrantes, faz com que este método seja bastante eficiente em tratamentos de resíduos (PERONDI, 2019). Esses processos oxidativos avançados se mostram eficientes nas mais diversas áreas, como por exemplo em efluentes gerados por postos de combustíveis (VASCONCELOS; GOMES, 2009), em efluentes têxteis (DIAS *et al.*, 2018; SILVA, 2019), efluentes de indústrias de papel e celulose (CAPPOANI; NOGUEIRA; SOARES, 2018; SOUZA *et al.*, 2017), efluentes de indústria cafeeira (MARTINS, 2018), na degradação de hormônios sexuais femininos (PERONDI, 2019), na degradação de antibióticos (SCHNEIDER, 2017; CAMPOS, 2018), entre diversos outros casos.

O potencial padrão de redução da radical hidroxila ( $E^0 = 2,73 \text{ V}$ ) é consideravelmente superior ao dos oxidantes convencionais, sendo possível a atuação na oxidação de uma grande variedade de substâncias. Esses radicais hidroxilas podem ser formados com o auxílio de oxidantes como peróxido de hidrogênio ou ozônio, podendo aumentar a eficiência pela combinação com radiação ultravioleta, radiação visível ou catalisadores (MELO *et al.*, 2009).

### 3.2.1 Coagulação/floculação

Os processos de coagulação/floculação são amplamente utilizados para o tratamento de água potável e de efluentes industriais. São processos físico-químicos que agregam colóides e partículas dissolvidas em flocos maiores, os quais são sedimentados por gravidade e removidos em seguida (FURLAN, 2008).

Especificando, a fase de coagulação consiste na adição de um coagulante químico (geralmente sais de metal hidrolisantes de ferro e alumínio), os quais possuem a capacidade de neutralizar as cargas eletrostáticas negativas dos colóides, diminuindo o potencial repulsivo entre eles, aglutinando-os e formando-se os

coágulos. Em seguida ocorre a floculação, onde o uso do floculante, geralmente polieletrólitos ou polímeros, se faz facultativo. Nessa fase, as partículas se estruturam em flocos de maior dimensão e densidade, podendo ser retirados por filtração e/ou decantação (NUNES, 2019).

Para que esse processo apresente um desempenho satisfatório, parâmetros como pH do efluente, concentração de coagulante, velocidade de agitação e tempo de decantação devem ser levados em consideração.

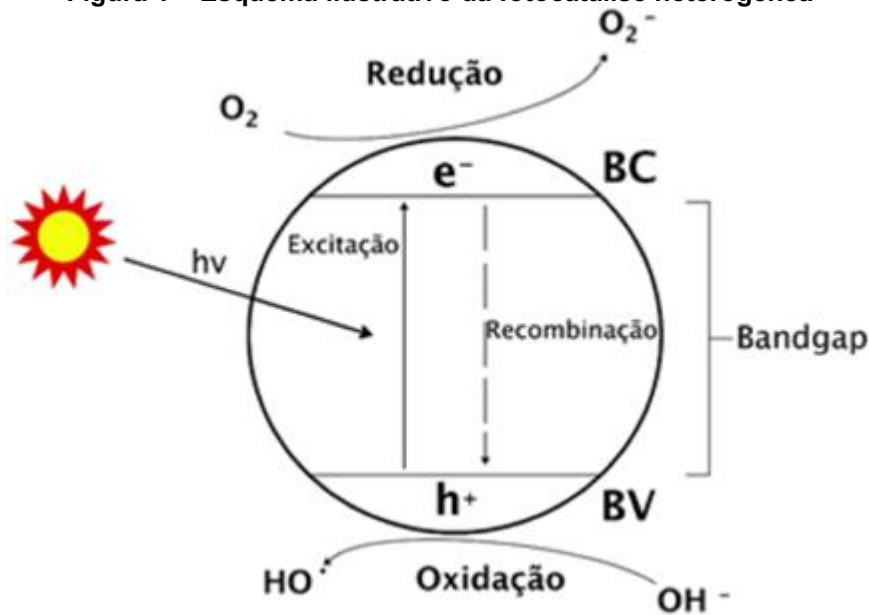
Segundo Dariff, Damo e Kempka (2017), para que o processo de coagulação seja eficiente, o mesmo precisa ser realizado por meio de agitação intensa, conhecido também como "mistura rápida". É nessa fase que acontecem as interações entre o coagulante e o efluente. Em seguida, a velocidade da agitação precisa ser reduzida para uma agitação moderada (mistura lenta), já que é nesse momento que os flocos começam a se agregar. Para que ocorra a decantação, a solução de efluente e coagulante deve ser mantida em repouso, ou seja, sem agitação.

### 3.2.2 Fotocatálise heterogênea

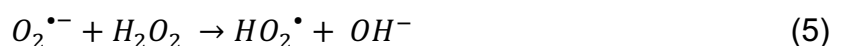
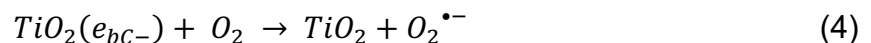
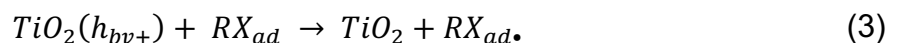
A fotocatalise heterogênea se baseia na oxidação química dos contaminantes, mediada por um semicondutor que se ativa em contato com radiação UV, degradando os poluentes de uma maneira rápida e efetiva. Os fotocatalisadores são pequenas partículas de materiais semicondutores, os quais devem ser fotoativos, apresentar grande área superficial, não tóxicos, estáveis e inertes. Dentre os catalisadores utilizados para esse método (dióxido de titânio -  $\text{TiO}_2$ , óxido de zinco -  $\text{ZnO}$ , óxido de ferro -  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , entre outros), destaca-se o dióxido de titânio, devido à sua alta fotoatividade, estabilidade e baixo custo, quando comparado aos demais semicondutores disponíveis (MELO *et al.*, 2009; PERONDI, 2019).

Os fotocatalisadores são materiais que possuem diferença de energia (intitulada de "band gap") entre as bandas de valência (BV) e de condução (BC). Entretanto, quando a absorção de luz UV ou luz visível pelo catalisador for superior ao "band gap", os elétrons migram da BV para BC, gerando um par elétron-lacuna ( $e^-/h^+$ ). Na Figura 1, representa-se o esquema de excitação do fotocatalisador (MELO *et al.*, 2009).

Figura 1 – Esquema ilustrativo da fotocatalise heterogênea



Em relação ao mecanismo das reações de fotocatalise, o processo se inicia com a excitação do fotocatalisador, o qual acaba gerando em sua superfície pares de elétron-lacuna ( $e^-/h^+$ ) (Equação 1). Dessa maneira, o caráter oxidante da lacuna da banda de valência é capaz de gerar radicais hidroxila através da oxidação de moléculas de  $H_2O$  adsorvidas na superfície do semicondutor (mecanismo indireto) (Equação 2) e também é capaz de oxidar moléculas orgânicas via lacuna foto gerada, conforme mostrado na Equação 3. Além disso, o oxigênio dissolvido impede a recombinação do par elétron-lacuna, funcionando como receptor de elétrons na banda de condução e formando radicais superóxidos ( $O_2^{\bullet-}$ ) que, subsequentemente, geram  $H_2O_2$  (Equações 4-6) (RIBEIRO *et al.*, 2015).



Apesar da eficiência na mineralização de inúmeras espécies químicas de importância ambiental, existem inconvenientes de ordem prática que dificultam o tratamento em larga escala, como dificuldade de penetração da irradiação no meio

reacional e separação dos catalisadores que são utilizados na forma de finas suspensões (ARAÚJO *et al.*, 2016).

Santo (2018) realizou o tratamento de um efluente, o qual continha o inseticida acetamiprida (solução de 500 mL na concentração de 5 mg L<sup>-1</sup>) e em seguida avaliou a ecotoxicidade após o tratamento. O tratamento foi realizado por fotocatalise heterogênea, utilizando TiO<sub>2</sub> como catalisador e se mostrou eficiente em relação à degradação do composto pois, com apenas 90 minutos de reação, a acetamiprida já havia se degradado por completo.

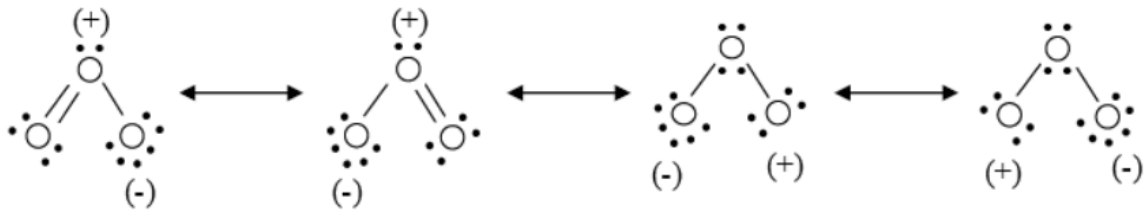
Com o mesmo intuito, Moreira, Maldi e Freschi (2019) aplicaram algumas técnicas de fotocatalise para analisar a degradação do fármaco Sertralina, na concentração inicial de 10 mg L<sup>-1</sup>. Foram utilizados os catalisadores TiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>-Mn (dióxido de titânio dopado com manganês) e TiO<sub>2</sub>-B (dióxido de titânio dopado com boro), tendo um resultado bastante satisfatório, onde 74%, 75% e 83% do fármaco foram degradados, respectivamente.

### 3.2.3 Foto-ozonização

O ozônio tem sido amplamente empregado na degradação de poluentes orgânicos tóxicos e persistentes devido ao seu elevado potencial oxidativo ( $E^0 = 2,10 V$ ), além de não produzir íons inorgânicos. Seu uso com irradiação UV permite a geração de radicais hidroxila, fazendo com que o potencial de oxidação aumente (SILVA, 2006).

A molécula de ozônio (O<sub>3</sub>) apresenta uma configuração triangular, conforme a Figura 2, com um ângulo de ligação 116°49' entre os átomos e é considerada híbrida de ressonância de quatro formas mesômeras. É um gás capaz de ser produzido por geradores que convertem água ou oxigênio à O<sub>3</sub>, apresenta uma alta solubilidade, sendo transferido facilmente para o meio líquido. Entretanto, o ozônio é altamente instável sob condições normais de pressão e temperatura, impedindo sua armazenagem e tornando necessário sua geração *in situ* (GENENA, 2009; PERONDI, 2019).

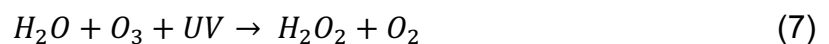
Figura 2 – Estruturas Ressonantes da molécula de ozônio



Fonte: Genena (2009)

A combinação de ozônio e radiação ultravioleta ( $O_3/UV$ ) produz radicais hidroxilas, direta ou indiretamente, aumentando a degradação da matéria orgânica. Em soluções aquosas, o ozônio é capaz de absorver radiações UV com comprimentos de onda ( $\lambda$ ) entre 200 e 360 nm, o que também dá origem às radicais hidroxilas (ARAÚJO *et al.*, 2016).

Então, ao combinar ozônio, radiação ultravioleta (UV) e uma matriz aquosa, a reação de formação de radicais hidroxilas pode ocorrer em duas etapas: inicialmente, acontece a fotólise do ozônio, a qual em solução aquosa produz peróxido de hidrogênio. Em seguida, ocorre a decomposição do  $O_3$  residual em radicais hidroxilas (Equações 7 à 10). Entretanto, o peróxido de hidrogênio também se decompõe pela radiação UV, produzindo mais radicais hidroxilas (Equação 11) (HOMEM; SANTOS, 2011).



O uso de ozônio para geração de radicais hidroxilas apresenta grande vantagem em efluentes com alta absorvância, devido à alta absorvância molar da molécula ( $\epsilon = 3300 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ). Contudo, o fato de apresentar elevado custo de produção de  $O_3$  e limitações de transferência de massa do  $O_3$  gasoso à fase aquosa são apontados como desvantagens (ARAÚJO *et al.*, 2016).

Júnior (2018) realizou um estudo com efluentes de esgoto doméstico, o qual já havia sido tratado por tratamentos secundários, mas ainda apresentava atributos que poderiam ser reduzidos com tratamento terciário, como a ozonização. Esse

método acabou promovendo uma redução significativa de cor e turbidez do efluente, além de modificar o pH e a porcentagem de oxigênio dissolvido, entretanto não alterou os teores de potássio, sódio, amônia, sólidos suspensos, dissolvidos e totais.

Em outro estudo, foi avaliada a eficiência do processo de ozonização no tratamento de um efluente têxtil. Castilhos (2015) realizou cinco ensaios e os resultados indicaram remoções significativas para as características analisadas, dentre elas, diminuiu em média 70% da demanda química de oxigênio bruta, 70,7% da DQO filtrada, 31% de sólidos suspensos totais e 4,1% de sólidos totais.

### **3.3 Ensaio ecotoxicológicos com diferentes bioindicadores**

O termo ecotoxicologia foi sugerido pelo toxicologista René Truhaut, em 1969, em uma das reuniões do *Committee of the International Council of Scientific Unions* (ICSU), em Estocolmo. Ficou definida então como a ciência que estuda os efeitos de substâncias naturais ou sintéticas sobre organismos vivos, de comunidades animais ou vegetais, aquáticos ou terrestres, que inclui a interação das substâncias com o meio onde os organismos estão inseridos, sendo assim uma ferramenta para avaliação de qualidade do ecossistema (SILVA, 2018).

A ecotoxicidade nada mais é que a combinação de ecologia e toxicidade. Ecologia é basicamente a ciência que estuda a interação dos seres vivos entre si e com o meio em que estão presentes, enquanto a toxicologia é o estudo dos efeitos causados por substâncias químicas, bioquímicas e processos biológicos. Sendo assim então, a ecotoxicidade é uma forma de antecipar e analisar os efeitos dessas substâncias nos seres vivos e no meio ambiente (CHAPMAN, 2006).

Em relação aos organismos utilizados para realização dos testes ecotoxicológicos, para Freddi e Pinheiro (2017) e Costa *et al.* (2015), é fundamental a utilização de organismos de níveis tróficos variados para avaliação da segurança ambiental, além de desenvolver pesquisas para encontrar o organismo mais sensível para cada poluente/substância/solução.

A escolha de um indicador biológico adequado deve ter as seguintes características: i) ser taxonomicamente bem definido e facilmente reconhecível por não-especialistas; ii) ter uma ampla distribuição geográfica; iii) ser abundante; iv) apresentar características ecológicas bem conhecidas; v) ser possível o uso em estudos laboratoriais (PERES; MOREIRA, 2003).

Ensaio ecotoxicológicos realizados em organismos terrestres, como as minhocas, apontam o risco potencial dos agrotóxicos quando aplicados no solo. Dentre os organismos de solo, as minhocas representam de 40% a 90% da biomassa dos ecossistemas tropicais, sendo significativamente importante seu comportamento diante do seu ecossistema. Por possuírem uma pele fina e úmida, estão sempre em contato com os materiais presentes no solo, sendo assim, inúmeras substâncias tóxicas presentes no solo podem afetar de alguma maneira a população de minhocas (ANDRÉA, 2010).

O uso de organismos aquáticos para ensaios ecotoxicológicos também são capazes de avaliar a contaminação ambiental por agrotóxicos. Segundo Vitorino (2015), a *Artemia salina* é um bioindicador amplamente utilizado em ensaios de ecotoxicidade devido à simplicidade de manuseio em laboratório e por suportar grandes variações sazonais no ambiente que está inserida. Apesar de simples, este ensaio apresenta informações significativas de forma rápida, econômica e em repetição (HIROTA, 2012)

### 3.3.1 *Artemia salina* L.

A *A. salina* é um microcrustáceo marinho, conhecida comumente como larva de camarão ou náuplios, pertencente à família Artemiidae. Sua coloração e tamanho variam conforme seu tipo de alimentação - algas, protozoários e detritos -, podendo variar do rosa-pálido ao avermelhado e do branco ao esverdeado. É uma espécie que apresenta dimorfismo sexual, ou seja, a fêmea e o macho apresentam características físicas não sexuais distintas, além de atingirem a fase adulta em 20 dias (ALVES, 2017).

Como apresentado por Bortolotto (2007), seu ciclo de vida se inicia no momento em que há a eclosão dos cistos dormentes, sendo embriões encapsulados metabolicamente inativos. Esses cistos, desde que em lugar seco, podem ficar em estado de dormência por anos, já que ao entrar em contato com a água salgada, se hidratam e reassumem seu desenvolvimento.

Esse microcrustáceo é amplamente utilizado como um bioindicador de toxicidade devido ao fato de ser um organismo filtrador, apresentando alterações claras e visíveis diante de baixas variações ambientais. A *A. salina* é considerada como uma boa alternativa por ser um bioensaio de baixo custo e rápido, o qual não



exige técnicas assépticas e nem a utilização de equipamentos especiais (SIQUEIRA; CARNEIRO, 1998).

No geral, esse tipo de bioensaio é capaz de detectar uma ampla faixa de atividades biológicas, sendo utilizado em vários estudos relatados na literatura, conforme a Tabela 1. Fieira *et al.* (2019), por exemplo, estudando o efluente gerado da lavagem das máquinas de tratamento de sementes de milho, contendo o princípio ativo tiametoxam, identificou potencial altamente tóxico do efluente bruto e tratados com adsorção e coagulação para *A. salina*, mesmo nas amostras que obtiveram as melhores remoções do inseticida.

Nessa mesma perspectiva, Souza, Cardeala e Augusti (2013) realizaram um estudo com o uso de *A. salina* para avaliar a toxicidade de um efluente contaminado com o agrotóxico diazinon após um tratamento com radiação UV. Os autores observaram, através do comportamento de mortalidade, que os produtos após a fotodegradação apresentaram uma toxicidade menor que do substrato primário.

**Tabela 1 – Estudos realizados utilizando a *Artemia salina* como bioindicador de toxicidade**

<b>Material Avaliado</b>	<b>Referência</b>
Plantas condimentares	PEREIRA <i>et al.</i> (2015)
Extratos de <i>Furcraea cubensis</i>	ALVES (2017)
Extratos de biomassas e resíduos agrícolas	AMARAL <i>et al.</i> (2018)
Dipirona sódica	GARCEZ <i>et al.</i> (2018)
Águas do Rio Anhanduí	AMORIM <i>et al.</i> (2019)
Efluente lácteo	BRAUN <i>et al.</i> (2019)

**Fonte: Autoria própria (2021)**

### 3.3.2 *Eisenia fetida*

As minhocas têm sido comumente utilizadas como organismos testes em ensaios de toxicidade por possuírem destaque na formação do solo, decomposição de materiais e formação de húmus. Por ingerir uma grande quantidade de solo durante sua locomoção, absorvem contaminantes presentes no solo por meio de contato direto e passagem pela cutícula, acumulando esses poluentes e, conseqüentemente, alterando seu comportamento (ANDRÉA, 2010).

Lionetto, Calisi e Schettino (2012) afirmam que esse organismo é um importante bioindicador por ser sensível à exposição em ambientes contaminados. Suas células imunológicas se encontram principalmente em seu trato intestinal, ou seja, pela constante ingestão do solo, essas células acabam entrando em contato direto com os possíveis poluentes do meio que a minhoca se encontra.

Vários métodos podem ser utilizados para verificar a toxicidade de substâncias, pois, ao submeter as minhocas a certas dosagens de reagentes químicos, podem apresentar reações como variações na produção e peso de casulos, efeitos fisiológicos e deformações, reações comportamentais de espiralamento, mudanças na capacidade de escavação, agitação e rejeição ao solo contaminado, conforme apresentado por Andréa (2010).

A espécie *E. fetida*, de acordo com a Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Econômico (OECD, 1984), é qualificada para testes de ecotoxicidade para fins de registro de agrotóxicos, além de apresentar fácil cultivo em laboratório.

A toxicidade dos herbicidas imazetapir e metsulfurom metílico foram verificadas utilizando minhocas da espécie *E. fetida* como bioindicadora. Os resultados mostraram que as minhocas não apresentaram comportamento de fuga, entretanto, se mostraram mais lentas e rígidas, além de insensibilidade a estímulos mecânicos e perda de massa. Segundo Stock (2018), visto que não houve ocorrência de mortalidade nas concentrações recomendadas dos herbicidas, se aplicados de forma correta, acabam não afetando significativamente o ecossistema.

De maneira semelhante, Bernardinho (2019) estudou o comportamento e ecotoxicologia dos pesticidas aplicados em solos do cerrado mediante o comportamento de fuga e reprodução de minhocas da espécie *E. andrei*. O neonicotinóide imidacloprido se mostrou altamente tóxico para os invertebrados nas doses recomendadas, resultando no comportamento de fuga das minhocas. O autor concluiu que a exposição a longo prazo do invertebrado ao pesticida pode gerar impactos importantes no solo.

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 Amostragem do efluente

O efluente bruto (EB), gerado após a lavagem das máquinas de tratamento de sementes de soja, foi fornecido por uma empresa de vendas de insumos da região sudoeste do Estado do Paraná, Brasil (Figura 3). De acordo com informações fornecidas pela empresa, durante o tratamento das sementes são utilizados alguns fungicidas (Derosal, Standak e Fortenza), o inseticida Cruiser 350 FS, marca Syngenta, que contém o princípio ativo tiametoxam, e fertilizantes foliares, contendo manganês, molibdênio e cálcio. Entretanto, como se trata de um efluente de lavagem, espera-se encontrar em sua composição, além de agroquímicos citados, resíduos das sementes, terra, sabão de lavagem de utensílios, entre outros.

**Figura 3 – Amostra do efluente bruto**



Fonte: Aatoria própria (2021)

### 4.2 Análises físico-químicas

O efluente bruto e as amostras resultantes após a aplicação das técnicas de tratamento foram caracterizadas avaliando-se os seguintes parâmetros físico-químicos: pH, demanda química de oxigênio (DQO), sólidos totais (ST), sólidos sedimentáveis (SS) e sólidos dissolvidos totais (SDT).

As análises foram realizadas baseadas nas metodologias descritas no “Standard Methods” (AWWA, 2012) e a fim de verificar a eficiência dos tratamentos, os valores obtidos foram comparados com a Resolução Brasileira do CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente) nº 430/2011 e com a Resolução CEMA (Conselho Estadual do Meio Ambiente) nº 70/2009, que dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes.

### 4.3 Tratamento do efluente

Os processos empregados para realização do tratamento do efluente bruto foram sequencialmente: coagulação, seguido de fotocatalise heterogênea ( $\text{TiO}_2/\text{UV}$ ) e ozonização ( $\text{UV}/\text{O}_3$ ). Os testes foram conduzidos em escala de laboratório, sendo os dois últimos processos realizados em um foto-reator descontínuo (sistema batelada) com volume útil de dois litros

No processo de coagulação, inicialmente o pH do efluente bruto foi ajustado para 8. De acordo com Matos *et al.* (2007), o sulfato de alumínio apresentou melhor desempenho na remoção de sólidos em suspensão com pH na faixa de 7 a 8, enquanto que Oré Asparrin (2017) obteve os melhores resultados de redução de DQO em pH 8 no estudo do tratamento do esgoto sanitário de uma cidade. Em seguida, foram adicionados 50 mL de coagulante (solução de sulfato de alumínio  $0,01 \text{ g mL}^{-1}$ ) para cada 500 mL de EB. Com auxílio do equipamento *Jar Test*, a fase de agitação rápida foi ajustada para 100 rpm durante 30 segundos e a fase de agitação lenta para 25 rpm durante 10 minutos. O tempo de decantação, para separação dos coágulos formados, foi de aproximadamente 120 minutos. Após isso, foi feita a separação do lodo formado, onde coletou-se apenas o sobrenadante para dar continuidade ao tratamento. É importante ressaltar que o lodo gerado nessa etapa de pré-tratamento é altamente tóxico, por isso é necessário fazer seu descarte corretamente.

No processo de fotocatalise heterogênea, inicialmente ajustou-se o pH do efluente após o tratamento por coagulação para 2, devido ao fato de ser um valor intermediário entre o pH mais ácido (pH 1,0) e o valor pH do ponto de carga zero ( $\text{pH}_{\text{pcz}}$ ) do dióxido de titânio ( $\text{pH}_{\text{pcz}} 6,3$ ) (CERVANTES; ZAIA; SANTANA, 2009). Em seguida, utilizou-se o dióxido de titânio como catalisador, na proporção de  $2 \text{ g L}^{-1}$ , o qual foi separado ao final do processo através do processo de centrifugação (3500 rpm por 10 minutos). O recipiente utilizado possuía volume útil de 200 mL. Após o

efluente ter permanecido 30 minutos em contato com o catalisador no escuro para que a adsorção acontecesse (etapa da reação fotocatalítica), este foi levado para o reator fotocatalítico e permaneceu sob incidência de radiação UV por meio de uma lâmpada de vapor de mercúrio (250 W) por mais 180 minutos. A mistura permaneceu sob agitação constante com o auxílio de um agitador magnético durante o processo fotocatalítico.

Na ozonização, a unidade reacional (Figura 4a) do processo era composta por um tubo de vidro transparente (37 cm de altura e 11 cm de diâmetro interno), possuindo um volume útil de 2 litros. A fonte de radiação UV (8 W) está fixada ao centro do reator, protegida por um tubo de vidro de quartzo. Com a intenção de proporcionar uma homogeneização das amostras, utilizou-se um agitador magnético. A parte externa foi então revestida com papel alumínio para que os raios UV sejam refletidos para dentro do reator, além de promover a proteção externa contra os raios ultravioletas.

O reator conta com duas aberturas na tampa (Figura 4b) para adição dos gases ( $O_2$  e  $O_3$ ). O oxigênio e o ozônio são borbulhados de forma contínua no reator através de um difusor de ar. O tempo de retenção das amostras no reator para o tratamento foi de 210 minutos, em temperatura ambiente. Não foi realizado ajuste de pH, pois conforme o estudo realizado por Galdeano *et al.* (2018), os melhores valores de tratamento obtidos foram sob condições de pH 3,0. Com a adição de ozônio, verificou-se a formação de espuma durante a reação de oxidação química devido aos poluentes orgânicos e possíveis surfactantes presentes neste tipo de efluente, o que dificultou a realização da reação. Com o objetivo de eliminar a espuma, sem descaracterizar o processo e influenciar a cinética de degradação optou-se por introduzir ar atmosférico, através de uma bomba centrífuga, com a função de romper a tensão superficial da espuma e assim realizar a oxidação química sem interferentes. Situação semelhante foi encontrada por Messias (2015).

Ao final de cada etapa de tratamento, foi feita a coleta de amostras para realizar a análise dos parâmetros físico-químicos, totalizando quatro amostras: efluente bruto (EB), efluente coagulado (EC), efluente após o tratamento de fotocatalise (EF) e efluente tratado (ET), após o tratamento de ozonização.

**Figura 4 - Sistema de tratamento de foto-ozonização**



Fonte: Autoria própria (2021)

#### 4.4 Análises de ecotoxicidade

##### 4.4.1 Teste de imobilidade/mortalidade com *Artemia salina* L.

O teste de imobilidade/mortalidade com o microcrustáceo *A. salina* foi realizado conforme o método proposto por Guerra (2001) com modificações embasadas na ABNT NBR 13373 (2010). O teste iniciou-se com a indução da eclosão dos cistos de *A. salina*, que foram incubados em solução de sal marinho sintético ( $30 \text{ g L}^{-1}$ ), aerados, com luminosidade e à  $25^\circ\text{C}$  por 48h. Após a eclosão dos cistos, os náuplios foram transferidos para placas de cultivo de 24 poços, onde cada poço era composto por 10 náuplios e 2 mL de amostras dos efluentes bruto e tratado, diluídos em solução salina (30:1), isto é, 30 g de sal marinho para 1 L de água destilada nas diferentes concentrações: 100%, 50%, 25%, 12,5%, 6,2% e 3,1%. O controle negativo (CO<sup>-</sup>) foi realizado com sal marinho diluído em água mineral nas mesmas concentrações do efluente. E o controle salino (CS) foi realizado com 2 mL de solução salina.

Após incubados por 24 horas, a contagem da quantidade de náuplios imóveis/mortos foi realizada.

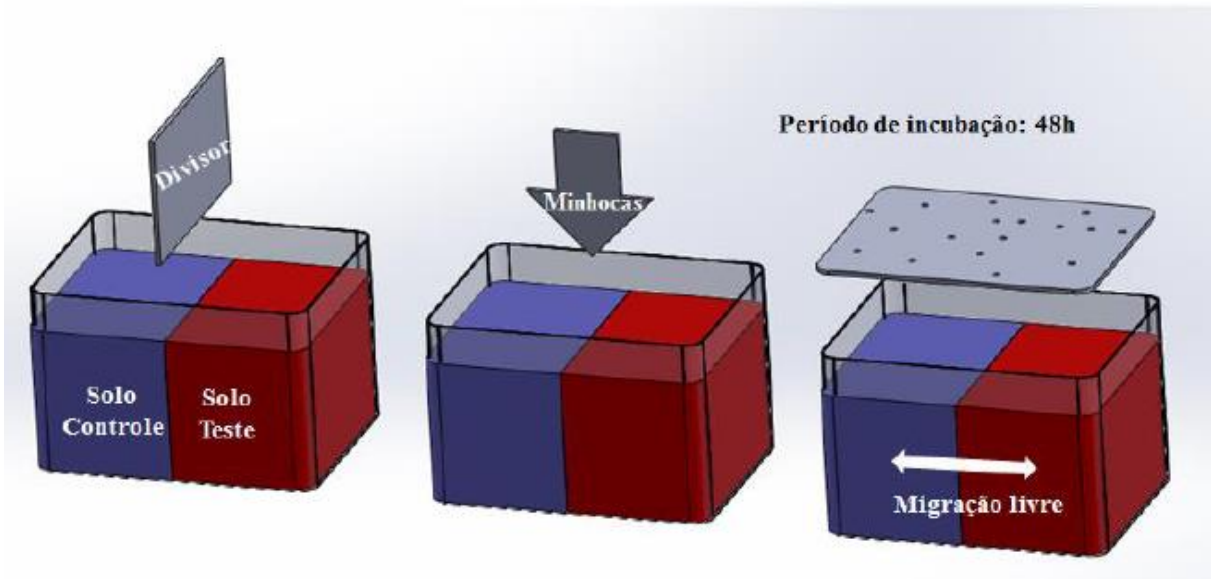
Para a realização da análise estatística, os valores das taxas de mortalidade de cada repetição foram utilizados para a realização do teste de variância ANOVA e de normalidade de Anderson-Darling, Kolmogorov-Smirnov, Shapiro-Wilk e Ryan-Joiner, com o auxílio do programa *Action Stat*. Como os dados não apresentaram normalidade e não puderam ser transformados, foi realizado o teste de comparação de médias de Kruskal-Wallis ( $\alpha=0,05$ ;  $n=4$ ), pelo programa *Action Stat*.

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

O teste de fuga com a minhoca *E. fetida* foi realizado conforme a norma NBR ISO 17512-1 (ABNT, 2011) e protocolo ISO (2008). As minhocas utilizadas apresentavam clitelo bem desenvolvido e massa corporal individual entre 300 e 600 mg. Para o solo, foi feita uma adaptação do solo artificial tropical (SAT) proposto pela OECD (1984), isto é, uma mistura de 70% areia fina, seca e peneirada, 20% caulim em pó e 10% fibra de coco. A umidade foi ajustada para 60% da capacidade máxima de retenção de água, com água filtrada no solo controle (CO<sup>-</sup>), efluente bruto e tratado no solo-teste e solução de ácido bórico (H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>) no controle positivo (CO<sup>+</sup>) (750 mg H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> kg<sup>-1</sup> de solo).

Os recipientes que foram utilizados são frascos retangulares de polipropileno, com altura de 115 mm e dimensões de 175 x 132 mm. A tampa dos recipientes é furada e o volume interno foi dividido ao meio com a adição de um divisor plástico removível. Um dos lados do recipiente foi preenchido com 300 g de solo controle (SAT + água) e a outra metade com a mesma quantia de solo-teste (SAT + EB/ET) ou solo controle positivo (SAT + H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>). Após isso, o divisor plástico foi retirado e então, 10 minhocas foram introduzidas na linha divisória entre os dois solos que estão no recipiente, conforme Figura 5. Foram realizadas duas repetições para cada experimento.

**Figura 5 – Esquema do ensaio de fuga com minhocas**



Fonte: Candello (2014), p. 36 apud Fieira (2019, p. 43)

Os recipientes foram mantidos no escuro durante 48h e então recolocou-se o divisor de plástico, separando então os solos controle e teste. Em seguida, foi feita a contagem dos organismos em cada seção dos recipientes. Caso algum organismo venha a ter seu corpo cortado durante a inserção do divisor, deve ser considerado sua presença na seção contendo a parte anterior do corpo (CANDELLO, 2014).

Como método de validação do ensaio, realizou-se o teste de controle dual, onde o solo controle (CO<sup>-</sup>) foi adicionado em ambas seções do recipiente. Para ser validado, as minhocas deverão se distribuir de maneira homogênea e a taxa de mortalidade, durante o tempo do ensaio, deverá ser inferior a 10% em cada recipiente.

A análise dos dados foi realizada em termos de porcentagem de fuga, a qual foi calculada pela Equação 12.

$$\% = \frac{n_C - n_T}{N} * 100 \quad (12)$$

Onde:

% porcentagem de fuga;

$n_C$  número de minhocas encontradas na seção B (solo-controle);

$n_T$  número de minhocas encontradas na seção A (solo-teste);

$N$  número total de minhocas (soma das replicatas por efluente).



O solo é considerado tóxico quando mais de 80% dos organismos possuem preferência pelo solo controle (fuga >60%). Respostas negativas, no caso em que minhocas venham a preferir o solo-teste, são consideradas como 0% de fuga.

Para verificação da significância das respostas de fuga foi usado o teste estatístico de Fisher unicaudal, com os dados da média mais ou menos o desvio padrão do número de organismos encontrados em cada seção do recipiente, de cada tratamento e do controle dual, utilizando o programa *Action Stat*.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1 Análises físico-químicas e tratamento do efluente

Os dados das análises físico-químicas do efluente bruto (EB) oriundo da lavagem de máquina de tratamento de sementes de soja, do efluente após a coagulação (EC), do efluente após o processo de fotocatálise (EF) e do efluente tratado (ET), isto é, após o processo combinado completo de coagulação, fotocatálise e ozonização, estão presentes na Tabela 2. Na Figura 6 são apresentadas todas as amostras para avaliação visual do efeito dos tratamentos propostos.

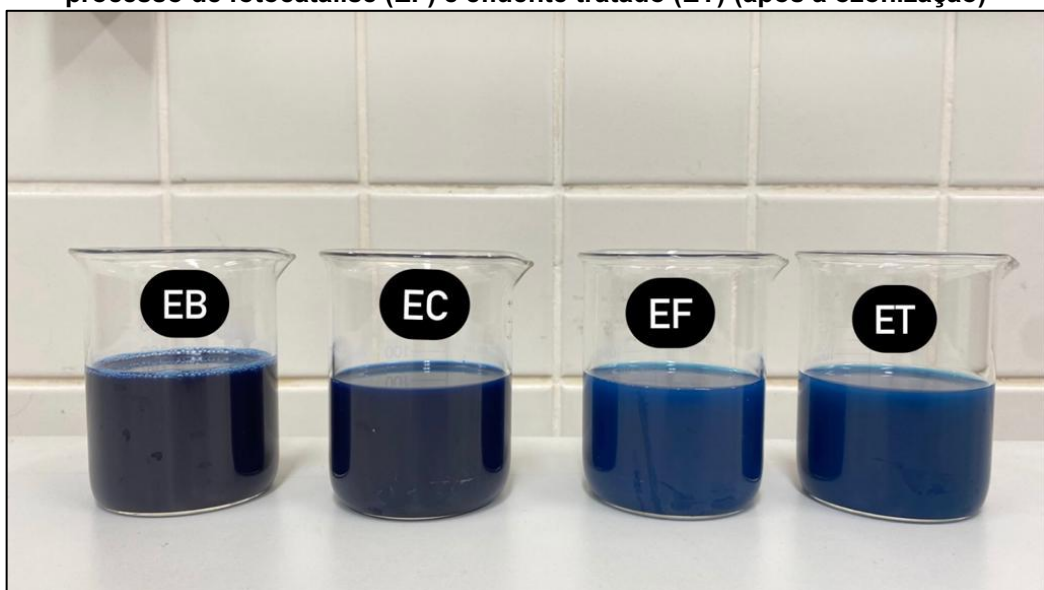
**Tabela 2 - Parâmetros físico-químicos dos efluentes bruto e tratados pelos diferentes métodos**

Parâmetros	EB	EC	EF	ET
pH	5,05	6,97	2,28	2,15
SS [mg L <sup>-1</sup> ]	3491	200	192	181
ST [mg L <sup>-1</sup> ]	18540	14980	14230	13855
SDT [mg L <sup>-1</sup> ]	15049	14780	14038	13674
DQO [mgO <sub>2</sub> L <sup>-1</sup> ]	4335,9	4054,2	3058,2	2967,7

EB – efluente bruto; EC – efluente após a coagulação; EF – efluente após a fotocatálise; ET – efluente final tratado (após ozonização); SS – sólidos sedimentáveis; ST – sólidos totais; SDT – sólidos dissolvidos totais; DQO – demanda química de oxigênio.

Fonte: Autoria própria (2021)

**Figura 6 – Amostras de efluente bruto (EB), efluente após a coagulação (EC), efluente após o processo de fotocatálise (EF) e efluente tratado (ET) (após a ozonização)**



Fonte: Autoria própria (2021)

Analisando a Tabela 2, nota-se uma grande variação de pH com o decorrer dos processos de tratamento. Essa variação se deu justamente pelas faixas de trabalho adequadas de cada etapa de tratamento. O efluente bruto teve seu pH ajustado de 5,05 para 8,02 para o tratamento por coagulação, o qual, após ter o sobrenadante separado do material decantado, reduziu seu pH para 6,97. Para dar início a segunda fase de tratamento (fotocatálise + ozonização), o pH foi reajustado para 2,03, atingindo um pH de 2,15 no final do procedimento. Por isso, para lançamento deste efluente ele teria que ter seu pH ajustado para a faixa entre 5,0 e 9,0, conforme os padrões de lançamento de efluentes preconizados pelas Resoluções CONAMA 357/2005 e CEMA 70/2009 (Tabela 3).

Em relação aos sólidos presentes no efluente, pode-se notar uma elevada quantidade de sólidos sedimentáveis, totais e dissolvidos totais (Tabela 2). Inclusive, o efluente bruto obtido da lavagem das máquinas de tratamento de soja continha uma quantidade consideravelmente maior de sólidos totais ( $18540 \text{ mg L}^{-1}$ ) se comparado ao efluente bruto obtido da lavagem das máquinas de tratamento de milho ( $56 \text{ mg L}^{-1}$ ) do trabalho de Fieira *et al.* (2019). Estes resultados podem estar relacionados ao próprio grão que foi tratado (soja), que pode ter eliminado partículas pelo contato e agitação das sementes durante seu processo de tratamento. Assim como, devido à presença dos agroquímicos e fertilizantes foliares utilizados no tratamento das sementes de soja.

Entretanto, é possível notar (Tabela 4) que a coagulação removeu 94,72% dos sólidos sedimentáveis, 19,20% dos sólidos totais e 1,78% dos sólidos dissolvidos totais do efluente bruto. Os resultados de remoção de sólidos suspensos corroboram com o estudo realizado por Rodrigues (2014), que constatou que a coagulação, utilizando como agente químico o sulfato de alumínio, foi capaz de reduzir significativamente os sólidos presentes, de maneira semelhante ao presente estudo.

Vale destacar que os tratamentos com os POAs (fotocatálise heterogênea e ozonização) diminuíram progressivamente os teores dos sólidos avaliados (Tabela 3), com taxa de remoção total de 95,22% (sólidos sedimentáveis), 25,26% (sólidos totais) e 9,14% (sólidos dissolvidos totais) para o efluente final, após a ozonização. Apesar disso, estas remoções foram baixas, após a coagulação, e ainda não resultaram em valores de sólidos sedimentáveis dentro do limite permitido pela legislação (Tabela 3). Corroboram com esses dados o trabalho realizado por Giron (2019), que estudou o processo combinado de coagulação seguido de diferentes processos oxidativos

avançados (ozonização catalítica e fenton) e nele atingiu uma remoção média de 80% de sólidos do efluente de suinocultura.

**Tabela 3 - Padrões de Lançamento de Efluentes das Resoluções CONAMA nº 430/2011 e CEMA nº 70/2009**

Parâmetros	Resolução CONAMA 430/2011	Resolução CEMA 70/2009
pH	5,0 a 9,0*	5,0 a 9,0*
SS	Até 1 mL L <sup>-1</sup> (em teste de 1h em cone Imhoff) em ambiente lótico e totalmente ausente em ambiente lêntico*	-
SDT	Remoção mínima de 20%*	-
DQO	-	Até 200 mg L <sup>-1</sup>

**SS – sólidos sedimentáveis; SDT – sólidos dissolvidos totais; DQO – demanda química de oxigênio. \* Valor acima do estabelecido pelas Resoluções.**

**Fonte: Aatoria própria (2021)**

**Tabela 4 - Porcentagem (%) de redução dos teores da demanda química de oxigênio (DQO), sólidos sedimentáveis (SS), sólidos totais (ST) e sólidos dissolvidos totais (SDT) do efluente bruto após a realização de cada tratamento**

Amostras	% Remoção			
	DQO [mg L <sup>-1</sup> ]	SS [mg L <sup>-1</sup> ]	ST [mg L <sup>-1</sup> ]	SDT [mg L <sup>-1</sup> ]
EC	6,49%	94,72%	19,20%	1,78%
EF	29,46%	94,93%	23,24%	6,72%
ET	31,55%	95,22%	25,26%	9,14%

**EB – efluente bruto; EC – efluente após a coagulação; EF – efluente após processo de fotocátalise; ET – efluente final tratado (após ozonização).**

**Fonte: Aatoria própria (2021)**

Com relação ao parâmetro DQO, o efluente bruto apresentou um valor alto (4.335,86 mg L<sup>-1</sup>) (Tabela 2). Segundo Furtado (2012), valores muito altos de DQO indicam a existência de substâncias orgânicas em grandes proporções. Os agrotóxicos são constituídos quase que exclusivamente de produtos orgânicos, ou seja, para o efluente em estudo, composto por fungicidas e inseticidas, tais resultados já eram esperados.

O tratamento do efluente do presente estudo com coagulação, fotocátalise heterogênea e ozonização resultou na redução de 31,55% da DQO do mesmo, com maior evidência de redução após a fotocátalise heterogênea (Tabela 4), o que comprova que esses métodos de tratamento apresentam resultados para esse tipo de efluente. O estudo de Ferreira e Daniel (2004) apresenta taxas de redução de DQO similares aos desse trabalho. Ao aplicar o processo de fotocátalise heterogênea com TiO<sub>2</sub> para desinfecção de tratamento de esgoto sanitário, os valores de redução de carga orgânica nos diversos ensaios realizados variaram entre 26% e 48%. Esses resultados obtidos, considerados relativamente baixos, podem se dar pelo fato da alta concentração de sólidos dissolvidos, visto que o comportamento dos sólidos no

processo de fotocatalise é fundamental (MORAIS; SIRTORI e PERALTA-ZAMORA, 2006).

Apesar do percentual de redução obtido de DQO, o valor, quando comparado com o estipulado pela Resolução nº 70/2009 da CEMA ( $< 200 \text{ mg L}^{-1}$ ) (Tabela 3), ainda é extremamente elevado ( $2967,7 \text{ mg L}^{-1}$ ), sendo cerca 14 vezes maior que o limite máximo de lançamento permitido. Com isso, é possível perceber que o sistema de tratamento não reduziu a DQO suficientemente a ponto de ser possível realizar seu lançamento direto no meio ambiente. Resultado semelhante foi obtido por Fieira *et al.* (2019), avaliando a eficiência do tratamento com adsorção e coagulação/floculação do efluente obtido da lavagem das máquinas de tratamento de sementes de milho, pois, apesar da diminuição da DQO, nenhum deles atingiu o limite da legislação.

Tais informações corroboram também com o estudo de Santos (2018), o qual também apresentou valores elevados de DQO para o efluente de pesticida, atingindo uma média de aproximadamente  $27000 \text{ mgO}_2 \text{ L}^{-1}$  e, com o estudo de Furtado (2012), onde os valores de DQO das seis amostras analisadas – efluente contendo fungicida opera – variam na faixa de 4000 e  $9000 \text{ mgO}_2 \text{ L}^{-1}$ .

## 5.2 Teste de imobilidade/mortalidade com *Artemia salina* L.

Os resultados do teste de imobilidade/mortalidade realizado com a *Artemia salina* L. (Tabela 5 e Figura 7) mostram que as amostras de efluente bruto, obtido da lavagem das máquinas de tratamento de sementes de soja, e o efluente tratado final (após a ozonização) apresentaram efeito tóxico ao organismo teste, em todas as concentrações avaliadas, pois apresentaram número médio de organismos mortos/imóveis estatisticamente diferente dos controles negativos. Resultado semelhante em termos de toxicidade para o microcrustáceo *A. salina*, foram obtidos por Fieira *et al.* (2019), com o efluente da lavagem das máquinas de tratamento das sementes de milho.

Segundo a FISPQ (Ficha de Informações do Produto Químico), o inseticida tiametoxam, presente no efluente em estudo, é altamente tóxico para organismos aquáticos e devido a isso, tais resultados também já eram esperados. Além disso, amostras com valores de DBO e/ou DQO elevados, como as que contém agroquímicos na composição, podem apresentar concentrações menores de oxigênio dissolvido quando comparado ao que se encontra nas águas naturais, podendo

provocar estresse ou mortalidade nos organismos-teste (COSTA *et al.*, 2008). Corroboram com os resultados do presente estudo os trabalhos realizados por Gambardella (2018) – o qual analisa a exposição a longo prazo (72 h, 96 h e 192 h) dos microcrustáceos a concentrações de agroquímicos - e por Cruzeiro *et al.* (2017) – o qual analisa a exposição a curto prazo (24 h) das *A. salina* a concentração máxima de misturas de agroquímicos – que também apresentaram resultados tóxicos.

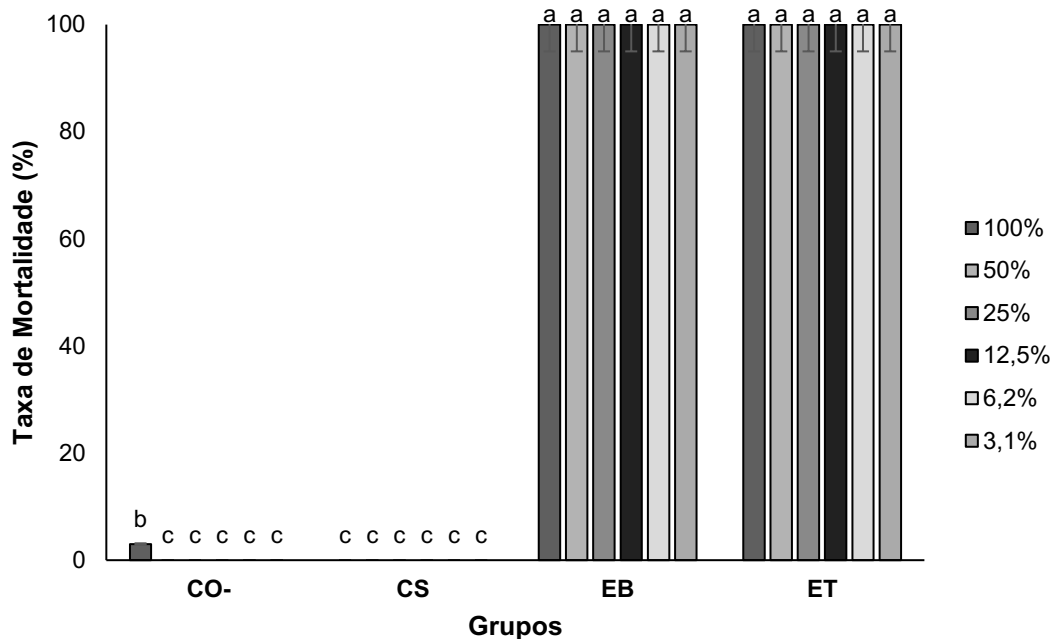
**Tabela 5 – Número médio e desvio padrão dos organismos *Artemia salina* L. mortos/imóveis dos grupos controle e tratados, pelo ensaio de imobilidade/mortalidade com *A. salina***

<b>Grupos</b>	<b>Concentrações</b>	<b>Média ± DP</b>
<b>Controle Salino</b>	100%	0,0 ± 0,0c
	100%	0,25 ± 0,5b
<b>Controle Negativo</b>	50%	0,0 ± 0,0c
	25%	0,0 ± 0,0c
	12,5%	0,0 ± 0,0c
	6,2%	0,0 ± 0,0c
	3,1%	0,0 ± 0,0c
	100%	10,0 ± 0,0a
<b>Efluente Bruto</b>	50%	10,0 ± 0,0a
	25%	10,0 ± 0,0a
	12,5%	10,0 ± 0,0a
	6,2%	10,0 ± 0,0a
	3,1%	10,0 ± 0,0a
	100%	10,0 ± 0,0a
<b>Efluente Tratado</b>	50%	10,0 ± 0,0a
	25%	10,0 ± 0,0a
	12,5%	10,0 ± 0,0a
	6,2%	10,0 ± 0,0a
	3,1%	10,0 ± 0,0a
	100%	10,0 ± 0,0a

**Médias seguidas pela mesma letra não diferem entre si pelo teste de Kruskal-Wallis ( $p < 0,05$ ).  
Fonte: Autoria própria (2021)**

Vale destacar que apesar da diminuição dos parâmetros físico-químicos (Tabela 2) após o tratamento do efluente, não houve diminuição no potencial tóxico do mesmo. De maneira semelhante, Barros (2021) avaliou a toxicidade, em *Artemia salina*, após realizar a degradação dos agrotóxicos fipronil, metribuzin e bentazone em sistemas de cloração. O fipronil, após 24h em contato com o cloro, se mostrou tóxico para os microcrustáceos, assim como o bentazone. O herbicida metribuzin apresentou um leve acréscimo na toxicidade após 24h em contato com o cloro, devido a formação de subprodutos de desinfecção.

**Figura 7 – Taxa de mortalidade dos grupos controle negativo (CO-), controle salino (CS) e os efluentes bruto (EB) e tratado (ET), pelo ensaio de imobilidade/mortalidade com *A. salina***



Médias seguidas pela mesma letra não diferem entre si pelo teste de Kruskal-Wallis ( $p < 0,05$ ).  
Fonte: Autoria própria (2021)

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

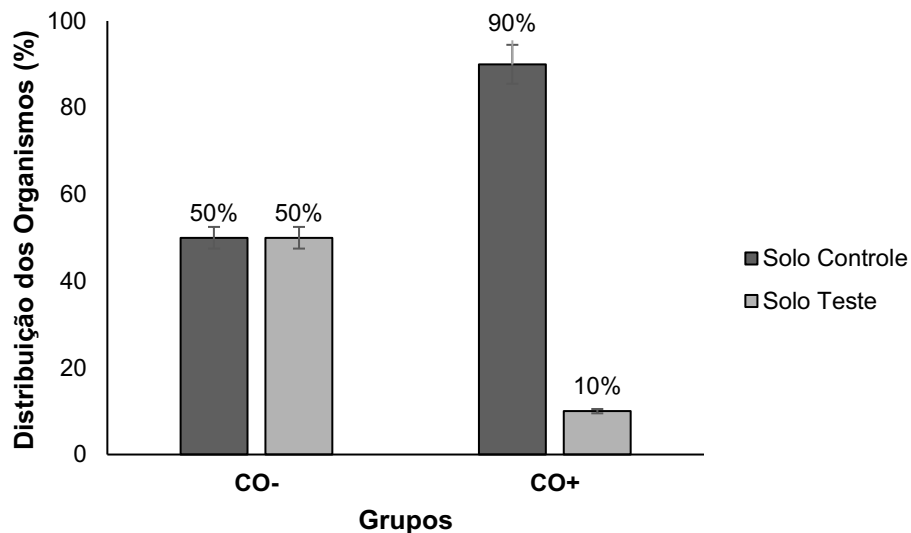
O resultado da distribuição dos organismos (minhocas) obtidos no ensaio de validação do teste (CO<sup>-</sup> e CO<sup>+</sup>) de fuga estão apresentados na Figura 8. Como é possível analisar, no controle negativo as minhocas se distribuíram de forma homogênea, tendo 50% de presença em cada divisória do solo. Já no controle positivo, apenas 10% dos organismos estavam presentes no solo teste contendo ácido bórico, indicando comportamento de fuga quando em contato com substâncias tóxicas. De acordo com ISO 17512-1 (2011), os resultados foram satisfatórios, pois no CO<sup>-</sup> a taxa de minhocas distribuídas deve estar entre 40% e 60%, enquanto que no CO<sup>+</sup>, o solo teste deve apresentar um alto teor de fugacidade, ou seja, deve conter menos de 20% dos organismos nele.

A distribuição dos organismos (Figura 9) e a taxa de fugacidade (Figura 10) das minhocas expostas ao efluente bruto e tratado mostram que os efluentes foram tóxicos para este bioindicador animal. No caso do experimento realizado com efluente bruto, este resultou em taxa de fuga de 0% porque houve taxa de mortalidade (Figura 11) de 100% dos organismos, indicando que este foi altamente tóxico, pois as minhocas

morreram assim que entraram em contato com o solo-teste, sem ao menos tentarem fugir para o solo-controle.

Com relação ao efluente tratado, a taxa de fuga foi de 80% (Figura 10) e de mortalidade de 20% (Figura 11), sendo que os resultados foram estatisticamente significativos em relação ao controle negativo, segundo o teste exato de Fisher. De acordo com a norma NBR ISO 17512-1 (ABNT, 2011) o solo é considerado tóxico quando mais que 80% dos organismos expostos preferem o solo controle (fuga >60%). E, conforme apresentado na norma ISO 17512-1 (2011), quando o percentual de fuga dos organismos é acima de 80%, indica então que há uma possível perda na função de *habitat*.

**Figura 8 – Distribuição dos organismos *Eisenia fetida* nos grupos controle negativo (CO-) e positivo (CO+)**



Fonte: Autoria própria (2021)

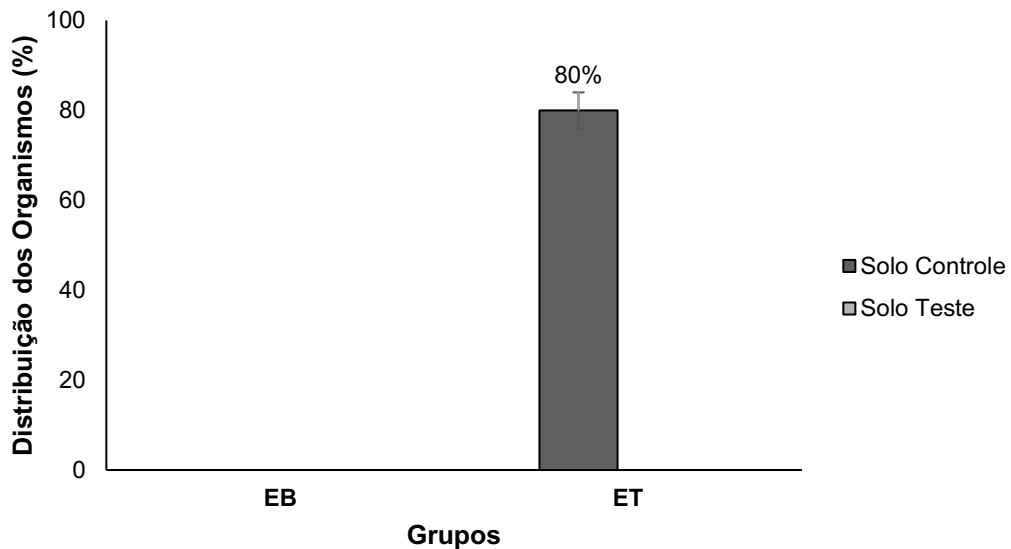
Como apresentado em Machado (2016), o fato das minhocas possuírem a capacidade de absorver os contaminantes da solução do solo por meio de contato direto e passagem pela cutícula, elas podem se intoxicar, morrer, incorporar ou até bioacumular esses poluentes em seus tecidos, podendo carregar a substância ao longo da cadeia trófica.

Com resultados semelhantes, o estudo realizado por Kanashiro (2015) utilizando as minhocas da espécie *E. andrei* manifestaram o comportamento de toxicidade aguda (mortalidade) em concentrações superiores de 6.000 mg kg<sup>-1</sup> de glifosato. Da mesma maneira, o estudo realizado por Futenma de Lima, Gorni e Ribeiro (2018), utilizando organismos da espécie *E. fetida*, apresentaram resultados



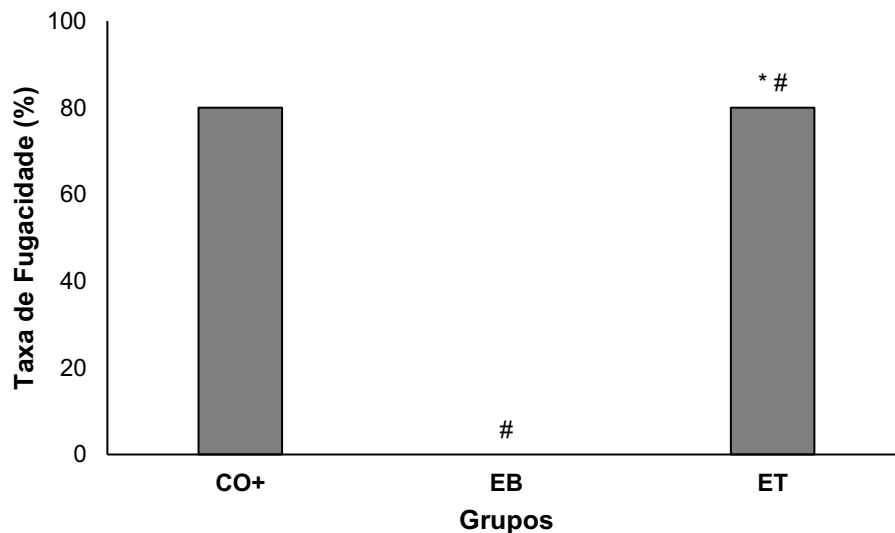
referentes à toxicidade aguda de 100, 80, 60, 60 e 4% para as concentrações de 1,0; 0,7; 0,5; 0,3 e 0,1 mg L<sup>-1</sup>, respectivamente, do fungicida Pirimetanil, sendo que o controle experimental apresentou uma taxa de 0% de mortalidade.

**Figura 9 – Distribuição dos organismos *Eisenia fetida* nos grupos tratados com o efluente bruto (EB) e tratado (após a ozonização) (ET)**



Fonte: Autoria própria (2021)

**Figura 10 – Taxa de fugacidade do grupo controle positivo (CO+) e tratado com o efluente bruto (EB) e tratado (após a ozonização) (ET)**



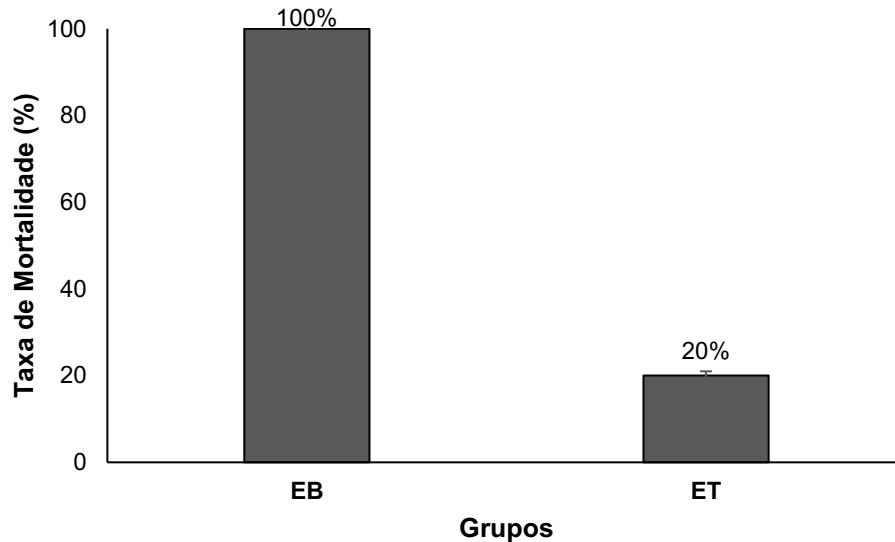
# Apresentou taxa de mortalidade dos organismos; \* Resultado estatisticamente diferente do controle negativo pelo teste exato de Fischer ( $p < 0,05$ )

Fonte: Autoria própria (2021)

Corrobora ainda com esses resultados o estudo elaborado por Feira *et al.* (2019), onde foi avaliado a toxicidade do efluente bruto - oriundo de lavagens de

máquinas utilizadas para realizar o tratamento de sementes de milho, contendo o inseticida-fungicida tiametoxam – e tratado por adsorção/coagulação/floculação. A taxa de fuga dos organismos variou de entre 75% e 100%, concluindo ser um efluente extremamente tóxico mesmo após o tratamento.

**Figura 11 – Taxa de mortalidade no teste de fugacidade com *Eisenia fetida***



EB – efluente bruto; ET – efluente tratado  
Fonte: Autoria própria (2021)

Com isso, os ensaios de fuga realizados nesse trabalho demonstram, novamente, que as minhocas da espécie *Eisenia fetida*, podem ser consideradas bioindicadores sensíveis, já que são capazes de identificar a presença de substâncias contaminantes que podem afetar os seres vivos e o ecossistema terrestre.

## 6 CONCLUSÃO

Os resultados do presente estudo mostram que o efluente bruto, oriundo da lavagem das máquinas de tratamento de sementes de soja, apresenta pH ácido, com elevada carga de matéria orgânica e grandes concentrações de sólidos, ultrapassando os limites permitidos de lançamento de acordo com a Resolução CONAMA 430/2011 e a Resolução CEMA 070/2009. Além disso, se mostrou extremamente tóxico para os bioindicadores *A. salina* e *E. fetida*.

Todos os parâmetros físico-químicos apresentaram redução após os tratamentos com coagulação, fotocatalise heterogênea e ozonização, comprovando que essas técnicas realmente são eficientes para efluentes com essas características e composições, mesmo que os parâmetros físico-químicos tenham apresentado valores fora dos limites permitidos nas resoluções.

Em relação aos testes de toxicidade utilizando os bioindicadores, pode-se verificar que, apesar da redução dos parâmetros, todas as amostras apresentaram potencial de toxicidade aguda, isto é, os organismos apresentaram taxas de mortalidade tanto para a *Artemia salina* L. como para a *Eisenia fetida*.

Na literatura encontra-se pouquíssimo sobre a linha de pesquisa que descreve exatamente sobre efluentes gerados na lavagem de maquinários de tratamento de sementes. Além dos agricultores e empresas que fazem o tratamento não realizarem o tratamento do efluente antes do descarte, eles também acabam descartando-o incorretamente nos solos e afluentes, sendo extremamente prejudicial ao meio ambiente e a saúde pública. Sabendo disto, conclui-se que é de extrema importância que estudos nessa área continuem sendo realizados para o desenvolvimento de métodos de tratamento desse tipo de efluente, de forma que os parâmetros físico-químicos e a toxicidade reduzam a ponto de não serem prejudiciais ao meio ambiente.

## REFERÊNCIAS

- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Normas técnicas** – Ensaio de toxicidade com microcrustáceos – NBR 13373, 2010.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Qualidade do Solo** — Ensaio de fuga para avaliar a qualidade de solos e efeitos de substâncias químicas no comportamento Parte 1: Ensaio com minhocas (*Eisenia fetida* e *Eisenia andrei*). NBR ISO 17512-1, 2011.
- ALMEIDA, A.S. *et al.* Efeitos de inseticidas, fungicidas e biorreguladores na qualidade fisiológica de sementes de soja durante o armazenamento. **Revista de Agricultura**, v.89, n.3, p. 172-182, 2014.
- ALVES, F. S. **Estudo fitoquímico e avaliação de toxicidade dos extratos de *Furcraea cubensis* frente a *Artemia salina* Leach**. Dissertação de Graduação. Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, PB. 2017.
- AMARAL, H. O. *et al.* Avaliação de toxicidade em *Artemia salina* de extratos de biomassas e resíduos agrícolas. **V Encontro de Pesquisa e Inovação**. 2018.
- AMORIM, J. R. *et al.* Avaliação da Toxicidade do Rio Anhanduí frente à *Artemia salina*. **30º Congresso ABES**. Campo Grande, MS. 2019.
- ANDRÉA, M. M. de. O uso de minhocas como bioindicadores de contaminação de solos. **Acta Zoológica Mexicana (n.s.)**, Número Especial 2: p. 95-107, 2010.
- ARAÚJO, K. S. *et al.* Processos Oxidativos Avançados: uma revisão de fundamentos e aplicações no tratamento de águas residuais urbanas e efluentes industriais. **Revista Ambiente & Água**, v. 11, n. 2, p. 387-401. 2016.
- AZEVEDO, A. R.; CORONAS, M. V. Uso de testes de fuga com minhocas *Eisenia andrei* e *Eisenia fetida* para identificação da toxicidade de agrotóxicos no Brasil: uma breve revisão da literatura. **Revista do Centro de Ciências Naturais e Exatas (UFSM)**, v.40, p. 18-26. Universidade Federal de Santa Maria, RS. 2018.
- AWWA. **Standard methods for the examination of water and wastewater**, 2012, 22th edition, American Public Health Association, DC.
- BARROS, A. L. C. **Cloração de agrotóxicos: remoção, identificação de "novos" subprodutos de desinfecção e avaliação de toxicidade**. Tese (Doutorado). Universidade Federal de Ouro Preto. Ouro Preto, Minas Gerais. 2021.
- BERNARDES, T. G.; DA SILVEIRA, P. M.; MESQUITA, M. A. M. Regulador de crescimento e *Trichoderma harzianum* aplicados em sementes de feijoeiro cultivado em sucessão a culturas de cobertura. **Pesquisa Agropecuária Tropical**, Goiânia, v. 40, n. 4, p. 439-446, 2010.

BERNARDINHO, M. M. **Comportamento e ecotoxicologia de pesticidas em solos do cerrado**. Dissertação de Mestrado. Instituto Federal de Educação Ciência e Tecnologia Goiano. Rio Verde, GO. 2019.

BORÉM, A.; GALVÃO, J. C. C.; PIMENTEL, M. A. **Milho: do plantio à colheita**. Viçosa, MG, 2015.

BORTOLOTTO, T. **Avaliação da atividade tóxica e genotóxica de percolados do aterro sanitário de Sombrio-SC, utilizando *Artemia sp.* e *Allium cepa* L.** 79 f. Trabalho de conclusão de curso (graduação em Ciências Biológicas). Universidade do Extremo Sul Catarinense, Criciúma. 2007.

BRAUN, L. *et al.* Avaliação da toxicidade de efluente lácteo tratado pelos processos foto-fenton e eletrocoagulação. **X Congresso Brasileiro de Gestão Ambiental**. Fortaleza, CE. 2019.

CAMPOS, M. C. D. **Degradação de Gatifloxacina por processos oxidativos avançados**. Tese de Doutorado. Universidade Estadual de Campinas, Campinas. 2018.

CANDELLO, F. P. **Comportamento de fuga de minhocas na presença do antimicrobiano sulfadiazina em solo**. 2014. 96 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – UNICAMP Campinas, 2014.

CAPPOANI, F.; NOGUEIRA, M. R. C.; SOARES, P. A. **Processos oxidativos avançados no tratamento de efluentes da indústria de papel e celulose**. Seminário de Iniciação Científica e Seminário Integrado de Ensino, Pesquisa e Extensão. 2018.

CASTILHOS, S. **EMPREGO DE OZONIZAÇÃO PARA O TRATAMENTO DE EFLUENTE TÊXTIL**. 2015. 55 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia Ambiental) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Campo Mourão, 2015.

CASTRO, N. R. A. **Sorção, degradação e lixiviação do inseticida Thiamethoxam em latossolo e argissolo**. Dissertação de mestrado. Lavras, MG. Universidade Federal de Lavras, 2005.

CERVANTES, T. N. M., ZAIA, D. A. M. e SANTANA, H. Estudo da fotocatalise heterogênea sobre Ti/TiO<sub>2</sub> na descoloração de corantes sintéticos. **Química Nova**. 2009, v. 32, n. 9, pp. 2423-2428. Disponível em: <<https://doi.org/10.1590/S0100-40422009000900035>>. Epub 06 Jan 2010. ISSN 1678-7064. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422009000900035>.

CHAPMAN, P. M. Emerging substances – Emerging problems? **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 25, n. 6, p. 1445-1447. 2006.

Conselho Nacional de Meio Ambiente-CONAMA. **Resolução Nº 430/2011**. Disponível <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646>>. Acesso em: 19 de dez. 2017.

COSTA, C. R.; OLIVI, P.; ESPINDOLA, E.; BOTTA, C. M. R. A toxicidade em ambientes aquáticos: discussão e métodos de avaliação. **Química Nova**, São Paulo, v. 31, n. 7, p. 1820-1830, 2008.

COSTA, D.G. *et al.* Ecotoxicidade do 2,4-D a oligoquetas em função do tipo de solo. **Revista Brasileira de Herbicidas**. v. 14, p.248-255. 2015.

CRUZEIRO, C. *et al.* Determination of 54 pesticides in waters of the Iberian Douro River estuary and risk assessment of environmentally relevant mixtures using theoretical approaches and *Artemia salina* and *Daphnia magna* bioassays. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 145, p. 126-134, 2017.

DARIFF, A. P.; DAMO, A. C. M.; KEMPKA, A. P. Clarificação de efluente proveniente de uma agroindústria do oeste catarinense utilizando extrato de acácia negra (*Acácia mearnsii*) como coagulante. **ENGEVISTA**, v. 19, n. 1, p. 86-98, Janeiro, 2017.

DAN, L. G. M. *et al.* Tratamento de sementes com inseticida e a qualidade fisiológica de sementes de soja. **Revista Caatinga**, v. 25, n. 1, p. 45-51, 2012.

DECARLI, L. *et al.* Tratamento industrial em sementes de soja: qualidade fisiológica e desempenho da cultura. **Revista Brasileira de Ciências Agrárias**, Recife, v.14, n.3. 2019.

DIAS, F. F. S. *et al.* Tratamento de efluente têxtil através de processo oxidativo avançado (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>/UV). **Revista Geama**, [S.I.], p. 4-9, 2018.

FERREIRA, I. V. L.; DANIEL, L. A. Fotocatálise heterogênea com TiO<sub>2</sub> aplicada ao tratamento de esgoto sanitário secundário. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 9, n. 4, pp. 335-342. Dez. 2004.

FIEIRA *et al.* Treatment of effluent containing thiamethoxam and efficiency evaluation of toxicity reduction. **Environmental Technology**, v. 42, n. 16, pp. 2489-2503, DOI: 10.1080/09593330.2019.1703827. Dec 2019.

FREDDI, I. A.; PINHEIRO, J. H. P. A. Fórum Ambiental, 13º, São Paulo. **Ecotoxicidade de efluentes para organismos aquáticos**. São Paulo, 2017.

FUTENMA DE LIMA, M.; GORNI, G. R.; RIBEIRO, M. L. Avaliação da toxicidade do fungicida pirimetanil, utilizando a espécie *Eisenia fetida* (Oligochaeta: lumbricidae). **Revista Brasileira Multidisciplinar**, [S. I.], v. 21, n. 2, p. 57-65, 2018. DOI: 10.25061/2527-2675/ReBraM/2018.v21i2.605.

FURLAN, F. R. **AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA DO PROCESSO DE COAGULAÇÃO-FLOCULAÇÃO E ADSORÇÃO NO TRATAMENTO DE EFLUENTES TÊXTEIS**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2008.

FURTADO, R. D. **Tratamento de efluentes gerados pela lavagem de aeronaves agrícolas e pelo descarte das aplicações aéreas de agrotóxicos**. 2012. 205 f.

TESE (Doutorado em Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2012.

GALDEANO, M. C. et al. Effect of water temperature and pH on the concentration and time of ozone saturation. **Brazilian Journal of Food Technology**, v. 21. 2018.

GAMBARDELLA, C. et al. Long term exposure to low dose neurotoxic pesticides affects hatching, viability and cholinesterase activity of *Artemia sp.* **Aquatic Toxicology**, v. 196, p. 79-89, 2018.

GARCEZ, B. B. D. et al. Toxicidade aguda da dipirona sódica in vitro utilizando o bioindicador de toxicidade *Artemia salina* Leach. **Revista Intertox de Toxicologia, Risco Ambiental e Sociedade**, v. 11, n. 2. 2018.

GENENA, A. K. **Tratamento de efluente agroindustrial contendo compostos persistentes por meio dos processos de coagulação-floculação, fenton, foto-fenton, foto-peroxidação e ozonização**. Tese de Doutorado. Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, SC, 2009.

GIRON, M. P. B. **Tratamento de Efluente de Suinocultura com Tratamento Físico-Químico (Coagulação e Precipitação e Ozonização) e químico (Ozonização catalítica e Fenton)**. 2019. 233 p. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2019.

GUERRA, R. Ecotoxicological and chemical evaluation of phenolic compounds in industrial effluents. **Chemosphere**, v. 44, ed. 8, p. 1737-1747, 2001.

HIROTA, B. C. K. et al. Avaliação de toxicidade in vitro: aplicabilidade do ensaio de letalidade frente à *Artemia salina*. **Visão Acadêmica**, Curitiba, v.13, n.2, Abr. – Jun./2012.

HENNING A. A. et al. **Importância do tratamento de sementes de soja com fungicidas na safra 2010/2011, ano de “La Niña”**. Circular Técnica Embrapa, Londrina, 8 f. 2010.

HOMEM, V.; SANTOS, L. Degradation and removal methods of antibiotics from aqueous matrices e A review. **Journal of Environmental Management**, v. 92, n. 10, p. 2304–2347, 2011.

JUNIOR, L. D. B et al. Potencial fisiológico e desenvolvimento inicial de plantas de soja em função do tratamento de sementes. **Pesquisa Agropecuária Tropical**, vol. 49, Goiânia. 2019.

JÚNIOR, O. B. C. **Ozonização como pós-tratamento de efluente de esgoto doméstico**. Dissertação de Mestrado. Universidade de Brasília. Brasília, DF. 2018.

KANASHIRO, M. M. **Avaliação da toxicidade do glifosato e da deltametrina em solo**. 2015. 66 f. **Monografia**. Engenharia Ambiental, Universidade de São Paulo. São Carlos-SP, 2015.

LACERDA, B. F. C. **Modelos Computacionais para avaliação preditiva de ecotoxicidade em *Artemia salina***. Dissertação de Mestrado. UniEvangélica. Anápolis, GO. 2019.

LIONETTO, M. G.; CALISI, A.; SCHETTINO, T. Earthworms biomarkers as tools for soil pollution assessment. **Soil Health and Land Use Management**. Itália, v.16, p.305-331, 2012.

MACHADO, B. R. **Avaliação da Toxicidade Ambiental do Agrotóxico Glifosato em Solo Utilizando como Bioindicador Minhocas da Espécie *Eisenia andrei***. 2016. 63 f. Trabalho de Conclusão de Curso (TCC). Graduação em Engenharia Ambiental e Sanitária. Universidade Federal de Pelotas, Pelotas.

MATOS, A. T. *et al.* Effects from the concentration of coagulantes and pH solution on the turbidity of the recirculating water used in the coffee cherry precrossing. **Eng. Agríc.**, Jaboticabal, v. 27, n.2, p.544-551, maio/ago. 2007.

MARTINS, T. O. **Tratamento de efluente da indústria cafeeira por meio de processos oxidativos avançados**. Dissertação de Graduação. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Londrina. 2018.

MELO, S. A. S. *et al.* Degradação de fármacos residuais por processos oxidativos avançados. **Química Nova**, v. 32, n. 1, p. 188–197, 2009.

MESSIAS, R. Q., Ozonização catalítica de efluente de laticínio em processo semi-batelada com reciclo. Dissertação de Mestrado. Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo, Lorena, 2015.

MESQUITA, F. S. *et al.* Tratamento de Sementes de Feijoeiro-Comum com Fungicida, Inseticida e Promotores de Crescimento. **Revista da Universidade Vale do Rio Verde**, v.15, n.2, p. 769-776, 2017.

MORAIS, J. L.; SIRTORI, C.; PERALTA-ZAMORA, P. G. Tratamento de chorume de aterro sanitário por fotocatalise heterogênea integrada a processo biológico convencional. **Quím. Nova**, v. 29 (1). pp. 20-23 Fev. 2006.

MOREIRA, A. J.; MALDI, C. P.; FRESCHI, G. P. G. Aplicação de processo fotocatalítico mediado por dióxido de titânio para degradação de Sertralina. **Acta Brasiliensis**, v.3, n.1, p. 17-20. 2019.

NUNES, G. R. **Geração e Tratamento de Efluentes da Indústria Têxtil**. Dissertação de Graduação. Universidade Federal de Uberlândia. Uberlândia. 2019.

NUNES, J. C. S. Tratamento de sementes de soja como um processo industrial no Brasil. **Revista Internacional de Sementes**, n. 1, 2016.

OECD - ORGANIZATION FOR ECONOMIC COOPERATION AND DEVELOPMENT. **Earthworm, Acute Toxicity Tests**. OECD 207 – **Earthworm, acute toxicity tests** (Guideline for testing of chemicals, 207). Paris, 1984.



OHSE, S. *et al.* Potencial produtivo do milho em função do tratamento de sementes com micronutrientes e inseticidas. **Revista do Núcleo Interdisciplinar de Pesquisa em Ciências Farmacêuticas**, v.20, n.1. 2019.

ORÉ ASPARRIN, A. **Influencia del sulfato de aluminio y pH en la remoción de la materia orgánica para el tratamiento del agua residual del camal municipal de Chupaca**. Universidad Nacional del Centro del Peru. Tesis (Ingeniero Químico). Huancayo, Peru. 2017.

PANDOLI, O. *et al.* Prototipagem de microrreatores fotocatalíticos e testes de fotodegradação de corantes orgânicos. **Química Nova**, vol. 38, n. 6, p. 859-863. 2015.

PANIAGO, G. G. *et al.* Ecotoxicidade da água residual de suinocultura usando minhocas *Eisenia andrei* como bioindicador. **Revista de Ciências Agrárias**, 39(3), p. 447-455, 2016.

PEREIRA, E. M. *et al.* Potencial ecotoxicológico frente *Artemia salina* em plantas condimentares comercializadas no município de Campina Grande, PB. **Revista Verde de Agroecologia e Desenvolvimento Sustentável**, v. 10, n. 1. ISSN-e 1981-8203. 2015.

PERES, F.; MOREIRA, J. C. **É veneno ou é remédio?: agrotóxicos, saúde e ambiente**. **SciELO Books**. Rio de Janeiro: Editora FIOCRUZ, 2003, 384 p. 2003.

PERONDI, T. **Processos oxidativos avançados na degradação de hormônios sexuais femininos: cinética, produtos e toxicidade**. Dissertação de Pós-Graduação. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Francisco Beltrão, PR, 2019.

RIBEIRO, A. R. *et al.* An overview on the advanced oxidation processes applied for the treatment of water pollutants defined in the recently launched Directive 2013/39/EU. **Environment International**, v. 75, p. 33–51, 2015.

RODRIGUES, P. H. **Avaliação do processo de coagulação/floculação utilizando o coagulante policloreto de alumínio no tratamento de um efluente têxtil**. 2014. 45 p. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia Civil) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Campo Mourão, 2014.

SANTO, D. G. E. **Avaliação Ecotoxicológica do Inseticida Acetamiprida antes e após Fotocatálise Heterogênea por TiO<sub>2</sub>/UV**. Dissertação de Mestrado. Escola Nacional de Saúde Pública, Rio de Janeiro, RJ. 2018.

SANTOS, M. G. B. **Integração dos processos de coagulação-floculação, foto-Fenton e/ou fotocatalise para o tratamento de efluentes de pesticidas**. 2018. 68 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Química Industrial) - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2018.

SCHNEIDER, D. E. **Aplicação de processos oxidativos avançados na degradação de Eritromicina**. SIC - XXIX Salão de Iniciação Científica da UFRGS. 2017.

SILVA, A. C. **Degradação de corante em meio salino por ozonização**. Tese de Doutorado. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, RJ, 2006.  
SILVA, L. D. *et al.* Eficiência da coagulação, floculação e decantação como tratamento primário de efluente têxtil. **Revista GEAMA**, 5 (1): 36-40, Abril 2019.

SILVA, L. P. **Tratamento de efluente têxtil sintético via processos oxidativos avançados e o uso do zebrafish para avaliação ecotoxicológica**. Dissertação de Mestrado. Universidade LaSalle, Canoas. 2019.

SILVA, M. **Potencial de uso da espécie arbórea *Mimosa scabrella* benth em ensaios de ecotoxicidade**. Dissertação de graduação. Curitibanos, SC. Universidade Federal de Santa Catarina, 2018.

SILVA, M. T. B. Inseticidas na proteção de sementes e plantas. **Seeds News**. v. 5, p. 26-27, 1998.

SIQUEIRA, J. O.; CARNEIRO, M. A. C. **Mycorrhizal colonization and mycotrophic growth of native woody species as related to sucessional groups in Southeastern Brazil**. For. Ecol. Manag., 107:241-252, 1998.

SOUZA, A. G.; CARDEALA, Z. L.; AUGUSTI, R. Electrospray Ionization Mass Spectrometry (ESI-MS) monitoring of the photolysis of diazinon in aqueous solution: Degradation route and toxicity of by-products against *Artemia salina*. **Journal of Environmental Science and Health, Part B: Pesticides, Food Contaminants, and Agricultural Wastes**, v. 48, n. 3, 2013.

SOUZA, K. V. *et al.* Aplicação de processos oxidativos avançados para tratamento de efluente de indústria de papel e celulose. **Revista AIDIS**, v.10, n.6. 2017.

STANDARD Methods for the Examination of Water and Wastewater. 22th ed. Washington: APHA, 2012.

STOCK, M. A. **Avaliação da toxicidade da associação dos herbicidas imazetapir e metsulfurom metílico, no modelo *Eisenia fétida***. Dissertação de Graduação. Universidade Federal do Pampa. Caçapava do Sul, RS. 2018.

TRIBONI, Y. B. *et al.* Effect of seed treatment with insecticides on the control of *Spodoptera frugiperda* (J. E. Smith) (Lepidoptera: Noctuidae) in soybean. **Arq. Inst. Biol.**, v.89, p. 1-6. 2019.

VASCONCELOS, D. V., GOMES, A. Tratamento de efluentes de postos de combustíveis para o reúso usando processos oxidativos avançados. **Cadernos UniFOA**, v.4, n.11. 2009.

VITORINO, H. A. **Compostos de ferro de interesse farmacológico: avaliação da estabilidade, toxicidade em organismos aquáticos, transporte em células e**

**capacidade de gerar reservatórios de ferro lábil.** São Paulo, 2015. Tese de Doutorado – Instituto de Química - Universidade de São Paulo, 2015.

WAUCHOPPE, R., et al. The SCS/ARS/CES Pesticide Properties Database for Environmental Decision-making. **Env. Contam. Toxicol.**, v. 123, p. 1-36, 1991.