
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS BIOLÓGICAS
(MICROBIOLOGIA APLICADA)**

**CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS, MICROBIOLÓGICAS E
ECOTOXICOLÓGICAS DE EFLUENTES TÊXTEIS E PROPOSTA DE
TRATAMENTO POR COAGULAÇÃO/FLOCULAÇÃO**

PEDRO HENRIQUE MAINARDI



**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS BIOLÓGICAS
(MICROBIOLOGIA APLICADA)**

**CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS, MICROBIOLÓGICAS E
ECOTOXICOLÓGICAS DE EFLUENTES TÊXTEIS E PROPOSTA DE
TRATAMENTO POR COAGULAÇÃO/FLOCULAÇÃO**

PEDRO HENRIQUE MAINARDI

Tese apresentada ao Instituto de Biociências do Câmpus de Rio Claro, Universidade Estadual Paulista, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Ciências Biológicas (Microbiologia Aplicada).

Orientador: Prof. Dr. Ederio Dino Bidoia.

M224c Mainardi, Pedro Henrique
Características físico-químicas, microbiológicas e ecotoxicológicas de efluentes têxteis e proposta de tratamento por coagulação/floculação / Pedro Henrique Mainardi. -- Rio Claro, 2021 225 p.

Tese (doutorado) - Universidade Estadual Paulista (Unesp), Instituto de Biociências, Rio Claro
Orientador: Ederio Dino Bidoia

1. Efluente têxtil. 2. Ecotoxicologia. 3. Toxicidade aguda. 4. Decantação. 5. DCCR. I. Título.

Sistema de geração automática de fichas catalográficas da Unesp. Biblioteca do Instituto de Biociências, Rio Claro. Dados fornecidos pelo autor(a).

Essa ficha não pode ser modificada.

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO DA TESE: Características físico-químicas, microbiológicas e ecotoxicológicas de efluentes têxteis e proposta de tratamento por método de sedimentação

AUTOR: PEDRO HENRIQUE MAINARDI

ORIENTADOR: EDERIO DINO BIDOIA

Aprovado como parte das exigências para obtenção do Título de Doutor em CIÊNCIAS BIOLÓGICAS (MICROBIOLOGIA APLICADA), área: Microbiologia Aplicada pela Comissão Examinadora:



Prof. Dr. EDERIO DINO BIDOIA (Participação Virtual)
Departamento de Biologia Geral e Aplicada / IB Rio Claro



Profa. Dra. DEJANIRA DE FRANCESCHI DE ANGELIS (Participação Virtual)
Departamento de Biologia Geral e Aplicada / IB Rio Claro



Prof. Dr. PAULO RENATO MATOS LOPES (Participação Virtual)
Departamento de Produção Vegetal / Faculdade de Ciências Agrárias e Tecnológicas de Dracena - UNESP



Prof. Dr. EDSON APARECIDO ABDUL NOUR (Participação Virtual)
Departamento de Saneamento e Ambiente / UNICAMP



Prof. Dr. PETERSON BUENO DE MORAES (Participação Virtual)
Laboratório de Desenvolvimento de Sistemas para Saneamento Ambiental / UNICAMP

Rio Claro, 05 de fevereiro de 2021

Título alterado para: "Características físico-químicas, microbiológicas e ecotoxicológicas de efluentes têxteis e proposta de tratamento por coagulação/floculação"

À memória de

Kikuko e Timaru Tomotani, Herminio e Luiza Moreli Mainardi

Agradecimentos

O longo caminho de produção desta Tese não seria possível sem a colaboração e amparo de pessoas queridas, às quais agradeço com muito carinho e orgulho.

Em especial, agradeço aos meus pais, Carmem Tomotani Mainardi e José Francisco Mainardi, e irmãs Camila Mainardi e Gabriela Mainardi, pilares de minha construção. Forneceram-me todo o amor, compreensão e apoio necessários durante meus caminhos. Também aos meus Tios, Tias, Avôs, Avós e Primos, que transmitiram importantes valores, sobretudo, de perseverança e dedicação.

Ao meu orientador Prof. Dr. Ederio Dino Bidoia, com importantes e decisivas contribuições. Seus ensinamentos, tanto acadêmicos, profissionais e pessoais, serão lembrados por toda minha vida. Agradeço de coração sua orientação e, principalmente, sua grande confiança e paciência.

Aos alunos e alunas do Programa de Microbiologia Aplicada e dos cursos de Pós e Graduação da Unesp de Rio Claro. O calor humano que recebi, desde meu ano de ingresso até o final, me forneceram grande acolhimento e incentivo. Não consigo sequer imaginar o quão difícil teria sido passar por todas essas etapas sem a presença de grandes amigos e amigas que fiz durante essa longa jornada. Recordarei com muito carinho as experiências únicas que vivenciei e guardarei no peito os ensinamentos tive. Desejo-lhes boas energias e muita sorte pela frente.

Aos Professores, Professoras e Servidores Técnicos e Administrativos do Departamento de Bioquímica e Microbiologia da Unesp. O suporte e amizade que me forneceram durante minha estadia foram imprescindíveis. Lembrarei com muito orgulho os conceitos tão fundamentais que me ensinaram, como o de responsabilidade, franqueza e iniciativa.

À Profa. Dra. Aparecida Marin-Morales e ao Professor Dr. Fernando Carlos Pagnocca. Suas importantes opiniões profissionais e enorme apoio motivacional foram decisivos na construção desta Tese.

À Profa. Dra. Dejanira de Franceschi, aos Profs. Dr. Edson Aparecido Abdul Nour, Dr. Paulo Renato Matos Lopes e Dr. Peterson Bueno de Moraes, que contribuíram imensamente em meus exames de qualificação e defesa.

Aos amigos e amigas da Unesp de Ilha Solteira. As grandes experiências e grandes momentos que compartilhamos durante a Graduação perduram até hoje. Pude perceber que a união faz o açúcar, que a integração é saudável, que o tempo faz chover e que nenhum caminho se faz sozinho. Desejo-lhes muita sorte e espero reencontrá-los sempre.

Às Profas. Dra. Heloiza Ferreira Alves do Prado e Dra. Lara Durães Sette, que me apresentaram à Microbiologia durante a Graduação e Mestrado.

Ao Rogério, Van e funcionários da cantina do Campus. Sentirei imensa saudade dos intervalos das atividades, em que podíamos respirar um pouco de ar livre e tomar um bom café com pessoas agradáveis.

Aos integrantes do restaurante universitário do Campus. O ambiente acolhedor, a positividade e, principalmente, a ótima comida, têm sido fundamentais para um bom ensino, uma pesquisa e uma extensão de qualidade. Espero que o RU seja mantido eternamente, um bem tão importante para os discentes, funcionários e também docentes.

A diretoria e aos funcionários do Instituto de Biociências da Unesp de Rio Claro, que me forneceram grande acolhimento e orientação em todos os momentos que precisei. Pude notar, em especial, através de integrantes da seção da Pós, como a Ivana, Felipe e Amanda, a grande dedicação e carinho que mantém com os discentes. Tenho certeza que essa atuação ainda lhes renderá grandes frutos pra ciência e sociedade.

À Dona Luzia, líder e zeladora do condomínio que residi em Rio Claro. A partir de nossas longas conversas, pude perceber a grande importância de sermos sempre humildes e respeitarmos sempre a opinião alheia. Sem sua presença, não teria conseguido terminar esta Tese.

Ao Adão e ao Seu Washington. Pela confiança que tiveram sobre mim e pela grande ajuda que me forneceram em momentos tão preciosos. Espero que continuem sempre assim.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

“Todas as ciências têm muita arte em suas composições”

John W. Tukey

Resumo

Efluentes têxteis são turbidos, alcalinos, geralmente constituídos por altas concentrações de corantes, sólidos suspensos e dissolvidos, compostos orgânicos e inorgânicos, além de apresentarem quantidades significativas de bactérias viáveis, coliformes totais, termotolerantes e elevados níveis de ecotoxicidade. Devido ao grande potencial que efluentes têxteis detêm em causarem danos à saúde de humanos e ao meio ambiente, seus tratamentos são considerados como fundamentais. Métodos de coagulação/floculação e adsorção têm sido vistos por serem uma alternativa atraente no tratamento de efluentes têxteis. Os métodos, ainda que tenham demonstrado grande eficácia em estudos laboratoriais, têm enfrentado limitações quanto às suas implementações em escalas reais de tratamento têxteis, relacionadas principalmente com os custos dos processos e com o potencial ecotoxicológico que alguns compostos sedimentadores podem apresentar. Nesta Tese, utilizando-se de planejamentos estatísticos fatoriais e testes ecotoxicológicos de germinação da *L. sativa*, foi avaliado a eficiência da descoloração e efeito ecotóxico que o sulfato ferroso, policloreto de alumínio, carvão ativado e poliacrilamida aniônica ocasionavam em uma solução que continha o corante Acid Red 114. Os planejamentos experimentais, que possuíam as características de rotatabilidade e ortogonalidade, permitiram analisar com robustez os efeitos individuais e combinados dos fatores, calcular a magnitude da variabilidade experimental e derivar funções que descreviam o comportamento dos resultados. Os modelos estatísticos, sobretudo, foram capazes de estimar as concentrações de coagulantes, floculante e adsorvente que ocasionavam as melhores eficiências de descolorização e os menores efeitos ecotoxicológicos, assim, favorecer a implementação dos métodos em escalas reais de tratamento de efluentes têxteis.

Palavras-chave: Efluente têxtil, ecotoxicologia, toxicidade aguda, decantação, adsorção, corantes azo, Acid Red 114, DCCR.

Physicochemical, microbiological and ecotoxicological characteristics of textile effluents and treatment proposal by coagulation/flocculation

Abstract

Textile effluents are turbid, alkaline, generally consisted by high concentrations of dyes, suspended and dissolved solids, organic and inorganic compounds, in addition to significant amounts of viable bacteria, total coliforms, thermotolerant coliforms and high ecotoxicological levels. Due to the great potential that textile effluents have in causing damage to the health of humans and the environment, their treatments are considered as fundamental. Coagulation/flocculation and adsorption methods were seen to be an attractive alternative in the treatment of textile effluents. The methods, although they have demonstrated great efficacy in laboratory studies, have faced limitations regarding their implementation in real scales of textile treatment, mainly related to the costs of the processes and the ecotoxicological potential that some sedimenting compounds may exhibit. In this Thesis, using factorial statistical plans and ecotoxicological tests of *L. sativa* germination, it was evaluated the decolorization efficiency and ecotoxic effect that ferrous sulfate, aluminum polychloride, activated carbon and anionic polyacrylamide caused in a solution that contained the Acid Red 114 dye. The experimental designs, which had the rotatability and orthogonality characteristics, enabled a robust analysis of the individual and combined effects of the factors, the calculation of the magnitude of the experimental variability and the derivation of functions that described the behavior of the results. The statistical models, above all, were able to estimate the concentrations of coagulants, flocculant and adsorbent that caused the highest decolorization efficiencies and the lowest ecotoxicological effects, thus, supporting the implementation of the methods in real scales of textile effluent treatments.

Keywords: Textile effluent, ecotoxicology, acute toxicity, decantation, adsorption, azo dyes, Acid Red 114, CCRD.

Lista de ilustrações

Figura 1.1. Diagrama das fontes e caminhos percorridos por alguns poluentes ambientais (sem escala).	33
Figura 2.1. Unidades de absorvância em função do comprimento de onda do efluente têxtil real (diluição 1:64).	52
Figura 2.2. Concentração de efluente têxtil em função do efeito inibitório causado nos bioindicadores. As bandas representavam um intervalo de confiança de 95%.	55
Figura 3.1. Concentração de efluente têxtil em função do efeito inibitório causado nos bioindicadores.....	103
Figura 4.1. Representação de um modelo estatístico Fatorial Completo (FC) com três níveis e três fatores (3^3).	124
Figura 4.2. Representação de um modelo estatístico Fatorial Fracionado (FF) com três níveis e três fatores (3^{3-1}).	126
Figura 4.3. Representação de um modelo estatístico fatorial Composto Central Rotacional (CCR) com dois níveis, três fatores e seis pontos estrelas (2^3 , $\alpha = 8^{1/4} = 1,68$).	128
Figura 5.1. Estrutura molecular do corante Acid Red 114.	140
Figura 5.2. Comprimento de onda (nm) de diferentes concentrações do corante AR114 dissolvido em água desionizada em função do índice de unidades de absorvância (u.a.).	144
Figura 5.3. Comprimento de onda (nm) do corante AR114 (40 mg L^{-1}) dissolvido em soluções aquosas com diferentes valores de pH em função do índice de unidades de absorvância (u.a.).....	145
Figura 5.4. Comprimento de onda (nm) da solução contendo o corante AR114 (40 mg L^{-1}) dissolvido em tampão citrato-fosfato com diferentes valores de pH em função do índice de unidades de absorvância obtidos (u.a.).	146
Figura 5.5. Concentração do corante AR114 (mg L^{-1}) em função do índice de unidade de absorvância (u.a.) na faixa dos 520 nm. As bandas representavam um intervalo de confiança de 95%.....	146
Figura 5.6. Frequência das respostas dos valores de pH da solução de reação após tratamento do corante AR114 por método de coagulação/floculação utilizando o SF e PA.	152
Figura 5.7. Diagrama de Pareto do valor de pH da solução em função dos fatores SF, PA e corante AR114. Os valores foram descritos em sua forma padronizada com nível de significância de 0,05.	153
Figura 5.8. Valores de pH observados em função dos valores previstos do modelo estatístico após reação de coagulação/floculação utilizando o SF e PA. As linhas pontilhadas adjacentes referiam-se a um intervalo de predição com 95% de confiança.	153
Figura 5.9. Frequência das respostas dos valores de pH da solução de reação após tratamento do corante AR114 por método de coagulação/floculação utilizando o PAC e PA.	156
Figura 5.10. Diagrama de Pareto do valor de pH da solução em função dos fatores PAC, PA e corante AR114. Os valores foram descritos em sua forma padronizada com nível de significância de 0,05.	157
Figura 5.11. Valores de pH observados em função dos valores previstos do modelo estatístico após reação de coagulação/floculação utilizando o PAC e PA. As linhas pontilhadas adjacentes referiam-se a um intervalo de predição com 95% de confiança.	158

Figura 5.12. Frequência das respostas dos valores de pH da solução de reação após tratamento do corante AR114 por método de adsorção/floculação utilizando o CA e PA.	161
Figura 5.13. Diagrama de Pareto do valor de pH da solução em função dos fatores CA, PA e corante AR114. Os valores foram descritos em sua forma padronizada com nível de significância de 0,05.	162
Figura 5.14. Valores de pH observados em função dos valores previstos pelo modelo estatístico da reação de adsorção/floculação utilizando o CA e PA. As linhas pontilhadas adjacentes referiam-se a um intervalo de predição com 95% de confiança.	162
Figura 5.15. Frequência das respostas dos valores de CE da solução de reação após tratamento do corante AR114 por método de coagulação/floculação utilizando o SF e PA.	165
Figura 5.16. Diagrama de Pareto do valor de CE da solução em função dos fatores SF, PA e corante AR114. Os valores foram descritos em sua forma padronizada com nível de significância de 0,05.	166
Figura 5.17. Valores de CE observados em função dos valores previstos pelo modelo estatístico da reação de coagulação/floculação utilizando o SF e PA. As linhas pontilhadas adjacentes referiam-se a um intervalo de predição com 95% de confiança.	167
Figura 5.18. Frequência das respostas dos valores de CE da solução de reação após tratamento do corante AR114 por método de coagulação/floculação utilizando o PAC e PA.	170
Figura 5.19. Diagrama de Pareto do valor de CE da solução em função dos fatores PAC, PA e corante AR114. Os valores foram descritos em sua forma padronizada com nível de significância de 0,05.	171
Figura 5.20. Valores de CE observados em função dos valores previstos pelo modelo estatístico da reação de coagulação/floculação utilizando o PAC e PA. As linhas pontilhadas adjacentes referiam-se a um intervalo de predição com 95% de confiança.	171
Figura 5.21. Frequência das respostas dos valores de CE da solução de reação após tratamento do corante AR114 por método de adsorção/floculação utilizando o CA e PA.	175
Figura 5.22. Diagrama de Pareto do valor de CE da solução em função dos fatores CA, PA e corante AR114. Os valores foram descritos em sua forma padronizada com nível de significância de 0,05.	176
Figura 5.23. Valores de CE observados em função dos valores previstos pelo modelo estatístico da reação de adsorção/floculação utilizando o CA e PA. As linhas pontilhadas adjacentes referiam-se a um intervalo de predição com 95% de confiança.	176
Figura 5.24. Frequência das respostas dos valores da ED da solução de reação após tratamento do corante AR114 por método de coagulação/floculação utilizando o SF e PA.	180
Figura 5.25. Diagrama de Pareto do valor de ED da solução em função dos fatores SF, PA e corante AR114. Os valores foram descritos em sua forma padronizada com nível de significância de 0,05.	181
Figura 5.26. Valores da ED observados em função dos valores previstos pelo modelo estatístico da reação de coagulação/floculação utilizando o SF e PA. As linhas pontilhadas adjacentes referiam-se a um intervalo de predição com 95% de confiança.	181
Figura 5.27. Frequência das respostas dos valores da ED da solução de reação após tratamento do corante AR114 por método de coagulação/floculação utilizando o PAC e PA.	185

Figura 5.28. Diagrama de Pareto do valor de ED da solução em função dos fatores PAC, PA e corante AR114. Os valores foram descritos em sua forma padronizada com nível de significância de 0,05.....	186
Figura 5.29. Valores da ED observados em função dos valores previstos pelo modelo estatístico da reação de coagulação/floculação utilizando o PAC e PA. As linhas pontilhadas adjacentes referiam-se a um intervalo de predição com 95% de confiança.	186
Figura 5.30. Frequência das respostas dos valores da ED da solução de reação após tratamento do corante AR114 por método de adsorção/floculação utilizando o CA e PA.	189
Figura 5.31. Diagrama de Pareto do valor de ED da solução em função dos fatores CA, PA e corante AR114. Os valores foram descritos em sua forma padronizada com nível de significância de 0,05.....	190
Figura 5.32. Valores da ED observados em função dos valores previstos pelo modelo estatístico da reação de adsorção/floculação utilizando o CA e PA. As linhas pontilhadas adjacentes referiam-se a um intervalo de predição com 95% de confiança.	191
Figura 5.33. Frequência das respostas dos valores de IG da solução de reação após tratamento do corante AR114 por método de coagulação/floculação utilizando o SF e PA.	194
Figura 5.34. Diagrama de Pareto do valor de IG da solução em função dos fatores SF, PA e corante AR114. Os valores foram descritos em sua forma padronizada com nível de significância de 0,05.....	195
Figura 5.35. Valores do IG observados em função dos valores previstos pelo modelo estatístico da reação de coagulação/floculação utilizando o SF e PA. As linhas pontilhadas adjacentes referiam-se a um intervalo de predição com 95% de confiança.	195
Figura 5.36. Frequência das respostas dos valores de IG da solução de reação após tratamento do corante AR114 por método de coagulação/floculação utilizando o PAC e PA.	198
Figura 5.37. Diagrama de Pareto do valor de IG da solução em função dos fatores PAC, PA e corante AR114. Os valores foram descritos em sua forma padronizada com nível de significância de 0,05.....	199
Figura 5.38. Valores do IG observados em função dos valores previstos pelo modelo estatístico da reação de coagulação/floculação utilizando o PAC e PA. As linhas pontilhadas adjacentes referiam-se a um intervalo de predição com 95% de confiança.	200
Figura 5.39. Frequência das respostas dos valores de IG da solução de reação após tratamento do corante AR114 por método de adsorção/floculação utilizando o CA e PA.	202
Figura 5.40. Diagrama de Pareto do valor de IG da solução em função dos fatores CA, PA e corante AR114. Os valores foram descritos em sua forma padronizada com nível de significância de 0,05.....	203
Figura 5.41. Concentração dos fatores AR114, SF, PAC, CA e PA (mg L^{-1}) em função do valor de pH das soluções de reação. As barras representavam um intervalo de confiança de 95%.	206
Figura 5.42. Concentração dos fatores AR114, SF, PAC, CA e PA (mg L^{-1}) em função da CE (mS/cm) das soluções de reação. As barras representavam um intervalo de confiança de 95%.	208
Figura 5.43. Concentração dos fatores AR114, SF, PAC, CA e PA (mg L^{-1}) em função da ED (%) das soluções de reação. As barras representavam um intervalo de confiança de 95%.....	210

Figura 5.44. Concentração dos fatores SF, PAC e PA (mg L^{-1}) em função do IG (%) das soluções de reação. As barras representavam um intervalo de confiança de 95%.....	212
Figura 5.45. Superfície de resposta dos valores do IG (%) em função das concentrações de SF e PA (mg L^{-1}).....	213
Figura 5.46. Superfície de resposta dos valores da ED (%) em função das concentrações de SF e PA (mg L^{-1}).....	214
Figura 5.47. Superfície de resposta dos valores do IG em função das concentrações de PAC e PA (mg L^{-1}).....	214
Figura 5.48. Superfície de resposta dos valores da ED (%) em função das concentrações de PAC e PA (mg L^{-1}).	215
Figura 5.49. Superfície de resposta dos valores da ED (%) em função das concentrações de CA e PA (mg L^{-1}).	215

Lista de tabelas

Tabela 2.1. Parâmetros do efluente têxtil real.	52
Tabela 2.2. Concentração de efluente têxtil em função da média de indivíduos imobilizados de <i>D. magna</i>	54
Tabela 2.3. Concentração de efluente têxtil em função da média de inibição da germinação de sementes de <i>L. sativa</i>	55
Tabela 2.4. Parâmetros físico-químicos e microbiológicos de efluentes têxteis.	58
Tabela 2.5. Componentes químicos detectados em efluentes têxteis (mg L ⁻¹).	69
Tabela 2.6. Concentrações de elementos detectados em efluentes têxteis (mg L ⁻¹).	76
Tabela 2.7. Parâmetros ecotoxicológicos obtidos a partir do efluente têxtil real.	77
Tabela 3.1. Classificação quanto a toxicidade aguda de amostras ambientais.	99
Tabela 3.2. Concentração de efluente em função da redução da luz (RL) emitida pela <i>V. fischeri</i>	100
Tabela 3.3. Concentração de efluente em função da inibição populacional microbiana (IPM) da <i>B. subtilis</i>	101
Tabela 3.4. Concentração de efluente em função da inibição populacional microbiana (IPM) da <i>S. cerevisiae</i>	101
Tabela 3.5. Índices ecotoxicológicos obtidos nas análises do efluente têxtil.	103
Tabela 4.1. Aplicações de modelos estatísticos fatoriais em estudos publicados na literatura.	129
Tabela 5.1. Matriz utilizada no DCCR com os valores codificados dos fatores de cada tratamento.	141
Tabela 5.2. Fatores, níveis codificados e reais (mg L ⁻¹) utilizados na matriz do DCCR.	142
Tabela 5.3. Concentração de corante AR114 (mg L ⁻¹) em função da média do IG (%) de sementes de <i>L. sativa</i>	147
Tabela 5.4. Resultados experimentais obtidos na reação de coagulação/floculação do corante Acid Red 114 (AR114) utilizando o sulfato ferroso (SF) e a poliacrilamida aniônica (PA).	147
Tabela 5.5. Resultados experimentais obtidos na reação de coagulação/floculação do corante Acid Red 114 (AR114) utilizando o policloreto de alumínio (PAC) e a poliacrilamida aniônica (PA).	148
Tabela 5.6. Resultados experimentais obtidos na reação de adsorção do corante Acid Red 114 (AR114) utilizando o carvão ativado (CA) e a poliacrilamida aniônica (PA).	148
Tabela 5.7. Concentração dos fatores (mg L ⁻¹), média, erro puro, tamanho amostral e intervalo de confiança (95%) referentes aos valores de pH obtidos no tratamento do corante AR114 com o coagulante SF e o floculante PA.	151
Tabela 5.8. Análise de variância do valor de pH da solução em função da concentração de corante AR114, coagulante SF e PA (<i>p</i> -valor < 0,05 em negrito).	152
Tabela 5.9. Estimativas dos efeitos dos fatores AR114, SF e PA em função do valor de pH da solução de reação. Os valores estatisticamente significativos para o nível de significância de 0,05 foram destacados em negrito.	154
Tabela 5.10. Concentração dos fatores (mg L ⁻¹), média, erro puro, tamanho amostral e intervalo de confiança (95%) referentes aos valores de pH obtidos no tratamento do corante AR114 com o coagulante PAC e o floculante PA.	155
Tabela 5.11. Análise de variância do valor de pH da solução em função da concentração de corante AR114, coagulante PAC e PA (<i>p</i> -valor < 0,05 em negrito).	157

Tabela 5.12. Estimativas dos efeitos dos fatores AR114, SF e PA em função do valor de pH da solução de reação. Os valores estatisticamente significativos para o nível de significância de 0,05 foram destacados em negrito.	158
Tabela 5.13. Concentração dos fatores (mg L^{-1}), média, erro puro, tamanho amostral e intervalo de confiança (95%) referentes aos valores de pH obtidos no tratamento do corante AR114 com o adsorvente CA e o floculante PA.	160
Tabela 5.14. Análise de variância do valor de pH da solução em função da concentração de corante AR114, adsorvente CA e PA (<i>p-valor</i> < 0,05 em negrito).	161
Tabela 5.15. Estimativas dos efeitos AR114, CA e PA em função do valor de pH da solução de reação. Os valores estatisticamente significativos para o nível de significância de 0,05 foram destacados em negrito.	163
Tabela 5.16. Concentração dos fatores (mg L^{-1}), média, erro puro, tamanho amostral e intervalo de confiança (95%) referentes aos valores de CE (mS/cm) obtidos no tratamento do corante AR114 com o coagulante SF e o floculante PA.	164
Tabela 5.17. Análise de variância do valor de CE da solução em função da concentração de corante AR114, coagulante SF e PA (<i>p-valor</i> < 0,05 em negrito).	165
Tabela 5.18. Estimativas dos efeitos AR114, SF e PA em função do valor de CE da solução de reação. Os valores estatisticamente significativos para o nível de significância de 0,05 foram destacados em negrito.	167
Tabela 5.19. Concentração dos fatores (mg L^{-1}), média, erro puro, tamanho amostral e intervalo de confiança (95%) referentes aos valores de CE (mS/cm) obtidos no tratamento do corante AR114 com o coagulante PAC e o floculante PA.	169
Tabela 5.20. Análise de variância do valor de CE da solução em função da concentração de corante AR114, coagulante PAC e PA (<i>p-valor</i> < 0,05 em negrito).	170
Tabela 5.21. Estimativas dos efeitos AR114, PAC e PA em função do valor de CE da solução de reação. Os valores estatisticamente significativos para o nível de significância de 0,05 foram destacados em negrito.	172
Tabela 5.22. Concentração dos fatores (mg L^{-1}), média, erro puro, tamanho amostral e intervalo de confiança (95%) referentes aos valores de CE (mS/cm) obtidos no tratamento do corante AR114 com o adsorvente CA e o floculante PA.	174
Tabela 5.23. Análise de variância do valor de CE da solução em função da concentração de corante AR114, adsorvente CA e PA (<i>p-valor</i> < 0,05 em negrito).	175
Tabela 5.24. Estimativas dos efeitos AR114, CA e PA em função do valor de CE da solução de reação. Os valores estatisticamente significativos para o nível de significância de 0,05 foram destacados em negrito.	177
Tabela 5.25. Concentração dos fatores (mg L^{-1}), média, erro puro, tamanho amostral e intervalo de confiança (95%) referentes aos valores de ED (%) obtidos no tratamento do corante AR114 com o coagulante SF e o floculante PA.	179
Tabela 5.26. Análise de variância do valor de ED da solução em função da concentração de corante AR114, coagulante SF e PA (<i>p-valor</i> < 0,05 em negrito).	180
Tabela 5.27. Estimativas dos efeitos AR114, SF e PA em função do valor da ED da solução de reação. Os valores estatisticamente significativos para o nível de significância de 0,05 foram destacados em negrito.	182
Tabela 5.28. Concentração dos fatores (mg L^{-1}), média, erro puro, tamanho amostral e intervalo de confiança (95%) referentes aos valores de ED (%) obtidos no tratamento do corante AR114 com o coagulante PAC e o floculante PA.	184
Tabela 5.29. Análise de variância do valor de ED da solução em função da concentração de corante AR114, coagulante PAC e PA (<i>p-valor</i> < 0,05 em negrito).	185

Tabela 5.30. Estimativas dos efeitos AR114, PAC e PA em função do valor da ED da solução de reação. Os valores estatisticamente significativos para o nível de significância de 0,05 foram destacados em negrito.	187
Tabela 5.31. Concentração dos fatores (mg L^{-1}), média, erro puro, tamanho amostral e intervalo de confiança (95%) referentes aos valores de ED (%) obtidos no tratamento do corante AR114 com o adsorvente CA e o floculante PA.	189
Tabela 5.32. Análise de variância do valor de ED da solução em função da concentração de corante AR114, adsorvente CA e PA (<i>p-valor</i> < 0,05 em negrito).	190
Tabela 5.33. Estimativas dos efeitos AR114, CA e PA em função do valor da ED da solução de reação. Os valores estatisticamente significativos para o nível de significância de 0,05 foram destacados em negrito.	191
Tabela 5.34. Concentração dos fatores (mg L^{-1}), média, erro puro, tamanho amostral e intervalo de confiança (95%) referentes aos valores de IG (%) obtidos no tratamento do corante AR114 com o coagulante SF e o floculante PA.	193
Tabela 5.35. Análise de variância do valor de IG da solução em função da concentração de corante AR114, coagulante SF e PA (<i>p-valor</i> < 0,05 em negrito).	194
Tabela 5.36. Estimativas dos efeitos do AR114, SF e PA em função do valor do IG da solução de reação. Os valores estatisticamente significativos para o nível de significância de 0,05 foram destacados em negrito.	196
Tabela 5.37. Concentração dos fatores (mg L^{-1}), média, erro puro, tamanho amostral e intervalo de confiança (95%) referentes aos valores de IG (%) obtidos no tratamento do corante AR114 com o coagulante PAC e o floculante PA.	197
Tabela 5.38. Análise de variância do valor de IG da solução em função da concentração de corante AR114, coagulante PAC e PA (<i>p-valor</i> < 0,05 em negrito).	198
Tabela 5.39. Estimativas dos efeitos do AR114, PAC e PA em função do valor do IG da solução de reação. Os valores estatisticamente significativos para o nível de significância de 0,05 foram destacados em negrito.	200
Tabela 5.40. Concentração dos fatores (mg L^{-1}), média, erro puro, tamanho amostral e intervalo de confiança (95%) referentes aos valores de IG (%) obtidos no tratamento do corante AR114 com o adsorvente CA e o floculante PA.	201
Tabela 5.41. Análise de variância do valor de IG da solução em função da concentração de corante AR114, adsorvente CA e PA (<i>p-valor</i> < 0,05 em negrito).	202
Tabela 5.42. Estimativas dos efeitos do AR114, PAC e PA em função do valor do IG da solução de reação. Os valores estatisticamente significativos para o nível de significância de 0,05 foram destacados em negrito.	203
Tabela 5.43. Concentrações recomendadas dos fatores e suas respectivas respostas. .	204

Lista de abreviaturas e siglas

A600: Absorbância na faixa dos 600 nm de comprimento de onda.
ANOVA: Análise de variância.
AR: Alongamento radicular.
AR114: Acid Red 114.
ATCC: *American Type Culture Collection*.
CA: Carvão ativado.
CAS: Registro no *Chemical Abstracts Service*.
CCR: Composto central rotacional.
CE: Condutividade elétrica.
CE₂₀: Concentração efetiva de 20%.
CE₅₀: Metade da concentração efetiva máxima.
Coef. Reg.: Coeficiente de regressão.
DBO: Demanda bioquímica de oxigênio.
DCCR: Delineamento composto central rotacional.
DL₂₀: Dose letal de 20%.
DL₅₀: Metade da dose letal máxima.
DP: Desvio padrão.
DQO: Demanda química de oxigênio.
ED: Eficiência de descoloração.
FC: Fatorial completo.
FF: Fatorial fracionado.
GL: Graus de liberdade.
GR: Germinação Relativa.
IC: Intervalo de confiança.
IG: Índice de germinação.
IPM: Inibição populacional microbiana.
NB: *Nutrient Broth*.
PA: Poliacrilamida aniônica.
PAC: Policloreto de alumínio.
PCA: *Plate Count Agar*.
QM: Quadrado médio.
RPM: Rotações por minuto.
SF: Sulfato ferroso.
SQ: Soma dos quadrados.
u.a.: Unidades de absorbância.
UTA: Unidades de toxicidade aguda.
UV-VIS: Ultravioleta visível.
n: Tamanho amostral.

Sumário

Características físico-químicas, microbiológicas e ecotoxicológicas de efluentes têxteis e proposta de tratamento por coagulação/floculação

Apresentação.....	21
Capítulo 1 Poluentes industriais: Conceitos e tendências de tratamento.....	24
Resumo	24
Introdução	24
Objetivo	26
Conceitos	26
Poluentes em estado líquido.....	27
Poluentes em estado sólido	27
Poluentes em estado gasoso	27
Tratamento de poluentes	28
Tratamento de resíduos líquidos	28
Tratamento de resíduos sólidos	29
Tratamento de resíduos gasosos.....	30
Tratamento de solos contaminados	30
Tratamento de águas subterrâneas contaminadas.....	31
Otimização de processos.....	31
Descentralização do sistema de tratamento	32
Monitoramento de resíduos	33
Uso consciente e reciclagem.....	34
Prevenção de poluição	35
Licenciamento ambiental.....	35
Considerações finais	36
Referências bibliográficas.....	37
Capítulo 2 Caracterização físico-química, microbiológica e ecotoxicológica de efluente de uma indústria têxtil do Brasil.....	46
Resumo	46
Introdução	46
Objetivo	48
Material e Métodos	48
Coleta da amostra	48
Análise espectrofotométricas, pH e condutividade elétrica	49
Análises físico-químicas	49
Análises microbiológicas	49
Análises ecotoxicológicas	50
Resultados	51
Parâmetros físico-químicos e microbiológicos	51
Ecotoxicidade	54
Discussão	56
Odor.....	56
Valor do pH.....	56
Condutividade elétrica.....	57
DBO e DQO	63
Turbidez	63
Sólidos totais	64
Óleos e graxas	65

Alcalinidade	66
Parâmetros microbiológicos	66
Componentes inorgânicos	67
Cianeto, organoclorados e hidrocarbonetos aromáticos	74
Metais pesados e traços de elementos	75
Parâmetros ecotoxicológicos	76
Conclusões	78
Referências bibliográficas	78
Capítulo 3 Método de avaliação da inibição populacional microbiana através da absorção espectrofotométrica da luz visível aplicado em análises ecotoxicológicas	95
Resumo	95
Introdução	95
Objetivo	97
Material e métodos	97
Microrganismos e condição de manutenção	97
Coleta da amostra e parâmetros físico-químicos	97
Inibição do crescimento populacional dos microrganismos	98
Redução da emissão de luz pela bactéria <i>V. fischeri</i>	98
Determinação da concentração de efeito	99
Resultados e discussão	99
Parâmetros físico-químicos	99
Redução da luminescência da <i>V. fischeri</i>	100
Inibição do crescimento populacional da <i>B. subtilis</i>	100
Inibição do crescimento populacional da <i>S. cerevisiae</i>	101
Parâmetros ecotoxicológicos	102
Conclusões	104
Referências bibliográficas	104
Capítulo 4 Conceitos fundamentais e aplicações recentes de modelos estatísticos fatoriais	109
Resumo	109
Introdução	110
Inferências estatísticas	112
Testes de hipóteses	112
Intervalos de confiança e previsão	114
Análises de regressão	115
Efeitos dos fatores	116
Coeficientes de determinação	117
Análises de variância	118
Testes de significância da ANOVA	119
Testes de falta-de-ajuste (<i>lack-of-fit</i>)	120
Outliers	121
Diagramas de Pareto	122
Superfície de resposta e plotagens de contorno	122
Modelos com múltiplo-fatores	123
Modelos fatoriais completos	123
Modelos fatoriais fracionados	125
Modelos compostos centrais rotacionais	127
Considerações finais	130
Referências bibliográficas	131

Capítulo 5 Estudo da reação de coagulação/floculação do corante Acid Red 114 através do método de superfície de resposta e proposta aplicação no tratamento de efluentes têxteis.....	135
Resumo	135
Introdução	135
Objetivo	139
Material e Métodos	140
Reagentes e organismo-teste	140
Ensaio de sedimentabilidade	140
Modelo estatístico	141
Análise do valor de pH e condutividade elétrica.....	142
Eficiência da descoloração	142
Germinação de sementes	143
Resultados	144
Perfil espectral.....	144
Ecotoxicidade do corante	147
Ensaio de sedimentabilidade.....	147
Cálculo do efeito dos coagulantes, floculante e adsorvente no valor do pH.....	149
Cálculo do efeito dos coagulantes, floculante e adsorvente na CE	163
Cálculo do efeito dos coagulantes, floculante e adsorvente na ED.....	177
Cálculo do efeito dos coagulantes, floculante e adsorvente no IG.....	192
Estimativa das melhores concentrações de coagulantes, floculante e adsorvente	204
Discussão	205
Influência dos fatores no pH da reação	205
Influência dos fatores na condutividade elétrica	207
Influência dos fatores na eficiência da descoloração	208
Influência dos fatores na ecotoxicidade	211
Estudo das reações de sedimentabilidade por método de superfície de resposta..	212
Conclusões	216
Considerações finais	216
Referências Bibliográficas	217

Apresentação

O aumento da poluição no planeta Terra tem se tornado cada dia mais preocupante. Embora detenha notória importância social e econômica, o setor industrial tem sido um dos grandes responsáveis por produzir grande quantidade de resíduo, muitas vezes danosos ao meio ambiente. A partir de uma revisão de literatura, apresentada no primeiro capítulo, foram conceitualizados os principais tipos poluentes industriais e descrito as últimas pesquisas voltadas para o desenvolvimento de novos métodos e estratégias de tratamento de resíduos industriais e detoxificação de áreas contaminadas. A revisão também abordou a importância de tópicos como a otimização e descentralização dos sistemas de tratamento, monitoramento de resíduos, uso consciente, reciclagem de água e matéria-prima, prevenção da poluição e licenciamento ambiental.

Dos vários setores industriais, enfatizou-se o têxtil, um tradicional setor que detém grande importância e abrange diversos seguimentos no Brasil e no mundo. A partir de relatos publicados na literatura e de um estudo de caracterização físico-química e microbiológica, apresentado no segundo capítulo, constatou-se que efluentes provindos de indústrias têxteis, na grande maioria das vezes, têm sido altamente turbidos, alcalinos, constituídos por altas concentrações de corantes, sólidos suspensos e dissolvidos, além de compostos orgânicos e inorgânicos, como cloreto, sulfato, fluoreto, nitrogênio, fosforo, potássio, magnésio, sódio, alumínio, bário, boro, incluindo metais pesados como o cobre, manganês, cromo, estanho, ferro, níquel, zinco. Os estudos também têm detectado quantidades significativas de bactérias viáveis, coliformes totais e termotolerantes.

Por meio de análises ecotoxicológicas utilizando o microcrustáceo *Daphnia magna*, a alface *Lactuca sativa*, a levedura *Saccharomyces cerevisiae*, a bactéria gram-positiva *Bacillus subtilis* e a bactéria luminescente *Vibrio fischeri*, foi também constatado que o efluente têxtil exibiu um elevado grau de toxicidade ambiental. Como demonstrado no terceiro capítulo, a utilização de microrganismos como bioindicadores, que detêm fundamental importância na ciclagem de nutrientes e fluxo de energia, foi capaz de avaliar com sucesso os efeitos ecotoxicológicos ocasionados pela amostra de efluente. Métodos que se utilizam de microrganismos, especialmente os desenvolvidos por meio da absorvância da luz visível, têm sido cada vez mais utilizados, capazes de fornecer respostas conclusivas de forma simples, rápida e econômica.

Devido ao grande potencial que efluentes têxteis detêm em causarem danos na saúde de humanos, animais, plantas e microrganismos, além dos riscos relacionados com a eutrofização de corpos d'água, seus tratamentos têm sido considerados como cruciais. Os métodos de coagulação/floculação e adsorção físico-química, que se consistem na utilização de compostos inorgânicos e orgânicos na aglomeração, coagulação, floculação e precipitação das partículas suspensas e dissolvidas para subsequente remoção das mesmas por separação de fases, têm sido vistos por serem uma alternativa atraente no tratamento de efluentes têxteis. Os métodos, ainda que tenham demonstrado grande eficácia em estudos laboratoriais, têm enfrentado limitações quanto a suas implementações em escalas reais de tratamento têxteis, relacionadas principalmente com o custo do processo e com o potencial ecotoxicológico que alguns compostos sedimentadores podem apresentar quando em excesso.

Como demonstrado no quinto capítulo, utilizando-se de Delineamentos Compostos Centrais Rotacionais (DCCR), foi possível inferir as concentrações que propiciaram aos coagulantes sulfato ferroso e policloreto de alumínio, adsorvente carvão ativado e floculante poliacrilamida aniônica, as melhores eficiências de descolorização do corante Acid Red 114 e menores efeitos ecotoxicológicos frente ao índice de germinação da *L. sativa*. Modelos estatísticos fatoriais, como o DCCR, têm sido extremamente úteis na seleção das variáveis significativas e na determinação das condições de maiores eficiências em termos de *performance* de experimentos científicos. Como apresentado no quarto capítulo, esse tipo de modelo experimental tem propiciado o cálculo dos efeitos individuais e combinado das variáveis, a obtenção de estimativas precisas quanto a magnitude dos erros experimentais, além da derivação de funções matemáticas que descrevem e preveem o comportamento dos resultados.

De acordo com os cálculos de efeito dos fatores, as respectivas concentrações de apenas 0,14 mg L⁻¹ de sulfato ferroso, 0,35 mg L⁻¹ de policloreto de alumínio e 0,14 mg L⁻¹ de carvão ativado, juntamente com as presenças de 0,16; 0,16 e 0,014 mg L⁻¹ de poliacrilamida aniônica, foram capazes de remover cerca de 81,4; 53,7 e 42,0% da coloração de uma solução com 2,0 mg L⁻¹ de corante Acid Red 114. Os planejamentos fatoriais, que continham a combinação de todos os fatores utilizados nas reações por meio de matrizes com coeficientes pré-determinados e equidistantes, foram também capazes de calcular a influência que os compostos sedimentadores causavam no valor de pH e condutividade elétrica das soluções de reação. Além disso, os modelos estatísticos

fatoriais possibilitaram a construção de gráficos em três dimensões, chamados de superfície de resposta, frequentemente utilizados na otimização de variáveis de interesse de processos industriais.

Evidenciou-se, assim, a viabilidade que os métodos de coagulação/floculação e adsorção físico-química detinham na remoção do corante Acid Red 114 em soluções aquosas. Os métodos, se aliados a ferramentas de otimização de processos, têm demonstrado grande potencial de serem aplicados no tratamento de efluentes têxteis. As suas implementações, como demonstrado nesta Tese, dependem de amplos estudos de caracterização de efluentes e também da definição das condições ideais de reação. Recomenda-se, por conseguinte, a consideração das peculiaridades de cada água residual, assim como as características das estações de tratamento, o custo, a disponibilidade, e também os efeitos ecotoxicológicos que os compostos utilizados no processo de sedimentação podem apresentar caso estejam em excesso.

Capítulo 1 Poluentes industriais: Conceitos e tendências de tratamento

Resumo

O desenvolvimento insustentável e o demasiado consumo dos recursos naturais a nível global têm causado um alarmante aumento da poluição em praticamente todo o planeta Terra. Os resíduos industriais têm sido responsabilizados por uma grande parcela dessa poluição. Neste capítulo de revisão, foram conceitualizados os principais poluentes industriais e descrito as últimas pesquisas relacionadas com desenvolvimento de novos métodos e estratégias de tratamento de resíduos industriais e detoxificação de áreas contaminadas. Foi também abordado a importância do monitoramento de resíduos, extremamente útil na qualificação, quantificação e definição dos impactos ambientais causados pelos poluentes. De acordo com os pesquisadores, o uso consciente e reciclagem de água, matéria-prima e componentes industriais, foram vistos por serem temas cada vez mais abordados, capazes de diminuir as perdas envolvidas nos processos e nos custos gerais de produção. Estratégias de prevenção de poluição, que incluem práticas que visam diminuir ou eliminar a carga poluidora, como a modernização de técnicas, processos e gestões empresariais, têm considerado a participação de profissionais de diversas áreas, incluindo membros da sociedade e pesquisadores. Constatou-se que a avaliação do impacto tem visado medidas de diminuição e prevenção da formação de substâncias nocivas durante os processos industriais, e considerado aspectos como a segurança e higiene no ambiente de trabalho e também na comunidade. Os licenciamentos ambientais têm buscado um consenso a nível internacional sobre temas relevantes e suas soluções, além da construção de uma agenda político-institucional, cujo o intuito seja de definir as normativas, sobretudo, propondo melhor qualidade quanto ao meio ambiente e a vida como um todo. A partir desta revisão, espera-se a uma nova percepção sobre as possíveis formas de se diminuir a carga poluidora emitida por plantas industriais, além de fomentar ferramentas que possibilitam o tratamento dos efluentes gerado pelas mesmas.

Introdução

O setor industrial, ainda que muito importante, tem sido um dos grandes responsáveis por gerar grande quantidade de resíduos que podem ser danosos ou apresentarem efeitos prejudiciais ao meio ambiente e à saúde humana (AKPOR &

MUCHIE, 2011; DEY & ISLAM, 2015). Estudos têm indicado, entretanto, que resíduos industriais, independentemente de sua natureza, podem ter sua carga poluidora significativamente diminuída por meio de métodos físicos, químicos e biológicos de tratamento (MISHRA et al., 2019). Durante os últimos anos, houve também grande desenvolvimento envolto em técnicas voltadas para a descontaminação de áreas já contaminadas a partir de métodos de biorremediação (GIOVANELLA et al., 2011; GAVRILESCU et al., 2015; VARJANI & UPASANI, 2019). Estratégias como a descentralização dos sistemas, assim como o tratamento dos resíduos de forma dedicada, têm sido vistas por serem passíveis de serem implementadas em escalas reais, além de resultarem em maior eficiência em termos de *performance* (VAN LIER & LETTINGA, 1999; CORREIA et al., 1994; ANTIZAR-LADISLAO & TURRION-GOMEZ, 2010; JUNG et al., 2018; PHILIP et al., 2018).

A otimização e a modelagem matemática, amplamente utilizadas na compreensão e controle de variáveis de experimentos científicos, foram também vistas por deter o potencial de serem aplicadas em qualquer etapa de processos industriais, aumentando de forma significativa a qualidade e o rendimento dos sistemas (RODRIGUES & IEMMA, 2005; DOS SANTOS et al., 2016; VIEIRA et al., 2016). Esse tipo de aplicação tem se demonstrado crucial na determinação dos parâmetros operacionais necessários para uma boa eficiência dos processos, assim, propiciar melhores desempenhos e menores utilizações de matéria-primas (CASTELLET-VICIANO et al., 2018; QIAO & ZHANG et al., 2018; GEEM et al., 2018). O monitoramento de resíduos também tem tido grande importância, em especial, na determinação do grau de toxicidade que poluentes apresentam, seus mecanismos de ação e impactos que podem causar no meio ambiente (MORIARTY, 1988; MIŠÍK et al., 2007). Estudos de biomonitoramento tem propiciado a elucidação da rota dos poluentes e também utilizado no desenvolvimento de estratégias voltadas para amenizar, ou mesmo eliminar, a carga poluidora de compostos tóxicos (EVANS & FURLONG, 2003; GAVRILESCU et al., 2015).

Estratégias que visam a diminuição do consumo de água, matéria prima e componentes do processo industrial, chamadas de “uso racional” ou “uso consciente”, têm sido consideradas como cruciais na diminuição dos custos operacionais, além de serem utilizadas para evitar problemas relacionados à saúde e bem-estar dos seres humanos (BELTRAME, 2000; GUARATINI & ZANONI, 2000; GIORDANO, 2004). A reciclagem também tem gerado resultados consideráveis, especialmente relacionados

com a preservação dos recursos naturais, diminuição da demanda de água, matérias primas, gastos energéticos e custos dos processos industriais (SCHWARZ & STEININGER, 1997). O acesso às informações referentes aos riscos ecológicos tem tido papel fundamental na definição das normativas referentes ao lançamento dos resíduos e proteção ambiental (HOPE, 2006). A legislação reguladora tem sido fundamentada em questões que visam, em suma, propiciar melhor qualidade de vida ao meio ambiente, trabalhadores e consumidores, integrando a participação de membros nacionais e internacionais da comunidade (CLARK et al., 2001; PEREIRA, 2002; GIORDANO, 2004).

Objetivo

Sabendo da importância do tema, tanto no âmbito acadêmico/científico quanto social/econômico, esta revisão bibliográfica teve por objetivo conceituar e descrever as últimas técnicas referentes ao tratamento de poluentes ambientais provindos do setor industrial, e abordar a relevância de tópicos como a biorremediação de áreas contaminadas, otimização de processos, descentralização dos sistemas de tratamento, monitoramento de resíduos, uso consciente, reciclagem, prevenção de poluição e a importância da legislação ambiental.

Conceitos

Poluentes ambientais têm sido definidos como qualquer composto que possa gerar uma mínima ameaça à saúde de seres humanos, plantas, animais e também de modificar o aspecto estético, a composição ou a forma física de uma localidade (PEREIRA, 2002). Quando gerados por processos produtivos industriais, esses compostos são chamados de poluentes ou resíduos industriais. Os poluentes industriais, provindos de diferentes origens e de características extremamente distintas, têm sido classificados em resíduos no estado líquido (efluentes), sólido ou gasoso (GIORDANO, 2004; GAVRILESCU, 2010).

Poluentes em estado líquido

Os efluentes líquidos industriais, também chamados de águas residuais, em geral, têm apresentado forte coloração, odores desagradáveis, grande quantidade de teor de sólidos, compostos orgânicos e inorgânicos, metais pesados, hidrocarbonetos aromáticos, substâncias voláteis, pesticidas e herbicidas (GIORDANO, 2004; KANU & ACHI, 2011). Nesse grupo, têm sido incluídos os poluentes resilientes e emergentes, como os sais, fármacos, cosméticos, compostos que interferem o sistema hormonal e patógenos (GAVRILESCU et al., 2015; LIANG et al., 2017). Efluentes lançados com temperatura elevada, que podem ocasionar a chamada poluição térmica, também foram incluídos nesse grupo (GIORDANO, 2004). Os poluentes industriais líquidos, em alguns casos, têm sido descartados em redes e galerias de esgoto e de águas pluviais. Esse tipo de prática, porém, foi vista por causar malefícios a vida aquática, animais e seres humanos (PEREIRA, 2002; GIORDANO, 2004).

Poluentes em estado sólido

Os resíduos sólidos gerados pela atividade industrial têm tido intensa variação, em geral, constituídos de cinzas, lodos, óleos, plásticos, papéis, madeiras, fibras sintéticas e naturais, borrachas, metais, vidros e cerâmicas, entre outros (PEREIRA, 2002; GAVRILESCU, 2010). Esse tipo de resíduo tem representado um grande problema ambiental, pois ainda não apresenta uma disposição final adequada (BELTRAME, 2000). Na maior parte dos casos, a disposição de resíduos sólidos tem sido feita em aterros sanitários, construídos e operados, de preferência, com segurança para que não ocorra contato do material com o solo ou que ocorra vazamento dos líquidos para as águas subterrâneas (PEREIRA, 2002; TEIXEIRA et al., 2011). De acordo com TEH et al. (2016), tem havido uma extrema necessidade de diminuir a quantidade de lixo depositado em aterros sanitários.

Poluentes em estado gasoso

Os poluentes gasosos têm sido definidos como qualquer matéria ou energia liberada para a atmosfera, que detêm a propensão de torna-la imprópria ou de causar prejuízos aos seus usos (PHILIPPI JUNIOR, 1987). Os poluentes gasosos, em alguns casos, têm sido

extremamente danosos ao ecossistema, danificando materiais e ocasionando danos para a saúde de seres humanos, animais e plantas (PEREIRA, 2002). Poluentes desse tipo também tem representado um grande problema pois podem ser carregados por vários quilômetros dependendo do clima e da condição topográfica (GAVRILESCU, 2010). Os principais exemplos incluem os óxidos de enxofre (SO₂), os óxidos de nitrogênio (NO e NO₂), gás sulfídrico (H₂S), hidrocarbonetos, mercaptanas, ácido clorídrico. Esses resíduos foram vistos por participar da formação de oxidantes fotoquímicos e ocasionar problemas visuais, respiratórios, além de promover o efeito estufa e a chuva ácida (PEREIRA, 2002).

Tratamento de poluentes

Tratamento de resíduos líquidos

Os sistemas de tratamento de efluentes convencionais, que detêm o objetivo de transformar os poluentes dissolvidos e em suspensão em gases inertes ou sólidos sedimentáveis para posterior separação de fases, têm sido constituídos de etapas, chamadas de níveis unitários (GIORDANO, 2004). A quantidade de processos e níveis necessários para um tratamento eficiente tem dependido da natureza do efluente. Em geral, o primeiro nível do processo tem se consistido na separação das partículas grosseiras do efluente, como a areia, fibras, óleos e gorduras através de grades, peneiras, sedimentadores e flotadores (LIANG et al., 2017). As gorduras têm sido removidas em tanques de separação e os sólidos dissolvidos por métodos físico-químicos como o de coagulação/floculação e adsorção (RODRIGUES et al., 2013; ABO-ELELA et al., 1988; KUSHWAHA et al., 2010; GHALY et al., 2014; PAWAR & BHOSALE et al., 2018).

O nível secundário de tratamento tem se consistido na remoção da porção orgânica dissolvida no efluente, tradicionalmente feito por meio de microrganismos em biorreatores, lagoas de tratamento e filtros biológicos (PEREIRA, 2002; GIORDANO, 2004; AKPOR & MUCHIE, 2011; BHATTACHARJEE, 2017; LIANG et al., 2017). O processo tem sido feito de forma aeróbia, no qual há fornecimento de oxigênio para que os microrganismos biodegradem a matéria orgânica, ou de forma anaeróbia, sem a presença de oxigênio (HARUN et al., 2018). Com o intuito de melhorar a *performance* dos tratamentos biológicos, pesquisas têm sido feitas visando a prospecção de cepas microbianas especializadas na degradação de compostos recalcitrantes (EL-BESTAWY

et al., 2005; SINGH et al., 2016; IVSHINA & KUYUKINA, 2018; MEERBERGEN et al., 2018; TELES et al., 2018). Métodos que propiciam a geração de biogás através de processos biológicos anaeróbios ou a geração de energia elétrica mediante a células combustíveis microbianas também tem sido foco de intensas pesquisas modernas (DO et al., 2018; SALAMA et al., 2019).

O nível terciário do tratamento tem consistido na remoção dos compostos remanescentes, como moléculas recalcitrantes, sais dissolvidos e patógenos presentes no efluente (GIORDANO, 2004; LIANG et al., 2017). Nessa etapa, tem sido comumente utilizado métodos de oxidação avançada e/ou filtração por membrana, (RODRIGUES et al., 2013; TEH et al., 2016; PREMKUMAR et al., 2018). Métodos oxidativos avançados têm incluído o foto-fenton, radiação UV, tratamento com ozônio, coagulação oxidativa e enzimas catalisadoras, responsáveis por apresentarem resultados significativos quando utilizados no tratamento de efluentes (HUSAIN, 2006; RINCÓN & MOTTA, 2014; GAVRILESCU et al., 2015; AKKAYA et al., 2019; MALVESTITI et al., 2019). Métodos de filtração por membrana, de acordo com relatos, também têm sido considerados promissores, principalmente devido à suas capacidades de removerem sais dissolvidos, metais pesados, desreguladores endócrinos e patógenos de águas residuais (BES-PIÁ et al., 2005; GREENLEE et al., 2009; DER BRUGGEN et al., 2017).

Tratamento de resíduos sólidos

Resíduos sólidos, em geral, têm sido reciclados e tratados por processos de compostagem, com a finalidade de estabilizar, diminuir o volume e a toxicidade dos mesmos (GAVRILESCU, 2010; BHAT et al., 2018). Alguns resíduos sólidos, dependendo de sua qualidade, foram vistos por deterem o potencial de serem utilizados na síntese de tijolos e lajotas (ZHAN & POON, 2015; CHEN & WU, 2018). Além disso, certos resíduos sólidos têm apresentado grande quantidade de nutrientes que poderiam ser utilizados como fertilizantes ou condicionadores de solo (PEREIRA, 2002; GIORDANO, 2004; PERIYASAMY et al., 2019). Quanto aos resíduos nocivos, estudos têm indicado a possibilidade de suas reutilizações após tratamentos físico-químicos, bioquímicos ou biológicos de detoxificação (SINGH SP, 2014; TEH et al., 2016; PRABAKAR et al., 2018; ZHAN et al., 2020). Relatos também indicaram a utilização de resíduos sólidos na geração de energia elétrica por meio de métodos de incineração ou

digestão biológica para formar biogás, com grande potencial de aplicação no setor de energias renováveis e sustentabilidade (GAVRILESCU, 2010; SALAMA et al., 2019; SCARLAT et al., 2019; ZHANG et al., 2019).

Tratamento de resíduos gasosos

Os sistemas de tratamento de resíduos gasosos têm sido fundamentados na remoção dos poluentes em suspensão por meio de técnicas de separação de fases (GIORDANO, 2004). De acordo com estudos, filtros de ar têm diminuído de forma significativa a emissão de poluentes atmosférico por plantas industriais (SUBRENAT & LE CLOIREC, 2006; GAVRILESCU, 2010). O desenvolvimento de filtros biológicos, chamados de biofiltros, tem obtido resultados promissores quanto a remoção de partículas e compostos voláteis em resíduos em sua forma gasosa (LESON & WINER, 1991). Estudos também têm indicado a possibilidade de se utilizar os gases quentes emitidos por processos e dispositivos industriais na geração de energia elétrica, diminuindo o consumo de combustíveis e também a emissão de poluentes (LI et al., 2019; POPURI & GARIMELLA, 2020).

Tratamento de solos contaminados

A remoção de poluentes em solos contaminados tem sido feita por meio de técnicas de separação, degradação e contenção dos contaminantes em processos conduzidos “no local” ou “fora do local”, denominados *in* ou *ex situ* (GAVRILESCU, 2010; KUYUKINA et al., 2018; WU et al., 2018). Em geral, os processos têm se utilizado de organismos vivos a partir de técnicas de biorremediação, como controles abióticos, atenuação natural, bioestimulação, bioaugmentação (MA et al., 2018; ITE & IBOK, 2019; VARJANI & UPASANI, 2019). Relatos têm indicado aplicações bem sucedidas de diferentes linhagens de microrganismos, plantas e vermes na metabolização de compostos tóxicos exógenos, chamados de organismos xenobiontes, como hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA), organoclorados e metais pesados (SANDERMANN, 1992; SINGLETON, 1994; STELLA et al., 2017; PENG et al., 2018; OLU-AROTIOWA et al., 2019; RODRIGUEZ-CAMPOS et al., 2019; LIU et al., 2020). Estudos também têm indicado a possibilidade da aplicação de enzimas extracelulares na biorremediação de solos poluídos (KUMAR et al., 2019; THAKUR et al., 2019). Alguns compostos, em

especial pesticidas, herbicidas e metais pesados, entretanto, foram vistos por serem biologicamente ativos, tóxicos, com baixa taxa de biodegradabilidade, podendo lixiviar para as águas subterrâneas e ocasionar em severas contaminações ambientais (GAVRILESCU, 2010; GAVRILESCU et al., 2015).

Tratamento de águas subterrâneas contaminadas

As águas subterrâneas têm sido contaminadas por meio de infiltrações provenientes dos reservatórios de águas residuárias, fossas sépticas, lixiviação de poluentes, disposições abandonadas ou mesmo a partir de águas superficiais contaminadas (BEHERA & REDDY, 2002; PEREIRA, 2002). As técnicas utilizadas na remoção e degradação de poluentes nesse tipo de local, em sua grande maioria, têm sido fundamentadas em métodos de biorremediação. Esses métodos têm se utilizado de organismos vivos capazes de promover o mesmo efeito desejado no tratamento do solo contaminado: remoção, separação, degradação e contenção dos contaminantes (DELLAGNEZZE et al., 2018). Métodos de biorremediação, de acordo com relatos, têm demonstrado sucesso na remoção de poluentes como fenóis, compostos clorados e metais pesados em águas subterrâneas contaminadas (MIKKONEN et al., 2018; SAUNDERS et al., 2018). Outros métodos, como o de sedimentação, eletroquímico e filtração por membranas, também têm sido cogitados com o intuito de serem utilizados no tratamento de águas subterrâneas (AHMADZADEH & DOLATABADI, 2018; CHENG et al., 2018; ČERNÍK et al., 2019; ORIOL et al., 2019)

Otimização de processos

A otimização de processos e a modelagem matemática têm sido amplamente utilizadas no ajuste dos parâmetros operacionais necessários para uma eficiente *performance* de tratamento de efluentes e resíduos. Estudos têm indicado que estratégias de otimização foram responsáveis por melhorar o desempenho e também de diminuir de forma significativa os custos operacionais dos processos de tratamento de diferentes tipos de resíduos industriais (DENTEL, 1991; SADRI MOGHADDAM et al., 2010; KIM, 2016; NAJAFPOOR et al., 2017; AKKAYA et al., 2019; GHAEDI et al., 2019; MALVESTITI et al., 2019). A otimização também foi vista por deter o potencial de ser aplicada em qualquer etapa do processo industrial, podendo ocasionar uma melhora na

qualidade, rendimento e diminuição do gasto de matéria-prima de processos industriais (PORTER et al. 1997; RODRIGUES & IEMMA, 2005; AGGARWAL et al., 2006; BEZERRA et al., 2008; VIEIRA et al., 2016).

Descentralização do sistema de tratamento

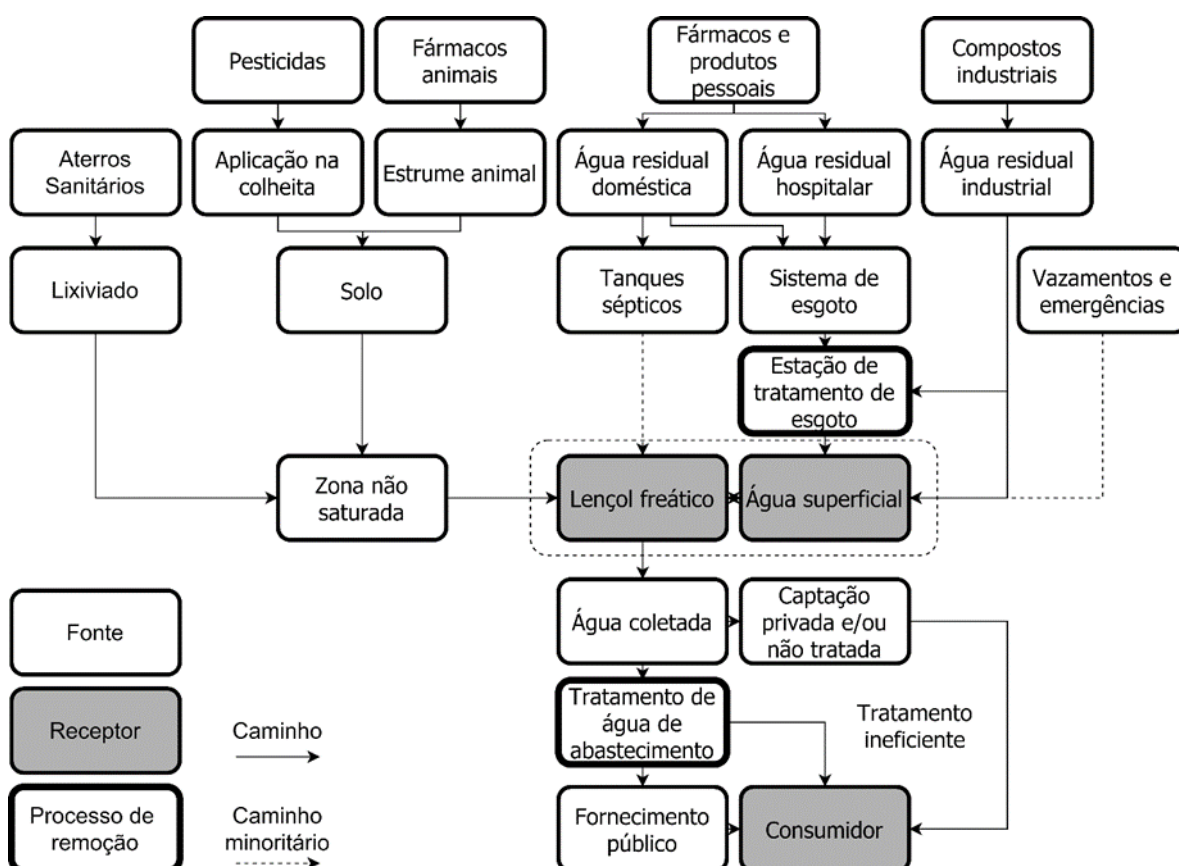
O esgoto doméstico, em geral, tem sido coletado e dispensado em grandes galerias subterrâneas, que transportam os resíduos do local de produção até a planta de tratamento (PEREIRA, 2002; GIORDANO, 2004). Esse tipo de sistema, no entanto, foi visto por requerer grande investimento em termos de infraestrutura e sua implementação têm se demonstrado dispendiosa em termos de custos (VAN LIER & LETTINGA, 1999). A descentralização do sistema de tratamento tem sido desenvolvida envolta em estratégias que visam tratar o esgoto de forma concentrada, independente e no próprio local. Esse tipo de abordagem tem considerado as peculiaridades de cada água residual e foi vista por apresentar melhorias na eficiência em termos de *performance*, além de ter possibilitado a reutilização da água, dos nutrientes e também dos produtos intermediários gerados no processo de tratamento, como energia, lodo e compostos mineralizados (VAN LIER & LETTINGA, 1999; GAVRILESCU, 2010; JUNG et al., 2018; PHILIP et al., 2018).

Sistemas descentralizados de tratamento, em geral, têm possibilitado uma abordagem mais sustentável e ecológica em relação aos sistemas convencionais, passíveis de serem aplicados em áreas rurais e urbanas (BURKHARD et al., 2000). As estratégias referentes ao tratamento de resíduos industriais têm seguido a mesma tendência. Tem sido aconselhado que o resíduo gerado pela planta industrial seja tratado no próprio local de origem, evitando a mistura com o esgoto doméstico tradicional ou a necessidade do transporte do material (PEREIRA, 2002; GIORDANO, 2004; GAVRILESCU et al., 2015). Devido a possibilidade de ocorrer efeitos sinérgicos de toxicidade, também tem sido recomendado o tratamento dos resíduos em etapas independentes e de forma dedicada, ou seja, um tratamento específico para cada etapa unitária do processo industrial (CORREIA et al., 1994; HOFFMAN et al., 2002; WANG et al., 2002; EVANS & FURLONG, 2003). O desafio têm sido o desenvolvimento de sistemas descentralizados, que sejam robustos, eficientes, confiáveis, sustentáveis e também específicos, ou seja, que consideram as peculiaridades de cada localização e tipo resíduo (VAN LIER & LETTINGA, 1999; GAVRILESCU, 2010).

Monitoramento de resíduos

Técnicas analíticas de monitoramento de resíduos, utilizadas para qualificar e quantificar o potencial que compostos detêm em causar danos e desequilíbrios ambientais, tem tido grande importância na determinação das rotas e dos impactos causados por poluentes no meio ambiente, como demonstrado na Figura 1.1 (PEREIRA, 2002; GIORDANO, 2004; GAVRILESCU et al., 2015). O monitoramento tem considerado os aspectos físicos, químicos, biológicos dos resíduos, os efeitos que os mesmos causam nos ecossistemas, e sido utilizado na avaliação da qualidade do solo e água, implementação de novas tecnologias de tratamento de água e efluentes, desenvolvimento de ferramentas para melhores gestões industriais, técnicas de biorremediação, métodos de reflorestamento e também de agricultura sustentável (HOVI et al., 2001; HUNGER, 2005; LACERDA et al., 2019; MAINARDI & BIDOIA, 2020).

Figura 1.1. Diagrama das fontes e caminhos percorridos por alguns poluentes ambientais (sem escala).



Autoria de STUART et al. (2012), citado em GAVRILESCU et al. (2015).

Métodos e equipamentos que possibilitam a detecção de baixas concentrações de poluentes têm sido imprescindíveis em estudos de monitoramento de resíduos (MORIARTY et al., 1988; GAVRILESCU et al., 2015; HASSAN et al., 2016). Bioensaios e biosensores, sistemas capazes de detectar a presença de um substrato a partir de componentes biológicos, tem obtido sucesso na determinação da toxicidade de amostras ambientais e detecção de poluentes como metais pesados, compostos fenólicos, fármaco, patógenos (KAHRU et al., 2005; ANTUNES et al., 2008; ADEGOKE et al., 2019; HURTADO-GALLEGO et al., 2019). Nos últimos anos, estudos genômicos têm sido utilizados com maior frequência na determinação dos efeitos de poluentes a nível molecular e também na definição de seus caminhos em níveis de comunidades (STUART et al., 2012; GAVRILESCU et al., 2015). Tem sido aconselhado, entretanto, uma estimativa adequada referente ao impacto dos poluentes no ambiente com o intuito de se evitar reações exacerbadas de compostos que não representam um perigo ambiental real (CLARKE & ANLIKER, 1984).

Uso consciente e reciclagem

O “uso consciente”, também chamado de “uso racional”, tem visado a diminuição da utilização de água, matéria prima e componentes do processo industrial, e sido considerado como uma estratégia crucial na diminuição dos custos operacionais das indústrias modernas. As estratégias têm visado a utilização de métodos e maquinários modernos, com manutenção em dia, arranjo otimizado, e enfatizado a saúde dos funcionários e clientes (BELTRAME, 2000; GUARATINI & ZANONI, 2000; GIORDANO, 2004). A diminuição do consumo de água, por exemplo, tem indicado que pode resultar em uma menor geração de efluentes e minimizar, ou mesmo eliminar, a carga poluidora emitida por plantas industriais (PEREIRA, 2002). A estratégia também foi vista por ser viável de ser empregada na recuperação e reuso de outras matérias primas, propiciando também a diminuição dos recursos necessários para operação dos processos industriais (SCHWARZ & STEININGER, 1997; VAN LIER & LETTINGA, 1999; BELTRAME, 2000). De acordo com relatos, a reciclagem, recuperação e reutilização de água e materiais, foram vistas por ocasionarem em uma significativa diminuição no impacto causado pelos poluentes no meio ambiente, aumento da vida útil de matérias-primas e ocasionado uma significativa diminuição dos custos gerais de produção (PEREIRA, 2002; AKPOR & MUCHIE, 2011; HOLKAR et al., 2016; TEH et al., 2016).

Prevenção de poluição

A prevenção à poluição tem sido referida como qualquer prática que vise a diminuição e/ou eliminação da carga de poluentes (PEREIRA, 2002). As estratégias têm visado a adequação dos equipamentos, processos e procedimentos, reformulação e replanejamento de produtos, e também a substituição de matérias-primas nocivas (FREEMAN et al., 1992). Tem sido recomendado que os efluentes industriais sejam mantidos de forma separada das águas pluviais e esgoto doméstico tradicional, pois grandes variações de vazão e composição ao longo do tempo têm tornado o processo de tratamento mais oneroso e complexo (PEREIRA, 2002; GIORDANO, 2004; SKELLY, 2008). A otimização do arranjo da planta industrial também tem sido considerada como grande responsável por diminuir as perdas possíveis. As indústrias têm sido aconselhadas a planejar os tanques e tubulações com menor comprimento possível, com boa relação entre o volume e a superfície interna, e com esquemas que favoreceram a limpeza e manutenção (VAN LIER & LETTINGA, 1999; GIORDANO, 2004). Com o intuito de desenvolver estratégias que visam diminuir a geração de substâncias nocivas durante os processos industriais, os pesquisadores têm recomendado também a participação de trabalhadores, membros da comunidade e profissionais de diferentes seguimentos (FREEMAN et al., 1992; CHAPMAN, 1995; BEHERA & REDDY, 2002).

Licenciamento ambiental

O licenciamento das atividades industriais tem sido fundamentado em estudos que avaliam o impacto do empreendimento no meio ambiente (GIORDANO, 2004). A definição dos parâmetros tem sido feita a partir de estudos de biomonitoramento, considerando também aspectos quanto a segurança e higiene no ambiente de trabalho e na comunidade (NEDER, 1992; PEREIRA, 2002; TARIQ et al., 2006). Os licenciamentos têm incluído pessoas situadas em diversas escalas e funções dentro da organização, além de diferentes tipos de profissionais e também membros da sociedade (CHAPMAN, 1995; PEREIRA, 2002). Tem sido aconselhado uma abordagem realista referente aos impactos históricos e atuais dos projetos, e considerado a modernização de técnicas, processos e gestão empresarial. Sobre tudo, tem se evitado condições adversas ao meio ambiente e à saúde dos seres humanos, incluindo condições de trabalho

insalubres, degradantes e que possam ocasionar acidentes (NEDER, 1992; GIORDANO, 2004).

Em termos organizacionais, tem sido aconselhado maiores investimentos em setores como os de controle da poluição, segurança do trabalho e preservação do meio ambiente. Esse tipo de investimento foi visto, inclusive, por poder ser utilizado como um indutor de inovação, motivação empresarial e estratégia de mercado (NEDER, 1992; YOUNG & LUSTOSA, 2001). As tendências também têm buscado a construção de uma “agenda” político-institucional unificada na definição das normativas, em que seja considerado o momento socioambiental brasileiro, integrando o controle da poluição, atividades de higiene e também segurança do trabalho (NEDER, 1992). A política adotada tem sido aconselhada a ser influenciadora e também influenciável nas decisões, dialogando com consultores nacionais e estrangeiros, visando, em especial, a promoção de melhor qualidade ao meio ambiente e a vida como um todo (FREEMAN et al., 1992; NEDER, 1992; CHAPMAN, 1995; BEHERA & REDDY, 2002).

Considerações finais

Ainda que muito importante, o setor industrial tem sido um dos grandes responsáveis por gerar grande quantidade de poluição. Estudos, entretanto, têm indicado que resíduos industriais, sejam sólidos, líquidos ou gasosos, podem ter sua carga poluidora significativamente diminuída por meio de métodos de tratamento. Além disso, técnicas de biorremediação de solos e águas subterrâneas, voltadas para o tratamento de áreas já contaminadas, também foram vistas como viáveis de serem aplicadas. Em especial, tem havido grande foco em métodos que reciclam os recursos úteis e geram energia durante os processos de tratamento.

A descentralização e otimização dos sistemas de tratamento e de produção, além da utilização consciente e reuso dos recursos naturais, têm sido temas cada vez mais difundidos, capazes de aumentar o rendimento e diminuir de forma significativa os custos gerais dos processamentos. A implementação das estratégias, entretanto, ainda tem representado um grande desafio, requerendo robustez, confiabilidade e alta especificidade quanto aos diferentes tipos e localizações dos resíduos e dos recursos disponíveis. Métodos de monitoramento de resíduos têm tido suma importância na determinação do

impacto causado pelos resíduos industriais, e também no desenvolvimento e aplicação de novas estratégias de tratamento de resíduos e gestão industrial.

O licenciamento ambiental tem enfatizado medidas de diminuição e prevenção da formação de substâncias nocivas durante os processos industriais, visando um consenso a nível internacional sobre temas relevantes e suas soluções. Os objetivos têm focado no desenvolvimento de novas tecnologias, modernização de técnicas e gestões, qualificação e melhores salários de funcionários, além da construção de uma agenda político-institucional unificada, com a participação de diversos membros da sociedade, profissionais e pesquisadores. Em especial, as normativas têm considerado o momento socioambiental brasileiro, com intuito de prover melhor qualidade ao meio ambiente e a vida como um todo. A partir desta revisão, espera-se a construção de uma nova percepção sobre as formas de se diminuir, ou mesmo, eliminar a carga poluidora emitida pelas plantas industriais.

Referências bibliográficas

- ABO-ELELA, S. I.; EL-GOHARY, F. A.; ALI, H. I.; WAHAAB, R. S. A. Treatability studies of textile wastewater. **Environmental Technology Letters**, v. 9, n. 2, p. 101–108, 1 fev. 1988.
- ADEGOKE, A. A.; SINGH, G.; STENSTRÖM, T. A. Biosensors for monitoring pharmaceutical nanocontaminants and drug resistant bacteria in surface water, subsurface water and wastewater effluent for reuse. **Nanoparticles in Pharmacotherapy**, p. 525–559, 2019.
- AGGARWAL, V. K.; STAUBITZ, A. C.; OWEN, M. Optimization of the Mizoroki–Heck Reaction Using Design of Experiment (DoE). **Organic Process Research & Development**, v. 10, n. 1, p. 64–69, jan. 2006.
- AHMADZADEH, S.; DOLATABADI, M. Modeling and kinetics study of electrochemical peroxidation process for mineralization of bisphenol A; a new paradigm for groundwater treatment. **Journal of Molecular Liquids**, v. 254, p. 76–82, mar. 2018.
- AKKAYA, G. K.; ERKAN, H. S.; SEKMAN, E.; TOP, S.; KARAMAN, H.; BILGILI, M. S.; ENGIN, G. O. Modeling and optimizing Fenton and electro-Fenton processes for dairy wastewater treatment using response surface methodology. **International Journal of Environmental Science and Technology**, v. 16, n. 5, p. 2343–2358, maio 2019.
- AKPOR, O. B.; MUCHIE, B. Environmental and public health implications of wastewater quality. **African Journal of Biotechnology**, v. 10, n. 13, p. 2379–2387, 2011.
- ANTIZAR-LADISLAO, B.; TURRION-GOMEZ, J. L. Decentralized Energy from Waste Systems. **Energies**, v. 3, n. 2, p. 194–205, 28 jan. 2010.
- ANTUNES, R.; FERRAZ, D.; GARCIA, L.; THOMAZ, D.; LUQUE, R.; LOBÓN, G.; GIL, E.; LOPES, F. Development of a Polyphenol Oxidase Biosensor from Jenipapo Fruit

Extract (*Genipa americana* L.) and Determination of Phenolic Compounds in Textile Industrial Effluents. **Biosensors**, v. 8, n. 2, p. 47, 15 maio 2018.

BEHERA, B.; REDDY, V. R. Environment and accountability: Impact of industrial pollution on rural communities. **Economic and Political Weekly**, p. 257-265, 2002.

BELTRAME, L. T. C. **Caracterização de Efluente Têxtil e Proposta de Tratamento**. 2000. 161 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2000.

BES-PIÁ, A.; IBORRA-CLAR, M. I.; IBORRA-CLAR, A.; MENDOZA-ROCA, J. A.; CUARTAS-URIBE, B.; ALCAINA-MIRANDA, M. I. Nanofiltration of textile industry wastewater using a physicochemical process as a pre-treatment. **Desalination**, v. 178, n. 1-3, p. 343-349, jul. 2005.

BEZERRA, M. A.; SANTELLI, R. E.; OLIVEIRA, E. P.; VILLAR, L. S.; ESCALEIRA, L. A. Response surface methodology (RSM) as a tool for optimization in analytical chemistry. **Talanta**, v. 76, n. 5, p. 965-977, 15 set. 2008.

BHAT, S. A.; SINGH, S.; SINGH, J.; KUMAR, S.; BHAWANA; VIG, A. P. Bioremediation and detoxification of industrial wastes by earthworms: Vermicompost as powerful crop nutrient in sustainable agriculture. **Bioresource Technology**, v. 252, p. 172-179, mar. 2018.

BHATTACHARJEE, S. Removal of Biological Organic Matter and Suspended Solid from Textile Wastewater Using Anaerobic-Aerobic Process: A Review of an Industrial Implementation. **Journal of Scientific Research**, v. 9, n. 2, p. 267-275, 20 abr. 2017.

BURKHARD, R.; DELETIC, A.; CRAIG, A. Techniques for water and wastewater management: a review of techniques and their integration in planning. **Urban Water**, v. 2, n. 3, p. 197-221, set. 2000.

CASTELLET-VICIANO, L.; HERNÁNDEZ-CHOVER, V.; HERNÁNDEZ-SANCHO, F. Modelling the energy costs of the wastewater treatment process: The influence of the aging factor. **Science of The Total Environment**, v. 625, p. 363-372, jun. 2018.

ČERNÍK, M.; NOSEK, J.; FILIP, J.; HRABAL, J.; ELLIOTT, D. W.; ZBOŘIL, R. Electric-field enhanced reactivity and migration of iron nanoparticles with implications for groundwater treatment technologies: Proof of concept. **Water Research**, v. 154, p. 361-369, maio 2019.

CHAPMAN, P. M. Ecotoxicology and pollution—Key issues. **Marine Pollution Bulletin**, v. 31, n. 4-12, p. 167-177, abr. 1995.

CHEN, C.; WU, H. Lightweight bricks manufactured from ground soil, textile sludge, and coal ash. **Environmental Technology**, v. 39, n. 11, p. 1359-1367, 3 jun. 2018.

CHENG, Y.; HUANG, T.; CHENG, L.; SUN, Y.; ZHU, L.; LI, Y. Structural characteristic and ammonium and manganese catalytic activity of two types of filter media in groundwater treatment. **Journal of Environmental Sciences**, v. 72, p. 89-97, out. 2018.

CLARK, J. S., CARPENTER, S. R., BARBER, M., COLLINS, S., DOBSON, A., FOLEY, J. A., LODGE, D. M., PASCUAL, M., PIELKE, R., PIZER, W.; PRINGLE, C. Ecological Forecasts: an emerging imperative: An Emerging Imperative. **Science**, v. 293, n. 5530, p. 657-660, 2001.

- CLARKE, E. A.; ANLIKER, R. Safety in Use of Organic Colorants: Health and Safety Aspects. **Review of Progress in Coloration and Related Topics**, v. 14, n. 1, p. 84–89, 1984.
- CORREIA, V. M.; STEPHENSON, T.; JUDD, S. J. Characterisation of textile wastewaters - a review. **Environmental Technology**, v. 15, n. 10, p. 917–929, out. 1994.
- DELLAGNEZZE, B. M.; GOMES, M. B.; DE OLIVEIRA, V. M. Microbes and Petroleum Bioremediation. **Microbial Action on Hydrocarbons**, p. 97-123, 2018.
- DENTEL, S. K. Coagulant control in water treatment. **Critical Reviews in Environmental Control**, v. 21, n. 1, p. 41–135, jan. 1991.
- DER BRUGGEN, B. V.; CANBOLAT, Ç. B.; LIN, J.; LUIS, P. The Potential of Membrane Technology for Treatment of Textile Wastewater. **Green Chemistry and Sustainable Technology**, p. 349-380, 2017.
- DEY, S.; ISLAM, A. A review on textile wastewater characterization in Bangladesh. **Resources and Environment**, v. 5, n. 1, p. 15-44, 2015.
- DO, M. H.; NGO, H. H.; GUO, W. S.; LIU, Y.; CHANG, S. W.; NGUYEN, D. D.; NGHIEM, L. D.; NI, B. J. Challenges in the application of microbial fuel cells to wastewater treatment and energy production: A mini review. **Science of the Total Environment**, v. 639, p. 910–920, out. 2018.
- DOS SANTOS, J. A.; VIEIRA, J. M. F.; VIDEIRA, A.; MEIRELLES, L. A.; RODRIGUES, A.; TANIWAKI, M. H.; SETTE, L. D. Marine-derived fungus *Aspergillus cf. tubingensis* LAMAI 31: a new genetic resource for xylanase production. **AMB Express**, v. 6, n. 1, p. 25, dez. 2016.
- EL-BESTAWY, E.; EL-MASRY, M. H.; EL-ADL, N. E. The Potentiality of Free Gram-negative Bacteria for Removing Oil and Grease from Contaminated Industrial Effluents. **World Journal of Microbiology and Biotechnology**, v. 21, n. 6–7, p. 815–822, out. 2005.
- EVANS, G. G.; FURLONG, J. **Environmental biotechnology: theory and application**. John Wiley & Sons, 2003. 285p.
- FREEMAN, H.; HARTEN, T.; SPRINGER, J.; RANDALL, P.; CURRAN, M. A.; STONE, K. Industrial Pollution Prevention! A Critical Review. **Journal of the Air & Waste Management Association**, v. 42, n. 5, p. 618–656, maio 1992.
- GAVRILESCU, M. Environmental biotechnology: achievements, opportunities and challenges. **Dynamic biochemistry, process biotechnology and molecular biology**, v. 4, n. 1, p. 1-36, 2010.
- GAVRILESCU, M.; DEMNEROVÁ, K.; AAMAND, J.; AGATHOS, S.; FAVA, F. Emerging pollutants in the environment: present and future challenges in biomonitoring, ecological risks and bioremediation. **New Biotechnology**, v. 32, n. 1, p. 147–156, jan. 2015.
- GEEM, Z. W.; CHUNG, S. Y.; KIM, J.-H. Improved Optimization for Wastewater Treatment and Reuse System Using Computational Intelligence. **Complexity**, v. 2018, p. 1–8, 2018.
- GHAEDI, A. M.; KARAMIPOUR, S.; VAFAEI, A.; BANESHI, M. M.; KIAROSTAMI, V. Optimization and modeling of simultaneous ultrasound-assisted adsorption of ternary dyes using copper oxide nanoparticles immobilized on activated carbon using response

surface methodology and artificial neural network. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 51, p. 264–280, mar. 2019.

GHALY, A. E.; ANANTHASHANKAR, R.; ALHATTAB, M. V.; RAMAKRISHNAN, V. V. Production, characterization and treatment of textile effluents: a critical review. **Journal of Chemical Engineering & Process Technology**, v. 5, n. 1, p. 1-19, 2014.

GIORDANO, G. Tratamento e controle de efluentes industriais. **Revista ABES**, v. 4, n. 76, 2004.

GIOVANELLA, P.; BENTO, F.; CABRAL, L.; GIANELLO, C.; CAMARGO, F. A. O. Isolamento e seleção de micro-organismos resistentes e capazes de volatilizar mercúrio. **Química Nova**, v. 34, n. 2, p. 232–236, 2011.

GREENLEE, L. F.; LAWLER, D. F.; FREEMAN, B. D.; MARROT, B.; MOULIN, P. Reverse osmosis desalination: Water sources, technology, and today's challenges. **Water Research**, v. 43, n. 9, p. 2317–2348, maio 2009.

GUARATINI, C. C. I.; ZANONI, M. V. B. Corantes têxteis. **Química Nova**, v. 23, n. 1, p. 71–78, fev. 2000.

HARUN, N.; IBRAHIM, W. H. W.; LUKMAN, M. F.; YUSOFF, M. H. M.; DAUD, N. F. S.; ZAINOL, N. Process Simulation of Anaerobic Digestion Process for Municipal Solid Waste Treatment: **Anaerobic Digestion Processes**, p. 71-83, 2018.

HASSAN, S. H. A.; VAN GINKEL, S. W.; HUSSEIN, M. A. M.; ABSKHARON, R.; OH, S.-E. Toxicity assessment using different bioassays and microbial biosensors. **Environment International**, v. 92–93, p. 106–118, jul. 2016.

HOFFMAN, D. J.; RATTNER, B. A.; BURTON, G. A.; CAIRNS, J. **Handbook of ecotoxicology**. CRC press, 2002.

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

HOPE, B. K. An examination of ecological risk assessment and management practices. **Environment International**, v. 32, n. 8, p. 983–995, dez. 2006.

HOVI, T.; STENVIK, M.; PARTANEN, H.; KANGAS, A. Poliovirus surveillance by examining sewage specimens. Quantitative recovery of virus after introduction into sewerage at remote upstream location. **Epidemiology and Infection**, v. 127, n. 01, p. 101-106, 2001.

HUNGER, K. Toxicology and toxicological testing of colorants. **Review of Progress in Coloration and Related Topics**, v. 35, p. 76, 2005.

HURTADO-GALLEGO, J.; PULIDO-REYES, G.; GONZÁLEZ-PLEITER, M.; FERNÁNDEZ-PIÑAS, F. Luminescent Microbial Bioassays and Microalgal Biosensors as Tools for Environmental Toxicity Evaluation. **Handbook of Cell Biosensors**, p. 1-58, 2019.

HUSAIN, Q. Potential Applications of the Oxidoreductive Enzymes in the Decolorization and Detoxification of Textile and Other Synthetic Dyes from Polluted Water: A Review. **Critical Reviews in Biotechnology**, v. 26, n. 4, p. 201–221, jan. 2006.

ITE, A. E.; IBOK, U. J. Role of Plants and Microbes in Bioremediation of Petroleum Hydrocarbons Contaminated Soils. **International Journal of Environmental Bioremediation & Biodegradation**, v. 7, n. 1, p. 1-19, 2019.

- IVSHINA, I. B.; KUYUKINA, M. S. Specialized Microbial Resource Centers: a driving force of the growing bioeconomy: A Driving Force of the Growing Bioeconomy. **Soil Biology**, p. 111-139, 2018.
- JUNG, Y. T.; NARAYANAN, N. C.; CHENG, Y.-L. Cost comparison of centralized and decentralized wastewater management systems using optimization model. **Journal of Environmental Management**, v. 213, p. 90–97, maio 2018.
- KAHRU, A.; IVASK, A.; KASEMETS, K.; PÕLLUMAA, L.; KURVET, I.; FRANÇOIS, M.; DUBOURGUIER, H.-C. Biotests and biosensors in ecotoxicological risk assessment of field soils polluted with zinc, lead, and cadmium. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 24, n. 11, p. 2973, 2005.
- KANU, I.; ACHI, O. K. Industrial effluents and their impact on water quality of receiving rivers in Nigeria. **Journal of applied technology in environmental sanitation**, v. 1, n. 1, p. 75-86, 2011.
- KIM, S.-C. Application of response surface method as an experimental design to optimize coagulation–flocculation process for pre-treating paper wastewater. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 38, p. 93–102, jun. 2016.
- KUMAR, G.; PRASAD, J. S.; SUMAN, A.; PANDEY, G. Bioremediation of petroleum hydrocarbon-polluted soil using microbial enzymes. **Smart Bioremediation Technologies**, p. 307-317, 2019.
- KUSHWAHA, J. P.; SRIVASTAVA, V. C.; MALL, I. D. Treatment of dairy wastewater by commercial activated carbon and bagasse fly ash: Parametric, kinetic and equilibrium modelling, disposal studies. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 10, p. 3474–3483, maio 2010
- KUYUKINA, M.; KRIVORUCHKO, A.; IVSHINA, I. Hydrocarbon- and metal-polluted soil bioremediation: progress and challenges. **Microbiology Australia**, v. 39, n. 3, p. 133, 2018.
- LACERDA, L. T.; GUSMÃO, L. F. P.; RODRIGUES, A. Fungal communities in different aged leaves of Eucalyptus microcorys F. Muell. **Brazilian Journal of Botany**, v. 42, n. 3, p. 499–508, set. 2019.
- LESON, G.; WINER, A. M. Biofiltration: An Innovative Air Pollution Control Technology For VOC Emissions. **Journal of the Air & Waste Management Association**, v. 41, n. 8, p. 1045–1054, ago. 1991.
- LI, D.; WANG, J.; DING, Y.; YAO, H.; HUANG, Y. Dynamic thermal management for industrial waste heat recovery based on phase change material thermal storage. **Applied Energy**, v. 236, p. 1168–1182, fev. 2019.
- LIANG, Y.; ZHU, H.; BAÑUELOS, G.; YAN, B.; ZHOU, Q.; YU, X.; CHENG, X. Constructed wetlands for saline wastewater treatment: A review. **Ecological Engineering**, v. 98, p. 275–285, jan. 2017.
- LIU, Y.; WANG, W.; SHAH, S. B.; ZANAROLI, G.; XU, P.; TANG, H. Phenol biodegradation by Acinetobacter radioresistens APH1 and its application in soil bioremediation. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 104, n. 1, p. 427–437, jan. 2020.
- MA, L.; DENG, F.; YANG, C.; GUO, C.; DANG, Z. Bioremediation of PAH-contaminated farmland: field experiment. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 25, n. 1, p. 64–72, jan. 2018.

- MAINARDI, P. H.; BIDOIA, E. D. Microbial Population Inhibition Method Through Spectrophotometry Absorption of Visible Light Applied to Ecotoxicological Analyses. **Journal of Applied Biotechnology**, v. 8, n. 1, p. 1, 30 mar. 2020.
- MALVESTITI, J. A.; FAGNANI, E.; SIMÃO, D.; DANTAS, R. F. Optimization of UV/H₂O₂ and ozone wastewater treatment by the experimental design methodology. **Environmental Technology**, v. 40, n. 15, p. 1910–1922, 3 jul. 2019.
- MEERBERGEN, K.; WILLEMS, K. A.; DEWIL, R.; VAN IMPE, J.; APPELS, L.; LIEVENS, B. Isolation and screening of bacterial isolates from wastewater treatment plants to decolorize azo dyes. **Journal of Bioscience and Bioengineering**, v. 125, n. 4, p. 448–456, abr. 2018.
- MIKKONEN, A.; YLÄRANTA, K.; TIROLA, M.; DUTRA, L. A. L.; SALMI, P.; ROMANTSCHUK, M.; COPLEY, S.; IKÄHEIMO, J.; SINKKONEN, A. Successful aerobic bioremediation of groundwater contaminated with higher chlorinated phenols by indigenous degrader bacteria. **Water Research**, v. 138, p. 118–128, jul. 2018.
- MISHRA, S.; CHOWDHARY, P.; BHARAGAVA, R. N. Conventional Methods for the Removal of Industrial Pollutants, Their Merits and Demerits. In: BHARAGAVA, R. N.; CHOWDHARY, P. **Emerging and Eco-Friendly Approaches for Waste Management**. Singapore: Springer Singapore, 2019. p. 1–31.
- MIŠÍK, M.; MIČIETA, K.; SOLENSKÁ, M.; MIŠÍKOVÁ, K.; PISARČÍKOVÁ, H.; KNASMÜLLER, S. In situ biomonitoring of the genotoxic effects of mixed industrial emissions using the Tradescantia micronucleus and pollen abortion tests with wild life plants: Demonstration of the efficacy of emission controls in an eastern European city. **Environmental Pollution**, v. 145, n. 2, p. 459–466, jan. 2007.
- MORIARTY, F. Ecotoxicology. **Human Toxicology**, v. 7, n. 5, p. 437–441, set. 1988.
- NAJAFPOOR, A. A.; DAVOUDI, M.; RAHMANPOUR SALMANI, E. Decolorization of synthetic textile wastewater using electrochemical cell divided by cellulosic separator. **Journal of Environmental Health Science and Engineering**, v. 15, n. 1, p. 11, dez. 2017.
- NEDER, R. T. Há política ambiental para a indústria brasileira? **Revista de Administração de Empresas**, v. 32, n. 2, p. 6–13, jun. 1992.
- OLU-AROTIOWA, O.; AJANI, A.; AREMU, M.; AGARRY, S. Bioremediation of Atrazine Herbicide Contaminated Soil Using Different Bioremediation Strategies. **Journal of Applied Sciences and Environmental Management**, v. 23, n. 1, p. 99, 15 fev. 2019.
- ORIOLO, R.; CLEMATIS, D.; BRILLAS, E.; CORTINA, J. L.; PANIZZA, M.; SIRÉS, I. Groundwater Treatment using a Solid Polymer Electrolyte Cell with Mesh Electrodes. **ChemElectroChem**, v. 6, n. 4, p. 1235–1243, 15 fev. 2019.
- PAWAR, P. R.; BHOSALE, S. M. Heavy Metal Toxicity, Health Hazards and their Removal Technique by Natural Adsorbents: A Short Overview. **International Journal of Current Engineering and Technology**, v. 8, n. 02, 3 abr. 2018.
- PENG, W.; LI, X.; SONG, J.; JIANG, W.; LIU, Y.; FAN, W. Bioremediation of cadmium- and zinc-contaminated soil using Rhodobacter sphaeroides. **Chemosphere**, v. 197, p. 33–41, abr. 2018.
- PEREIRA, J. A. R. **Geração de resíduos industriais e controle ambiental**. Centro Tecnológico da Universidade Federal do Pará, 2002. 31p.

- PERIYASAMY, A. P.; RWAHWIRE, S.; ZHAO, Y. Environmental Friendly Textile Processing. In: MARTÍNEZ, L. M. T.; KHARISSOVA, O. V.; KHARISOV, B. I. **Handbook of Ecomaterials**. Cham: Springer International Publishing, 2019. p. 1521–1558.
- PHILIP, L.; RAMPRASAD, C.; KRITHIKA, D. Sustainable Wastewater Management Through Decentralized Systems: case studies: Case Studies. **Water Scarcity and Ways to Reduce the Impact**, p. 15-45, 2018.
- PHILIPPI JUNIOR, A. **Controle de poluição ambiental: implantação de sistema de financiamento**. 1987. 257 p. Tese (Doutorado em Saúde Pública) - Universidade de São Paulo, São Paulo, 1987.
- POPURI, A. K.; GARIMELLA, P. Heat transfer studies in a laboratory vertical riser system suitable for waste heat recovery from industrial waste exhaust gases. **Chemical Engineering Communications**, p. 1–8, 6 jan. 2020.
- PORTER, S. C.; VERSEPUT, R. P.; CUNNINGHAM, C. R. Process optimization using design of experiments. **Pharmaceutical technology**, v. 21, n. 10, p. 60-71, 1997.
- PRABAKAR, D.; SUVETHA K, S.; MANIMUDI, V. T.; MATHIMANI, T.; KUMAR, G.; RENE, E. R.; PUGAZHENDHI, A. Pretreatment technologies for industrial effluents: Critical review on bioenergy production and environmental concerns. **Journal of Environmental Management**, v. 218, p. 165–180, jul. 2018.
- PREMKUMAR, M. P.; THIRUVENGADARAVI, K. V.; SENTHIL KUMAR, P.; NANDAGOPAL, J.; SIVANESAN, S. Eco-Friendly Treatment Strategies for Wastewater Containing Dyes and Heavy Metals. In: GUPTA, T.; AGARWAL, A. K.; AGARWAL, R. A.; LABHSETWAR, N. K. **Environmental Contaminants**. Singapore: Springer Singapore, 2018. p. 317–360.
- QIAO, J.; ZHANG, W. Dynamic multi-objective optimization control for wastewater treatment process. **Neural Computing and Applications**, v. 29, n. 11, p. 1261–1271, jun. 2018.
- RINCÓN, G. J.; LA MOTTA, E. J. Simultaneous removal of oil and grease, and heavy metals from artificial bilge water using electro-coagulation/flotation. **Journal of Environmental Management**, v. 144, p. 42–50, nov. 2014.
- RODRIGUES, C. S. D.; MADEIRA, L. M.; BOAVENTURA, R. A. R. Treatment of textile dye wastewaters using ferrous sulphate in a chemical coagulation/flocculation process. **Environmental Technology**, v. 34, n. 6, p. 719–729, mar. 2013.
- RODRIGUES, M. I.; IEMMA, A. F. **Planejamento de experimentos e otimização de processos: uma estratégia sequencial de planejamentos**. Casa do Pão Editora, 2005. 329p.
- RODRIGUEZ-CAMPOS, J.; PERALES-GARCIA, A.; HERNANDEZ-CARBALLO, J.; MARTINEZ-RABELO, F.; HERNÁNDEZ-CASTELLANOS, B.; BAROIS, I.; CONTRERAS-RAMOS, S. M. Bioremediation of soil contaminated by hydrocarbons with the combination of three technologies: bioaugmentation, phytoremediation, and vermiremediation. **Journal of Soils and Sediments**, v. 19, n. 4, p. 1981–1994, abr. 2019.
- SADRI MOGHADDAM, S.; ALAVI MOGHADDAM, M. R.; ARAMI, M. Coagulation/flocculation process for dye removal using sludge from water treatment plant: Optimization through response surface methodology. **Journal of Hazardous Materials**, v. 175, n. 1–3, p. 651–657, mar. 2010.

- SALAMA, E.-S.; SAHA, S.; KURADE, M. B.; DEV, S.; CHANG, S. W.; JEON, B.-H. Recent trends in anaerobic co-digestion: Fat, oil, and grease (FOG) for enhanced biomethanation. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 70, p. 22–42, jan. 2019.
- SANDERMANN, H. Plant metabolism of xenobiotics. **Trends in Biochemical Sciences**, v. 17, n. 2, p. 82–84, fev. 1992.
- SAUNDERS, J. A.; LEE, M.-K.; DHAKAL, P.; GHANDEHARI, S. S.; WILSON, T.; BILLOR, M. Z.; UDDIN, A. Bioremediation of arsenic-contaminated groundwater by sequestration of arsenic in biogenic pyrite. **Applied Geochemistry**, v. 96, p. 233–243, set. 2018.
- SCARLAT, N.; FAHL, F.; DALLEMAND, J.-F. Status and Opportunities for Energy Recovery from Municipal Solid Waste in Europe. **Waste and Biomass Valorization**, v. 10, n. 9, p. 2425–2444, set. 2019.
- SCHWARZ, E. J.; STEININGER, K. W. Implementing nature's lesson: The industrial recycling network enhancing regional development. **Journal of Cleaner Production**, v. 5, n. 1–2, p. 47–56, jan. 1997.
- SINGH SP, T. G. Application of Bioremediation on Solid Waste Management: A Review. **Journal of Bioremediation & Biodegradation**, v. 05, n. 06, 2014.
- SINGH, J. K.; RANJAN, R.; PANKAJ, P. Isolation and Screening of Water Microbes for Decolourisation of Textile Dye Waste. **Current World Environment**, v. 11, n. 1, p. 296–300, 28 abr. 2016.
- SINGLETON, I. Microbial metabolism of xenobiotics: Fundamental and applied research. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 59, n. 1, p. 9–23, jan. 1994.
- SKELLY, K. Water recycling. **Review of Progress in Coloration and Related Topics**, v.30, p.21-34, 2000.
- STELLA, T.; COVINO, S.; ČVANČAROVÁ, M.; FILIPOVÁ, A.; PETRUCCIOLI, M.; D'ANNIBALE, A.; CAJTHAML, T. Bioremediation of long-term PCB-contaminated soil by white-rot fungi. **Journal of Hazardous Materials**, v. 324, p. 701–710, fev. 2017.
- STUART, M.; LAPWORTH, D.; CRANE, E.; HART, A. Review of risk from potential emerging contaminants in UK groundwater. **Science of The Total Environment**, v. 416, p. 1–21, fev. 2012.
- SUBRENAT, A. S.; LE CLOIREC, P. A. Volatile organic compound (voc) removal by adsorption onto activated carbon fiber cloth and electrothermal desorption: an industrial application. **Chemical Engineering Communications**, v. 193, n. 4, p. 478–486, abr. 2006.
- TARIQ, M.; ALI, M.; SHAH, Z. Characteristics of industrial effluents and their possible impacts on quality of underground water. **Soil & Environment**, v. 25, n. 1, p. 64-69, 2006.
- 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 & Engineering Chemistry Research**, v. 55, n. 16, p. 4363–4389, 27 abr. 2016.
- TEIXEIRA, S. R.; SANTOS, G. T. A.; SOUZA, A. E.; ALESSIO, P.; SOUZA, S. A.; SOUZA, N. R. The effect of incorporation of a Brazilian water treatment plant sludge on

the properties of ceramic materials. **Applied Clay Science**, v. 53, n. 4, p. 561–565, out. 2011.

TELES, Y. V.; DE CASTRO, L. M.; SARGENTINI JUNIOR, É.; DO NASCIMENTO, A. P.; DA SILVA, H. A.; COSTA, R. S.; DO NASCIMENTO SOUZA, R. D.; DA MOTA, A. J.; PEREIRA, J. O. Potential of Bacterial Isolates from a Stream in Manaus-Amazon to Bioremediate Chromium-Contaminated Environments. **Water, Air, & Soil Pollution**, v. 229, n. 8, p. 266, ago. 2018.

THAKUR, M.; MEDINTZ, I. L.; WALPER, S. A. Enzymatic Bioremediation of Organophosphate Compounds—Progress and Remaining Challenges. **Frontiers in Bioengineering and Biotechnology**, v. 7, p. 289, 8 nov. 2019.

VAN LIER, J. B.; LETTINGA, G. Appropriate technologies for effective management of industrial and domestic waste waters: the decentralised approach. **Water Science and Technology**, v. 40, n. 7, p. 171-183, 1999.

VARJANI, S.; UPASANI, V. N. Influence of abiotic factors, natural attenuation, bioaugmentation and nutrient supplementation on bioremediation of petroleum crude contaminated agricultural soil. **Journal of Environmental Management**, v. 245, p. 358–366, set. 2019.

VIEIRA, G. G., VARELA, M. L. R., PUTNIK, G. D., MACHADO, J.; TROJANOWSKA, J. Integrated platform for real-time control and production and productivity monitoring and analysis. **Romanian Review Precision Mechanics, Optics and Mechatronics**, v. 2016, n. 50, p. 119-127, 2016.

WANG, C.; YEDILER, A.; LIENERT, D.; WANG, Z.; KETTRUP, A. Toxicity evaluation of reactive dyestuffs, auxiliaries and selected effluents in textile finishing industry to luminescent bacteria *Vibrio fischeri*. **Chemosphere**, v. 46, n. 2, p. 339–344, jan. 2002.

WU, Y.; JING, X.; GAO, C.; HUANG, Q.; CAI, P. Recent advances in microbial electrochemical system for soil bioremediation. **Chemosphere**, v. 211, p. 156–163, nov. 2018.

YOUNG, C. E. F.; LUSTOSA, M. C. J. Meio ambiente e competitividade na indústria brasileira. **Revista de Economia Contemporânea**, v. 5, n. 3, 2001.

ZHAN, B. J.; POON, C. S. Study on feasibility of reutilizing textile effluent sludge for producing concrete blocks. **Journal of Cleaner Production**, v. 101, p. 174–179, ago. 2015.

ZHAN, L.; JIANG, L.; ZHANG, Y.; GAO, B.; XU, Z. Reduction, detoxification and recycling of solid waste by hydrothermal technology: A review. **Chemical Engineering Journal**, v. 390, p. 124651, 15 jun. 2020.

ZHANG, L.; LOH, K.-C.; ZHANG, J. Enhanced biogas production from anaerobic digestion of solid organic wastes: Current status and prospects. **Bioresource Technology Reports**, v. 5, p. 280–296, fev. 2019.

Capítulo 2 Caracterização físico-química, microbiológica e ecotoxicológica de efluente de uma indústria têxtil do Brasil

Resumo

O setor têxtil abrange diversos segmentos e detém um grande valor social e econômico. Indústrias têxteis, no entanto, têm se utilizado de um grande volume de água e gerado grande quantidade de resíduos em seus processos produtivos. Os aspectos físico-químicos dos efluentes têxteis, assim como os microbiológicos e ecotoxicológicos, têm sido fundamentais na caracterização desse tipo de efluente. Neste capítulo, uma amostra de efluente têxtil coletada de uma planta industrial situada na região sudeste do Brasil, foi analisada quanto a turbidez, teor de sólidos, óleos e graxas, alcalinidade, valor do pH, condutividade elétrica, DBO, DQO, componentes orgânicos e inorgânicos, quantidade de bactérias viáveis, coliformes e grau ecotoxicológico utilizando o microcrustáceo *Daphnia magna* e alface *Lactuca sativa*. A partir dos resultados e de uma vasta revisão na literatura, foi constatado que efluentes têxteis, ainda que tenham apresentado grande variação composicional, têm sido geralmente túrbidos, alcalinos, contido a presença de altas concentrações de sais dissolvidos, matéria orgânica, sólidos suspensos e dissolvidos, metais pesados, compostos orgânicos e inorgânicos, coliformes termotolerantes, além de elevados níveis ecotoxicológicos. Estudos voltados para a caracterização de efluentes têxteis têm sido extremamente importantes no desenvolvimento de novos métodos de tratamento e também na implementação de estratégias que visam a diminuição da carga poluidora emitida por esse tipo de indústria.

Introdução

O setor têxtil, um dos mais antigos e tradicionais do mundo, detém uma grande importância social e econômica e engloba diversos seguimentos, como a da produção e tingimento de fios e fibras, desenvolvimento e confecção de roupas e tendências da moda, além da logística e distribuição dos produtos (KOZLOWSKI et al., 2016; AGARWAL et al., 2017; TODESCHINI et al., 2017). De acordo com estimativas, no mundo, o valor do mercado das indústrias têxteis atingiu cerca de 842,6 bilhões de dólares no ano de 2020 (SIVARAM et al., 2019). No Brasil, por sua vez, as estimativas indicaram que o setor têxtil

empregava cerca de 1,5 milhões de trabalhadores em 2017, com um valor de mercado aproximado de 53,4 bilhões de dólares (LUCATO et al., 2017).

Embora detenha notória importância social e econômica, as indústrias têxteis têm sido conhecidas por utilizarem muita água em seu processo industrial e gerarem grande volume de efluente. Aproximadamente 200 litros de água têm sido utilizados por quilo de matéria-prima processada, sendo que, aproximadamente 10 a 15% desse volume tem sido perdido na forma de efluente (HUSAIN, 2006; GHALY et al., 2014). De acordo com DEY & ISLAM (2015), plantas industriais pequenas têm gerado em média 8 m³ de efluente por dia, podendo chegar a 400 m³ por dia em grandes plantas industriais. Na maioria dos casos, efluentes têxteis têm sido constituídos da junção de resíduos de vários tipos de processos industriais diferentes, gerando um efluente final com propriedades complexas (SIVARAM et al., 2019).

Os parâmetros físico-químicos dos efluentes têxteis, como a turbidez, teor de sólidos, valor de pH, condutividade elétrica, DBO, DQO, alcalinidade, óleos e graxas, concentração de componentes orgânicos e inorgânicos, têm demonstrado grande importância na determinação de suas características, seus graus de tratabilidade e a eficácia das unidades de tratamento (CORREIA et al., 1994; MUTTAMARA, 1996; BISSCHOPS & SPANJERS, 2003). Os aspectos microbiológicos e ecotoxicológicos, como a quantidade de coliformes e níveis de toxicidade ambiental, também têm sido extremamente úteis para estimar os efeitos que os efluentes têxteis podem ocasionar no meio ambiente, além de fomentarem o desenvolvimento de novos métodos e estratégias de tratamento desses resíduos (SPONZA, 2002; AKPOR & MUCHIE, 2011).

A presença de coliformes termotolerantes (fecais), um grupo de bactérias existentes na flora intestinal de animais de sangue quente, tem presumido a presença enteropatógenos que detêm o potencial de causar doenças infecciosas em seres humanos, como as dos gêneros *Escherichia*, *Klebsiella*, *Enterobacter*, *Citrobacter* e *Serratia* (ROMPRÉ et al., 2002; PAL, 2014). Bactérias entéricas, vírus e parasitas têm sido responsáveis pela disseminação de várias doenças de veiculação hídrica e pela causa de um elevado número de óbitos no mundo (GAVRILESCU et al., 2015). Os principais exemplos têm incluído bactérias do gênero *Salmonella*, *Vibrio* e *Legionella*, protozoários como a *Giardia lamblia* e o *Cryptosporidium parvum*, além de vírus como a Hepatite e Rotavírus (AKPOR & MUCHIE, 2011).

Já a ecotoxicologia, também chamada de toxicologia ambiental, é a ciência que estuda os impactos que poluentes naturais ou sintéticos ocasionam nos sistemas ecológicos (MORIARTY, 1988; LEVIN et al., 1989; HOFFMAN et al., 2002). Estudos ecotoxicológicos, geralmente feitos por meio de bioindicadores e biomarcadores, têm sido considerados como fundamentais na elaboração e implementação de novas técnicas de tratamento de água e efluentes (COSTA et al., 2008; GAVRILESCU, 2010; ALVIM, 2011). Estudos ecotoxicológicos, além disso, têm sido utilizados no desenvolvimento de novas técnicas de biorremediação e na implantação de melhores práticas de gestão industrial (LIANG et al., 2018; SLAVEYKOVA et al., 2019; MAINARDI & BIDOIA, 2020).

Objetivo

Sendo assim, o objetivo deste capítulo foi de coletar uma amostra de efluente têxtil de uma fábrica situada na região sudeste do Brasil e caracterizá-la quanto à sua turbidez, teor de sólidos, valor de pH, condutividade elétrica, DBO₅, DQO, alcalinidade, óleos e gorduras, componentes orgânicos e inorgânicos, metais pesados, bactérias viáveis, coliformes totais, termotolerantes e índice ecotoxicológico se utilizando da *D. magna* e *L. sativa*.

Material e Métodos

Coleta da amostra

O efluente bruto foi coletado de forma discreta no mês de outubro de 2018 às 11 h da manhã de uma planta industrial situada na região sudeste do Brasil. A coleta do material foi feita antes da mistura com qualquer esgoto tradicional ou sistema de tratamento. A indústria, naquele momento, processava somente fibras de algodão e gerava em média 40 m³ de efluente por hora. Os frascos de coleta receberam tratamentos de limpeza e preservação específicos para cada tipo de parâmetro a ser analisado de acordo com a norma NBR 9898 (ABNT, 1987). A pedido da administração da empresa, os corantes e os reagentes utilizados no processamento têxtil foram mantidos em sigilo.

Análise espectrofotométricas, pH e condutividade elétrica

As análises espectrofotométricas foram feitas no espectrofotômetro UV-2401 (Shimadzu) em cubeta de quartzo com altura de 4,5 cm, largura de 1,2 cm, profundidade de 1,2 cm. As varreduras de absorbância foram feitas no comprimento de onda dos 300 a 800 nm, com intervalo de 1,0 nm entre as leituras. As leituras das amostras foram feitas antes e após centrifugação a 4000 rpm por 30 minutos (Centribio). O valor do pH das soluções foi medido no pHmetro DMPH-2 (Digimed), calibrado em soluções tampões padronizados de pH 4,0 e 7,0. A condutividade elétrica foi medida se utilizando do condutivímetro CA150 (K = 1) (Tecnopon), com célula de vidro para soluções aquosas (K = 1) e previamente calibrado em solução padrão de condutividade.

Análises físico-químicas

As análises físico-químicas foram feitas pela empresa Eurofins Brasil de análises laboratoriais, situada em Rio Claro-SP. A turbidez foi analisada se utilizando do método 2130b, sólidos sedimentáveis por meio do método 2540f, sólidos totais e suspensos pelo método 2540d, total de sólidos dissolvidos pelo método 2450c, DBO₅ e DQO pelos métodos 5210b e 5220d, alcalinidade pelo método 2320b, óleos e graxas pelo método 5520f, nitrogênio total pelo método 4500-NorgB, cianeto pelo método 4500-CN-de, crômio por 3500-Crb, fluoreto por 4500-fc, sulfeto por 4500-s2d e fenóis totais pelo método 5530-cd, descritos no APHA (2017). As concentrações de alumínio, bário, boro, cádmio, cálcio, chumbo, cobre, estanho, ferro, fósforo, magnésio, manganês, mercúrio, níquel, potássio, prata, selênio, sódio, zinco foram determinadas por meio do método 6010c, arsênico pelo método 7062, nitrogênio amoniacal pelo método 350.1, cloreto e sulfato pelo método 300.1 (USEPA, 1993a; USEPA, 1994; USEPA, 1997; USEPA, 2007). As análises de benzeno, clorofórmio, dicloroetenos, estireno, etilbenzeno, tricloroeteno, tolueno e xileno foram realizadas pela Eurofins Brasil através do método 8260d (USEPA, 1993b).

Análises microbiológicas

As contagens de coliformes totais e termotolerantes foram feitas pela empresa Eurofins Brasil de análises laboratoriais através dos respectivos métodos 9222-b e 9222-

d (APHA, 2017). A quantificação de colônias bacterianas viáveis foi feita por meio do método de *Drop Plate* (HERIGSTAD et al., 2001). O método consistiu-se em adicionar 50 µL de amostras providas de diluições seriadas em água peptonada (0,1% p/v) em um quadrante de uma placa de petri (9 cm de diâmetro) que continha o meio PCA. Os 50 uL foram dispensados de forma separada em 5 gotas com volume de 10 µL. Após secagem das gotas, as placas foram incubadas em estufa a 35°C pelo período de 24 horas e analisadas de forma visual quanto a presença de Unidades Formadoras de Colônias (UFC). A quantidade de UFC por mL foi calculada de acordo com a Equação 2.1.

Equação 2.1

$$UFC\ mL^{-1} = \frac{NC}{0,05} \times FD$$

onde *NC* referia-se ao número de colônias que cresciam em cada quadrante da placa e *FD* ao fator de diluição da amostra.

Análises ecotoxicológicas

Os índices CE₂₀, CE₅₀, DL₂₀ e DL₅₀ foram determinados através da regressão linear do fator biológico em função do logarítmico da concentração de efluente (MORIARTY, 1988). O índice de toxicidade aguda (UTA) foi calculado por meio da concentração efetiva média (UTA = 100/CE₅₀) ou pela dose letal média (UTA = 100/DL₅₀) e classificado de acordo com os critérios de BUTAREWICZ et al. (2019).

Imobilização da *D. magna*

O teste de toxicidade aguda com a *D. magna* (microcrustáceo) foi feito de acordo com o guia OCDE (2004) pela empresa Eurofins Brasil de análises laboratoriais. O experimento foi feito em quadruplicadas de tubos de ensaio que continham 10 mL de diferentes diluições da amostra e 5 microcrustáceos cada (2 mL por indivíduo). O tempo de exposição dos organismos teste foi de 48 horas a 20°C no escuro. A água de diluição e o controle do experimento indicaram a dureza de 209,52 mg L⁻¹ (CaCO₃) e valor de pH de 7,84.

Inibição da germinação da *L. sativa*

O grau de fitotoxicidade foi determinado por meio da inibição da germinação da *L. sativa* (alface). As sementes de alface foram obtidas em pacotes comerciais sem a presença de agrotóxicos (marca “Isla Pack”, lote: 114393-016S2). O experimento foi feito adicionando 3,0 mL de diferentes concentrações de amostra e 20 sementes de alface em placas de petri que continham um papel filtro qualitativo no fundo (90mm de diâmetro e gramatura de 80g/m²). Em seguida, as placas foram incubadas em câmara climática a 21°C pelo período de 120 h no escuro. A porcentagem de inibição foi calculada através do índice de germinação de ARAÚJO & MONTEIRO (2005), utilizando as medidas do alongamento radicular e da germinação relativa das sementes em cada placa (Equações 2.2 e 2.3). O controle positivo foi feito substituindo a amostra por solução de sulfato de zinco (0,05 M) e o negativo por água desionizada estéril. O experimento foi feito em duplicada e as placas com os filtros de papel foram autoclavadas antes do procedimento experimental.

Equação 2.2

$$IG = \frac{\left(\frac{ARa}{ARc} \times 100\right) \times \left(\frac{SGa}{SGc} \times 100\right)}{100}$$

Equação 2.3

$$ING = 100 - IG$$

onde *ARa* referia-se ao alongamento radicular médio das sementes na placa com a amostra, *ARc* ao alongamento radicular médio na placa controle, *SGa* ao número de sementes que germinaram na placa contendo a amostra, *SGc* ao número de sementes que germinaram na placa controle, *IG* ao índice de germinação (%) e *ING* à inibição do índice de germinação.

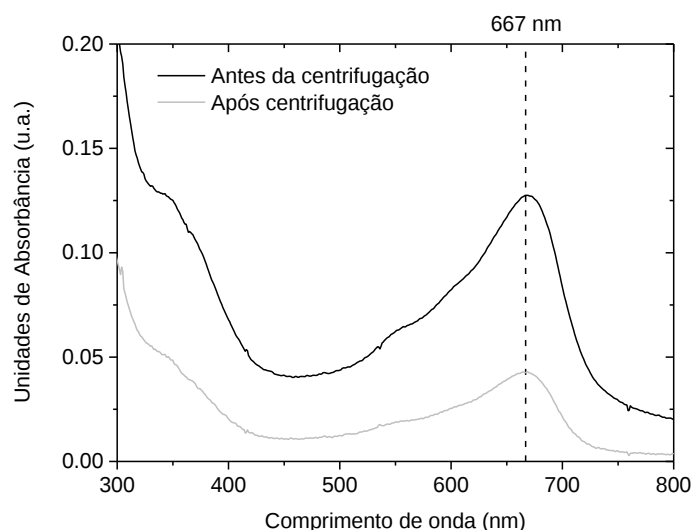
Resultados

Parâmetros físico-químicos e microbiológicos

O efluente têxtil, por meio de uma análise sensorial não-técnica, apresentou um odor desagradável. De acordo com os resultados das análises físico-químicas, o efluente apresentava um índice de turbidez de 650 NTU e pico de absorbância de 0,28 u.a.

(diluição 1:64) na região dos 667 nm (Figura 2.1). Havia no efluente a quantidade de 1,0 mL L⁻¹ de sólidos sedimentáveis, 6790 mg L⁻¹ de sólidos totais, 395 mg L⁻¹ de sólidos suspensos e 6395 mg L⁻¹ de sólidos dissolvidos. O efluente indicou uma alcalinidade de 4200 mg L⁻¹ de CaCO₃, a quantidade de 33,8 mg L⁻¹ de óleos e graxas, valor de pH de 10,31 unidades e condutividade elétrica de 7260 µS/cm. Os valores de DBO₅ e DQO foram respectivamente de 1747 e 3595 mgO₂ L⁻¹, com fator DBO/DQO de 0,49. As concentrações de metais pesados, traços de elementos, componentes orgânicos e inorgânicos foram mostradas na Tabela 2.1. As análises microbianas indicaram a presença de 5,3 x 10⁵ UFC mL⁻¹ de bactérias viáveis, 2,0 x 10² UFC mL⁻¹ de coliformes totais e 1,0 x 10² UFC mL⁻¹ de coliformes termotolerantes.

Figura 2.1. Unidades de absorvância em função do comprimento de onda do efluente têxtil real (diluição 1:64).



Fonte: Elaborado pelo autor

Tabela 2.1. Parâmetros do efluente têxtil real.

Parâmetro	Resultado	Unidade
Odor	Desagradável/Pungente	-
Turbidez	650	NTU
λ_{max}	667	nm
Sólidos sedimentáveis	1,0	mL L ⁻¹
Sólidos suspensos	395	mg L ⁻¹
Sólidos dissolvidos	6395	mg L ⁻¹

Continuação da Tabela 2.1. Parâmetros do efluente têxtil real.

Parâmetro	Resultado	Unidade
Sólidos totais	6790	mg L ⁻¹
pH	10,31	-
Condutividade elétrica	7260	µS/cm
DBO ₅	1747	mgO ₂ L ⁻¹
DQO	3595	mgO ₂ L ⁻¹
DBO/DQO	0,49	-
Alcalinidade	4200	mgCaCO ₃ L ⁻¹
Óleos e gorduras	33,8	mg L ⁻¹
Alumínio	0,104	mg L ⁻¹
Arsênico	<0,005	mg L ⁻¹
Bário	0,025	mg L ⁻¹
Boro	0,125	mg L ⁻¹
Cádmio	<0,001	mg L ⁻¹
Cálcio	<1000	mg L ⁻¹
Chumbo	<0,005	mg L ⁻¹
Cloreto	95,80	mg L ⁻¹
Cobre	0,015	mg L ⁻¹
Crômio	0,036	mg L ⁻¹
Estanho	0,013	mg L ⁻¹
Ferro	0,303	mg L ⁻¹
Fluoreto	0,253	mg F ⁻ L ⁻¹
Fósforo	21,30	mg L ⁻¹
Magnésio	15,00	mg L ⁻¹
Manganês	0,045	mg L ⁻¹
Mercúrio	<0,0002	mg L ⁻¹
Níquel	0,063	mg L ⁻¹
Nitrogênio total	230	mg N L ⁻¹
Nitrogênio Amoniacal	3,42	mg NH ₃ L ⁻¹
Potássio	355	mg L ⁻¹
Prata	<0,005	mg L ⁻¹
Selênio	<0,005	mg L ⁻¹
Sílica	<2500	mg SiO ₂ L ⁻¹
Sódio	227	mg L ⁻¹
Sulfato	1985	mg L ⁻¹
Sulfeto	1,907	mg S ²⁻ L ⁻¹
Zinco	0,167	mg L ⁻¹
Benzeno	<0,001	mg L ⁻¹
Clorofórmio	<0,001	mg L ⁻¹
Cianeto	<0,010	mg CN ⁻ L ⁻¹
1,2-dicloroetenos	<0,001	mg L ⁻¹

Continuação da Tabela 2.1. Parâmetros do efluente têxtil real.

Parâmetro	Resultado	Unidade
Estireno	<0,001	mg L ⁻¹
Etilbenzeno	<0,001	mg L ⁻¹
Fenóis totais	<0,001	mg L ⁻¹
Tetracloroeto de carbono	<0,001	mg L ⁻¹
Tolueno	<0,001	mg L ⁻¹
Tricloroetileno	<0,001	mg L ⁻¹
Xileno	<0,001	mg L ⁻¹
Bactérias viáveis	5,3 x 10 ⁵	UFC mL ⁻¹
Coliformes totais	2,0 x 10 ²	UFC mL ⁻¹
Coliformes termotolerantes	1,0 x 10 ²	UFC mL ⁻¹
<i>D. magna</i> (DL ₅₀)	2,71	%
<i>L. sativa</i> (CE ₅₀)	72,88	%

Ecotoxicidade

Imobilização da *D. magna*

O experimento ecotoxicológico feito com a *D. magna* indicou que a concentração de 6,25% de efluente ocasionava a imobilização de 95% dos organismos testes (Tabela 2.2). Foi calculado que as concentrações DL₂₀ e DL₅₀ eram respectivamente de 1,14% e 2,71% de efluente bruto (Figura 2.2). De acordo com a classificação ecotoxicológica de BUTAREWICZ et al. (2019), o efluente foi considerado como “altamente tóxico”, com índice de 36,9 UTA.

Tabela 2.2. Concentração de efluente têxtil em função da média de indivíduos imobilizados de *D. magna*.

Concentração de Efluente (%)	Média (%)	Desvio Padrão
6,25	95 a	10
3,13	50 b	20
1,56	10 c	20
0,78	0 c	0
0,39	0 c	0
0,00 (C)	0 c	0

Médias com letras iguais indicavam que não haviam diferenças significativas utilizando o teste estatístico de FISHER (nível de significância de 95%).

Inibição da germinação da *L. sativa*

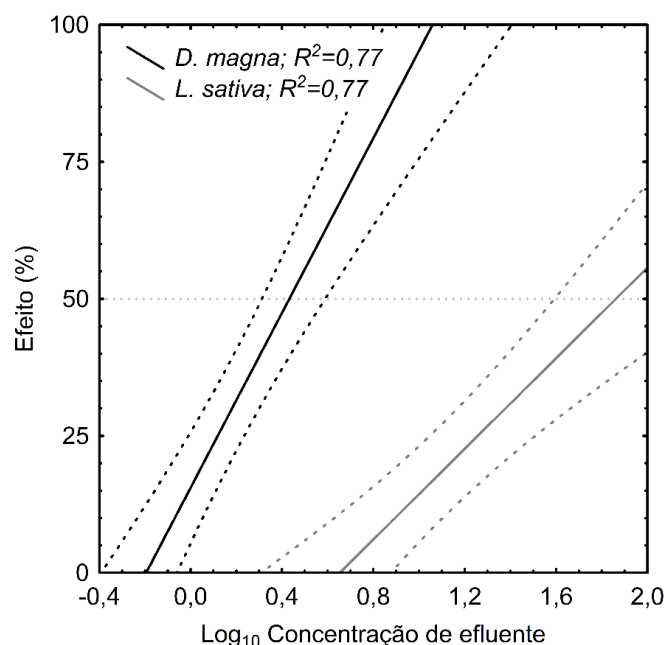
O teste fitotóxico indicou que, em sua concentração original, o efluente têxtil causava a inibição de aproximadamente 76% no índice de germinação da *L. sativa* (Tabela 2.3). Foi calculado que as concentrações CE₂₀ e CE₅₀ eram respectivamente de 13,70% e 72,88% (Figura 2.2). O efluente foi classificado como “tóxico” por esse bioindicador, com valor de 1,4 UTA.

Tabela 2.3. Concentração de efluente têxtil em função da média de inibição da germinação de sementes de *L. sativa*.

Concentração de Efluente (%)	Média	Desvio Padrão
100,00	76 ab	1,13
50,00	40 b	4,79
25,00	14 cd	0,97
12,50	3 cd	8,76
6,25	3 cd	5,12
3,13	3 cd	15,73
1,56	-12 d	1,73
0,00 (C)	0 cd	0,00

Médias com letras iguais indicavam que não haviam diferenças significativas utilizando o teste estatístico de FISHER (nível de significância de 95%).

Figura 2.2. Concentração de efluente têxtil em função do efeito inibitório causado nos bioindicadores. As bandas representavam um intervalo de confiança de 95%.



Fonte: Elaborado pelo autor

Discussão

Odor

O odor desagradável apresentado pelo efluente deveu-se muito provavelmente pela presença de componentes voláteis, chamados de compostos orgânicos voláteis ou gases tóxicos. Esses componentes, geralmente gases nitrosos, compostos sulfurosos e, em alguns casos, hidrocarbonetos aromáticos, têm sido conhecidos por serem danosos aos humanos e ao meio ambiente, além de poderem ocasionar em modificações na composição da atmosfera (MÜEZZINOĞLU, 1998; PEREIRA, 2002; DEY & ISLAM, 2015). Como forma de se diminuir a emissão de poluentes atmosférico por plantas industriais, tem sido fortemente recomendado pelos pesquisadores a implementação de filtros de ar (LESON & WINER, 1991; SUBRENAT & LE CLOIREC, 2006). Além disso, de acordo com MÜEZZINOĞLU (1998), as indústrias têxteis podem reduzir a emissão desses poluentes através de abordagens como a reposição dos químicos tradicionais por reagentes menos tóxicos, otimização dos processos operacionais e implantações de técnicas que propiciam manejos agroflorestais mais ambientalmente amigáveis.

Valor do pH

A alcalinidade observada no efluente, com valor de pH de 10,31 unidades, provavelmente foi devido ao uso de hidróxido e carbonato de sódio, comumente utilizados nos processamentos de fibras de algodão (RODRIGUES et al., 2013). Relatos da literatura, no entanto, indicaram uma alta variabilidade nesse parâmetro, com valores de pH de 3,0 a 13,0 unidades (Tabela 2.4). O valor de pH, um importante parâmetro que afeta diretamente a capacidade de tamponamento da água, foi visto por interferir nas reações químicas, no metabolismo dos organismos vivos, e causar grande influência em ecossistemas aquáticos e terrestres (GOODWIN et al., 1988; ŠIMEK & COOPER, 2002; LACOUL & FREEDMAN, 2006; HARTMAN et al., 2008; WOOTTON et al., 2008). De acordo com estudos, os valores do pH de águas naturais têm geralmente sido de 6,0 a 8,5 unidades, e a grande maioria dos peixes tem tendido a sobreviver apenas em uma estreita faixa de pH de 6,0 a 9,0 unidades (DEY & ISLAM, 2015; KOSTIĆ et al., 2016).

A alta variação do pH vista nos estudos relacionados com efluentes têxteis foi provavelmente devido à utilização de diferentes tipos de matérias-primas e reagentes nos

processamentos industriais (CORREIA et al., 1994, VERMA et al., 2012; DOS SANTOS et al., 2018). Além disso, efluentes desse tipo, na maioria dos casos, têm sido compostos da mistura de efluentes de diferentes tipos de processos industriais (BELTRAME, 2000; SIVARAM et al., 2019). Em geral, o pH do efluente tem sido neutralizado nas primeiras etapas do processo de tratamento, chamadas de etapas de equalização ou neutralização (KUNZ et al., 2002, POWAR et al., 2012). O ajuste do pH tem sido crucial em grande parte das técnicas de tratamento de efluentes, em especial os biológicos, como o lodo ativado e reatores anaeróbios (LIN & PENG, 1994; RAJESHWARI et al., 2000; RAI et al., 2005; SARAYU & SANDHYA, 2012).

Condutividade elétrica

O alto valor de 7260 $\mu\text{S}/\text{cm}$ de condutividade elétrica apresentado pelo efluente, que se referia na capacidade de se conduzir uma corrente elétrica através da água residual, foi provavelmente devido a utilização de elevadas concentrações de sais na fixação do corante as fibras, como o cloreto e o sulfato de sódio (LEE et al., 2012; KHATRI et al., 2015). A condutividade elétrica, um importante parâmetro em águas de reuso e amostras ambientais, tem sido utilizada para mensurar o conteúdo iônico de soluções aquosas e a quantidade de sais dissolvidos em um solvente (CHUANG et al., 2007; TORRES et al., 2009). De acordo com estudos, águas naturais não poluídas têm apresentado valores de 10 a 1000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ de condutividade elétrica e efluentes com condutividade acima de 2000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ têm tendido a ocasionar efeitos adversos em espécies de água doce e na vida de organismos aquáticos (GOODFELLOW et al., 2000; MORRISON et al., 2001; KOSTIĆ et al., 2016). Altas concentrações de sais dissolvidos em efluentes têxteis, chegando a atingir valores de 29800 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (Tabela 2.4), têm sido preocupantes, pois requerem a utilização de métodos de remoção avançados e dispendiosos, como as dessalinizações por filtração por membrana, eletro-dialise, nanofiltração e osmose reversa (BES-PIÁ et al., 2005; GREENLEE et al., 2009; SULTANA et al., 2013; VAN DER BRUGGEN et al., 2017).

Tabela 2.4. Parâmetros físico-químicos e microbiológicos de efluentes têxteis.

pH	CE ¹	DBO ²	DQO ²	DBO/DQO	Turb. ³	$\lambda_{\max}$ ⁴	Sólidos sedim. ⁵	Sólidos totais ²	Sólidos suspens. ²	Sólidos dissolv. ²	Óleos e graxas ²	Alcalinidade ⁶	Bact. Totais ⁷	Coliformes ⁷	Coliformes fecais ⁷	Referência
10,31	7260	1747	3595	0,49	650	667	1,0	6790	395	6395	34	4200	5,3 x 10 ⁵	2,0 x 10 ²	1,0 x 10 ²	Estudo Atual
11,59 – 12,87 10,21 – 11,53	-	-	331 - 1473	-	-	450; 600	0,1 – 0,4	2008 - 8802	26 - 75	1988 - 8739	74	5209	-	-	-	BELTRAME, 2000
12,00	-	163 - 645	1067 - 2430	-	-	-	-	-	35 - 1200	250 - 2200	6 - 8	-	-	-	-	YUSUFF & SONIBARE, 2004
9,90	-	-	-	-	49	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	BES-PIÁ et al., 2005
10,00	-	1626	2190	0,74	-	-	-	7333	210	-	-	946	-	-	-	KAUSHIK et al., 2005
8,06 – 12,44	-	170	1150	0,15	-	-	-	-	150	-	-	-	-	-	-	SELCUK, 2005
1070 - 5810	70 – 553	448 – 2080	-	-	-	-	-	1636 - 20318	416 - 15343	1230 - 4975	-	-	-	-	-	FARYAL & HAMEED, 2005
7,20 – 7,60	653	-	-	-	25 - 31	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	CHOO et al., 2007
7,70 – 11,90	-	243 - 848	1088 – 2080	-	-	-	-	1647 - 19297	416 – 15449	1231 – 3850	-	-	0,21 x 10 ⁵ - 11,5 x 10 ⁵	-	-	ALI et al., 2009
7,12 – 12,99	-	-	350	-	-	-	-	2000 - 31800-	300 - 780	-	160 - 2370	-	-	-	-	OGUNLAJA & AEMERE, 2009

Continuação da Tabela 2.4.

pH	CE ¹	DBO ²	DQO ²	DBO/DQO	Turb. ³	$\lambda_{\max}$ ⁴	Sólidos sedim. ⁵	Sólidos totais ²	Sólidos suspens. ²	Sólidos dissolv. ²	Óleos e graxas ²	Alcalinidade ⁶	Bact. Totais ⁷	Coliformes ⁷	Coliformes fecais ⁷	Referência
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	5,8 x 10 ⁶	2,4 x 10	2,4 x 10	DAS et al., 2010
7,51	9565	275	789	0,35	-	-	-	7625	1750	5875	-	-	11,6 x 10 ⁵	-	-	PRASAD & RAO, 2011
7,71 – 8,20	-	130 - 500	381 - 1548	-	-	-	-	-	-	3896 - 7072	-	280 - 500	-	-	-	PAUL et al., 2012
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2,8 x 10 ⁷	-	-	HASSAN et al., 2013
11,30	18000	200	1200	0,16	-	641	-	-	-	-	-	-	-	-	-	MANENTI et al., 2014
9,17 - 11,80	-	800 - 895	1766 – 2100	-	-	487; 539; 625	-	1977 - 2170	447 - 505	1530 - 1665	-	-	>1,0 x 10 ⁶	>1,0 x 10 ⁵	-	IQBAL & NISAR, 2015
8,25	-	380	624	0,61	-	468	-	1300	380	920	-	-	-	-	-	JADHAV et al., 2015
8,30	-	411	1309	0,31	-	-	-	559	96	463	-	-	3,9 x 10	2,1 x 10 ³	-	ISLAM et al., 2015
9,00	-	10	1017	0,01	-	536	-	-	535	-	-	-	-	-	-	TOMEI et al., 2016

Continuação da Tabela 2.4.

pH	CE ¹	DBO ²	DQO ²	DBO/DQO	Turb. ³	$\lambda_{\max}$ ⁴	Sólidos sedim. ⁵	Sólidos totais ²	Sólidos suspens. ²	Sólidos dissolv. ²	Óleos e graxas ²	Alcalinidade ⁶	Bact. Totais ⁷	Coliformes ⁷	Coliformes fecais ⁷	Referência
7,90	2045 - 2530	320 - 380	5240 - 5590	-	28 - 36	-	-	17150 - 25658	610 - 968	16540 - 24690	-	-	-	-	-	JORFI et al., 2016
8,84	2000	-	963	-	112	-	-	1040	-	-	-	-	-	-	-	AQUINO et al., 2016
8,46	-	750	1200	0,63	-	-	-	4500	1250	3200	-	-	-	-	-	AJAO et al., 2017
9,44 – 9,62	11300 - 17160	200 - 300	850 – 1065	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	PAŹDZIOR et al., 2017
7,03	-	-	558	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	SOUZA et al., 2017
6,45	2130	-	1266	-	214	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	BOUAOUINE et al., 2017
6,23	2870	-	649	-	64	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	TCHAMANGO et al., 2018
10,2	-	1528	1645	0,93	278	-	-	13905	6725	7180	-	-	-	-	-	CHANDANSHIVE et al., 2017
6,52	13380	398	1444	0,27	-	-	-	25320	-	9310	-	-	-	-	-	ROSHINI et al., 2017
5,50 – 8,50	-	-	1800	-	-	-	-	-	100 - 500	2100	20 - 50	-	-	-	-	POWAR et al., 2012
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	6,11 x 10 ⁷	-	-	PRABHA et al., 2017

Continuação da Tabela 2.4.

pH	CE ¹	DBO ²	DQO ²	DBO/DQO	Turb. ³	$\lambda_{\max}$ ⁴	Sólidos sedim. ⁵	Sólidos totais ²	Sólidos suspens. ²	Sólidos dissolv. ²	Óleos e graxas ²	Alcalinidade ⁶	Bact. Totais ⁷	Coliformes ⁷	Coliformes fecais ⁷	Referência
10,30	-	-	2073	-	606	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	FAVERO et al., 2020
8,31	3560	983	1589	0,62	1400	-	-	2470	189	2280	-	-	-	-	-	JANANI & KUMAR, 2018
9,69	-	350	1395	0,25	183	-	-	-	-	3120	126	498	-	-	-	DOS SANTOS et al., 2018
9,30	-	90	571	0,16	-	-	-	-	-	-	15	430	-	-	-	SUDHANYA & CHINNAMMA, 2018
8,04	-	-	-	-	-	-	-	-	-	8970	-	-	7,7 x 10 ⁶	-	-	KHAN & MALIK, 2018
13,30	11900	-	3404	-	35	670	-	-	-	-	-	-	-	-	-	GÖKKUŞ et al., 2018
9,30	4010	115	720	0,16	161	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	GILPAVAS et al., 2018
6,30	-	218	838	0,26	-	-	-	1788	200	1588	-	140	-	-	-	MALIK et al., 2018
2,79	-	-	-	-	250	-	-	7000	1250	5750	-	-	-	-	-	RAMESH & MEKALA, 2018
5,23	2811	1400	2022	0,70	735	-	-	-	-	1367	-	1000	-	-	-	SÁNCHEZ-SÁNCHEZ et al., 2018
7,80	8400	190	493	0,39	-	-	38 ²	5420	324	5164	-	-	-	-	-	HUSSAIN et al., 2018

Continuação da Tabela 2.4.

pH	CE ¹	DBO ²	DQO ²	DBO/DQO	Turb. ³	$\lambda_{\max}$ ⁴	Sólidos sedim. ⁵	Sólidos totais ²	Sólidos suspens. ²	Sólidos dissolv. ²	Óleos e graxas ²	Alcalinidade ⁶	Bact. Totais ⁷	Coliformes ⁷	Coliformes fecais ⁷	Referência
8,05 – 10,59	7168 - 29800	400 - 564	486 - 2436	-	-	-	-	5012 - 8596	222 - 1890	4790 - 6706	-	235 - 2158	-	-	-	SINGARE, 2019
9,84	-	200	544	0,70	-	-	-	-	59400	50800	-	-	-	-	-	KAUR et al., 2019

1: $\mu\text{S cm}^{-1}$; 2: mg L^{-1} ; 3: NTU; 4: nm; 5: mL L^{-1} ; 6: $\text{mg CaCO}_3 \text{ L}^{-1}$; 7: UFC mL^{-1} .

DBO e DQO

Valores de 1747 mgO₂ L⁻¹ de DBO, 3595 mgO₂ L⁻¹ de DQO e 0,49 unidades de DBO/DQO indicavam que o efluente apresentava uma média taxa de biodegradabilidade. Reportes encontrados na literatura (Tabela 2.4), no entanto, indicaram a existência de efluentes têxteis com taxa de DBO/DQO extremamente baixa, com valores aproximados de 0,01 unidades. Os índices de DBO e a DQO, que se referiam à decomposição microbológica aeróbia e química da matéria orgânica, têm sido parâmetros frequentemente utilizados como indicadores da taxa biodegradabilidade de efluentes (SAMUDRO & MANGKOEDIHARDJO, 2010). De acordo com os pesquisadores, valores abaixo de 0,25 na taxa de DBO/DQO têm presumido a presença de grande proporção de matéria orgânica não biodegradável, como ácidos húmicos, fúlvicos, além de grandes quantidades de sólidos suspensos como sais, cloretos, sódios, carbonatos e amônia (AL-KDASI et al., 2004; SAMUDRO & MANGKOEDIHARDJO, 2010).

Moléculas com alto peso molecular e estrutura química complexa, como corantes e resíduos de fibras, como a celulose, também têm influenciado de forma significativa no aumento da matéria orgânica não biodegradável em efluentes têxteis (AKPOR & MUCHIE, 2011; DEY & ISLAM, 2015). Tratamentos químicos e oxidativos, como os de coagulação/floculação, electro-fenton e ozonação, têm sido utilizados na diminuição da concentração de matéria orgânica não biodegradável em efluentes têxteis (RAMESH et al., 2017; ROSHINI et al., 2017; ULUCAN-ALTUNTAS & ILHAN, 2018; FAVERO et al., 2020). A utilização de biorreatores anaeróbios também tem demonstrado *performances* consideráveis na diminuição da matéria orgânica persistente nesse tipo de efluente (BHATTACHARJEE, 2017).

Turbidez

O valor de 650 NTU de turbidez indicava a presença de grande quantidade de substâncias coloidais e material suspenso no efluente (HONGVE & ÅKESSON, 1996). O índice de turbidez também incluía a presença de fios, fiapos e trapos, além de uma proporção de corantes que não foram fixados nas fibras durante o processo industrial (GUARATINI & ZANONI, 2000; CARMEN & DANIELA, 2012; GHALY et al., 2014; CHANDRAN, 2016). Como demonstrado na Tabela 2.4, o parâmetro apresentou alta variação em relação a outros relatos descritos na literatura, muito provavelmente devido

a utilização de diferentes tipos de reagentes e corantes nos processamentos têxteis (O'NEILL et al., 1999). Efluentes altamente turbidos, além de ocasionarem alterações na aparência visual, têm sido responsabilizados por influenciarem a taxa de fotossíntese e ocasionarem a eutrofização de corpos d'água, um grande problema ambiental (PIERCE, 1994; BELTRAME, 2000, SARAYU & SANDHYA, 2012; FAVAS et al., 2016; GÓMEZ et al., 2017).

Métodos de ozonação, coagulação/precipitação, tratamentos biológicos aeróbios e anaeróbios por meio de linhagens especializadas foram vistos por apresentarem grande eficiência na remoção de cor de efluentes têxteis (KAPDAN & ALPARSLAN, 2005; JADHAV et al., 2010; VERMA et al., 2012; RODRIGUES et al., 2013; CARDOSO et al., 2016; HOLKAR et al., 2016; XU et al., 2018). Ressalta-se que a integração de diferentes tipos de métodos de tratamento, também chamada de combinação de processos, foi vista por melhorar a eficiência de remoção de cor de efluentes têxteis (MANENTI et al., 2014, NAWAZ & AHSAN, 2014; DASGUPTA et al., 2015). Sobretudo, de acordo com os pesquisadores, a implementação de processos industriais ecologicamente amigáveis, como a utilização de corantes naturais, desenvolvimento de novos métodos de pré tratamento da matéria prima, métodos mais sofisticados de tingimento, foram sugeridos com o intuito de se diminuir a quantidade de corantes presentes nesse tipo de efluente (KHATRI et al., 2015; SIDDIQUA et al., 2017; SENTHIL KUMAR & GUNASUNDARI, 2018; PERIYASAMY et al., 2019).

Sólidos totais

A quantidade de 6790 mg L⁻¹ de sólidos totais na amostra coletada indicava a presença de partículas coloidais no efluente e também de fios e fiapos, comumente liberados pelas fibras têxteis. O parâmetro também incluía ácidos, alcalinizantes e sais dissolvíveis utilizados em diversas etapas do processamento têxtil (CORREIA et al., 1994; GHALY et al., 2014; CHANDRAN, 2016). Em excesso, as concentrações de sólidos têm sido responsabilizadas por interferir na oxigenação de corpos hídricos, diminuir a taxa fotossíntese e causar efeitos adversos na qualidade da água em ecossistemas aquáticos (DEY & ISLAM 2015; FAVAS et al., 2016). Em escalas industriais, a remoção dos sólidos de efluentes tem sido geralmente feito nas primeiras etapas dos sistemas de tratamento, através de métodos como a filtração, precipitação,

sedimentação, flotação e coagulação (CARMEN & DANIELA, 2012; GHALY et al., 2014). Em detrimento ao alto teor de sólidos, em geral, têm sido produzidos grandes quantidades de lodo residual no tratamento de efluentes têxteis. A quantidade, no entanto, tem variado consideravelmente entre os diferentes tipos de processos industriais e de matéria-prima utilizada (Tabela 2.4).

Óleos e graxas

A quantidade de 34 mg L^{-1} de óleos e graxas encontrada na amostra de efluente se referia aos hidrocarbonetos e ácidos graxos possíveis de serem solubilizados em hexano. De acordo com dados divulgados por outros pesquisadores (Tabela 2.4), observou-se que efluentes têxteis, em geral, também tem apresentado alta variação nesse parâmetro, com valores que variaram de 6 a 2370 mg L^{-1} . A presença de óleos e graxas em efluentes têxteis, em geral, tem sido devido à utilização de reagentes à base de ácidos graxos e de hidrocarbonetos não polares no processamento industrial, como surfactantes, ceras, sabões, amaciantes, óleos e lubrificantes (CORREIA et al., 1994; BELTRAME, 2000; BISSCHOPS & SPANJERS, 2003; DEY & ISLAM, 2015).

Se lançados em corpos d'água, óleos e graxas têm sido responsabilizados por causar a formação de um filme na superfície do fluído, alterar a transferência de oxigênio e danificar de forma severa a vida aquática (GHALY et al., 2014; VERMA & SINGH, 2017). Métodos de adsorção e eletroquímicos foram vistos por diminuir de forma eficiente a concentração desse parâmetro em efluentes industriais (CHEN, 2004; RINCÓN & MOTTA, 2014; ABDUL HAMID et al., 2016). O tratamento biológico também tem demonstrado boa eficiência na remoção de óleos e gorduras de efluentes industriais, especialmente a digestão anaeróbia, que pôde, inclusive, ser utilizado para produzir biogases como parte do processo de tratamento (EL-BESTAWY et al., 2005; SALAMA et al., 2019). A remoção de óleos e graxas de efluentes, entretanto, tem sido geralmente feita nas primeiras etapas do tratamento, nos chamados tanques de separação (ABO-ELELA et al., 1988; GHALY et al., 2014).

Alcalinidade

A alta alcalinidade de 4200 mg L^{-1} de CaCO_3 detectada em nossas análises (Tabela 2.4), que se referia à capacidade do efluente de neutralizar um ácido fraco, deveu-se provavelmente pela utilização de grande quantidade de carbonato e bicarbonato de sódio em diversas etapas do processamento têxtil (WURTS & DURBOROW, 1992; BELTRAME, 2000; RODRIGUES et al., 2013; KHATRI et al., 2015; SUDHANYA & CHINNAMMA, 2018; TCHAMANGO et al., 2018). Efluentes com alta alcalinidade, caso lançados no meio ambiente sem tratamento, podem ocasionar alterações significativas no mecanismo fisiológico das raízes de plantas e promover aumento da toxicidade devido a formação da amônia a partir de influências nos valores de pH das soluções (CLÉMENT & MERLIN, 1995; DE LA TORRE-GONZÁLEZ et al., 2018).

Parâmetros microbiológicos

As quantidades de $5,3 \times 10^5 \text{ UFC mL}^{-1}$ de bactérias viáveis, $2,0 \times 10^2 \text{ UFC mL}^{-1}$ de coliformes totais e $1,0 \times 10^2 \text{ UFC mL}^{-1}$ de coliformes termotolerantes se encontravam próximo dos valores observados por outros pesquisadores da literatura. Os valores desses índices, entretanto, também apresentaram grande variação, com valores relatados de $3,9 \times 10$ a $6,11 \times 10^7 \text{ UFC mL}^{-1}$ de bactérias viáveis e $2,4 \times 10$ a $>1,0 \times 10^5 \text{ UFC mL}^{-1}$ de coliformes totais (Tabela 2.4). De acordo com estudos de diversidade microbiana, efluentes têxteis foram vistos por conter a presença de bactérias do gênero *Pseudomonas*, *Enterobacter*, *Alcaligenes*, *Bacillus*, *Serratia*, *Erysipelothrix*, *Amphibacillus*, *Micrococcus*, *Listeria*, *Nocardia* e fungos do gênero *Aspergillus*, *Penicillium*, *Candida* e *Rhizopus* (FARYAL & HAMEED, 2005; MAHBUB et al., 2012; HASSAN et al., 2013; DAMODARAN et al., 2017; SAHA et al., 2017; JAYASEELAN et al. 2018; ROY et al., 2018). Métodos oxidativos, como a desinfecção por UV, cloração, ozonação, foto-fenton, métodos por ultrassom, filtração por membranas e utilização de nanopartículas, foram empregados com sucesso na eliminação e inativação de patógenos no tratamento de águas residuais (YASAR et al., 2007; GIWA & OGUNRIBIDO, 2012; SENTHIL KUMAR et al., 2017; AMABILIS-SOSA et al., 2018; DE LA OBRA JIMÉNEZ et al., 2019; GOMES et al., 2019). A capacidade de resistência dos patógenos, no entanto, foi vista por variar consideravelmente em relação aos diferentes tipos e às variáveis envolvidas nos processos de tratamento (HIRN, 1980).

Componentes inorgânicos

Sódio e cloreto

As concentrações detectadas de 227 mg L⁻¹ de sódio e 96 mg L⁻¹ de cloreto encontravam-se abaixo da maioria dos valores reportados por outros pesquisadores na literatura, com concentrações máximas relatadas de 1560 mg L⁻¹ de sódio e 34000 mg L⁻¹ de cloreto (Tabela 2.5). Ainda que a presença de cloreto de sódio seja indiscutivelmente necessária para a saúde dos animais, em excesso, o sal pôde acarretar em envenenamentos, causar efeitos tóxicos agudos e crônicos, além de promover severas alterações na biodiversidade de comunidades aquáticas e terrestres (WEBER-SCANNELL & DUFFY, 2007; SULTANA et al., 2013; THOMPSON, 2018). Sais, em excesso, também foram responsáveis por diminuir o potencial osmótico do solo, assim, impedir a absorção d'água de sementes e inibir o crescimento dos vegetais (FLOWERS et al., 2015; GEILFUS et al., 2018; ROY et al., 2018).

Em geral, as altas concentrações de sódio e cloreto detectadas em efluentes têxteis têm sido responsabilizadas pela utilização de grandes quantidades de sais e alcalinizantes nas etapas de fixação dos corantes, como o cloreto de sódio, carbonato de sódio, bicarbonato de sódio e hidróxido de sódio (RODRIGUES et al., 2013; CORREIA et al., 1994). Dependendo do tipo de fibra, estrutura química do corante e também dos métodos utilizados para o tingimento, a quantidade de sal utilizada pôde chegar a dois kg por kg de matéria prima processada (KHATRI et al., 2015). Como discutido anteriormente, as concentrações de sais dissolvidos em efluentes têm representado um grande problema ambiental, pois não têm sido possíveis de serem removidos por métodos de tratamento convencionais.

Métodos de filtração por membrana, osmose reversa e eletro-dialise têm sido utilizados na remoção de sais dissolvidos em efluentes industriais (CIARDELLI et al., 2001; FERSI et al., 2005; LAFI et al., 2018). Com o intuito de reduzir a utilização de sais no processamento têxtil, métodos de tingimento avançados, sustentáveis e ecologicamente amigáveis, tem sido continuamente alvo de estudo pelos pesquisadores. As estratégias têm incluído o desenvolvimento de novos corantes, modificações no maquinário e nos processos industriais, pré-modificações nas fibras dos tecidos, além da utilização de compostos naturais no processamento têxtil (KHATRI et al., 2015;

BURKINSHAW & SALIHU, 2018; HUSSAIN & WAHAB, 2018; RU et al., 2018; SENTHIL KUMAR & GUNASUNDARI, 2018; PERIYASAMY et al., 2019).

Sulfato

A quantidade de 1985 mg L⁻¹ de sulfato encontrava-se acima dos valores vistos na literatura, com concentração máxima reportada de 1118 mg L⁻¹ (Tabela 2.5). O sulfato é um composto altamente estável e solúvel, comumente encontrado em águas superficiais e subterrâneas (KOLHE & PAWAR, 2011). Em efluentes têxteis, o sulfato tem sido provindo dos banhos de tingimento feitos com corantes à base de enxofre e da utilização de reagentes auxiliares em diversas etapas do processamento, como o sulfato de sódio, hidrossulfito de sódio e o ácido sulfúrico (CORREIA et al., 1994; BELTRAME, 2000; BISSCHOPS & SPANJERS, 2003). A presença de sulfatos tem sido considerada como problemática pois, em altas concentrações de matéria orgânica e baixa oxigenação, o composto tende a ser convertido em sulfito e formar o sulfeto de hidrogênio, um gás tóxico com cheiro desagradável (DEY & ISLAM, 2015). O sulfito também pode ser oxidado em ácido sulfúrico, um composto extremamente corrosivo e tóxico (BELTRAME, 2000).

Nitrogênio, fósforo e potássio

A quantidade de 230 mg L⁻¹ de nitrogênio total, um elemento crucial para desenvolvimento dos organismos vivos, estava dentro dos valores observados na literatura, com quantidade máxima reportada de 246 mg L⁻¹ (Tabela 2.5). O nitrogênio tem sido um importante parâmetro em águas residuais pois, em concentrações acima de 10 mg L⁻¹, tem apresentado propensões a ocasionar impactos deletérios ao meio ambiente e aos seres humanos (AKPOR & MUCHIE, 2011). O nitrogênio em efluentes têxteis tem sido provindo, em geral, dos corantes utilizados no processamento, especialmente os que contêm o grupo “azo” (BISSCHOPS & SPANJERS, 2003). Outros reagentes utilizados nos banhos de tingimento, nas etapas de impressão e de revestimento, como a ureia, o acetato de amônia e o sulfato de amônia, também têm contribuído com a presença de nitrogênio nesse tipo de efluente (SARAYU & SANDHYA, 2012).

Tabela 2.5. Componentes químicos detectados em efluentes têxteis (mg L^{-1}).

Cálcio	Magnésio	Cloreto	Sódio	Nitrog.	Fósforo	Potássio	Sulfato	Fluoreto	Cianeto	Fenóis	Referência
<1000	15	96	227	230	21	355	1985	0,253	<0,010	<0,001	Estudo Atual
-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,20	1,10	RAWLINGS & SAMFIELD, 1979
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,00002	CASTILLO et al., 1999
-	-	2379	-	-	-	-	-	-	-	-	BELTRAME, 2000
-	-	-	-	-	-	-	345	0,64	0,20	0,077	RADETSKI et al., 2002
-	-	-	258	-	2	111	-	-	-	-	FARYAL & HAMEED, 2005
318	-	860	186	246	-	9	381	-	-	-	KAUSHIK et al., 2005
-	-	1820	-	-	-	-	680	-	-	-	SELCUK, 2005

Continuação da Tabela 2.5.

Cálcio	Magnésio	Cloreto	Sódio	Nitrog.	Fósforo	Potássio	Sulfato	Fluoreto	Cianeto	Fenóis	Referência
-	-	34000	-	-	2	-	30	-	-	6,600	KAPDAN & ALPARSLAN, 2005
1500	889	2013	-	-	-	-	240	-	-	0,143	PRASAD & RAO, 2011
404	210	2750	-	-	-	-	912	-	-	-	PAUL et al., 2012
-	-	98	-	10	5	-	365	-	-	2,620	ZAHARIA & SUTEU, 2013
15	6	6	4	-	-	180	119	-	-	-	MANENTI et al., 2014
-	5	-	1532	-	-	-	-	-	-	-	JADHAV et al., 2015
-	-	1254	-	-	-	-	1123	12	-	-	PATIL et al., 2015

Continuação da Tabela 2.5.

Cálcio	Magnésio	Cloreto	Sódio	Nitrog.	Fósforo	Potássio	Sulfato	Fluoreto	Cianeto	Fenóis	Referência
-	-	39	-	-	-	-	5	-	-	-	TOMEI et al., 2016
-	-	-	-	-	-	-	5	-	-	-	AJAO et al., 2017
-	-	288	-	-	-	-	42	-	-	-	SOUZA et al., 2017
-	-	506	-	21	4	-	112	-	-	-	SILVA et al., 2018
37	17	844	393	-	715	64	430	-	-	-	SÁNCHEZ- SÁNCHEZ et al., 2018
-	-	1298	-	60	22	-	1118	-	-	-	SUDHANYA & CHINNAMMA, 2018
110	65	1382	1560	29	16	242	310	-	-	0,860	HUSSAIN et al., 2018

Continuação da Tabela 2.5.

Cálcio	Magnésio	Cloreto	Sódio	Nitrog.	Fósforo	Potássio	Sulfato	Fluoreto	Cianeto	Fenóis	Referência
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,0000325	CASTRO et al., 2018
-	-	-	-	89	7	-	-	-	-	0,010	CHICATTO et al., 2018
-	-	2765	-	-	-	-	-	-	0,090	-	SINGARE, 2019

As quantidades de 355 mg L⁻¹ de potássio e 21 mg L⁻¹ de fósforo estavam próximo dos valores reportados por outros pesquisadores, como demonstrado na Tabela 2.5. Esses componentes têm sido oriundos da utilização de reagentes auxiliares durante as etapas de tingimento, mercearização e de alveamento, como o dicromato de potássio, fosfato de amônia, álcoois fosforados e o fosfato de sódio (BELTRAME, 2000; SARAYU & SANDHYA, 2012; DEY & ISLAM, 2015). Efluentes com alto teor de nutrientes, se descartados diretamente em corpos d'água, foram vistos por ocasionar o crescimento excessivo dos microrganismos, aumentar de forma expressiva DBO, assim, diminuir a quantidade de oxigênio dissolvido em corpos d'água e consequentemente causar a morte da vida aquática através da eutrofização (AKPOR & MUCHIE, 2011; DEY & ISLAM 2015; BASSIN, 2018).

Métodos como a digestão aeróbia e anaeróbia, precipitação química, adsorção, sistemas *wetlands*, filtração por membranas, eletrocoagulação e tratamento por grânulos aeróbios já foram utilizados com sucesso na remoção de nutrientes de águas residuais (ZHANG et al., 2009; BASSIN, 2018; DE OLIVEIRA et al., 2018; KHATRI et al., 2018; LYU et al., 2018; SARVAJITH et al., 2018; TIAN et al., 2018; YAN et al., 2018; HERMASSI et al., 2019). Estudos também têm indicado a possível reciclagem dos nutrientes coletados na forma de fertilizantes agrícolas e também na geração de biogás por meio de tratamento microbiológicos (UMMALYMA et al., 2018; MAI et al., 2018).

Cálcio e magnésio

O efluente continha concentrações baixas de magnésio e de cálcio. Estudos na literatura, no entanto, reportaram valores de até 1500 mg L⁻¹ de cálcio e 889 mg L⁻¹ de magnésio em efluentes têxteis (Tabela 2.5). Esses íons, juntamente com o ferro, manganês, estrôncio, entre outros, têm sido responsáveis pela característica de dureza da água. A dureza foi vista por influenciar diretamente nas características físicas do solo e sido cruciais no desenvolvimento dos vegetais (SILVA et al., 2018). Em excesso, esses íons têm tendido a deteriorar o solo, tornando-o tóxico às plantas e também aos organismos de água doce (VAN DAM et al., 2010; QADIR et al., 2018; BOGART et al., 2019). Em águas de reuso, o excesso da dureza pôde causar o entupimento das tubulações e das membranas filtrantes nas instalações hidráulicas (DE ARAUJO & BEZERRA, 2018; SILVA et al., 2018). As técnicas de osmose reversa, filtração por membranas,

eletrocoagulação, carbonificação e tratamento por biorreatores aeróbios foram vistas por diminuir forma significativa a dureza de águas residuais (AHN et al., 2018; CABIGUEN et al., 2018; PARLAR et al., 2019; SINGARE, 2019).

Cianeto, organoclorados e hidrocarbonetos aromáticos

Efluentes têxteis geralmente têm contido a presença de compostos orgânicos que podem apresentar um certo grau de toxicidade ao ambiente ou ocasionar efeitos adversos em seres humanos. Esses compostos, com grupos funcionais como fenóis, aminas, álcoois, éteres, lipídios, ácidos, alcanos, têm sido provindos das moléculas de corantes, dos reagentes químicos auxiliares, solventes, além de produtos organoclorados utilizados no controle de pragas (GARDINER & BORNE, 1978; CORREIA et al., 1994; GHALY et al., 2014; CASTRO et al., 2018; DOLEZ & BENADDI, 2018; LIANG et al., 2018; KAUR et al., 2019; SIVARAM et al., 2019). Felizmente, a amostra analisada não indicou a presença de cianeto, organoclorados e hidrocarbonetos aromáticos como clorofórmio, dicloroetano, tricloroetano, fenóis, benzeno, estireno, etilbenzeno, tolueno e xileno (Tabela 2.1). Estudos de RADETSKI et al. (2002) e KAPDAN & ALPARSLAN (2005), no entanto, detectaram concentrações de até 0,2 mg L⁻¹ de cianeto e 6,6 mg L⁻¹ fenóis (Tabela 2.5).

Esses compostos foram vistos por inibir a atividade dos microrganismos em tratamentos biológicos convencionais e ocasionar malefícios ao meio ambiente (BELTRAME, 2000; MURANAKA et al., 2010; SIVARAM et al., 2019). Métodos oxidativos eletroquímicos, fotocatalíticos e por ozonação demonstraram sucesso na remoção de compostos orgânicos nocivos existentes em efluentes têxteis (AHMED et al., 2011; MALIK et al., 2018; SILVA et al., 2018; KAUR et al., 2019). Outras propostas têm incluído o desenvolvimento de novos designs de reatores utilizados nos tratamentos biológicos, prospecção de microrganismos adaptados às condições do efluente e o tratamento de efluentes por enzimas catalisadoras (HUSAIN, 2006; MEERBERGEN et al., 2018; XU et al., 2018; CHANWALA et al., 2019). Ressalta-se que, como forma de diminuir a quantidade de poluentes orgânicos existentes em efluentes têxteis, tem sido amplamente recomendado a adequação dos sistemas de fabricação por processos ambientalmente amigáveis, que tende a substituir corantes e reagentes auxiliares tóxicos

por produtos menos problemáticos (SHENAI, 2001; SENTHIL KUMAR & GUNASUNDARI, 2018).

Metais pesados e traços de elementos

Metais pesados referiam-se aos elementos que apresentavam uma densidade atômica maior do que 4 g/cm^3 , como o cobalto, crômio, cobre, ferro, manganês, níquel e zinco. Alguns metais pesados foram vistos por serem essenciais no desenvolvimento dos organismos vivos, em excesso, no entanto, foram responsabilizados por causar grandes problemas ambientais e uma variedade de malefícios à saúde (BURAKOV et al., 2018). Estudos indicaram que o excesso de metais pesados pôde alterar de forma significativa as comunidades microbianas, diminuir o crescimento e o desenvolvimento de animais, afetar componentes e o metabolismo celular, causar danos a órgãos e ao sistema nervoso, além de persistirem no ambiente por longos períodos de tempo (AKPOR & MUCHIE, 2011; TCHOUNWOU et al., 2012; AKPOR et al., 2014; KHAN & MALIK, 2018).

As análises indicaram que haviam concentrações de $0,303 \text{ mg L}^{-1}$ e $0,167 \text{ mg L}^{-1}$ dos metais pesados ferro e o zinco respectivamente, além da presença de outros metais pesados, como o crômio, cobre, manganês, níquel e estanho. Houve também a detecção de traços dos elementos alumínio, bário e boro (Tabela 2.1). De acordo com estudos reportados na literatura, efluentes têxteis têm, em alguns casos, também contido a presença de metais pesados como arsênio, cádmio, chumbo e mercúrio (Tabela 2.6). Em geral, os metais pesados existentes em efluentes têxteis têm sido originários da própria constituição das moléculas de corante, como o cobre e crômio, presentes em diversos tipos de pigmentos e corantes metálicos (GUARATINI & ZANONI, 2000; VERMA, 2008). Outras fontes, de acordo com SMITH (1988) e BISSCHOPS & SPANJERS (2003), têm incluído os reagentes auxiliares utilizados no processamento têxtil, o maquinário e tubulação das fábricas, além de herbicidas e pesticidas utilizados no cultivo e processamento das matérias-primas.

Os principais métodos utilizados na remoção de metais pesados das águas residuais têm sido os de precipitação química, extração por solvente, filtração por membrana, troca iônica, remoção eletroquímica, coagulação e método por grânulos aeróbios (BURAKOV et al., 2018; PREMKUMAR et al., 2018; SARMA & TAY, 2018). Com o intuito de se diminuir a quantidade de metais pesados gerados no efluente, tem se cogitado a

substituição dos corantes, pigmentos e aditivos convencionais por produtos ecologicamente amigáveis que não contêm metais em suas composições (SMITH, 1988; BELTRAME, 2000; SINGH & VIJAYAN IYER, 2004).

Tabela 2.6. Concentrações de elementos detectados em efluentes têxteis (mg L^{-1}).

Elemento	Estudo Atual	BELTRAME, 2000	YUSUFF & SONIBARE, 2004	FARYAL & HAMEED, 2005	ALI et al., 2009	PRASAD & RAO, 2011	SINGARE & DHABARDE, 2014	JADHAV et al., 2015	PATIL et al., 2015	AJAO et al., 2017	HUSSAIN et al., 2018	ROY et al., 2018	ASGHAR, 2018
Alumínio	0,104	-	0,610	-	-	-	-	-	-	-	2,500	-	-
Arsênico	<0,005	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,025	116,400	-
Bário	0,025	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,075
Boro	0,125	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,021
Cádmio	<0,001	0,016	-	0,690	0,690	0,500	-	-	-	-	0,880	-	-
Chumbo	<0,005	0,407	-	0,320	0,360	0,370	2,060	0,170	-	0,100	-	0,173	-
Cobre	0,015	0,251	5,140	9,700	9,730	3,620	45,580	2,740	-	1,096	-	0,133	-
Crômio	0,036	1,612	0,500	2,140	2,200	1,500	2,500	0,400	-	0,061	9,700	0,749	0,004
Estanho	0,013	0,285	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ferro	0,303	3,889	2,140	112,000	7,000	6,420	55,300	0,700	1,700	8,730	14,300	0,842	0,026
Mercurio	<0,0002	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,003
Manganês	0,045	-	1,650	7,400	7,530	5,400	-	0,470	-	1,050	-	-	0,010
Níquel	0,063	0,488	-	1,110	1,210	0,400	2,000	-	-	-	7,600	-	-
Prata	<0,005	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Selênio	<0,005	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Zinco	0,167	0,497	0,360	7,870	7,850	1,000	9,200	2,480	-	0,201	-	0,230	-

Parâmetros ecotoxicológicos

Os resultados ecotoxicológicos indicaram que a *D. magna* foi o organismo teste que apresentou maior sensibilidade frente a amostra de efluente têxtil (Figura 2.2). O microcrustáceo tem demonstrado elevado grau de sensibilidade e boa reprodutibilidade quando utilizado em pesquisas ecotoxicológicas frente a diferentes tipos de poluentes e efluentes industriais (BIESINGER & CHRISTENSEN, 1972; LEBLANC, 1980; HOFFMAN et al., 2002; BAE & FREEMAN, 2007; CHEN et al., 2007). De acordo com os resultados obtidos no estudo atual, a *D. magna* indicou um valor DL_{50} estimado em 2,71%, classificando o efluente como “altamente tóxico” (Tabela 2.7). Relatos de VILLEGAS-NAVARRO (1999) e ULSON DE SOUZA et al. (2007) também constatarem efluentes têxteis com elevados níveis de ecotoxicidade utilizando esse mesmo bioindicador, com valores DL_{50} de 3,9 e 8,3% respectivamente. Estudos de WELLS et al. (1994) e SOUZA et al. (2017), feitos com a *Daphnia pulex* e *Artemia*

salina, rotineiramente utilizada devido a sua adaptabilidade frente a amplas faixas de salinidade (LU et al., 2012), indicaram índices DL₅₀ de 72,0 e 27,6% respectivamente.

O experimento de germinação com a *L. sativa* classificou o efluente como “tóxico”, com valor CE₅₀ de 72,88% (Tabela 2.7). Relatos de PHUGARE et al. (2011) e BEDOUI et al. (2015) indicaram a inibição total da germinação de sementes das espécies *Triticum aestivum*, *Phaseolus mungo* e *Lepidium sativum* em testes com efluentes têxteis em sua concentração original. Estudos de genotoxicidade, inclusive, relataram anomalias cromossômicas em células das raízes da cebola, *Allium cepa*, em concentrações de até 10% (JADHAV et al., 2010; ALVIM et al., 2011). O ensaio fitotóxico de germinação de sementes, assim como os ensaios de genotoxicidade, têm demonstrado grande importância no acesso da ecotoxicidade apresentada por efluentes. Os experimentos de germinação de sementes, como ressaltado anteriormente por WANG & KETURI, (1990), têm sido econômicos, requerido equipamentos simples e pouco volume amostral.

Métodos oxidativos e biológicos, como o fotocatalítico, ozonação, digestão aeróbia e anaeróbia, têm demonstrado sucesso na diminuição da toxicidade de efluentes têxteis (DE MORAES et al., 2000; BEDOUI et al., 2015). Ressalta-se que estudos anteriores comprovaram que efluentes provindos de diferentes etapas do processamento têxtil detinham diferentes níveis de ecotoxicidade (VILLEGAS-NAVARRO et al., 2001; ZHANG et al., 2012; LIANG et al., 2018). Mais ainda, de acordo com estudos conduzidos por WANG et al. (2002), os próprios reagentes utilizados no processamento têxtil também apresentaram diferentes níveis de toxicidade. Sabendo que a presença de diferentes substâncias tóxicas podem apresentar comportamentos imprevisíveis quando combinadas (HOFFMAN et al., 2002; TIGINI et al., 2010; CHARLES et al., 2011), tem sido recomendado o tratamento do efluente de forma dedicada, ou seja, um tratamento específico para cada etapa unitária do processo industrial (CORREIA et al., 1994).

Tabela 2.7. Parâmetros ecotoxicológicos obtidos a partir do efluente têxtil real.

Parâmetro	Organismo Teste	
	<i>D. magna</i>	<i>L. sativa</i>
DL ₂₀ ou CE ₂₀ (%)	1,14	13,70
DL ₅₀ ou CE ₅₀ (%)	2,71	72,88
UTA	36,9	1,4
Classe	III (Alta toxicidade)	II (Tóxico)

Índice de toxicidade aguda classificado de acordo com BUTAREWICZ et al. (2019).

Conclusões

Foi concluído que o efluente têxtil estudado apresentava alta turbidez, alcalinidade e uma taxa DBO/DQO de 0,49. Havia concentrações significativas de óleos e graxas e grandes quantidades de sólidos totais, em sua grande maioria dissolvido. Foi detectado a presença de metais pesados como o cobre, manganês, crômio, estanho, ferro, níquel, zinco, além de traços de alumínio, bário e boro. Houve também a presença de quantidades significativas de sódio, cloreto, sulfato, fluoreto, nitrogênio, nitrogênio amoniacal, fosforo, potássio, magnésio. As análises não indicaram a presença de fenóis, clorofórmio e cianeto. As quantificações microbianas indicaram a presença de bactérias viáveis, coliformes totais e coliformes termotolerantes. As análises ecotoxicológicas, por sua vez, indicaram que o efluente era “altamente tóxico” quando utilizado a *D. magna* como bioindicador e “tóxico” quando utilizado a *L. sativa*. Os parâmetros físico-químicos, microbiológicos e ecotoxicológicos analisados diferiram consideravelmente em comparação com outros estudos descritos na literatura, provavelmente devido a utilização diferentes tipos de corantes, matérias-primas e reagentes auxiliares nos processamentos têxteis.

Referências bibliográficas

- ABDUL HAMID, N. S.; CHE MALEK, N. A.; MOKHTAR, H.; MAZLAN, W. S.; MOHD TAJUDDIN, R. Removal of oil and grease from wastewater using natural adsorbents. **Jurnal Teknologi**, v. 78, n. 5–3, 8 maio 2016.
- ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 9898: Preservação e técnicas de amostragem de efluentes líquidos e corpos receptores. **Rio de Janeiro**, 1987.
- ABO-ELELA, S. I.; EL-GOHARY, F. A.; ALI, H. I.; WAHAAB, R. Sh. A. Treatability studies of textile wastewater. **Environmental Technology Letters**, v. 9, n. 2, p. 101–108, fev. 1988.
- AGARWAL, V.; KAUR, R.; DE, D. Scenario Analysis of Textile Industry in Asia-Pacific Trade Agreement (APTA). **Procedia Computer Science**, v. 122, p. 685–690, 2017.
- AHMED, S.; RASUL, M. G.; MARTENS, W. N.; BROWN, R.; HASHIB, M. A. Advances in Heterogeneous Photocatalytic Degradation of Phenols and Dyes in Wastewater: A Review. **Water, Air, & Soil Pollution**, v. 215, n. 1–4, p. 3–29, fev. 2011.
- AHN, M.; CHILAKALA, R.; HAN, C.; THENEPALLI, T. Removal of Hardness from Water Samples by a Carbonation Process with a Closed Pressure Reactor. **Water**, v. 10, n. 1, p. 54, 10 jan. 2018.
- AJAO, A. T.; ADEBAYO, G. B.; YAKUBU, S. E. Bioremediation of Textile Industrial Effluent using mixed culture of *Pseudomonas aeruginosa* and *Bacillus subtilis*

immobilized on agaragar in a Bioreactor. **Journal of microbiology and biotechnology research**, v. 1, n. 3, p. 50-56, 2017.

AKPOR, O. B.; MUCHIE, B. Environmental and public health implications of wastewater quality. **African Journal of Biotechnology**, v. 10, n. 13, p. 2379-2387, 2011.

AKPOR, O. B.; OHIOBOR, G. O.; OLAOLU, T. D. Heavy metal pollutants in wastewater effluents: sources, effects and remediation. **Advances in Bioscience and Bioengineering**, v. 2, n. 4, p. 37-43, 2014.

ALI, N.; HAMEED, A.; AHMED, S. Physicochemical characterization and Bioremediation perspective of textile effluent, dyes and metals by indigenous Bacteria. **Journal of Hazardous Materials**, v. 164, n. 1, p. 322–328, maio 2009.

AL-KDASI, A.; IDRIS, A.; SAED, K.; GUAN, C. T. Treatment of textile wastewater by advanced oxidation processes—a review. **Global Nest Journal**, v. 6, n. 3, p. 222-230, 2004.

ALVIM, L. B.; KUMMROW, F.; BEIJO, L. A.; LIMA, C. A. de A.; BARBOSA, S. Evaluation of the cytogenotoxicity of textile effluents using *Allium cepa* L. **Revista Ambiente & Água**, v. 6, n. 2, p. 255–265, 22 ago. 2011.

AMABILIS-SOSA, L.; VÁZQUEZ-LÓPEZ, M.; ROJAS, J.; ROÉ-SOSA, A.; MOELLER-CHÁVEZ, G. Efficient Bacteria Inactivation by Ultrasound in Municipal Wastewater. **Environments**, v. 5, n. 4, p. 47, 5 abr. 2018.

APHA - AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION. **Standard method for examination of water and wastewater**, 23 ed. Washington, DC; 2017.

AQUINO, J. M.; PEREIRA, G. F.; ROCHA-FILHO, R. C.; BOCCHI, N.; BIAGGIO, S. R. Combined Coagulation and Electrochemical Process to Treat and Detoxify a Real Textile Effluent. **Water, Air, & Soil Pollution**, v. 227, n. 8, p. 266, ago. 2016.

ARAÚJO, A. S. F.; MONTEIRO, R. T. R. Plant bioassays to assess toxicity of textile sludge compost. **Scientia Agricola**, v. 62, n. 3, p. 286–290, jun. 2005.

ASGHAR, M. Z.; ARSHAD, A.; HONG, L.; RIAZ, M.; ARFAN, M. Comparative assessment of physico-chemical parameters of waste water effluents from different industries in Lahore, Pakistan. **Proceedings of the International Academy of Ecology and Environmental Sciences**, v. 8, n. 2, p. 99, 2018.

BAE, J.-S.; FREEMAN, H. S. Aquatic toxicity evaluation of new direct dyes to the *Daphnia magna*. **Dyes and Pigments**, v. 73, n. 1, p. 81–85, jan. 2007.

BASSIN, J. P. New Processes for Biological Nitrogen Removal. In: DEZOTTI, M.; LIPPEL, G.; BASSIN, J. P. **Advanced Biological Processes for Wastewater Treatment: Emerging, Consolidated Technologies and Introduction to Molecular Techniques**. Cham: Springer International Publishing, 2018. p. 143–203.

BEDOUI, A.; TIGINI, V.; GHEDIRA, K.; VARESE, G. C.; CHEKIR GHEDIRA, L. Evaluation of an eventual ecotoxicity induced by textile effluents using a battery of biotests. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 22, n. 21, p. 16700–16708, nov. 2015.

BELTRAME, L. T. C. **Caracterização de Efluente Têxtil e Proposta de Tratamento**. 2000. 161 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2000.

- BES-PIÁ, A.; IBORRA-CLAR, M. I.; IBORRA-CLAR, A.; MENDOZA-ROCA, J. A.; CUARTAS-URIBE, B.; ALCAINA-MIRANDA, M. I. Nanofiltration of textile industry wastewater using a physicochemical process as a pre-treatment. **Desalination**, v. 178, n. 1–3, p. 343–349, jul. 2005.
- BHATTACHARJEE, S. Removal of Biological Organic Matter and Suspended Solid from Textile Wastewater Using Anaerobic-Aerobic Process: A Review of an Industrial Implementation. **Journal of Scientific Research**, v. 9, n. 2, p. 267–275, 20 abr. 2017.
- BIESINGER, K. E.; CHRISTENSEN, G. M. Effects of Various Metals on Survival, Growth, Reproduction, and Metabolism of *Daphnia magna*. **Journal of the Fisheries Research Board of Canada**, v. 29, n. 12, p. 1691–1700, 1 dez. 1972.
- BISSCHOPS, I.; SPANJERS, H. Literature review on textile wastewater characterisation. **Environmental Technology**, v. 24, n. 11, p. 1399–1411, nov. 2003.
- BOGART, S. J.; AZIZISHIRAZI, A.; PYLE, G. G. Challenges and future prospects for developing Ca and Mg water quality guidelines: a meta-analysis. **Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences**, v. 374, n. 1764, p. 20180364, 21 jan. 2019.
- BOUAOUINE, O.; BAUDU, M.; KHALIL, F.; CHTIOUI, H.; ZAITAN, H. Comparative study between Moroccan cactus and chemicals coagulants for textile effluent treatment. **Journal of Materials and Environmental Sciences**, v. 8, p. 2687–2693, 2017.
- BURAKOV, A. E.; GALUNIN, E. V.; BURAKOVA, I. V.; KUCHEROVA, A. E.; AGARWAL, S.; TKACHEV, A. G.; GUPTA, V. K. Adsorption of heavy metals on conventional and nanostructured materials for wastewater treatment purposes: A review. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 148, p. 702–712, fev. 2018.
- BURKINSHAW, S. M.; SALIHU, G. The role of auxiliaries in the immersion dyeing of textile fibres: Part 11 residual inorganic electrolyte levels present during the wash-off of commercial grade reactive dyes. **Dyes and Pigments**, v. 158, p. 490–505, 1 nov. 2018.
- BUTAREWICZ, A.; ROSOCHACKI, S.; WRZASZCZ, E. Toxicity of Sewage from Industrial Wastewater Treatment Plants. **Journal of Ecological Engineering**, v. 20, n. 2, p. 191–199, 1 fev. 2019.
- CABIGUEN, M. L.; SORIANO, A. N.; ADORNADO, A. P. Reduction of water hardness from groundwater in Puerto Princesa City, Palawan, Philippines using electrocoagulation. **IOP Conference Series: Earth and Environmental Science**, v. 191, p. 012029, 5 nov. 2018.
- CARDOSO, J. C.; BESSEGATO, G. G.; BOLDRIN ZANONI, M. V. Efficiency comparison of ozonation, photolysis, photocatalysis and photoelectrocatalysis methods in real textile wastewater decolorization. **Water Research**, v. 98, p. 39–46, jul. 2016.
- CARMEN, Z.; DANIELA, S. Textile Organic Dyes – Characteristics, Polluting Effects and Separation/Elimination Procedures from Industrial Effluents – A Critical Overview. **Organic Pollutants Ten Years After the Stockholm Convention - Environmental and Analytical Update**, 24 fev. 2012.
- CASTILLO, M.; BARCELO, D.; PEREIRA, A. S.; NETO, F. A. Characterization of organic pollutants in industrial effluents by high-temperature gas chromatography–mass spectrometry. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 18, n. 1, p. 26–36, 1999.
- CASTRO, M.; NOGUEIRA, V.; LOPES, I.; VIEIRA, M. N.; ROCHA-SANTOS, T.; PEREIRA, R. Treatment of a textile effluent by adsorption with cork granules and

titanium dioxide nanomaterial. **Journal of Environmental Science and Health, Part A**, v. 53, n. 6, p. 524–536, 12 maio 2018.

CHANDANSHIVE, V. V.; RANE, N. R.; TAMBOLI, A. S.; GHOLAVE, A. R.; KHANDARE, R. V.; GOVINDWAR, S. P. Co-plantation of aquatic macrophytes *Typha angustifolia* and *Paspalum scrobiculatum* for effective treatment of textile industry effluent. **Journal of Hazardous Materials**, v. 338, p. 47–56, set. 2017.

CHANDRAN, D. A review of the textile industries waste water treatment methodologies. **International Journal of Scientific & Engineering Research**, v. 7, p. 2229-5518, 2016.

CHANWALA, J.; KAUSHIK, G.; DAR, Mohd. A.; UPADHYAY, S.; AGRAWAL, A. Process optimization and enhanced decolorization of textile effluent by *Planococcus* sp. isolated from textile sludge. **Environmental Technology & Innovation**, v. 13, p. 122–129, fev. 2019.

CHARLES, J.; SANCEY, B.; MORIN-CRINI, N.; BADOT, P.-M.; DEGIORGI, F.; TRUNFIO, G.; CRINI, G. Evaluation of the phytotoxicity of polycontaminated industrial effluents using the lettuce plant (*Lactuca sativa*) as a bioindicator. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 74, n. 7, p. 2057–2064, out. 2011.

CHEN, C.-Y.; KO, C.-W.; LEE, P.-I. Toxicity of substituted anilines to *pseudokirchneriella subcapitata* and quantitative structure–activity relationship analysis for polar narcotics. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 26, n. 6, p. 1158, 2007.

CHEN, G. Electrochemical technologies in wastewater treatment. **Separation and Purification Technology**, v. 38, n. 1, p. 11–41, jul. 2004.

CHICATTO, J. A.; NUNES, H. C. A.; GONÇALVES, M. J.; HELM, C. V.; VAZ, D. A.; TAVARES, L. B. B. Strategies for decolorization of textile industry effluents by white-rot-fungi with peach palm residue. **Acta Scientiarum. Technology**, v. 40, p. e35610–e35610, 26 abr. 2018.

CHOO, K.-H.; CHOI, S.-J.; HWANG, E.-D. Effect of coagulant types on textile wastewater reclamation in a combined coagulation/ultrafiltration system. **Desalination**, v. 202, n. 1–3, p. 262–270, jan. 2007.

CHUANG, S. H.; CHANG, T. C.; OUYANG, C. F.; LEU, J. M. Colloidal silica removal in coagulation processes for wastewater reuse in a high-tech industrial park. **Water Science and Technology**, v. 55, n. 1–2, p. 187–195, 1 jan. 2007.

CIARDELLI, G.; CORSI, L.; MARCUCCI, M. Membrane separation for wastewater reuse in the textile industry. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 31, n. 2, p. 189–197, fev. 2001.

CLÉMENT, B.; MERLIN, G. The contribution of ammonia and alkalinity to landfill leachate toxicity to duckweed. **Science of The Total Environment**, v. 170, n. 1–2, p. 71–79, ago. 1995.

CORREIA, V. M.; STEPHENSON, T.; JUDD, S. J. Characterisation of textile wastewaters - a review. **Environmental Technology**, v. 15, n. 10, p. 917–929, out. 1994.

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

- DAMODARAN, R.; JAYASEELAN, T.; GANESAN, S.; MANI, P. Isolation, identification and resistant characterization of dye-adapted bacteria from Tirupur textile effluent. **World journal of pharmacy and pharmaceutical sciences**, v. 6, n. 9, p. 1111-1125, 2017.
- DAS, M.; AHMED, M. K.; BEGUM, F.; PARVEEN, S.; ISLAM, M. M.; BEGUM, M. Microbial load in tannery and textile effluents and their receiving rivers of Dhaka. **Dhaka University Journal of Biological Sciences**, v. 19, n. 1, p. 73-81, 1 jan. 2010.
- DASGUPTA, J.; SIKDER, J.; CHAKRABORTY, S.; CURCIO, S.; DRIOLI, E. Remediation of textile effluents by membrane based treatment techniques: A state of the art review. **Journal of Environmental Management**, v. 147, p. 55-72, jan. 2015.
- DE ARAUJO, C. S. P.; BEZERRA, J. M. Qualidade das águas subterrâneas da cidade de pau dos ferros-RN. **Revista Geotemas**, v. 8, n. 2, p. 116-131, 28 dez. 2018.
- DE LA OBRA JIMÉNEZ, I.; ESTEBAN GARCÍA, B.; RIVAS IBÁÑEZ, G.; CASAS LÓPEZ, J. L.; SÁNCHEZ PÉREZ, J. A. Continuous flow disinfection of WWTP secondary effluents by solar photo-Fenton at neutral pH in raceway pond reactors at pilot plant scale. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 247, p. 115-123, 15 jun. 2019.
- DE LA TORRE-GONZÁLEZ, A.; MONTESINOS-PEREIRA, D.; ROMERO, L.; BLASCO, B.; RUIZ, J. M. Analysis of metabolic and nutritional biomarkers in *Brassica oleracea* L. cv. Bronco plants under alkaline stress. **The Journal of Horticultural Science and Biotechnology**, v. 93, n. 3, p. 279-288, 4 maio 2018.
- DE MORAES, S. G.; SANCHES FREIRE, R.; DURÁN, N. Degradation and toxicity reduction of textile effluent by combined photocatalytic and ozonation processes. **Chemosphere**, v. 40, n. 4, p. 369-373, fev. 2000.
- DE OLIVEIRA, T. S.; CORSINO, S. F.; DI TRAPANI, D.; TORREGROSSA, M.; VIVIANI, G. Biological minimization of excess sludge in a membrane bioreactor: Effect of plant configuration on sludge production, nutrient removal efficiency and membrane fouling tendency. **Bioresource Technology**, v. 259, p. 146-155, jul. 2018.
- DEY, S.; ISLAM, A. A review on textile wastewater characterization in Bangladesh. **Resources and Environment**, v. 5, n. 1, p. 15-44, 2015.
- DOLEZ, P. I.; BENADDI, H. Toxicity testing of textiles. In: DOLEZ, P.; VERMEERSCH, O.; IZQUIERDO, V. **Advanced Characterization and Testing of Textiles**. The Textile Institute Book Series. Woodhead Publishing, 2018. p. 151-188.
- DOS SANTOS, R. F.; RAMLOW, H.; DOLZAN, N.; MACHADO, R. A. F.; DE AGUIAR, C. R. L.; MARANGONI, C. Influence of different textile fibers on characterization of dyeing wastewater and final effluent. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 190, n. 11, p. 693, nov. 2018.
- EL-BESTAWY, E.; EL-MASRY, M. H.; EL-ADL, N. E. The Potentiality of Free Gram-negative Bacteria for Removing Oil and Grease from Contaminated Industrial Effluents. **World Journal of Microbiology and Biotechnology**, v. 21, n. 6-7, p. 815-822, out. 2005.
- FARYAL, R. A. N. I.; HAMEED, A. Isolation and characterization of various fungal strains from textile effluent for their use in bioremediation. **Pakistan Journal of Botany**, v. 37, n. 4, p. 1003, 2005.
- FAVAS, P. J. C.; SARKAR, S. K.; RAKSHIT, D.; VENKATACHALAM, P.; PRASAD, M. N. V. Acid Mine Drainages From Abandoned Mines: Hydrochemistry, Environmental

- Impact, Resource Recovery, and Prevention of Pollution. In: PRASAD, M. N. V.; SHIH, K. **Environmental Materials and Waste**. Academic Press, 2016. p. 413–462.
- FAVERO, B. M.; FAVERO, A. C.; TAFFAREL, S. R.; SOUZA, F. S. Evaluation of the efficiency of coagulation/flocculation and Fenton process in reduction of colour, turbidity and COD of a textile effluent. **Environmental Technology**, v. 41, n. 12, p. 1580–1589, 24 maio 2020.
- FERSI, C.; GZARA, L.; DHAHBI, M. Treatment of textile effluents by membrane technologies. **Desalination**, v. 185, n. 1–3, p. 399–409, nov. 2005.
- FISHER, R. A. The Logic of Inductive Inference. **Journal of the Royal Statistical Society**, v. 98, n. 1, p. 39, 1935.
- FLOWERS, T. J.; MUNNS, R.; COLMER, T. D. Sodium chloride toxicity and the cellular basis of salt tolerance in halophytes. **Annals of Botany**, v. 115, n. 3, p. 419–431, fev. 2015.
- GARDINER, D. K.; BORNE, B. J. Textile Waste Waters: Treatment and Environmental Effects. **Journal of the Society of Dyers and Colourists**, v. 94, n. 8, p. 339–348, 1978.
- GAVRILESCU, M. Environmental biotechnology: achievements, opportunities and challenges. **Dynamic biochemistry, process biotechnology and molecular biology**, v. 4, n. 1, p. 1-36, 2010.
- GAVRILESCU, M.; DEMNEROVÁ, K.; AAMAND, J.; AGATHOS, S.; FAVA, F. Emerging pollutants in the environment: present and future challenges in biomonitoring, ecological risks and bioremediation. **New Biotechnology**, v. 32, n. 1, p. 147–156, jan. 2015.
- GEILFUS, C.-M.; LUDWIG-MÜLLER, J.; BÁRDOS, G.; ZÖRB, C. Early response to salt ions in maize (*Zea mays* L.). **Journal of Plant Physiology**, v. 220, p. 173–180, jan. 2018.
- GHALY, A. E.; ANANTHASHANKAR, R.; ALHATTAB, M. V; RAMAKRISHNAN, V. V. Production, characterization and treatment of textile effluents: a critical review. **Journal of Chemical Engineering & Process Technology**, v. 5, n. 1, p. 1-19, 2014.
- GILPAVAS, E.; DOBROSZ-GÓMEZ, I.; GÓMEZ-GARCÍA, M. Á. Optimization of sequential chemical coagulation - electro-oxidation process for the treatment of an industrial textile wastewater. **Journal of Water Process Engineering**, v. 22, p. 73–79, abr. 2018.
- GIWA, A.; OGUNRIBIDO, A. The applications of membrane operations in the textile industry: a review. **Current Journal of Applied Science and Technology**, p. 296-310, 2012.
- GÖKKUŞ, Ö.; YILDIZ, N.; KOPARAL, A. S.; YILDIZ, Y. Ş. Evaluation of the effect of oxygen on electro-Fenton treatment performance for real textile wastewater using the Taguchi approach. **International Journal of Environmental Science and Technology**, v. 15, n. 2, p. 449–460, fev. 2018.
- GOMES, J.; FRASSON, D.; QUINTA-FERREIRA, R.; MATOS, A.; MARTINS, R. Removal of Enteric Pathogens from Real Wastewater Using Single and Catalytic Ozonation. **Water**, v. 11, n. 1, p. 127, 12 jan. 2019.

- GÓMEZ, R.; ARCE, M. I.; BALDWIN, D. S.; DAHM, C. N. Water Physicochemistry in Intermittent Rivers and Ephemeral Streams. *In*: DATRY, T.; BONADA, N.; BOULTON, A. **Intermittent Rivers and Ephemeral Streams**: Academic Press, 2017. p. 109–134.
- GOODFELLOW, W. L.; AUSLEY, L. W.; BURTON, D. T.; DENTON, D. L.; DORN, P. B.; GROTHE, D. R.; HEBER, M. A.; NORBERG-KING, T. J.; RODGERS, J. H. Major ion toxicity in effluents: A review with permitting recommendations. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 19, n. 1, p. 175–182, jan. 2000.
- GOODWIN, S.; CONRAD, R.; ZEIKUS, J. G. Influence of pH on microbial hydrogen metabolism in diverse sedimentary ecosystems. **Applied and Environmental Microbiology**, v. 54, n. 2, p. 590-593, 1988.
- GREENLEE, L. F.; LAWLER, D. F.; FREEMAN, B. D.; MARROT, B.; MOULIN, P. Reverse osmosis desalination: Water sources, technology, and today's challenges. **Water Research**, v. 43, n. 9, p. 2317–2348, maio 2009.
- GUARATINI, C. C. I.; ZANONI, M. V. B. Corantes têxteis. **Química Nova**, v. 23, n. 1, p. 71–78, fev. 2000.
- HARTMAN, W. H.; RICHARDSON, C. J.; VILGALYS, R.; BRULAND, G. L. Environmental and anthropogenic controls over bacterial communities in wetland soils. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 105, n. 46, p. 17842–17847, 18 nov. 2008.
- HASSAN, M. M.; ALAM, M. Z.; ANWAR, M. N. Biodegradation of textile azo dyes by bacteria isolated from dyeing industry effluent. **International Research Journal of Biological Sciences**, v. 2, n. 8, p. 27-31, 2013
- HERIGSTAD, B.; HAMILTON, M.; HEERSINK, J. How to optimize the drop plate method for enumerating bacteria. **Journal of Microbiological Methods**, v. 44, n. 2, p. 121–129, mar. 2001.
- HERMASSI, M.; GUAYA, D.; GIBERT, O.; VALDERRAMA, C.; CORTINA, J. L. Valorisation of Nutrients in Wastewaters Using Reactive Inorganic Sorbents. *In*: OHTAKE, H.; TSUNEDA, S. **Phosphorus Recovery and Recycling**. Singapore: Springer, 2019. p. 457–482.
- HIRN, J. Indicator bacteria and Salmonella in food-processing and domestic effluent. **Journal (Water Pollution Control Federation)**, p. 48-52, 1980.
- HOFFMAN, D. J.; RATTNER, B. A.; BURTON, G. A.; CAIRNS, J. **Handbook of ecotoxicology**. CRC press, 2002.
- HOLKAR, C. R.; JADHAV, A. J.; PINJARI, D. V.; MAHAMUNI, N. M.; PANDIT, A. B. A critical review on textile wastewater treatments: possible approaches. **Journal of environmental management**, v. 182, p. 351-366, 2016.
- HONGVE, D.; ÅKESSON, G. Spectrophotometric determination of water colour in Hazen units. **Water Research**, v. 30, n. 11, p. 2771-2775, 1996.
- HUSAIN, Q. Potential Applications of the Oxidoreductive Enzymes in the Decolorization and Detoxification of Textile and Other Synthetic Dyes from Polluted Water: A Review. **Critical Reviews in Biotechnology**, v. 26, n. 4, p. 201–221, jan. 2006.
- HUSSAIN, T.; WAHAB, A. A critical review of the current water conservation practices in textile wet processing. **Journal of Cleaner Production**, v. 198, p. 806–819, out. 2018.

- HUSSAIN, Z.; ARSLAN, M.; MALIK, M. H.; MOHSIN, M.; IQBAL, S.; AFZAL, M. Integrated perspectives on the use of bacterial endophytes in horizontal flow constructed wetlands for the treatment of liquid textile effluent: Phytoremediation advances in the field. **Journal of Environmental Management**, v. 224, p. 387–395, out. 2018.
- IQBAL, M.; NISAR, J. Cytotoxicity and mutagenicity evaluation of gamma radiation and hydrogen peroxide treated textile effluents using bioassays. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 3, n. 3, p. 1912–1917, set. 2015.
- ISLAM, M. I.; MEHEDY, M. E.; CHOWDHURY, S.; SEN, P.; SHORMI, H. J.; BISWAS, M. Physicochemical analysis of textile dye effluent and screening the textile dye degrading microbial species. **IOSR Journal of Environmental Science, Toxicology and Food Technology**, v. 9, n. 3, p. 51-55, 2015.
- JADHAV, J. P.; KALYANI, D. C.; TELKE, A. A.; PHUGARE, S. S.; GOVINDWAR, S. P. Evaluation of the efficacy of a bacterial consortium for the removal of color, reduction of heavy metals, and toxicity from textile dye effluent. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 1, p. 165–173, jan. 2010.
- JADHAV, S. B.; CHOUGULE, A. S.; SHAH, D. P.; PEREIRA, C. S.; JADHAV, J. P. Application of response surface methodology for the optimization of textile effluent biodecolorization and its toxicity perspectives using plant toxicity, plasmid nicking assays. **Clean Technologies and Environmental Policy**, v. 17, n. 3, p. 709–720, mar. 2015.
- JANANI, S.; KUMAR, S. S. Performance analysis of different textile effluent treatment processes involving marine diatom *Odontella aurita*. **Environmental Technology & Innovation**, v. 11, p. 153–164, ago. 2018.
- JAYASEELAN, T.; DAMODARAN, R.; GANESAN, S.; MANI, P. Biochemical characterization and 16s rRNA sequencing of different bacteria from textile dye effluents. **Journal of Drug Delivery and Therapeutics**, v. 8, n. 6, p. 35–40, 15 nov. 2018.
- JORFI, S.; BARZEGAR, G.; AHMADI, M.; DARVISHI CHESHMEH SOLTANI, R.; ALAH JAFARZADEH HAGHIGHIFARD, N.; TAKDASTAN, A.; SAEEDI, R.; ABTAHI, M. Enhanced coagulation-photocatalytic treatment of Acid red 73 dye and real textile wastewater using UVA/synthesized MgO nanoparticles. **Journal of Environmental Management**, v. 177, p. 111–118, jul. 2016.
- KAPDAN, I. K.; ALPARSLAN, S. Application of anaerobic–aerobic sequential treatment system to real textile wastewater for color and COD removal. **Enzyme and Microbial Technology**, v. 36, n. 2–3, p. 273–279, fev. 2005.
- KAUR, P.; SANGAL, V. K.; KUSHWAHA, J. P. Parametric study of electro-Fenton treatment for real textile wastewater, disposal study and its cost analysis. **International Journal of Environmental Science and Technology**, v. 16, n. 2, p. 801–810, fev. 2019.
- KAUSHIK, P.; GARG, V. K.; SINGH, B. Effect of textile effluents on growth performance of wheat cultivars. **Bioresource Technology**, v. 96, n. 10, p. 1189–1193, jul. 2005.
- KHAN, S.; MALIK, A. Toxicity evaluation of textile effluents and role of native soil bacterium in biodegradation of a textile dye. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 25, n. 5, p. 4446–4458, fev. 2018.

- KHATRI, A.; PEERZADA, M. H.; MOHSIN, M.; WHITE, M. A review on developments in dyeing cotton fabrics with reactive dyes for reducing effluent pollution. **Journal of Cleaner Production**, v. 87, p. 50–57, jan. 2015.
- KHATRI, J.; NIDHEESH, P. V.; ANANTHA SINGH, T. S.; SURESH KUMAR, M. Advanced oxidation processes based on zero-valent aluminium for treating textile wastewater. **Chemical Engineering Journal**, v. 348, p. 67–73, set. 2018.
- KOLHE, A. S.; PAWAR, V. P. Physico-chemical analysis of effluents from dairy industry. **Recent Research in Science and Technology**, v. 3, n. 5, p. 29-32, 2011.
- KOSTIĆ, A. Ž.; PANTELIĆ, N. Đ.; KALUĐEROVIĆ, L. M.; JONAŠ, J. P.; DOJČINOVIĆ, B. P.; POPOVIĆ-DJORDJEVIĆ, J. B. Physicochemical Properties of Waters in Southern Banat (Serbia); Potential Leaching of Some Trace Elements from Ground and Human Health Risk. **Exposure and Health**, v. 8, n. 2, p. 227–238, jun. 2016.
- KOZLOWSKI, A.; SEARCY, C.; BARDECKI, M. Innovation for a Sustainable Fashion Industry: A Design Focused Approach Toward the Development of New Business Models. In: MUTHU, S. S.; GARDETTI, M. A. **Green Fashion: Volume 2**. Environmental Footprints and Eco-design of Products and Processes. Singapore: Springer, 2016. p. 151–169.
- KUNZ, A.; PERALTA-ZAMORA, P.; MORAES, S. G. DE; DURÁN, N. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. **Química Nova**, v. 25, n. 1, p. 78–82, fev. 2002.
- LACOU, P.; FREEDMAN, B. Environmental influences on aquatic plants in freshwater ecosystems. **Environmental Reviews**, v. 14, n. 2, p. 89–136, 1 jun. 2006.
- LAFI, R.; GZARA, L.; LAJIMI, R. H.; HAFIANE, A. Treatment of textile wastewater by a hybrid ultrafiltration/electrodialysis process. **Chemical Engineering and Processing - Process Intensification**, v. 132, p. 105–113, out. 2018.
- LEBLANC, G. A. Acute toxicity of priority pollutants to water flea (*Daphnia magna*). **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 24, n. 1, p. 684–691, dez. 1980.
- LEE, K. E.; MORAD, N.; TENG, T. T.; POH, B. T. Development, characterization and the application of hybrid materials in coagulation/flocculation of wastewater: A review. **Chemical Engineering Journal**, v. 203, p. 370–386, set. 2012.
- LESON, G.; WINER, A. M. Biofiltration: An Innovative Air Pollution Control Technology For VOC Emissions. **Journal of the Air & Waste Management Association**, v. 41, n. 8, p. 1045–1054, ago. 1991.
- LEVIN, S. A.; HARWELL, M. A.; KELLY, J. R.; KIMBALL, K. D. Ecotoxicology: Problems and Approaches. In: LEVIN, S. A.; KELLY, J. R.; HARWELL, M. A.; KIMBALL, K. D. **Ecotoxicology: Problems and Approaches**. Springer Advanced Text in Life Sciences. New York, NY: Springer, 1989. p. 3–7.
- LIANG, J.; NING, X.; SUN, J.; SONG, J.; LU, J.; CAI, H.; HONG, Y. Toxicity evaluation of textile dyeing effluent and its possible relationship with chemical oxygen demand. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 166, p. 56–62, dez. 2018.
- LIN, S. H.; PENG, C. F. Treatment of textile wastewater by electrochemical method. **Water Research**, v. 28, n. 2, p. 277–282, fev. 1994.

- LU, Y.; XU, X.; LI, T.; XU, Y.; WU, X. The Use of a Brine Shrimp (*Artemia salina*) Bioassay to Assess the Water Quality in Hangzhou Section of Beijing-Hangzhou Grand Canal. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 88, n. 3, p. 472–476, mar. 2012.
- LUCATO, W. C.; COSTA, E. M.; DE OLIVEIRA NETO, G. C. The environmental performance of SMEs in the Brazilian textile industry and the relationship with their financial performance. **Journal of Environmental Management**, v. 203, p. 550–556, dez. 2017.
- LYU, T.; HE, K.; DONG, R.; WU, S. The intensified constructed wetlands are promising for treatment of ammonia stripped effluent: Nitrogen transformations and removal pathways. **Environmental Pollution**, v. 236, p. 273–282, maio 2018.
- MAHBUB, K. R.; MOHAMMAD, A.; AHMED, M. M.; SALMA, B. Decolorization of synthetic dyes using bacteria isolated from textile industry effluent. **Asian journal of biotechnology**, v. 4, n. 3, p. 129-136, 2012.
- MAI, D. T.; KUNACHEVA, C.; STUCKEY, D. C. A review of posttreatment technologies for anaerobic effluents for discharge and recycling of wastewater. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 48, n. 2, p. 167–209, 17 jan. 2018.
- MAINARDI, P. H.; BIDOIA, E. D. Microbial Population Inhibition Method Through Spectrophotometry Absorption of Visible Light Applied to Ecotoxicological Analyses. **Journal of Applied Biotechnology**, v. 8, n. 1, p. 1, 30 mar. 2020.
- MALIK, S. N.; GHOSH, P. C.; VAIDYA, A. N.; MUDLIAR, S. N. Catalytic ozone pretreatment of complex textile effluent using Fe²⁺ and zero valent iron nanoparticles. **Journal of Hazardous Materials**, v. 357, p. 363–375, set. 2018.
- MANENTI, D. R.; MÓDENES, A. N.; SOARES, P. A.; ESPINOZA-QUÍÑONES, F. R.; BOAVENTURA, R. A. R.; BERGAMASCO, R.; VILAR, V. J. P. Assessment of a multistage system based on electrocoagulation, solar photo-Fenton and biological oxidation processes for real textile wastewater treatment. **Chemical Engineering Journal**, v. 252, p. 120–130, set. 2014.
- MEERBERGEN, K.; WILLEMS, K. A.; DEWIL, R.; VAN IMPE, J.; APPELS, L.; LIEVENS, B. Isolation and screening of bacterial isolates from wastewater treatment plants to decolorize azo dyes. **Journal of Bioscience and Bioengineering**, v. 125, n. 4, p. 448–456, abr. 2018.
- MORIARTY, F. Ecotoxicology. **Human Toxicology**, v. 7, n. 5, p. 437–441, set. 1988.
- MORRISON, G.; FATOKI, O.; PERSSON, L.; EKBERG, A. Assessment of the impact of point source pollution from the Keiskammahoek Sewage Treatment Plant on the Keiskamma River - pH, electrical conductivity, oxygen-demanding substance (COD) and nutrients. **Water SA**, v. 27, n. 4, p. 475–480, 1 abr. 2001.
- MÜEZZINOĞLU, A. Air pollutant emission potentials of cotton textile manufacturing industry. **Journal of Cleaner Production**, v. 6, n. 3, p. 339–347, 1 set. 1998.
- MURANAKA, C. T.; JUTCOUR, C.; WILHELM, A.-M.; DELMAS, H.; NASCIMENTO, C. A. O. Regeneration of Activated Carbon by (Photo)-Fenton Oxidation. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 49, n. 3, p. 989–995, 3 fev. 2010.

- MUTTAMARA, S. Wastewater characteristics. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 16, n. 1–4, p. 145–159, abr. 1996.
- NAWAZ, M. S.; AHSAN, M. Comparison of physico-chemical, advanced oxidation and biological techniques for the textile wastewater treatment. **Alexandria Engineering Journal**, v. 53, n. 3, p. 717–722, set. 2014.
- O'NEILL, C.; HAWKES, F. R.; HAWKES, D. L.; LOURENÇO, N. D.; PINHEIRO, H. M.; DELÉE, W. Colour in textile effluents – sources, measurement, discharge consents and simulation: a review. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 74, p.1009-1018, 1999.
- OCDE - ORGANIZAÇÃO PARA A COOPERAÇÃO E DESENVOLVIMENTO ECONÔMICO. Test No. 202: Daphnia sp. Acute Immobilisation Test. **Paris**, 2004.
- OGUNLAJA, O. O.; AEMERE, O. Evaluating the efficiency of a textile wastewater treatment plant located in Oshodi, Lagos. **African Journal of Pure and Applied Chemistry**, v. 3, n. 10, p. 189-196, 2009.
- PAL, P. Detection of coliforms in drinking water and its effect on human health-A review. **International Letters of Natural Sciences**, v. 12, n. 2, 2014.
- PARLAR, I.; HACIFAZLIOĞLU, M.; KABAY, N.; PEK, T. Ö.; YÜKSEL, M. Performance comparison of reverse osmosis (RO) with integrated nanofiltration (NF) and reverse osmosis process for desalination of MBR effluent. **Journal of Water Process Engineering**, v. 29, p. 100640, jun. 2019.
- PATIL, P.; PATIL, V.; SURWASE, S.; JADHAV, J. Evaluation of the efficiency of isolated bacterial consortium PMB11 in removal of colour, degradation and reduction of toxicity from textile dye effluent. **Biologia**, v. 70, n. 1, p. 11–18, 1 jan. 2015.
- PAUL, S. A.; CHAVAN, S. K.; KHAMBE, S. D. Studies on characterization of textile industrial waste water in Solapur city. **International Journal of Chemical Sciences**, v. 10, n. 2, p. 635-642, 2012.
- PAŹDZIOR, K.; WRĘBIAK, J.; KLEPACZ-SMÓŁKA, A.; GMUREK, M.; BILIŃSKA, L.; KOS, L.; SÓJKA-LEDKOWICZ, J.; LEDKOWICZ, S. Influence of ozonation and biodegradation on toxicity of industrial textile wastewater. **Journal of Environmental Management**, v. 195, p. 166–173, jun. 2017.
- PEREIRA, J. A. R. **Geração de resíduos industriais e controle ambiental**. Centro Tecnológico da Universidade Federal do Pará, 2002. 31p.
- PERIYASAMY, A. P.; RWAHWIRE, S.; ZHAO, Y. Environmental Friendly Textile Processing. In: MARTÍNEZ, L. M. T.; KHARISSOVA, O. V.; KHARISOV, B. I. **Handbook of Ecomaterials**. Cham: Springer International Publishing, 2019. p. 1521–1558.
- PHUGARE, S. S.; KALYANI, D. C.; SURWASE, S. N.; JADHAV, J. P. Ecofriendly degradation, decolorization and detoxification of textile effluent by a developed bacterial consortium. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 74, n. 5, p. 1288–1296, jul. 2011.
- PIERCE, J. Colour in textile effluents-the origins of the problem. **Journal of the Society of Dyers and Colourists**, v. 110, n. 4, p. 131-133, 1994.

- POWAR, M. M.; KORE, V. S.; KORE, S. V. A case study on common effluent treatment plant at five star MIDC, Kagal. **World Journal of Applied Environmental Chemistry**, v. 1, n. 1, p. 1-6, 2012.
- PRABHA, S.; GOGOI, A.; MAZUMDER, P.; RAMANATHAN, A.; KUMAR, M. Assessment of the impact of textile effluents on microbial diversity in Tirupur district, Tamil Nadu. **Applied Water Science**, v. 7, n. 5, p. 2267–2277, set. 2017.
- PRASAD, A.; RAO, K. V. B. Physicochemical analysis of textile effluent and decolorization of textile azo dye by *Bacillus Endophyticus* strain VITABR13. **IIOAB J**, v. 2, n. 2, p. 55-62, 2011.
- PREMKUMAR, M. P.; THIRUVENGADARAVI, K. V.; SENTHIL KUMAR, P.; NANDAGOPAL, J.; SIVANESAN, S. Eco-Friendly Treatment Strategies for Wastewater Containing Dyes and Heavy Metals. In: GUPTA, T.; AGARWAL, A. K.; AGARWAL, R. A.; LABHSETWAR, N. K. **Environmental Contaminants**. Singapore: Springer Singapore, 2018. p. 317–360.
- QADIR, M.; SCHUBERT, S.; OSTER, J. D.; SPOSITO, G.; MINHAS, P. S.; CHERAGHI, S. A. M.; MURTAZA, G.; MIRZABAEV, A.; SAQIB, M. High-magnesium waters and soils: Emerging environmental and food security constraints. **Science of The Total Environment**, v. 642, p. 1108–1117, nov. 2018.
- RADETSKI, C. M.; ROSA, S. M. C.; ROSA, E. V. C.; DE SOUZA SIERRA, M. M.; SIMIONATTO, E. L. Ozonation of Textile Wastewater: Physico-Chemical and Phytotoxic Aspects. **Environmental Technology**, v. 23, n. 5, p. 537–545, maio 2002.
- RAI, H. S.; BHATTACHARYYA, M. S.; SINGH, J.; BANSAL, T. K.; VATS, P.; BANERJEE, U. C. Removal of Dyes from the Effluent of Textile and Dyestuff Manufacturing Industry: A Review of Emerging Techniques With Reference to Biological Treatment. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 35, n. 3, p. 219–238, 23 mar. 2005.
- RAJESHWARI, K. V.; BALAKRISHNAN, M.; KANSAL, A.; LATA, K.; KISHORE, V. V. N. State-of-the-art of anaerobic digestion technology for industrial wastewater treatment. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 4, n. 2, p. 135–156, jun. 2000.
- RAMESH, K.; BALAKRISHNAN, M.; VIGNESHKUMAR, B.; MANJU, A.; DHANAKUMAR, S.; PALANIVEL, M.; KALAISELVI, K. Removal of colour and chemical oxygen demand from textile effluent by Fenton oxidation method. **Curr Sci**, v. 113, p. 2112-2119, 2017.
- RAMESH, S.; MEKALA, L. Treatment of textile waste water using *Moring Oleifera* and *Tamarindus Indica*. **International Research Journal of Engineering and Technology**, v. 05, p. 3891-3895, 2018.
- RAWLINGS, G. D.; SAMFIELD, M. Textile plant wastewater toxicity. **Environmental Science & Technology**, v. 13, n. 2, p. 160–164, fev. 1979.
- RINCÓN, G. J.; LA MOTTA, E. J. Simultaneous removal of oil and grease, and heavy metals from artificial bilge water using electro-coagulation/flotation. **Journal of Environmental Management**, v. 144, p. 42–50, nov. 2014.
- RODRIGUES, C. S. D.; MADEIRA, L. M.; BOAVENTURA, R. A. R. Treatment of textile dye wastewaters using ferrous sulphate in a chemical coagulation/flocculation process. **Environmental Technology**, v. 34, n. 6, p. 719–729, mar. 2013.

- ROMPRÉ, A.; SERVAIS, P.; BAUDART, J.; DE-ROUBIN, M.-R.; LAURENT, P. Detection and enumeration of coliforms in drinking water: current methods and emerging approaches. **Journal of Microbiological Methods**, v. 49, n. 1, p. 31–54, mar. 2002.
- ROSHINI, P. S.; GANDHIMATHI, R.; RAMESH, S. T.; NIDHEESH, P. V. Combined electro-Fenton and biological processes for the treatment of industrial textile effluent: mineralization and toxicity analysis. **Journal of Hazardous, Toxic, and Radioactive Waste**, v. 21, n. 4, p. 04017016, 2017.
- ROY, C. K.; JAHAN, M. A. A.; RAHMAN, S. S. Characterization and Treatment of Textile Wastewater by Aquatic Plants (Macrophytes) and Algae. **European Journal of Sustainable Development Research**, v. 2, n. 3, 9 jul. 2018
- RU, J.; QIAN, X.; WANG, Y. Low-Salt or Salt-Free Dyeing of Cotton Fibers with Reactive Dyes using Liposomes as Dyeing/Level-Dyeing Promoters. **Scientific Reports**, v. 8, n. 1, p. 13045, dez. 2018.
- SAHA, A. K.; SULTANA, N.; MOHANTA, M. K.; MANDAL, A.; HAQUE, M. F. Identification and Characterization of Azo Dye Decolourizing Bacterial Strains, *Alcaligenes faecalis* E5. Cd and A. faecalis Fal. 3 Isolated from Textile Effluents. **American Scientific Research Journal for Engineering, Technology, and Sciences**, v. 31, n. 1, p. 163-175, 2017.
- SALAMA, E.-S.; SAHA, S.; KURADE, M. B.; DEV, S.; CHANG, S. W.; JEON, B.-H. Recent trends in anaerobic co-digestion: Fat, oil, and grease (FOG) for enhanced biomethanation. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 70, p. 22–42, jan. 2019.
- SAMUDRO, G.; MANGKOEDIHARDJO, S. Review On BOD, COD And BOD/COD Ratio: A Triangle Zone For Toxic, Biodegradable And Stable Levels. **International Journal of Academic Research**, v. 2, n. 4, 2010.
- SÁNCHEZ-SÁNCHEZ, A.; TEJOCOTE-PÉREZ, M.; FUENTES-RIVAS, R. M.; LINARES-HERNÁNDEZ, I.; MARTÍNEZ-MIRANDA, V.; FONSECA-MONTES DE OCA, R. M. G. Treatment of a Textile Effluent by Electrochemical Oxidation and Coupled System Electrooxidation–*Salix babylonica*. **International Journal of Photoenergy**, 2018.
- SARAYU, K.; SANDHYA, S. Current Technologies for Biological Treatment of Textile Wastewater—A Review. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v. 167, n. 3, p. 645–661, jun. 2012.
- SARMA, S. J.; TAY, J. H. Aerobic granulation for future wastewater treatment technology: challenges ahead. **Environmental Science: Water Research & Technology**, v. 4, n. 1, p. 9–15, 2018.
- SARVAJITH, M.; REDDY, G. K. K.; NANCHARAI, Y. V. Textile dye biodecolourization and ammonium removal over nitrite in aerobic granular sludge sequencing batch reactors. **Journal of Hazardous Materials**, v. 342, p. 536–543, jan. 2018.
- SELCUK, H. Decolorization and detoxification of textile wastewater by ozonation and coagulation processes. **Dyes and Pigments**, v. 64, n. 3, p. 217–222, mar. 2005.
- SENTHIL KUMAR, P.; GUNASUNDARI, E. Green Chemistry in Textiles. In: MUTHU, S. S. **Sustainable Innovations in Textile Chemistry and Dyes**. Textile Science and Clothing Technology. Singapore: Springer, 2018. p. 53–73.

- SENTHIL KUMAR, P.; NARAYAN, A. S.; DUTTA, A. Nanochemicals and Effluent Treatment in Textile Industries. *In: MUTHU, S. S. **Textiles and Clothing Sustainability: Nanotextiles and Sustainability***. Textile Science and Clothing Technology. Singapore: Springer, 2017. p. 57–96.
- SHENAI, V. A. Non-ecofriendly textile chemicals and their probable substitutes-An overview. **Indian Journal of Fibre & Textile Research**, v. 26, p. 50-54, 2001.
- SIDDIQUA, U. H.; ALI, S.; IQBAL, M.; HUSSAIN, T. Relationship between structure and dyeing properties of reactive dyes for cotton dyeing. **Journal of Molecular Liquids**, v. 241, p. 839–844, set. 2017.
- SILVA, L. G. M.; MOREIRA, F. C.; SOUZA, A. A. U.; SOUZA, S. M. A. G. U.; BOAVENTURA, R. A. R.; VILAR, V. J. P. Chemical and electrochemical advanced oxidation processes as a polishing step for textile wastewater treatment: A study regarding the discharge into the environment and the reuse in the textile industry. **Journal of Cleaner Production**, v. 198, p. 430–442, out. 2018.
- ŠIMEK, M.; COOPER, J. E. The influence of soil pH on denitrification: progress towards the understanding of this interaction over the last 50 years. **European Journal of Soil Science**, v. 53, n. 3, p. 345–354, set. 2002.
- SINGARE, P. U. Fluidized aerobic bio-reactor technology in treatment of textile effluent. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 7, n. 1, p. 102899, fev. 2019.
- SINGARE, P. U.; DHABARDE, S. S. Pollution due to Textile Industries along Dombivali Industrial Belt of Mumbai, India. **International Letters of Chemistry, Physics and Astronomy**, v. 3, p. 24-31, 2014.
- SINGH, G.; VIJAYAN IYER, G. Environmental Impact Studies of Chrome Rollers used by Cotton Roller Ginning Industries and Design and Development of Pollution Free Chromeless RCF Rollers. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 96, n. 1–3, p. 163–181, ago. 2004.
- SIVARAM, N. M.; GOPAL, P. M.; BARIK, D. Toxic Waste From Textile Industries. *In: BARIK, D. **Energy from Toxic Organic Waste for Heat and Power Generation***. Woodhead Publishing Series in Energy. Woodhead Publishing, 2019. p. 43–54.
- SLAVEYKOVA, V. I.; COUTURE, P.; DUQUESNE, S.; D'HUGUES, P.; SÁNCHEZ, W. Recycling, reuse, and circular economy: a challenge for ecotoxicological research. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 26, n. 21, p. 22097–22100, jul. 2019.
- SMITH, B. **A workbook for pollution prevention by source reduction in textile wet processing**. School of Textiles, North Carolina State University, 1988.
- SOUZA, R. P.; AMBROSIO, E.; SOUZA, M. T. F.; FREITAS, T. K. F. S.; FERRARI-LIMA, A. M.; GARCIA, J. C. Solar photocatalytic degradation of textile effluent with TiO₂, ZnO, and Nb₂O₅ catalysts: assessment of photocatalytic activity and mineralization. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 24, n. 14, p. 12691–12699, maio 2017.
- SPONZA, D. T. Necessity of toxicity assessment in Turkish industrial discharges (examples from metal and textile industry effluents). **Environmental monitoring and assessment**, v. 73, n. 1, p. 41-66, 2002.
- SUBRENAT, A. S.; LE CLOIREC, P. A. Volatile organic compound (voc) removal by adsorption onto activated carbon fiber cloth and electrothermal desorption: an industrial

application. **Chemical Engineering Communications**, v. 193, n. 4, p. 478–486, abr. 2006.

SUDHANYA, K. S.; CHINNAMMA, M. A. Nano Scale Zero Valent Iron Particles for Dye Removal in Textile Industry and Treatment of Effluent. **Nanoscale**, v. 2, n. 5, p. 9–13, 2018.

SULTANA, Z.; ALI, M. E.; UDDIN, M. S.; HAQUE, M. M. Study on implementation of effluent treatment plants for safe environment from textile waste. **Journal of Research in environmental Science and Toxicology**, v. 2, n. 1, p. 9–16, 2013.

TCHAMANGO, S. R.; KAMDOUM, O.; DONFACK, D.; BABALE, D. Comparison of electrocoagulation and chemical coagulation processes in the treatment of an effluent of a textile factory. **Journal of Applied Sciences and Environmental Management**, v. 21, n. 7, p. 1317, 16 fev. 2018.

TCHOUNWOU, P. B.; YEDJOU, C. G.; PATLOLLA, A. K.; SUTTON, D. J. Heavy Metal Toxicity and the Environment. In: LUCH, A. **Molecular, Clinical and Environmental Toxicology: Volume 3: Environmental Toxicology**. Experientia Supplementum. Basel: Springer, 2012. p. 133–164.

THOMPSON, L. J. Sodium Chloride (Salt). In: GUPTA, R. C. **Veterinary Toxicology (Third Edition)**. Academic Press, 2018. p. 479–482.

TIAN, Y.; HE, W.; LIANG, D.; YANG, W.; LOGAN, B. E.; REN, N. Effective phosphate removal for advanced water treatment using low energy, migration electric-field assisted electrocoagulation. **Water Research**, v. 138, p. 129–136, jul. 2018.

TIGINI, V.; PRIGIONE, V.; GIANSAANTI, P.; MANGIAVILLANO, A.; PANNOCCHIA, A.; VARESE, G. C. Fungal Biosorption, An Innovative Treatment for the Decolourisation and Detoxification of Textile Effluents. **Water**, v. 2, n. 3, p. 550–565, 31 ago. 2010.

TODESCHINI, B. V.; CORTIMIGLIA, M. N.; CALLEGARO-DE-MENEZES, D.; GHEZZI, A. Innovative and sustainable business models in the fashion industry: Entrepreneurial drivers, opportunities, and challenges. **Business Horizons**, v. 60, n. 6, p. 759–770, nov. 2017.

TOMEI, M. C.; SORIA PASCUAL, J.; MOSCA ANGELUCCI, D. Analysing performance of real textile wastewater bio-decolourization under different reaction environments. **Journal of Cleaner Production**, v. 129, p. 468–477, ago. 2016.

TORRES, L. G.; BELLOC, C.; VACA, M.; ITURBE, R.; BANDALA, E. R. Coagulation-flocculation process applied to wastewaters generated in hydrocarbon-contaminated soil washing: Interactions among coagulant and flocculant concentrations and pH value. **Journal of Environmental Science and Health, Part A**, v. 44, n. 13, p. 1449–1456, 20 out. 2009.

ULSON DE SOUZA, S. M. A. G.; FORGIARINI, E.; ULSON DE SOUZA, A. A. Toxicity of textile dyes and their degradation by the enzyme horseradish peroxidase (HRP). **Journal of Hazardous Materials**, v. 147, n. 3, p. 1073–1078, ago. 2007.

ULUCAN-ALTUNTAS, K.; ILHAN, F. Enhancing Biodegradability of Textile Wastewater by Ozonation Processes: Optimization with Response Surface Methodology. **Ozone: Science & Engineering**, v. 40, n. 6, p. 465–472, 2 nov. 2018.

UMMALYMA, S. B.; PANDEY, A.; SUKUMARAN, R. K.; SAHOO, D. Bioremediation by Microalgae: Current and Emerging Trends for Effluents Treatments

for Value Addition of Waste Streams. In: VARJANI, S. J.; PARAMESWARAN, B.; KUMAR, S.; KHARE, S. K. **Biosynthetic Technology and Environmental Challenges**. Energy, Environment, and Sustainability. Singapore: Springer, 2018. p. 355–375.

USEPA - UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. Método 300.1: Determination of inorganic anions by ion chromatography. **Washington, DC**, 1997.

USEPA - UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. Método 350.1: Determination of ammonia nitrogen by semi-automated Colorimetry. **Washington, DC**, 1993a.

USEPA - UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. Método 6010c: Inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry. **Washington, DC**, 2007.

USEPA - UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. Método 7062: Antimony and arsenic (atomic absorption, borohydride reduction). **Washington, DC**, 1994.

USEPA - UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. Método 8260d: Volatile organic compounds by gas chromatography/mass spectrometry. **Washington, DC**, 1993b.

VAN DAM, R. A.; HOGAN, A. C.; MCCULLOUGH, C. D.; HOUSTON, M. A.; HUMPHREY, C. L.; HARFORD, A. J. Aquatic toxicity of magnesium sulfate, and the influence of calcium, in very low ionic concentration water. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 29, n. 2, p. 410–421, fev. 2010.

VAN DER BRUGGEN, B.; CANBOLAT, Ç. B.; LIN, J.; LUIS, P. The Potential of Membrane Technology for Treatment of Textile Wastewater. In: FIGOLI, A.; CRISCUOLI, A. **Sustainable Membrane Technology for Water and Wastewater Treatment**. Green Chemistry and Sustainable Technology. Singapore: Springer, 2017. p. 349–380.

VERMA, A. K.; DASH, R. R.; BHUNIA, P. A review on chemical coagulation/flocculation technologies for removal of colour from textile wastewaters. **Journal of Environmental Management**, v. 93, n. 1, p. 154–168, jan. 2012.

VERMA, A.; SINGH, A. Physico-Chemical Analysis of Dairy Industrial Effluent. **International Journal of Current Microbiology and Applied Sciences**, v. 6, n. 7, p. 1769-1775, 2017.

VERMA, Y. Acute toxicity assessment of textile dyes and textile and dye industrial effluents using *Daphnia magna* bioassay. **Toxicology and Industrial Health**, v. 24, n. 7, p. 491–500, ago. 2008.

VILLEGAS-NAVARRO, A. Evaluation of *Daphnia magna* as an indicator of toxicity and treatment efficacy of textile wastewaters. **Environment International**, v. 25, n. 5, p. 619–624, jul. 1999.

VILLEGAS-NAVARRO, A.; RAMÍREZ-M., Y.; SALVADOR-S. B., M. S.; GALLARDO, J. M. Determination of Wastewater LC50 of the Different Process Stages of the Textile Industry. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 48, n. 1, p. 56–61, jan. 2001.

WANG, C.; YEDILER, A.; LIENERT, D.; WANG, Z.; KETTRUP, A. Toxicity evaluation of reactive dyestuffs, auxiliaries and selected effluents in textile finishing

industry to luminescent bacteria *Vibrio fischeri*. **Chemosphere**, v. 46, n. 2, p. 339–344, jan. 2002.

WANG, W.; KETURI, P. H. Comparative seed germination tests using ten plant species for toxicity assessment of a metal engraving effluent sample. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 52, n. 3–4, p. 369–376, ago. 1990.

WEBER-SCANNELL, P. K.; DUFFY, L. K. Effects of total dissolved solids on aquatic organism: a review of literature and recommendation for salmonid species. **American Journal of Environmental Sciences**. 2007.

WELLS, M. J. M.; ROSSANO, A. J.; ROBERTS, E. C. Textile wastewater effluent toxicity identification evaluation. **Archives of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 27, n. 4, p. 555–560, nov. 1994.

WOOTTON, J. T.; PFISTER, C. A.; FORESTER, J. D. Dynamic patterns and ecological impacts of declining ocean pH in a high-resolution multi-year dataset. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 105, n. 48, p. 18848–18853, 2 dez. 2008.

WURTS, W. A.; DURBOROW, R. M. Interactions of pH, carbon dioxide, alkalinity and hardness in fish ponds. **Auburn University**, 1992.

XU, H.; YANG, B.; LIU, Y.; LI, F.; SHEN, C.; MA, C.; TIAN, Q.; SONG, X.; SAND, W. Recent advances in anaerobic biological processes for textile printing and dyeing wastewater treatment: a mini-review. **World Journal of Microbiology and Biotechnology**, v. 34, n. 11, p. 165, nov. 2018.

YAN, T.; YE, Y.; MA, H.; ZHANG, Y.; GUO, W.; DU, B.; WEI, Q.; WEI, D.; NGO, H. H. A critical review on membrane hybrid system for nutrient recovery from wastewater. **Chemical Engineering Journal**, v. 348, p. 143–156, set. 2018.

YASAR, A.; AHMAD, N.; LATIF, H.; AMANAT ALI KHAN, A. Pathogen Re-Growth in UASB Effluent Disinfected By UV, O_3 , H_2O_2 , and Advanced Oxidation Processes. **Ozone: Science & Engineering**, v. 29, n. 6, p. 485–492, 26 nov. 2007.

YUSUFF, R. O.; SONIBARE, J. A. Characterization of textile industries' effluents in Kaduna, Nigeria and pollution implications. **Global Nest Journal**, v. 6, n. 3, p. 212–221, 2004.

ZAHARIA, C.; SUTEU, D. Coal fly ash as adsorptive material for treatment of a real textile effluent: operating parameters and treatment efficiency. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 20, n. 4, p. 2226–2235, abr. 2013.

ZHANG, T.; DING, L.; REN, H. Pretreatment of ammonium removal from landfill leachate by chemical precipitation. **Journal of Hazardous Materials**, v. 166, n. 2–3, p. 911–915, 30 jul. 2009.

ZHANG, W.; LIU, W.; ZHANG, J.; ZHAO, H.; ZHANG, Y.; QUAN, X.; JIN, Y. Characterisation of acute toxicity, genotoxicity and oxidative stress posed by textile effluent on zebrafish. **Journal of Environmental Sciences**, v. 24, n. 11, p. 2019–2027, nov. 2012.

Capítulo 3 Método de avaliação da inibição populacional microbiana através da absorção espectrofotométrica da luz visível aplicado em análises ecotoxicológicas

Resumo

Ecotoxicologia é a ciência que estuda os impactos de poluentes sobre os constituintes dos ecossistemas se utilizando de bioindicadores ou biomarcadores. Os microrganismos, que detêm fundamental importância na ciclagem de nutrientes e fluxo de energia, têm sido cada vez mais utilizados como bioindicadores em análises ecotoxicológicas. A inibição populacional microbiana pode ser medida através da absorbância da luz visível de suas suspensões celulares, um método eficiente, rápido, econômico e confiável, amplamente utilizado em análises qualitativas e quantitativas. Neste capítulo, uma amostra de efluente têxtil real foi analisada quanto a condutividade elétrica, pH, turbidez, sólidos, alcalinidade, DBO₅, DQO e um método espectrofotométrico de inibição populacional microbiana (IPM) utilizando a bactéria *Bacillus subtilis* e a levedura *Saccharomyces cerevisiae*. A partir dos resultados, foi observado que os índices CE₂₀, CE₅₀ e toxicidade aguda (UTA) eram satisfatórios em relação aos do amplamente utilizado método de redução da luminescência da bactéria *Vibrio fischeri*. O método de IPM demonstrou-se viável e útil na avaliação dos efeitos danosos ocasionados pela amostra de efluente nas populações microbianas estudadas.

Introdução

A ecotoxicologia é a ciência que estuda os efeitos tóxicos causados por poluentes naturais ou sintéticos aos constituintes dos ecossistemas (TRUHAUT, 1977). Estudos ecotoxicológicos, assim como os físico-químicos e microbiológicos, têm sido extremamente importantes na avaliação da qualidade do solo e de água (BRETTSCHNEIDER et al., 2019; GONZÁLEZ-PLEITER et al., 2019; KIM et al., 2020). Essas análises têm se demonstrado como cruciais no desenvolvimento de novas técnicas e estratégias de tratamento de água e efluentes, e também na implementação de ferramentas voltadas para uma melhor gestão industrial (CORREIA et al., 1994; WANG et al., 2002; ZHANG et al., 2012; LIANG et al., 2018; SLAVEYKOVA et al., 2019). Estudos ecotoxicológicos, além disso, têm sido frequentemente utilizados no desenvolvimento de novas técnicas de biorremediação, métodos de detoxificação e

abordagens sustentáveis de agricultura (PHULPOTO et al., 2018; APARICIO et al., 2019; PASCOLI et al., 2019; KUMAR et al., 2020).

Análises ecotoxicológicas têm sido feitas através de bioindicadores ou biomarcadores que informam o status de uma ou mais espécies nos ecossistemas (MORIARTY, 1988; LEVIN et al., 1989; HOFFMAN et al., 2002). Microrganismos, que foram vistos por apresentarem fundamental importância no ciclo de nutrientes e fluxo de energia, têm sido cada vez mais utilizados como bioindicadores em análises ecotoxicológicas (BABICH et al., 1980; GU, 2019). Métodos que se utilizam de microrganismos como indicadores, em geral, têm sido simples e fornecido resultados rápidos e reprodutíveis (LA FARRÉ et al., 2001). Adicionalmente, as análises ecotoxicológicas que se utilizam de microrganismos, de acordo com relatos, têm requerido um pequeno volume amostral e não têm enfrentado dilemas éticos de procedência (BLAISE, 1991; PARVEZ et al., 2006).

O método com a bactéria luminescente *V. fischeri*, por exemplo, tem sido aplicado com sucesso na determinação da ecotoxicidade de diferentes compostos, incluindo efluentes industriais (AL-MUTAIRI, 2006; ABBAS et al., 2018). O método tem sido feito por meio da medida da redução de luz emitida pelo microrganismo na presença de uma amostra por um determinado período de exposição. Microrganismos do gênero *Bacillus* e *Saccharomyces*, que são bactérias gram-positivas e leveduras eucarióticas, também foram aplicados com sucesso em análises ecotoxicológicas de diferentes compostos. De acordo com relatos, linhagens de *Bacillus* foram utilizadas na avaliação da toxicidade de diferentes extratos de sedimentos e na investigação de solos contaminados (DUTKA & GORRIE, 1989; HORVÁTH et al., 1997; KAHRU et al., 2005). Linhagens de *S. cerevisiae*, por sua vez, foram aplicadas na avaliação dos efeitos tóxicos de nanopartículas e também na avaliação da toxicidade de um composto halogenado (KASEMETS et al., 2009; TIAN et al., 2017).

A variação da densidade populacional de linhagens microbianas pode ser medida através do uso da técnica espectrofotométrica de absorvância UV-VIS (RELLER et al., 2009). Métodos espectrofotométricos na região UV-VIS têm sido comumente utilizados em análises qualitativas e quantitativas. De acordo com estudos, as técnicas espectrofotométricas têm sido confiáveis, econômicas e simples de serem procedidas (SÁNCHEZ ROJAS & BOSCH OJEDA, 2009; ØSTERGAARD, 2016). Autores relataram que a técnica foi aplicada com sucesso na determinação de íons metálicos em

efluentes industriais, traços de peróxido de hidrogênio em soluções aquosas e também na classificação de sais e cocristais (KIGUCHIYA et al, 2019; ZHOU et al., 2019; ZOU et al., 2019).

Objetivo

Por conseguinte, o objetivo deste capítulo foi de coletar e analisar uma amostra de efluente têxtil real quanto à turbidez, teor de sólidos, alcalinidade, DBO₅, DQO, e de comparar os índices CE₂₀, CE₅₀ e de toxicidade aguda se utilizando da redução da luminescência da bactéria *V. fischeri* e de um índice espectrofotométrico de inibição populacional microbiana (IPM) da bactéria *B. subtilis* e da levedura *S. cerevisiae*.

Material e métodos

Microrganismos e condição de manutenção

A bactéria *B. subtilis* foi obtida da coleção de culturas ATCC (6633) e a levedura *S. cerevisiae* (0758) da coleção de culturas CCT do Instituto de Insetos Sociais da Universidade Estadual Paulista/Campus de Rio Claro (UNESP/IB/CEIS). Os microrganismos foram mantidos em tubos inclinados com rosca que continham 2,0 mL de meio PCA em local refrigerado (4°C) sem iluminação.

Coleta da amostra e parâmetros físico-químicos

O efluente bruto foi coletado de forma discreta de uma indústria têxtil que processava somente fibras de algodão, localizada no interior do estado de São Paulo, Brasil. A coleta da amostra foi feita antes da mistura com qualquer esgoto tradicional ou sistema de tratamento, se utilizando de frascos e métodos de preservação de acordo com a norma NBR 9898 (ABNT, 1987). O valor do pH foi medido no pHmetro DMPH-2 (Digimed) e a condutividade elétrica no condutímetro CA150 (K = 1) (Tecnopon), ambos calibrados em suas respectivas soluções padrões. A turbidez, sólidos totais, alcalinidade, DBO₅ e DQO foram analisados pela empresa Eurofins Brasil de análises laboratoriais de acordo com as respectivas metodologias 2130b, 2540f, 2540d, 2450c, 2320b, 5210b e 5220d descritas no APHA (2017).

Inibição do crescimento populacional dos microrganismos

As inibições populacionais das linhagens de *B. subtilis* e *S. cerevisiae* foram calculadas por meio da absorbância de suas respectivas suspensões celulares na faixa dos 600 nm de comprimento de onda. O experimento foi feito, primeiramente, preparando quatro tubos de ensaio com rosca de tamanho padrão que continham 5,0 mL de concentrações seriadas de efluente (0,0, 0,78, 1,56, 3,13, 6,25, 12,50, 25,00, 50,00 e 100,00%) diluídas em solução com peptona (0,1% p/v). Após autoclavem dos quatro tubos (20 minutos a 120°C e 1 atm), dois deles foram inoculados com 10 µL de caldo de cultivo que continha os microrganismos bioindicadores, cultivados previamente de forma separada por 24 horas em agitação constante de 220 rpm a 35°C em frascos Erlenmeyers de 125 mL que continham 50 mL de caldo nutriente (NB). Em seguida, os quatro tubos (dois inoculados e dois não inoculados) foram mantidos em um agitador rotatório a 220 rpm, 35°C por 24 h. As inibições populacionais foram calculadas através da diferença da absorbância (A600) das suspensões celulares entre os dois tubos inoculados e os dois não inoculados após o período de exposição, em razão da variação populacional de uma amostra não-tóxica: tubos inoculados e não inoculados com os mesmos bioindicadores que continham apenas uma solução com peptona esterilizada (0,1% p/v) (Equação 3.1). A amostra de efluente foi previamente centrifugada (Centribio) a 4000 rpm por 30 min.

Equação 3.1

$$IPM = \left[1 - \frac{(AbsA - AbsAe)}{(AbsC - AbsCe)} \right] \times 100$$

onde *IPM* referia-se ao índice de inibição populacional microbiana (%), *AbsA* à absorbância da amostra (tubo de amostra inoculado), *AbsAe* à absorbância da amostra estéril (tubo de amostra não-inoculado), *AbsC* à absorbância do controle (tubo controle inoculado), *AbsCe* à absorbância do controle estéril (tubo controle não-inoculado).

Redução da emissão de luz pela bactéria *V. fischeri*

O teste com a bactéria luminescente *V. fischeri* foi feito de acordo com a norma CETESB (2001) por meio da redução da luz emitida pelo microrganismo por um período de exposição de 20 min pela empresa Eurofins Brasil de análises laboratoriais. A redução de emissão de luz pela bactéria foi calculada de acordo com a Equação 3.2 (HOFFMANN & CHRISTOFI, 2001).

Equação 3.2

$$RL = \frac{ULa_{t(x)}}{FC \times ULa_{t(0)}} \times 100$$

sendo que

$$FC = \frac{ULc_{t(x)}}{ULc_{t(o)}}$$

onde *RL* referia-se ao percentual de redução de luz da amostra em relação ao controle (%), *ULa* à unidades de luminescência da amostra após determinado tempo de exposição, *ULc* à unidades de luminescência do controle após determinado tempo de exposição, *FC* ao fator de correção da perda de luz no controle.

Determinação da concentração de efeito

Os índices CE_{20} e CE_{50} foram calculados através da regressão linear dos fatores biológicos válidos em função do logarítmico da concentração de efluente (MORIARTY, 1988). O índice de toxicidade aguda (UTA) foi calculado através da concentração efetiva média ($UTA = 100/CE_{50}$) e classificado de acordo com os critérios de toxicidade descritos na Tabela 3.1.

Tabela 3.1. Classificação de SANCHEZ et al. (1988) quanto a toxicidade aguda de amostras ambientais

CE ₅₀ (%)	Avaliação	Classe
<25	Muito tóxico	1
25 – 50	Moderadamente tóxico	2
51 – 75	Tóxico	3
>75	Levemente tóxico	4
Sem efeito tóxico	Não tóxico	5

Resultados e discussão

Parâmetros físico-químicos

As análises indicaram que o pH do efluente apresentava um valor de 10,31 unidades e condutividade elétrica de 7260 $\mu\text{S}/\text{cm}$. O efluente apresentou 650 NTU de turbidez, 6790 mg L^{-1} de sólidos totais, 4200 $\text{mgCaCO}_3 \text{ L}^{-1}$ de alcalinidade, 1747 $\text{mgO}_2 \text{ L}^{-1}$ de DBO_5 e 3595 $\text{mgO}_2 \text{ L}^{-1}$ de DQO. Os parâmetros físico-químicos de efluentes têxteis

foram vistos por apresentarem uma grande variação em comparação com outros estudos na literatura, muito provavelmente devido a utilização de diferentes tipos de corantes, matérias-primas e reagentes auxiliares nos processamentos têxteis. Efluentes têxteis, entretanto, geralmente têm apresentado alta turbidez, alcalinidade, e contido a presença de grande quantidade de matéria orgânica, sólidos, metais pesados e compostos orgânicos e inorgânicos (CORREIA et al., 1994; BELTRAME, 2000; SIVARAM et al., 2019).

Redução da luminescência da *V. fischeri*

A bactéria *V. fischeri* indicou uma redução total da emissão de luz na concentração de 81,90% de efluente (Tabela 3.2). A bactéria luminescente indicou valores CE_{20} e CE_{50} de 3,53 e 10,72% respectivamente (Equação 3.3).

Equação 3.3

$$RL = -14,4091 + 62,5055 \log_{10}(x); r^2 = 0,99$$

onde RL referia-se à redução da luminescência da *V. fischeri* (%) e x à concentração de efluente.

Tabela 3.2. Concentração de efluente em função da redução da luz (RL) emitida pela *V. fischeri*.

Concentração	Unidades de luminescência (UL)		Efeito (%)
	Controle	Amostra	
0,00 (C)	99	134	-
2,56	96	119	8,42
5,12	98	96	27,63
10,24	99	64	52,24
20,48	96	36	72,29
40,95	101	15	89,03
81,90	101	1	99,27

Inibição do crescimento populacional da *B. subtilis*

Quando utilizado a bactéria *B. subtilis*, a IPM observada foi de 91,4% na concentração original do efluente (Tabela 3.3). Os valores das concentrações CE_{20} e CE_{50} foram de 15,70 e 30,72% respectivamente (Equação 3.4).

Equação 3.4

$$IPMbs = -102,9486 + 102,8821 \log_{10}(x); r^2 = 0,84$$

onde *IPMbs* referia-se à inibição populacional da *B. subtilis* (%) e *x* à concentração de efluente.

Tabela 3.3. Concentração de efluente em função da inibição populacional microbiana (IPM) da *B. subtilis*.

Concentração de efluente (%)	Média (%)	Desvio Padrão
0,00 (C)	0,00 c	-
12,50	3,33 c	-
25,00	36,05 b	13,70
50,00	91,34 a	8,82
100,00	91,42 a	1,41

Médias com letras iguais indicavam que não haviam diferenças significativas utilizando o teste estatístico de FISHER (nível de significância de 95%).

Inibição do crescimento populacional da *S. cerevisiae*

O procedimento experimental com a *S. cerevisiae* indicou que, em sua concentração original, o efluente ocasionava uma IPM da levedura de 84,7% (Tabela 3.4). As concentrações CE_{20} e CE_{50} utilizando o levedo foram estimadas em 2,91 e 16,26% respectivamente através da Equação 3.5.

Equação 3.5

$$IPMsc = 1,335 + 40,3575 \log_{10}(x); r^2 = 0,94$$

onde *IPMsc* referia-se à inibição populacional da *S. cerevisiae* (%) e *x* à concentração de efluente.

Tabela 3.4. Concentração de efluente em função da inibição populacional microbiana (IPM) da *S. cerevisiae*.

Concentração de Efluente (%)	Média (%)	Desvio Padrão
0,0 (C)	-	-
0,78	6,13 ef	5,31
1,56	12,58 de	1,73
3,13	12,33 de	8,99
6,25	22,91 d	2,31
12,50	41,60 c	-
25,00	60,09 b	2,35
50,00	73,90 a	5,83
100,00	84,69 a	5,55

Médias com letras iguais indicavam que não haviam diferenças significativas utilizando o teste estatístico de FISHER (nível de significância de 95%).

Parâmetros ecotoxicológicos

De acordo com os resultados ecotoxicológicos, a bactéria *V. fischeri* foi o microrganismo que exibiu a maior sensibilidade frente a amostra de efluente, seguida da *S. cerevisiae* e *B. subtilis* respectivamente. Os resultados indicaram que a concentração de 81,9% de efluente já era responsável por ocasionar uma redução total de emissão de luz pela bactéria luminescente *V. fischeri*. De acordo com a Equação 3.3, a bactéria luminescente indicou um CE_{50} de 10,72% e um índice de toxicidade aguda de 9,3 UTA, que classificou o efluente como “muito tóxico”. De acordo com estudos conduzidos por ROSA et al. (2001), SCHEERS et al. (2002), SOMENSI et al. (2010) e BEDOUI et al. (2015), a bactéria luminescente tem tendido a indicar altos índices de toxicidade frente a amostras de efluentes têxteis, com respectivos valores CE_{50} de 5,4; 13,0; 3,4 e 3,0%.

A técnica espectrofotométrica de UV-VIS foi capaz de avaliar com sucesso a variação populacional das linhagens microbianas. A concentração original de efluente causou uma IPM da bactéria *B. subtilis* de 91,4%. De acordo com a Equação 3.4, a bactéria *B. subtilis* indicou um “moderado grau” de toxicidade aguda, com CE_{50} de 30,72% e 3,3 UTA. A bactéria gam-positiva, que foi reportada como altamente sensível frente a corantes e metais pesados, obteve o terceiro lugar em termos de sensibilidade em relação aos microrganismos utilizados (HORVÁTH et al., 1997; KAHRU et al., 2005). Relatos indicaram que compostos tóxicos, mesmo em baixas concentrações, foram vistos por alterar a regulação genética dessa espécie de microrganismo, e causar alterações morfológicas e de crescimento (OGAWA et al., 1988; DUTKA & GORRIE, 1989; SHARMA & SOBTI, 2000). Espécies de *B. subtilis*, entretanto, foram vistas por serem capazes de produzir esporos que permitiram suas sobrevivências por longos períodos de tempo na ausência de nutrientes e frente a exposição de vários tipos de compostos químicos, incluindo solventes orgânicos, agentes oxidantes e alcalinizante (SETLOW, 2006).

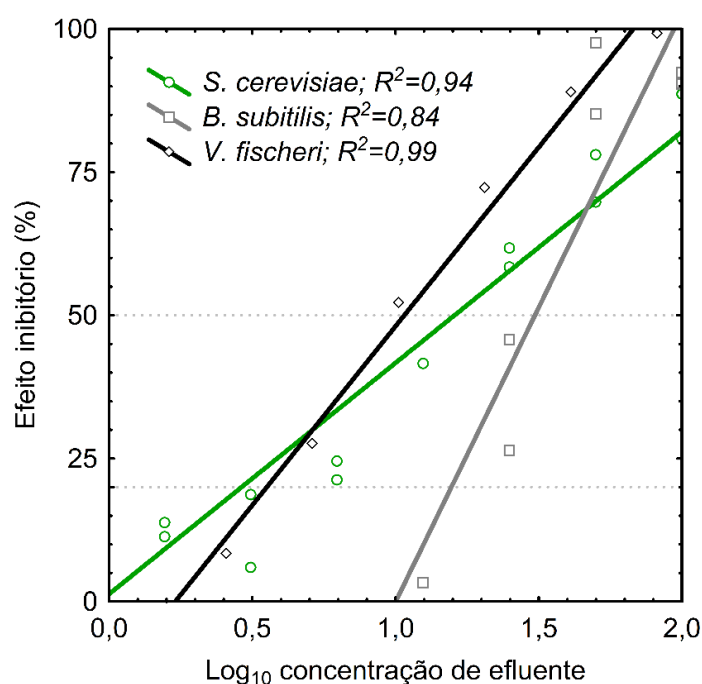
A levedura exibiu a segunda maior sensibilidade de acordo com índice de toxicidade aguda. A análise indicou que a *S. cerevisiae* sofreu uma IPM de 84,7% frente a concentração original de efluente. Através da Equação 3.5, foi visto que a levedura indicou que o efluente era “muito tóxico”, com um CE_{50} de 16,26% e 6,2 UTA.

Notavelmente, levedura exibiu a maior sensibilidade frente a amostra de efluente de acordo com o índice CE_{20} (Figura 3.1). As equações indicaram que o valor CE_{20} da levedura foi estimado em 2,91%, enquanto o CE_{20} da bactéria luminescente *V. fischeri* foi de 3,53% (Tabela 3.5). De acordo com estudos, a *S. cerevisiae*, que tem sido um modelo de célula eucariótica excelente, foi vista por deter genes como o Msn2p e Msn4p que eram responsáveis por transcrever proteínas com funções protetoras (MARTINEZ-PASTOR et al., 1996; KIM et al., 2006; BRACONI et al., 2016). A ativação desses genes, que foram vistos por serem feitos sob condições fisiológicas estressantes, muito provavelmente estavam envolvidas na variação populacional vista no crescimento da levedura.

Tabela 3.5. Índices ecotoxicológicos obtidos nas análises do efluente têxtil.

Parâmetro	Organismo teste		
	<i>S. cerevisiae</i>	<i>B. subtilis</i>	<i>V. fischeri</i>
CE_{20} (%)	2,91	15,70	3,53
CE_{50} (%)	16,26	30,72	10,72
UTA	6,2	3,3	9,3
Classe	Muito tóxico	Moderadamente tóxico	Muito tóxico

Figura 3.1. Concentração de efluente têxtil em função do efeito inibitório causado nos bioindicadores.



Fonte: Autoria própria

Conclusões

Foi concluído que os parâmetros físico-químicos de efluentes têxteis eram altamente variáveis em comparação com outros estudos na literatura, em grande parte, devido a utilização de diferentes tipos de reagentes, corantes e matérias primas nos processamentos têxteis. Os testes ecotoxicológicos indicaram que a bactéria luminescente *V. fischeri* apresentava a maior sensibilidade frente ao efluente têxtil, com valor CE_{50} de 10,7% e um elevado grau de toxicidade aguda de 9,3 UTA. A levedura *S. cerevisiae* obteve a segunda maior sensibilidade, com valor CE_{50} de 16,3% e também um alto grau de toxicidade aguda de 6,2 UTA. A *B. subtilis* obteve um CE_{50} no valor de 30,7% e um índice moderado de toxicidade aguda de 3,3 UTA. Foi visto que, no caso do índice CE_{20} , a levedura *S. cerevisiae* foi o microrganismo mais sensível, com valor de 2,9%, seguido da *V. fischeri* e da *B. subtilis*, com respectivos valores CE_{20} de 3,5 e 15,7%. O método de avaliação da IPM por meio da absorbância espectrofotométrica UV-VIS, além de simples, rápido de ser procedido e demandar um pequeno volume amostral, foi visto por ser viável na geração de resultados conclusivos quanto aos efeitos ecotoxicológicos ocasionados pela amostra de efluente têxtil, em especial, quando utilizado a *S. cerevisiae* como bioindicador.

Referências bibliográficas

- ABBAS, M.; ADIL, M.; EHTISHAM-UL-HAQUE, S.; MUNIR, B.; YAMEEN, M.; GHAFFAR, A.; SHAR, G. A.; ASIF TAHIR, M.; IQBAL, M. *Vibrio fischeri* bioluminescence inhibition assay for ecotoxicity assessment: A review. **Science of The Total Environment**, v. 626, p. 1295–1309, jun. 2018.
- ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 9898: Preservação e técnicas de amostragem de efluentes líquidos e corpos receptores. **Rio de Janeiro**, 1987.
- AL-MUTAIRI, N. Z. Coagulant toxicity and effectiveness in a slaughterhouse wastewater treatment plant. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 65, n. 1, p. 74–83, set. 2006.
- APARICIO, J. D.; GARCIA-VELASCO, N.; URIONABARRENETXEA, E.; SOTO, M.; ÁLVAREZ, A.; POLTI, M. A. Evaluation of the effectiveness of a bioremediation process in experimental soils polluted with chromium and lindane. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 181, p. 255–263, out. 2019.
- APHA - AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION. **Standard method for examination of water and wastewater**, 23 ed. Washington, DC; 2017.

- BABICH, H.; STOTZKY, G.; EHRLICH, H. L. Environmental Factors that Influence the Toxicity of Heavy Metal and Gaseous Pollutants to Microorganisms. **CRC Critical Reviews in Microbiology**, v. 8, n. 2, p. 99–145, jan. 1980.
- BEDOUI, A.; TIGINI, V.; GHEDIRA, K.; VARESE, G. C.; CHEKIR GHEDIRA, L. Evaluation of an eventual ecotoxicity induced by textile effluents using a battery of biotests. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 22, n. 21, p. 16700–16708, nov. 2015.
- BELTRAME, L. T. C. **Caracterização de Efluente Têxtil e Proposta de Tratamento**. 2000. 161 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2000.
- BLAISE, C. Microbiotests in aquatic ecotoxicology: Characteristics, utility, and prospects. **Environmental Toxicology & Water Quality**, v. 6, n. 2, p. 145–155, maio 1991.
- BRACONI, D.; BERNARDINI, G.; SANTUCCI, A. *Saccharomyces cerevisiae* as a model in ecotoxicological studies: A post-genomics perspective. **Journal of Proteomics**, v. 137, p. 19–34, mar. 2016.
- BRETTSCHNEIDER, D. J.; MISOVIC, A.; SCHULTE-OEHLMANN, U.; OETKEN, M.; OEHLMANN, J. Detection of chemically induced ecotoxicological effects in rivers of the Nidda catchment (Hessen, Germany) and development of an ecotoxicological, Water Framework Directive–compliant assessment system. **Environmental Sciences Europe**, v. 31, n. 1, p. 7, dez. 2019.
- CETESB - COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO. NT L5.227: Teste de toxicidade com a bactéria luminescente *Vibrio fischeri*: método de ensaio. **São Paulo**, 2001.
- CORREIA, V. M.; STEPHENSON, T.; JUDD, S. J. Characterisation of textile wastewaters - a review. **Environmental Technology**, v. 15, n. 10, p. 917–929, out. 1994.
- DUTKA, B. J.; GORRIE, J. F. Assessment of toxicant activity in sediments by the ECHA biocide monitor. **Environmental Pollution**, v. 57, n. 1, p. 1–7, 1989.
- FISHER, R. A. The Logic of Inductive Inference. **Journal of the Royal Statistical Society**, v. 98, n. 1, p. 39, 1935.
- GONZÁLEZ-PLEITER, M.; CIRÉS, S.; HURTADO-GALLEGO, J.; LEGANÉS, F.; FERNÁNDEZ-PIÑAS, F.; VELÁZQUEZ, D. Ecotoxicological Assessment of Antibiotics in Freshwater Using Cyanobacteria. In: MISHRA, A. K.; TIWARI, D. N.; RAI, A. N. **Cyanobacteria**. Academic Press, 2019. p. 399–417.
- GU, J.-D. Microbial Ecotoxicology As An Emerging Research Subject. **Applied Environmental Biotechnology**, v. 4, n. 1, p. 1–4, 26 fev. 2019.
- HOFFMAN, D. J.; RATTNER, B. A.; BURTON, G. A.; CAIRNS, J. **Handbook of ecotoxicology**. CRC press, 2002.
- HOFFMANN, C.; CHRISTOFI, N. Testing the toxicity of influents to activated sludge plants with the *Vibrio fischeri* bioassay utilising a sludge matrix. **Environmental Toxicology**, v. 16, n. 5, p. 422–427, 2001.
- HORVÁTH, B.; GRUIZ, K.; SÁRA, B. Ecotoxicological testing of soil by four bacterial biotests. **Toxicological & Environmental Chemistry**, v. 58, n. 1–4, p. 223–235, jan. 1997.

- KAHRU, A.; IVASK, A.; KASEMETS, K.; PÖLLUMAA, L.; KURVET, I.; FRANÇOIS, M.; DUBOURGUIER, H.-C. Biotests and biosensors in ecotoxicological risk assessment of field soils polluted with zinc, lead, and cadmium. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 24, n. 11, p. 2973, 2005.
- KASEMETS, K.; IVASK, A.; DUBOURGUIER, H.-C.; KAHRU, A. Toxicity of nanoparticles of ZnO, CuO and TiO₂ to yeast *Saccharomyces cerevisiae*. **Toxicology in Vitro**, v. 23, n. 6, p. 1116–1122, set. 2009.
- KIGUCHIYA, A.; TERAOKA, R.; SAKANE, T.; YONEMOCHI, E. A New Method for Classification of Salts and Cocrystals Using Solid-State UV Spectrophotometry. **Chemical and Pharmaceutical Bulletin**, v. 67, n. 9, p. 945–952, 1 set. 2019.
- KIM, H.-J.; RAKWAL, R.; SHIBATO, J.; IWAHASHI, H.; CHOI, J.-S.; KIM, D.-H. Effect of textile wastewaters on *Saccharomyces cerevisiae* using DNA microarray as a tool for genome-wide transcriptomics analysis. **Water Research**, v. 40, n. 9, p. 1773–1782, maio 2006.
- KIM, S. W.; JEONG, S.-W.; AN, Y.-J. Application of a soil quality assessment system using ecotoxicological indicators to evaluate contaminated and remediated soils. **Environmental Geochemistry and Health**, v. 42, n. 6, p. 1681–1690, jun. 2020.
- KUMAR, M.; YADAV, A.; RAMANATHAN, A. L. Arsenic Contamination in Environment, Ecotoxicological and Health Effects, and Bioremediation Strategies for Its Detoxification. In: SAXENA, G.; BHARAGAVA, R. N. **Bioremediation of Industrial Waste for Environmental Safety: Volume I: Industrial Waste and Its Management**. Singapore: Springer, 2020. p. 245–264.
- LA FARRÉ, M.; GARCÍA, M.-J.; TIRAPU, L.; GINEBREDÀ, A.; BARCELÓ, D. Wastewater toxicity screening of non-ionic surfactants by Toxalert® and Microtox® bioluminescence inhibition assays. **Analytica Chimica Acta**, v. 427, n. 2, p. 181–189, jan. 2001.
- LEVIN, S. A.; HARWELL, M. A.; KELLY, J. R.; KIMBALL, K. D. Ecotoxicology: Problems and Approaches. In: LEVIN, S. A.; KELLY, J. R.; HARWELL, M. A.; KIMBALL, K. D. **Ecotoxicology: Problems and Approaches**. Springer Advanced Text in Life Sciences. New York, NY: Springer, 1989. p. 3–7.
- LIANG, J.; NING, X.; SUN, J.; SONG, J.; LU, J.; CAI, H.; HONG, Y. Toxicity evaluation of textile dyeing effluent and its possible relationship with chemical oxygen demand. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 166, p. 56–62, dez. 2018.
- MARTÍNEZ-PASTOR, M. T.; MARCHLER, G.; SCHÜLLER, C.; MARCHLER-BAUER, A.; RUIS, H.; ESTRUCH, F. The *Saccharomyces cerevisiae* zinc finger proteins Msn2p and Msn4p are required for transcriptional induction through the stress response element (STRE). **The EMBO Journal**, v. 15, n. 9, p. 2227–2235, maio 1996.
- MORIARTY, F. Ecotoxicology. **Human Toxicology**, v. 7, n. 5, p. 437–441, set. 1988.
- OGAWA, T.; SHIBATA, M.; YATOME, C.; IDAKA, E. Growth inhibition of *Bacillus subtilis* by basic dyes. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 40, n. 4, p. 545–552, abr. 1988.
- ØSTERGAARD, J. UV/Vis Spectrophotometry and UV Imaging. In: MÜLLERTZ, A.; PERRIE, Y.; RADES, T. **Analytical Techniques in the Pharmaceutical Sciences**. Advances in Delivery Science and Technology. New York, NY: Springer, 2016. p. 3–27.

- PARVEZ, S.; VENKATARAMAN, C.; MUKHERJI, S. A review on advantages of implementing luminescence inhibition test (*Vibrio fischeri*) for acute toxicity prediction of chemicals. **Environment International**, v. 32, n. 2, p. 265–268, fev. 2006.
- PASCOLI, M.; JACQUES, M. T.; AGARRAYUA, D. A.; AVILA, D. S.; LIMA, R.; FRACETO, L. F. Neem oil based nanopesticide as an environmentally-friendly formulation for applications in sustainable agriculture: An ecotoxicological perspective. **Science of The Total Environment**, v. 677, p. 57–67, ago. 2019.
- PHULPOTO, A. H.; QAZI, M. A.; HAQ, I. U.; PHUL, A. R.; AHMED, S.; KANHAR, N. A. Ecotoxicological assessment of oil-based paint using three-dimensional multi-species bio-testing model: pre- and post-bioremediation analysis. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 25, n. 17, p. 16567–16577, jun. 2018.
- RELLER, L. B.; WEINSTEIN, M.; JORGENSEN, J. H.; FERRARO, M. J. Antimicrobial susceptibility testing: a review of general principles and contemporary practices. **Clinical infectious diseases**, v. 49, n. 11, p. 1749-1755, 2009.
- ROSA, E. V. C.; SIMIONATTO, E. L.; DE SOUZA SIERRA, M. M.; BERTOLI, S. L.; RADETSKI, C. M. Toxicity-based criteria for the evaluation of textile wastewater treatment efficiency. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 20, n. 4, p. 839–845, abr. 2001.
- SÁNCHEZ ROJAS, F.; BOSCH OJEDA, C. Recent development in derivative ultraviolet/visible absorption spectrophotometry: 2004–2008. **Analytica Chimica Acta**, v. 635, n. 1, p. 22–44, mar. 2009.
- SANCHEZ, P. S.; SATO, M. I. Z.; PASCHOAL, C. M. R. B.; ALVES, M. N.; FURLAN, E. V.; MARTINS, M. T. Toxicity assessment of industrial effluents from S. Paulo state, Brazil, using short-term microbial assays. **Toxicity Assessment**, v. 3, n. 1, p. 55–80, jan. 1988.
- SCHEERS, E. M.; VAN DER WIELEN, C.; DIERICKX, P. J. Toxicological evaluation of waste-water samples to appropriately sensitized cultured fathead minnow cells compared with the Microtox assay. **Bulletin of environmental contamination and toxicology**, v. 68, n. 2, p. 253-260, 2002.
- SETLOW, P. Spores of *Bacillus subtilis*: their resistance to and killing by radiation, heat and chemicals. **Journal of Applied Microbiology**, v. 101, n. 3, p. 514–525, set. 2006.
- SHARMA, M. K.; SOBTI, R. C. Rec effect of certain textile dyes in *Bacillus subtilis*. **Mutation Research/Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis**, v. 465, n. 1–2, p. 27–38, fev. 2000.
- SIVARAM, N. M.; GOPAL, P. M.; BARIK, D. Toxic Waste From Textile Industries. In: BARIK, D. **Energy from Toxic Organic Waste for Heat and Power Generation**. Woodhead Publishing Series in Energy. Woodhead Publishing, 2019. p. 43–54.
- SLAVEYKOVA, V. I.; COUTURE, P.; DUQUESNE, S.; D'HUGUES, P.; SÁNCHEZ, W. Recycling, reuse, and circular economy: a challenge for ecotoxicological research. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 26, n. 21, p. 22097–22100, jul. 2019.
- SOMENSI, C. A.; SIMIONATTO, E. L.; BERTOLI, S. L.; WISNIEWSKI, A.; RADETSKI, C. M. Use of ozone in a pilot-scale plant for textile wastewater pre-treatment: Physico-chemical efficiency, degradation by-products identification and

- environmental toxicity of treated wastewater. **Journal of Hazardous Materials**, v. 175, n. 1–3, p. 235–240, mar. 2010.
- TIAN, J.; JI, Z.; WANG, F.; SONG, M.; LI, H. The Toxic Effects of Tetrachlorobisphenol A in *Saccharomyces cerevisiae* Cells via Metabolic Interference. **Scientific Reports**, v. 7, n. 1, p. 2655, dez. 2017.
- TRUHAUT, R. Ecotoxicology: Objectives, principles and perspectives. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 1, n. 2, p. 151–173, set. 1977.
- WANG, C.; YEDILER, A.; LIENERT, D.; WANG, Z.; KETTRUP, A. Toxicity evaluation of reactive dyestuffs, auxiliaries and selected effluents in textile finishing industry to luminescent bacteria *Vibrio fischeri*. **Chemosphere**, v. 46, n. 2, p. 339–344, jan. 2002.
- ZHANG, W.; LIU, W.; ZHANG, J.; ZHAO, H.; ZHANG, Y.; QUAN, X.; JIN, Y. Characterisation of acute toxicity, genotoxicity and oxidative stress posed by textile effluent on zebrafish. **Journal of Environmental Sciences**, v. 24, n. 11, p. 2019–2027, nov. 2012.
- ZHOU, F.; LI, C.; ZHU, H.; LI, Y. Simultaneous determination of trace metal ions in industrial wastewater based on UV–vis spectrometry. **Optik**, v. 176, p. 512–517, jan. 2019.
- ZOU, J.; CAI, H.; WANG, D.; XIAO, J.; ZHOU, Z.; YUAN, B. Spectrophotometric determination of trace hydrogen peroxide via the oxidative coloration of DPD using a Fenton system. **Chemosphere**, v. 224, p. 646–652, jun. 2019.

Capítulo 4 Conceitos fundamentais e aplicações recentes de modelos estatísticos fatoriais

Resumo

Modelos estatísticos são fundamentais em investigações científicas, amplamente utilizados na caracterização da relação entre variáveis de interesse, quantificação dos efeitos de fatores, estimação da variabilidade experimental, otimização de processos e também na derivação de funções matemáticas que descrevem e preveem o comportamento dos resultados. A partir da utilização de matrizes com todas as combinações possíveis, modelos estatísticos fatoriais foram vistos por serem capazes de gerar grande quantidade de informação em um número reduzido de ensaios, além de considerar simultaneamente as interações de efeito de experimentos com múltiplas variáveis, ajustar modelos com curvatura e supor com precisão a magnitude de erros experimentais. Modelos fatoriais têm sido fracionalizados com sucesso, diminuindo consideravelmente o número de experimentos sem a perda de informação relevante. As características de ortogonalidade e rotacionalidade (rotatabilidade), adquiridas com a adição de pontos estrelas e centrais aos arranjos dos planejamentos fatoriais, têm possibilitado análises robustas dos efeitos individuais e combinados das variáveis, além de propiciar a construção de equações matemáticas quadráticas de forma eficaz. Relatos publicados na literatura indicaram que modelos estatísticos fatoriais, também chamados de designs, delineamentos e planejamentos fatoriais, foram aplicados em extensivos e compreensivos estudos com múltiplos fatores e utilizados com sucesso na elaboração de equações polinomiais simples ou complexas relacionadas com os resultados experimentais. Foram também vastamente utilizados no desenho de gráficos de superfície de resposta, plotagens de contorno e na inferência de importantes características de experimentos científicos e processos industriais, como a influência dos efeitos individuais e das interações entre os fatores, a variação residual, e ótimas condições operacionais. Nesta revisão, foram conceitualizados os aspectos fundamentais dos modelos estatísticos fatoriais e descritas aplicações bem-sucedidas dessa poderosa ferramenta.

Introdução

A experimentação tem sido parte essencial da metodologia científica, fundamental para a produção de conhecimento, progresso da ciência e desenvolvimento tecnológico (ZANCAN, 2000). Através de modelos estatísticos, constituídos a partir de um conjunto de ferramentas de descrições, interpretações e suposições de dados, os investigadores têm conseguido gerar o máximo de informação relevante em um número mínimo de experimentações possíveis. Os modelos estatísticos são derivados de observações empíricas e cálculos de vários parâmetros estatísticos (MASON et al., 2003). Através de modelos estatísticos, tem sido possível caracterizar as relações entre as respostas de diferentes tipos de variáveis e estimar com precisão a posição e a influência dos fatores estudados (CHRISTENSEN, 1996; RODRIGUES & IEMMA, 2005). Os modelos, chamados também de delineamentos e designs estatísticos, também têm propiciado supor combinações ideais de tratamento, diferenciar as variações assinaláveis das incontrolláveis e calcular a magnitude de erros de medida (HINKELMANN & KEMPTHORNE, 1994; MONTGOMERY, 2017).

Modelos estatísticos têm permitido a construção de equações matemáticas que descrevem o comportamento das respostas experimentais, expressas, em geral, como demonstrado na Equação 4.1 (MORETTIN & BUSSAB, 2017). Na equação, a parte suave ou regular M , refere-se a parte previsível do modelo estatístico. Já a parte R , considerada tão importante quanto a parte M , refere-se a “erros de ajustamento”, também chamado de resíduo. O resíduo, calculado a partir de fontes incontrolláveis de variação, tem sido interpretado como uma medida de discrepância entre os valores observados e propostos pelos modelos estatísticos (MASON et al., 2003). As análises de resíduos, geralmente feitas através de medidas de intervalo e de ajuste, ou de forma subjetiva utilizando-se de gráficos e diagramas, têm sido cruciais para validar a adequação dos modelos teóricos (CHRISTENSEN, 1996; TSAI et al., 1998; MORETTIN & BUSSAB, 2017).

Equação 4.1

$$D = M + R$$

onde D refere-se à representação ou descrição dos dados observados, M ao modelo estatístico, e R ao resíduo do modelo estatístico.

Os dados utilizados na derivação dos modelos estatísticos têm sido sujeitos a vários tipos de especificações, observações, medidas e estimativas de erros experimentais (MASON et al., 2003). Valores de cálculos estatísticos descritivos, que resumem conjuntos de dados, como a média aritmética simples, moda, mediana, têm tido papel fundamental na caracterização da relação entre as variáveis de interesse e as respostas experimentais (Equação 4.2). Medidas de dispersões, como a amplitude, desvios e variâncias, demonstrado nas Equações 4.3, 4.4, 4.5, 4.6 e 4.7, também têm sido cruciais na interpretação e construção de modelos estatísticos (YULE, 1897; PEARSON, 1894; FISHER, 1919; ZWILLINGER & KOKOSKA, 1999; SHESKIN, 2003; ALTMAN & BLAND, 2005). A adequação das assunções dos modelos estatísticos, que podem ter muitas formas e configurações, tem sido confirmada de forma visual ou a partir de procedimentos de inferências e medidas de ajuste (CHRISTENSEN, 1996; MASON et al., 2003).

Equação 4.2

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i = \frac{x_1 + x_2 + \dots + x_n}{n}$$

Equação 4.3

$$S = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}$$

Equação 4.4

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (x_i - \mu)^2}$$

Equação 4.5

$$EP = \frac{\sigma}{\sqrt{N}} \quad \text{ou} \quad \frac{S}{\sqrt{n}}$$

Equação 4.6

$$S^2 = \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2$$

Equação 4.7

$$\sigma^2 = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (x_i - \mu)^2$$

onde $\bar{x}$ refere-se à média aritmética, x_i à resposta de uma variável randômica, n ao tamanho amostral, S ao desvio padrão amostral, σ ao desvio padrão populacional, μ à média da população, N ao tamanho populacional, EP ao erro padrão da média amostral ou populacional, S^2 à variância amostral, e σ^2 à variância populacional.

Inferências estatísticas

Modelos estatísticos têm propiciado a dedução de afirmações sobre determinadas características populacionais e processos de interesse através de medidas ou observações feitas em um conjunto representativo, chamado de grupo amostral ou amostragem (CHRISTENSEN, 1996; MORETTIN & BUSSAB, 2017). As afirmações, também chamadas de inferências, têm envolvido um grau de incerteza devido a variação experimental incontrolável (MASON et al., 2003). As inferências têm sido feitas a partir da utilização de modelos estatísticos que representam a probabilidade da ocorrência de eventos, chamadas de distribuições de frequências probabilísticas. Em grande parte dos modelos estatísticos, têm se atribuído o “teorema do limite central” (TLC), com distribuições independentes e frequências próximas da normalidade (GALTON, 1894). Em casos assim, têm se assumido que os dados se concentravam simetricamente em torno de um valor central. Em tamanhos amostrais pequenos ($n < 30$), devido à ausência dos desvios populacionais, tem sido utilizado os desvios amostrais nos testes de inferências. Nesses casos, a distribuição normal tem sido substituída pela distribuição t de *Student*, que ajusta o número de observações independentes através do grau de liberdade (WILKS, 1944; RODRIGUES & IEMMA, 2005; ONYIAH, 2008).

Testes de hipóteses

A presunção das diferenças significativas entre os valores hipotéticos e os valores reais de fenômenos, processos e parâmetros estatísticos, tem sido comumente feita através de testes de hipóteses. As inferências dos testes de hipótese têm sido validadas através de um critério com duas suposições: uma hipótese nula (H_0) e uma hipótese alternativa (H_A)

(CHRISTENSEN, 1996). A hipótese nula tem afirmado que haviam evidências suficientes que comprovavam que não existiam relações entre dois fenômenos medidos, e a hipótese alternativa, de que não haviam evidências suficientes para tal afirmação. As presunções, dependendo do tamanho amostral, têm sido feitas através de testes seguindo modelos de distribuições normal ou *t* de *Student*. Os valores do teste têm sido comparados com regiões críticas previamente tabeladas das distribuições, determinadas por níveis de significâncias (Equações 4.8 e 4.9). (MORETTIN & BUSSAB, 2017).

Através do nível de significância, também chamado de valor α , tem sido possível determinar a probabilidade de se rejeitar a hipótese nula quando ela era verdadeira. Nessas análises, têm sido utilizado uma medida de evidência, relacionada com probabilidade de se obter resultados extremos sob a hipótese nula, chamado de *p*-valor, probabilidade de significância ou nível descritivo (BROWNLIE, 1965). O *p*-valor tem sido interpretado como um índice de diminuição de confiabilidade, ou seja, quanto maior o seu valor, menos confiável tem sido a relação observada entre os parâmetros de interesse. De acordo com o teste, resultados de *p*-valor menores, ou iguais, do que os níveis de significância determinados, tem acarretado em rejeições das hipóteses nulas. Testes de inferências com resultados de *p*-valor significativos, mediante a níveis de significância determinados em 0,01, entretanto, ainda têm indicado riscos de 1% de falsas conclusões, ou seja, a probabilidade de erroneamente rejeitar a hipótese nula e de ocorrer um “falso positivo” (KALINOWSKI & FIDLER, 2010).

Equação 4.8

$$Z_{calc} = \frac{\bar{x} - \mu}{\sigma/\sqrt{n}}$$

Equação 4.9

$$t_{calc} = \frac{\bar{x} - \mu}{S/\sqrt{n}}$$

onde Z_{calc} e t_{calc} referem-se aos valores das estatísticas dos testes seguindo as respectivas distribuições normal ou *t* de *Student*, $\bar{x}$ à média amostral, μ à média populacional, n ao número de observações independentes (distribuição *t* de *Student* com grau de liberdade de: $n - 1$), σ ao desvio padrão populacional, e S ao desvio padrão amostral.

Intervalos de confiança e previsão

O intervalo de confiança, um tipo de estimativa por intervalo calculado a partir das observações, tem sido utilizado para inferir informações referentes a precisão dos estimadores, ou seja, da estatística utilizada para estimar os parâmetros (MASON et al., 2003). Em modelos estatísticos, os intervalos têm sido associados a um nível de confiança, cuja amplitude estimava a frequência em que o valor de um parâmetro de interesse estaria incluso em infinitas repetições hipotéticas (KALINOWSKI & FIDLER, 2010). Os intervalos de confiança, além de terem sido usados para representar frequências de repetição em torno de estimativas de incertezas, também têm indicado a imprecisão das médias das respostas (NAKAGAWA & CUTHILL, 2007; PATINO & FERREIRA, 2015). Intervalos de confiança de 95%, por exemplo, tem indicado que a média do valor do parâmetro de interesse tenderia a estar incluso dentro das extremidades calculadas em 95% das vezes, caso o procedimento fosse repetido inúmeras vezes (COX & HINKLEY, 1979).

O intervalo de previsão, ou predição, também tem sido interpretado como uma estimativa de intervalo calculada a partir de observações já realizadas, porém, tem indicado valores em que uma nova observação provavelmente iria cair, mediante a uma determinada probabilidade. Este tipo intervalo tem propiciados aos modelos estatísticos estimativas mais precisas em relação a ocorrências de eventos e respostas experimentais (CHRISTENSEN, 1996). Em modelos de regressão, ambos os intervalos têm sido frequentemente representados através de bandas em torno das retas das equações. O cálculo de um intervalo com nível de confiança $100(1-\alpha)\%$ de um tamanho amostral grande, normalmente distribuído com desvio padrão populacional conhecido, tem sido feito como descrito na Equação 4.10. O intervalo de predição, similar ao intervalo de confiança, tem sido calculado como indicado na Equação 4.11.

Equação 4.10

$$\hat{\theta} = \bar{x} \mp z_{\alpha} \frac{\sigma}{\sqrt{n}}$$

Equação 4.11

$$\hat{\theta} = \bar{x} \pm z_{\alpha} \sigma$$

onde $\hat{\theta}$ refere-se à estimativa de intervalo; $\bar{x}$ à média amostral, Z ao valor tabelado da distribuição normal, α à probabilidade do nível de confiança, σ ao desvio padrão populacional, e n ao número de observações independentes.

Análises de regressão

Modelos estatísticos, através de métodos de regressão, têm propiciado a caracterização da relação entre as variáveis independentes e dependentes utilizadas na análise, chamadas respectivamente de “variáveis preditoras” e “variáveis respostas” (MONTGOMERY, 2017). As técnicas de regressão, amplamente utilizadas em modelagens estatísticas, têm sido utilizadas para estimar quantitativamente a contribuição das variáveis independentes na previsão das variáveis dependentes, avaliar a adequação das assunções, examinar a influência de observações atípicas (*outliers*) e também identificar a presença de efeitos lineares entre as variáveis, chamados de correlações (CHRISTENSEN, 1996; MASON et al., 2003). Em geral, as relações entre as variáveis têm sido expressas em funções matemáticas, calculadas através do método de quadrados mínimos. O método tem proporcionado uma estimação numérica dos interceptos verticais e dos ângulos de inclinação das retas das equações de regressão, em outras palavras, dos valores das constantes e dos coeficientes angulares, também chamados de declive ou *slope* das funções lineares. As associações das respostas têm sido descritas através de coeficientes lineares simples ou complexos, ou seja, de primeira ou mais ordens (Equações 4.12 e 4.13). Os modelos de regressão têm sido referidos como lineares pois os coeficientes desconhecidos têm aparecido de forma linear, ou seja, como aditivos ou multiplicadores constantes dos valores das variáveis preditoras (MASON et al., 2003). Modelos de regressão têm sido diagnosticados através de medidas de ajuste, análises de inferências e visualmente através de gráficos, como os de dispersões e box-plotes (CHRISTENSEN, 1996; MASON et al., 2003; MONTGOMERY, 2017).

Equação 4.12

$$y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \cdots + \beta_k x_k + e$$

Equação 4.13

$$y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_{12} x_1 x_2 + \beta_{11} x_1^2 + \beta_{22} x_2^2 + e$$

onde y refere-se à resposta prevista através do modelo ajustado, $x...$ às variáveis preditoras, β_0 ao valor do intercepto, $\beta...$ aos coeficientes parciais lineares simples ou quadráticos (parabólicos), k ao número de variáveis preditoras, e e ao erro de ajustamento.

Efeitos dos fatores

Em modelos estatísticos, as variáveis independentes, ou seja, as variáveis preditoras e controláveis, têm sido comumente chamadas de fatores. Assim como visto em modelos de regressão, as relações entre os fatores e as respostas têm sido quantitativamente calculadas e descritas na forma de funções polinomiais, como demonstrado na Equação 4.14 (BEZERRA et al., 2008). Os efeitos dos fatores também têm sido utilizados em testes de inferências e nas estimativas de intervalo (MASON et al., 2003). As interações ou correlações de efeitos, relações não lineares e lineares entre as respostas de três ou mais variáveis, têm ocorrido quando os resultados de um fator dependiam do estado de outro fator. Os efeitos das interações, como demonstrado na Equação 4.15, também têm sido calculados e descritos na forma equações matemáticas em modelos de regressão (CHRISTENSEN, 1996). Em modelos estatísticos balanceados, ou seja, com quantidades iguais de repetições para todas as combinações de fatores com valores igualmente espaçados, os coeficientes dos efeitos foram previamente tabulados, o que simplifica a derivação de funções polinomiais de segunda ou mais ordens, como demonstrado na Equação 4.16 (MASON et al., 2003). Os valores das variáveis preditoras têm sido utilizados de forma padronizada (uniformizada) e codificada, facilitando análises comparativas (Equação 4.17).

Equação 4.14

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + e$$

Equação 4.15

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{1 \leq i \leq j}^k \beta_{ij} x_i x_j + e$$

Equação 4.16

$$y = \beta_o + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} x_i^2 + \sum_{1 \leq i \leq j}^k \beta_{ij} x_i x_j + e$$

Equação 4.17

$$z_i = \frac{x_i - \bar{x}_i}{S_i}$$

onde y refere-se à resposta prevista, k ao número de variáveis, β_o ao termo constante, β_i ao coeficiente linear simples, β_{ij} ao coeficiente de interação, β_{ii} ao coeficiente quadrático (segunda ordem), x_i e x_j às variáveis preditoras, e ao resíduo, z_i à uma variável preditora padronizada, $\bar{x}_i$ à média amostral, e S_i ao desvio padrão amostral.

Coeficientes de determinação

O coeficiente de determinação, também chamado de coeficiente explanatório ou R^2 , tem sido interpretado como a medida da porcentagem das respostas que era explicado pelas equações de regressão. Em outras palavras, o coeficiente de determinação tem quantificado a proporção da adequação entre os valores observados em relação aos valores propostos pelos modelos estatísticos (RODRIGUES & IEMMA, 2005; NAKAGAWA & SCHIELZETH, 2013). O coeficiente de determinação ajustado (R^2a), por sua vez, tem sido definido como um ajustamento do R^2 , pois tem considerado o número de observações independentes, o grau de liberdade. O coeficiente de determinação ajustado tem sido utilizado para comparar modelos estatísticos com diferentes números de variáveis preditoras (CHRISTENSEN, 1996). A qualidade do ajuste da equação de regressão, de acordo com o coeficiente de determinação R^2 , tem sido calculado como indicado na Equação 4.18. O cálculo do R^2 ajustado tem sido feito como demonstrado na Equação 4.19. Em geral, os valores de R^2 e R^2a têm variado entre 1 e 0, e expressos na forma de porcentagens.

Equação 4.18

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_i (y_i - \hat{y}_i)^2}{\sum_i (y_i - \bar{y})^2}$$

Equação 4.19

$$R^2a = 1 - \frac{n-1}{n-k-1} (1 - R^2)$$

onde R^2 refere-se ao coeficiente de explicação, R^2a ao coeficiente de explicação ajustado, y_i ao valor experimental observado na variável resposta em função do nível i de uma variável preditora, $\bar{y}$ à média geral dos valores observados, $\hat{y}_i$ ao valor estimado ou previsto através do modelo ajustado para uma variável resposta em função do nível i de uma variável preditora, n ao número de observações, e k ao número de variáveis preditoras do modelo.

Análises de variância

Modelos estatísticos têm se utilizado de técnicas analíticas que possibilitam estimar diferenças significativas entre as médias de grupos de tratamento através do cálculo de suas variâncias. O método, chamado de ANOVA, tem possibilitado separar ou particionar a variação observável dos delineamentos em dois componentes: causas de variações atribuíveis e causas incontroláveis, e supor se haviam diferenças significativas entre eles (MASON et al., 2003). Causas atribuíveis têm sido consideradas como fontes de variações possíveis de serem medidas e controláveis, enquanto as incontroláveis, fontes de variações randômicas (RODRIGUES & IEMMA, 2005; MORETTIN & BUSSAB, 2017). Em geral, a decomposição das variabilidades em amostras aleatórias e independentes, com frequências normalmente distribuídas e variâncias populacionais iguais, tem sido feita através da Soma Total de Quadrados (Equações 4.20 e 4.21). A Soma de Quadrados do erro e a Soma de Quadrados do modelo de Regressão, chamados respectivamente de Resíduo e modelo ajustado, têm sido calculados através das Equações 4.22 e 4.23.

Equação 4.20

$$SQ_{tot} = SQ_{reg} + SQ_{res}$$

Equação 4.21

$$SQ_{tot} = \sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2$$

Equação 4.22

$$SQ_{res} = \sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2$$

Equação 4.23

$$SQ_{reg} = \sum_{i=1}^n (\hat{y}_i - \bar{y})^2$$

onde SQ_{tot} refere-se à soma dos quadrados devido a variação Total, SQ_{reg} à soma de quadrados devido a parâmetros considerados no modelo (Regressão), SQ_{res} à soma de quadrados devido a erros de ajustamento (Resíduo), y_i ao valor observado na variável resposta em função do nível i de uma variável preditora, $\bar{y}$ à média geral dos valores observados, $\hat{y}_i$ ao valor previsto através do modelo ajustado para uma variável resposta em função do nível i de uma variável preditora, e n ao número de observações independentes.

Testes de significância da ANOVA

Nas análises de variância, a probabilidade de se obter afirmações conclusivas sobre as diferenças entre as médias dos grupos de tratamento, em geral, tem sido calculada através da razão entre o Quadrado Médio da Regressão e do Resíduo, denominado teste F (Equação 4.24). As estimativas do teste têm sido comparadas com regiões críticas da distribuição *Fisher-Snedecor*, mediante a níveis de significância previamente determinados (HOAGLIN et al., 1991; CHRISTENSEN, 1996). Os testes de ANOVA têm sido comumente utilizados para medir a magnitude das significâncias estatísticas, ou seja, das estimativas relacionadas ao "grau de certeza" entre as associações dos grupos. Em análises de variância com múltiplas variáveis, o teste F tem sido feito de forma independente para cada fator e interação, incluindo as covariáveis, blocos e curvaturas (SHESKIN, 2003).

Equação 4.24

$$F_{calc} = \frac{QM_{reg}}{QM_{res}}$$

onde F_{calc} refere-se ao valor da estatística do teste seguindo a distribuição F , $QMreg$ ao quadrado médio da Regressão, e $QMres$ ao quadrado médio do Resíduo.

Testes de falta-de-ajuste (*lack-of-fit*)

Os resíduos dos modelos estatísticos, importantes parâmetros de confiabilidade, têm sido utilizados em métodos de inferências que possibilitam validar a adequação dos modelos hipotéticos (RODRIGUES & IEMMA, 2005). As estimativas têm sido feitas utilizando-se da variação entre as repetições dentro de cada tratamento, ou seja, das flutuações randômicas entre as réplicas autênticas (BEZERRA et al., 2008). Os cálculos têm sido feitos particionando a Soma dos Quadrados dos Resíduos em dois componentes úteis para testes de hipóteses mediante a determinados níveis de significâncias, chamados de Erro Puro e Falta-de-Ajuste (*lack-of-fit*), como demonstrado nas Equações 4.25 e 4.26. Testes de hipótese de falta-de-ajuste estatisticamente significantes ($p \leq \alpha$) têm indicado, em geral, uma variabilidade residual maior do que a do erro puro (Equação 4.27). Dependendo do critério de significância, testes significativos de falta-de-ajuste têm indicado um modelo com baixo grau de adequação, requerendo, em alguns casos, a utilização de designs mais complexos na descrição do comportamento das respostas (RODRIGUES & IEMMA, 2005).

Ressalta-se que o teste de falta-de-ajuste da soma de quadrados tem sido altamente sensível quanto a desvios de normalidade, tamanhos amostrais muito grandes ou pequenos, e quanto a presença de observações influenciadoras, aquelas com valores atípicos, chamadas de “*outliers*” (HOOPER et al., 2008). Durante os últimos anos, notáveis pesquisas têm sido feitas envoltas no desenvolvimento de novas técnicas de diagnósticos e transformações estruturais de modelos estatísticos. Métodos para validar as suposições propostas por diferentes tipos de modelos, como a bondade de ajuste (*goodness-of-fit*), índices de ajustes incrementais (*incremental fit indices*), índices de parcimônia (*parsimony fit indices*), entre outros, foram descritos na literatura (D’AGOSTINO, 1986; MULAİK et al., 1989; STEIGER, 1990; MILES & SHEVLIN, 2007; HOOPER et al., 2008).

Equação 4.25

$$SQep = \sum_{i=1}^n (y_{ij} - \bar{y}_i)^2$$

Equação 4.26

$$SQres = SQfa + SQep = \sum_{i=1}^n (y_{ij} - \hat{y}_i)^2 = \sum_{i=1}^n (\bar{y}_{ij} - \hat{y}_i)^2 + \sum_{i=1}^n (y_{ij} - \bar{y}_i)^2$$

Equação 4.27

$$F_{calc} = \frac{SQfa}{SQep}$$

onde $SQep$ refere-se à soma dos quadrados do Erro Puro, $SQres$ à soma de quadrados do Resíduo, $SQfa$ à soma de quadrados de Falta de Ajuste, F_{calc} ao valor da estatística do teste seguindo a distribuição F , y_{ij} ao valor da repetição j observado na variável resposta em função do nível i de uma variável preditora, $\bar{y}_i$ à média geral dos valores observados no nível i de uma variável preditora, $\hat{y}_i$ ao valor previsto através do modelo ajustado para uma variável resposta em função do nível i de uma variável preditora, $\bar{y}_{ij}$ ao valor médio das observações entre as repetições no nível i de uma variável preditora, e n ao número de observações independentes.

Outliers

A presença de *outliers*, observações com valores atípicos em relação a outras observações obtidas sob a mesma condição, foi vista por afetar fortemente nas estimativas, procedimentos de inferências, e também os modelos de regressão (MASON et al., 2003). Os *outliers*, geralmente com alto valor residual, têm sido identificados de forma visual através de gráficos e diagramas, como *box plots*, plotes de resíduos, Quantil-Quantil de normalidade, e também por técnicas como o teste de Grubbs, valores de *Leverage*, distância de Cook e análises padronizadas e studentizadas dos resíduos, chamadas de “*standardized residuals*” e “*studentized residuals*” (GRUBBS, 1950; COOK, 1977; NETTER et al., 1985; CHRISTENSEN, 1996; MONTGOMERY, 2017). Métodos de acomodamento, como a coleta de mais dados, reespecificação do modelo, deleção, limitação (*winsorizing*) e aparo (*trimming*) das observações extremas, têm sido frequentemente utilizados para mitigar os efeitos de *outliers* (TUKEY, 1962; MASON et

al., 2003). As técnicas, entretanto, têm sido procedidas de forma cuidadosa, justificada e gradual, a partir de métodos passo a passo (*stepwise selection methods*), como a seleção para frente (*forward selection*), eliminação para trás (*backward elimination*) e iteração gradual (*stepwise iteration*) (CHRISTENSEN, 1996; DRAPER & SMITH, 1998).

Diagramas de Pareto

Diagramas de Pareto, gráficos que contêm histogramas e linhas, têm sido utilizados para ordenar as frequências acordo com suas ocorrências. Em modelos estatísticos, os diagramas de Pareto têm sido utilizados para ordenar os efeitos individuais e combinados das variáveis de acordo as magnitudes de suas significâncias estatísticas. A descrição dos efeitos em valores absolutos e uniformizados, também chamados de valores padronizados, tem possibilitado a inclusão de linhas de referências que indicam as magnitudes mínimas para efeitos estatísticos significativos mediante a determinados níveis α de significância (RODRIGUES & IEMMA, 2005). Em modelagens estatísticas, os diagramas de Pareto têm possibilitado a priorização de variáveis de maior importância de forma simplificada e frequentemente utilizados em gráficos de controle de qualidade (PORTER et al., 1997).

Superfície de resposta e plotagens de contorno

A relação de dois ou mais fatores tem sido desenhada em gráficos com duas ou três dimensões, chamados de plotagens de contorno e de superfície de resposta. Os gráficos, construídos através de funções matemáticas da relação entre as variáveis independentes e dependentes, têm sido utilizados para simplificar a interpretação dos resultados empíricos, principalmente em experimentos com múltiplos fatores (MASON et al., 2003; HINKELMANN & KEMPTHORNE, 1994). Em investigações científicas, gráficos de contorno e de superfície de resposta têm sido frequentemente utilizados na avaliação de importantes características de modelos estatísticos, como o comportamento dos resultados, sensibilidade das variáveis, e efeitos de interações. Na avaliação de processos industriais, gráficos de superfície de resposta e de contorno têm sido utilizados no aprimoramento da qualidade produtos e na estimação das condições ótimas de operação de sistemas (NOORDIN et al., 2004; RODRIGUES & IEMMA, 2005).

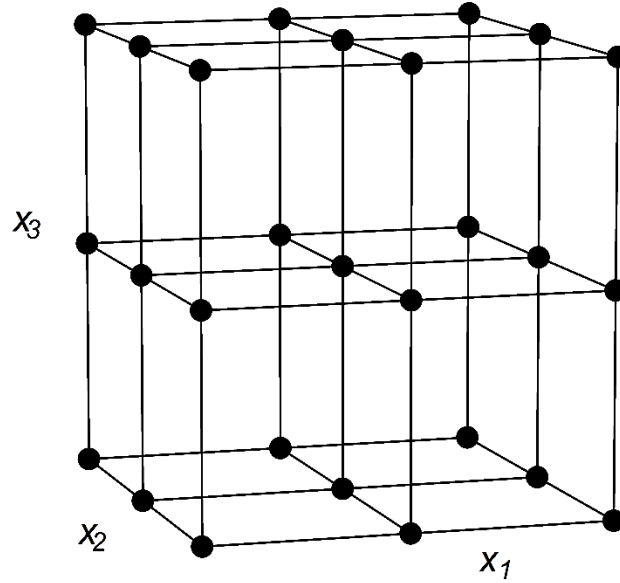
Modelos com múltiplo-fatores

Modelos estatísticos têm sido cada vez mais utilizados em experimentos com múltiplos fatores, chamados também de multi-fatores. A aplicação de modelos estatísticos apropriados neste tipo de estudo tem permitido uma eficiente caracterização dos efeitos individuais e também das interações das variáveis em função das respostas, além de propiciar a aquisição de preciosas estimativas em torno da variabilidade dos erros de ajuste (ANDERSON & WHITCOMB, 2000; BEZERRA et al., 2008). Modelos estatísticos com múltiplas variáveis têm sido comumente utilizados na construção de equações matemáticas que descrevem o comportamento das respostas experimentais em determinadas regiões de interesse (MASON et al., 2003). As funções de primeira, segunda, terceira ou mais ordens, derivadas dos modelos estatísticos multi-fatores, têm sido utilizadas com sucesso na síntese de gráficos de superfície de respostas e plots de contorno. A abordagem tem propiciado a estimação quantitativa do efeito dos fatores, e a otimização de variáveis de experimentos científicos e processos transformadores (RODRIGUES & IEMMA, 2005; WEISSMAN & ANDERSON, 2015).

Modelos fatoriais completos

A escolha entre os vários tipos de modelos estatísticos tem dependido do objetivo, quantidade de fatores envolvidos, recursos disponíveis e, especialmente, do número de experimentos requeridos (MASON et al., 2003; WEISSMAN & ANDERSON, 2015). O modelo Fatorial Completo (FC), um delineamento fatorial estatístico clássico, tem propiciado a combinação de todas as possibilidades de experimentos com múltiplo fatores através de uma matriz com coeficientes equidistantes e níveis predeterminados (FISHER, 1936). O design FC tem sido utilizado na caracterização dos efeitos individuais e combinados das variáveis, na geração de estimativas referentes às variações de erros de medida, e também na derivação de gráficos e funções matemáticas que representam o comportamento das respostas (HINKELMANN & KEMPTHORNE, 1994; SHESKIN, 2003; MONTGOMERY, 2017). Os pontos de tratamento da matriz de um planejamento FC com três fatores e três níveis (3^3) foram representados na Figura 4.1. A função polinomial de segunda ordem gerada pelo modelo de regressão de um delineamento FC 3^3 foi descrita na Equação 4.28.

Figura 4.1. Representação de um modelo estatístico Fatorial Completo (FC) com três níveis e três fatores (3^3).



Autoria própria

Equação 4.28

$$y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_{11} x_1^2 + \beta_2 x_2 + \beta_{22} x_2^2 + \beta_3 x_3 + \beta_{33} x_3^2 + \beta_{12} x_1 x_2 + \beta_{122} x_1 x_2^2 + \beta_{112} x_1^2 x_2 + \beta_{1122} x_1^2 x_2^2 + \beta_{13} x_1 x_3 + \beta_{133} x_1 x_3^2 + \beta_{113} x_1^2 x_3 + \beta_{1133} x_1^2 x_3^2 + \beta_{23} x_2 x_3 + \beta_{233} x_2 x_3^2 + \beta_{223} x_2^2 x_3 + \beta_{2233} x_2^2 x_3^2 + e$$

onde y refere-se à resposta prevista através do modelo ajustado, β_0 ao valor do intercepto, x_1 , x_2 e x_3 as variáveis preditoras, $\beta...$ aos coeficientes lineares parciais, e e ao erro de ajustamento.

De acordo com relatos, modelos FCs foram utilizados com sucesso na investigação e determinação das condições ideais de operação de diferentes tipos de processos, como em um procedimento de separação de fases de petróleo e em um sistema de dessalinização de água por eletro-diálise (CAMACHO et al., 2017; ARAÚJO et al., 2018). Os autores desses estudos informaram que os modelos matemáticos gerados pelos delineamentos FCs foram capazes de determinar de forma eficaz os fatores estatisticamente significativos nos sistemas. Os planejamentos estatísticos também propiciaram avaliações robustas sobre os efeitos das variáveis em função das respostas obtidas. As funções

matemáticas construídas a partir das observações experimentais, de acordo com as descrições, foram capazes de serem utilizadas com sucesso para prever a eficiência e também as melhores condições operacionais dos processos.

ARA et al. (2016) e EJIM et al. (2017) também utilizaram o planejamento FC na otimização das variáveis experimentais que influenciavam um método espectrofotométrico de determinação de herbicidas e no entendimento dos efeitos da geometria interna de reatores de fluxo oscilatório, respectivamente. De acordo com os autores, os modelos estatísticos FCs propiciaram a determinação dos fatores que eram responsáveis por influenciar de forma significativa os processos, incluindo as interações de efeitos. Relatos de CHAN et al. (2017) também indicaram que o delineamento FC foi aplicado com sucesso em um estudo de otimização dos parâmetros que influenciavam um procedimento de solda de metais. O modelo estatístico FC utilizado na investigação, de acordo com os autores, proporcionou a assunção da condição de processo que gerava a melhor taxa de produtividade e também de qualidade.

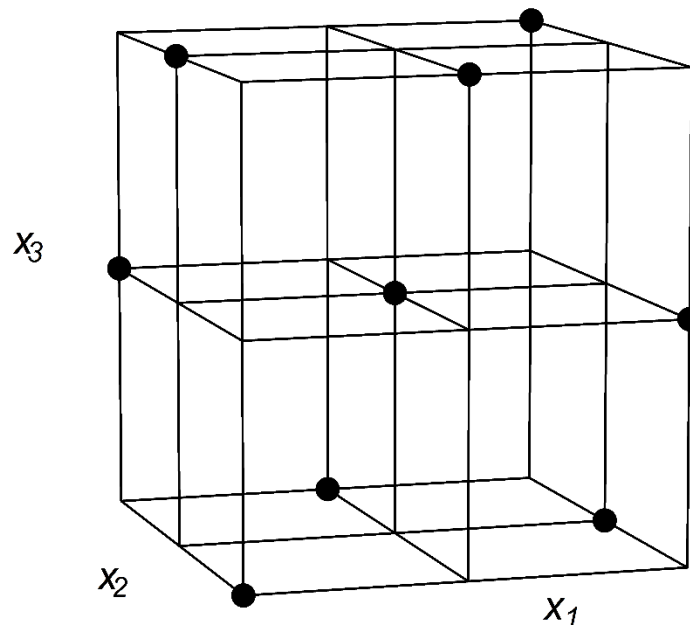
Modelos fatoriais fracionados

Devido às limitações envolvendo o tempo e recursos disponíveis, modelos fatoriais completos nem sempre têm sido possíveis de serem conduzidos. Nesses casos, têm sido frequentemente utilizados modelos Fatoriais Fracionados (FF), ou seja, modelos que se consistiam de um subconjunto dos pontos experimentais de um planejamento FC, em outras palavras, uma fração das corridas de tratamento (BOX & HUNTER, 1961). A fracionalização dos modelos fatoriais tem sido feita através da utilização de efeitos “confusão”, cujos valores somente poderiam ser atribuídos à influências combinadas de respostas, e não à respostas individuais únicas, chamados também de “*confounded*” ou “*aliased effects*” (MASON et al., 2003).

As frações das matrizes de planejamentos FFs têm sido cuidadosamente escolhidas, assegurando que os efeitos de interesse não estejam confundidos com outros de interesse ou, ao menos, estejam confundidos com efeitos de variáveis que não apresentavam magnitudes apreciáveis (MASON et al., 2003). Esse tipo de aplicação tem possibilitado uma diminuição significativa do número de experimentações e, ainda sim, propiciado uma investigação compreensiva dos fatores sem a perda de informação relevante (BOX & HUNTER, 1961; GUNST & MASON, 2009). Os pontos de tratamento da matriz de

um planejamento FF com três fatores e três níveis (3^{3-1}) foram representados na Figura 4.2. A função polinomial de segunda ordem gerada pelo modelo de regressão de um delineamento FF 3^{3-1} foi descrita na Equação 4.29.

Figura 4.2. Representação de um modelo estatístico Fatorial Fracionado (FF) com três níveis e três fatores (3^{3-1}).



Autoria própria

Equação 4.29

$$y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_{11} x_1^2 + \beta_2 x_2 + \beta_{22} x_2^2 + \beta_3 x_3 + \beta_{33} x_3^2 + \beta_{12} x_1 x_2 + \beta_{122} x_1 x_2^2 + e$$

onde y refere-se à resposta prevista através do modelo ajustado, β_0 ao valor do intercepto, x_1 , x_2 e x_3 às variáveis preditoras, $\beta...$ aos coeficientes lineares parciais, e e ao erro de ajustamento.

Delineamentos FFs têm sido utilizados com sucesso na identificação das variáveis significantes em experimentos científicos de reconhecimento e também na triagem de fatores em processos industriais. De acordo com REZENDE et al. (2018), que utilizaram planejamentos FFs na otimização das variáveis de processos de pré-tratamento de biomassa destinados para a produção de bioetanol, o desenho experimental permitiu aos

autores uma avaliação simultânea de um grande número de variáveis em um número reduzido de experimentos. MA et al. (2017), por sua vez, também utilizaram o planejamento FF em sistemas aquosos de remoção de íons de Cobre por uma técnica de emulsão líquida por membranas. Os autores informaram que o modelo estatístico FF propiciou a identificação dos principais fatores envolvidos no processo, essencial para posterior otimização por método de superfície de resposta.

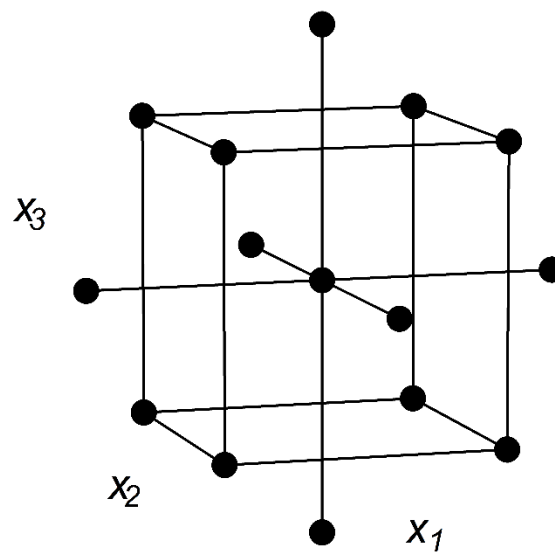
Planejamentos FFs também foram utilizados para otimizar as condições de extração de Zinco em alimentos de peixes para posterior caracterização por cromatografia de exclusão de tamanho, e avaliar os efeitos que cátions e ânions acarretavam em um processo de adsorção de Césio por óxido de grafeno. Os designs fracionados possibilitaram aos autores a determinação das variáveis mais importantes dos sistemas, e também a avaliação das interações entre um grande número de fatores em um número reduzido de corridas experimentais (LE et al., 2018; SILVA et al., 2019). O delineamento FF também permitiu a ADIO et al. (2017) determinar a influência que diferentes fatores causavam na remoção de Arsênio e Selênio da água utilizando nanopartículas de Ferro. Os autores relataram que o modelo estatístico gerado pelo design FF foi útil na identificação das variáveis que eram responsáveis por causar maior influência no processo, e também na determinação das condições que propiciavam as maiores eficiências.

Modelos compostos centrais rotacionais

O modelo Composto Central Rotacional (CCR), desenvolvido por BOX & HUNTER (1957), tem se consistido de um design fatorial com as características de ortogonalidade e rotacionalidade (rotatabilidade), adquiridos pelas inserções de pontos estrelas (α) e centrais aos arranjos fatoriais. Essas condições têm propiciado as respectivas estimações independentes para os coeficientes dos modelos e variâncias idênticas para todos os pontos de tratamento, situados à mesma distância do centro (CONAGIN, 1982). Modelos CCRs têm possibilitado a obtenção de informações experimentais robustas em um número relativamente modesto de ensaios, inclusive a quantificação dos efeitos individuais e combinados dos fatores, estimação da magnitude das variações de erros procedimentais, e também na construção de equações que expressavam respostas com curvaturas, ou seja, com funções de segunda ordem (MASON

et al., 2003; ONYIAH, 2008). O modelo ajustado de designs estatísticos CCRs tem sido frequentemente utilizado na síntese de gráficos de contorno e de superfície de resposta (RODRIGUES & IEMMA, 2005). Os pontos de tratamento da matriz de um planejamento estatístico fatorial CCR com três fatores, dois níveis e seis pontos estrelas foram representados na Figura 4.3. A função polinomial de segunda ordem gerada pelo modelo de regressão do planejamento foi descrita na Equação 4.30.

Figura 4.3. Representação de um modelo estatístico fatorial Composto Central Rotacional (CCR) com dois níveis, três fatores e seis pontos estrelas (2^3 , $\alpha = 8^{1/4} = 1,68$).



Autoria própria

Equação 4.30

$$y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_{11} x_1^2 + \beta_2 x_2 + \beta_{22} x_2^2 + \beta_3 x_3 + \beta_{33} x_3^2 + \beta_{12} x_1 x_2 + \beta_{13} x_1 x_3 + \beta_{23} x_2 x_3 + e$$

onde y refere-se à resposta prevista através do modelo ajustado, β_0 ao valor do intercepto, x_1 , x_2 e x_3 às variáveis preditoras, $\beta...$ aos coeficientes lineares parciais, e e ao erro de ajustamento.

Relatos, como o de MA et al. (2017), indicaram que planejamentos compostos centrais foram utilizados com sucesso na otimização dos fatores envolvidos na remoção de Cobre em sistemas aquosos por técnica de emulsão líquida por membranas. Outros relatos indicaram que delineamentos CCRs foram aplicados com sucesso em estudos de previsão e otimização dos fatores envolvidos em um processo de adsorção de corantes em nanopartículas imobilizadas em carvão ativado, e na otimização dos fatores envolvidos na formulação de fármacos para o tratamento de osteoporose (GHAEDI et al., 2019; OZ et al., 2019). Designs estatísticos CCRs também foram capazes de otimizar os parâmetros de um processo anaeróbico de tratamento de efluente em biorreatores (PEREIRA et al., 2019). O design CCR também foi possível de ser particionado com sucesso em blocos sem a perda das características de rotacionalidade e ortogonalidade em experimentos de adubação, uma característica altamente desejável (CONAGIN, 1982).

De acordo com os relatos, as equações polinomiais construídas através dos modelos CCRs foram vistas por apresentar um bom ajuste em comparação com os dados experimentais, e possibilitar a síntese de gráficos de superfície de resposta e plots de contorno de forma eficiente. Os autores afirmaram que os modelos estatísticos CCRs poderiam ser utilizados com sucesso em métodos de controle, previsão, e em procedimentos de aumento de escala (*scale-up*) de experimentos científicos e processos industriais. Aplicações de modelos estatísticos fatoriais em diferentes áreas e com diferentes finalidades publicadas na literatura foram descritas na Tabela 4.1.

Tabela 4.1. Aplicações de modelos estatísticos fatoriais em estudos publicados na literatura.

Modelo	Área	Finalidade	Autores
Fatorial Completo	Engenharia química	Otimização de um processo de separação de fases de petróleo	ARAÚJO et al. (2018)
Fatorial Completo	Engenharia ambiental	Otimização de um processo de dessalinização d'água por eletro-diálise	CAMACHO et al. (2017)
Fatorial Completo	Engenharia química	Entendimento do efeito da geometria da tubulação interna de um reator de fluxo oscilatório	EJIM et al. (2017)
Fatorial Completo	Engenharia	Otimização dos parâmetros de um processo de solda de metais	CHAN et al. (2017)

Continuação da Tabela 4.1.

Modelo	Área	Finalidade	Autores
Fatorial Completo	Química	Optimização das variáveis experimentais de um método espectrofotométrico de determinação de herbicidas	ARA et al. (2016)
Fatorial Fracionado	Ambiental	Avaliação dos efeitos que cátions e ânions acarretavam em um processo de adsorção de Césio por óxido de grafeno	LE et al. (2018)
Fatorial Fracionado	Biotecnologia	Otimização das variáveis de processos de pré-tratamento de biomassa destinados para a produção de bioetanol	REZENDE et al. (2018)
Fatorial Fracionado	Química analítica	Otimização das condições de um método de extração de Zinco em alimentos de peixes para posterior caracterização por cromatografia de exclusão de tamanho	SILVA et al. (2019)
Fatorial Fracionado	Ambiental	Determinação da influência que diferentes fatores causavam na remoção de Arsênio e Selênio da água utilizando nanopartículas de Ferro	ADIO et al. (2017)
Fatorial Fracionado e Composto Central	Ambiental	Triagem e otimização dos fatores envolvidos na remoção de Cobre por técnica de emulsão líquida por membranas	MA et al. (2017)
Composto Central Rotacional	Agrícola	Experimentos de adubação em campo	CONAGIN (1982)
Composto Central Rotacional	Engenharia ambiental	Otimização dos parâmetros de um processo de tratamento de efluente em biorreatores anaeróbios	PEREIRA et al. (2019)
Composto Central	Química	Previsão e otimização dos efeitos dos fatores envolvidos em um processo de adsorção de corantes em nanopartículas imobilizadas em carvão ativado	GHAEDI et al. (2019)
Composto Central	Farmacêutica	Optimização dos fatores envolvidos na formulação de fármacos para o tratamento de osteoporose	OZ et al. (2019)

Considerações finais

Através do uso de matrizes com todas as combinações possíveis, modelos estatísticos fatoriais têm sido extremamente úteis em experimentações científicas,

amplamente utilizados na compreensão dos efeitos individuais e combinados de fatores, estimação da variabilidade de erros experimentais, otimização de parâmetros e também na construção de equações polinomiais que descrevem o comportamento das variáveis. A fracionalização dos delineamentos fatoriais tem sido utilizada com sucesso para diminuir de forma considerável o número de experimentos sem a perda de informação relevante. A propriedade tem sido extremamente útil na triagem de variáveis de interesse em experimentos com grande quantidade de fatores. As características de ortogonalidade e rotacionalidade (rotatabilidade) foram alcançadas com a adição de pontos estrelas (alpha) e centrais a matriz dos designs fatoriais. A condição tem proporcionado a obtenção de estimativas robustas em relação aos efeitos individuais e combinados dos fatores, respostas com curvatura, além da derivação de funções polinomiais quadráticas referentes ao comportamento das respostas. A partir de relatos da literatura, foi observado que planejamentos estatísticos fatoriais foram aplicados com sucesso em estudos da influência de diferentes tipos de fatores, estimação da magnitude de erros experimentais, síntese de gráficos de superfície de resposta e de contorno, e também na previsão e otimização das condições de diversas variáveis em experimentos científicos e processos industriais. Suas grandes aplicabilidades os tornam viáveis de serem úteis em diversas áreas de estudo e uma importante ferramenta nos campos de pesquisa e de tecnologia modernos.

Referências bibliográficas

- ADIO, S. O.; OMAR, M. H.; ASIF, M.; SALEH, T. A. Arsenic and selenium removal from water using biosynthesized nanoscale zero-valent iron: A factorial design analysis. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 107, p. 518–527, abr. 2017.
- ALTMAN, D. G.; BLAND, J. M. Standard deviations and standard errors. **BMJ**, v. 331, n. 7521, p. 903, 15 out. 2005.
- ANDERSON, M. J.; WHITCOMB, P. J. Design of experiments. **Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology**, p. 1-22, 2000.
- ARA, B.; SHAH, J.; RASUL JAN, M.; MUHAMMAD, M. Spectrophotometric determination of metribuzin herbicide with p -dimethylamino-benzaldehyde using factorial designs for optimization of experimental variables. **Journal of Saudi Chemical Society**, v. 20, p. S566–S572, set. 2016.
- ARAÚJO, C. M. B.; NASCIMENTO, H. A.; CAVALCANTI, C. J.; SOBRINHO, M. A. M.; PIMENTEL, M. F. The use of factorial design to evaluate systematic changes in the operating conditions of a three-phase separator using simulation as a tool. **Brazilian Journal of Petroleum and Gas**, v. 12, n. 1, p. 11–20, 16 abr. 2018.

- BEZERRA, M. A.; SANTELLI, R. E.; OLIVEIRA, E. P.; VILLAR, L. S.; ESCALEIRA, L. A. Response surface methodology (RSM) as a tool for optimization in analytical chemistry. **Talanta**, v. 76, n. 5, p. 965–977, 15 set. 2008.
- BOX, G. E. P & HUNTER, J. S. Multi-factor experimental designs for exploring response surfaces. **The Annals of Mathematical Statistics**, v. 28, n. 1, p. 195–241, 1957.
- BOX, G. E. P.; HUNTER, J. S. The $2^k - p$ Fractional Factorial Designs. **Technometrics**, v. 3, n. 3, p. 311–351, ago. 1961.
- BROWNLEE, K. A. **Statistical theory and methodology in science and engineering**. New York: Wiley, 1965.
- CAMACHO, L. M.; FOX, J. A.; AJEDEGBA, J. O. Optimization of electrodialysis metathesis (EDM) desalination using factorial design methodology. **Desalination**, v. 403, p. 136–143, fev. 2017.
- CHAN, L.; SHYHA, I.; DRYER, D.; HAMILTON, J. Optimisation of Weld Overlay Cladding Parameters Using Full-Factorial Design of Experiment. **Materials Science Forum**, v. 880, p. 54–58, nov. 2016.
- CHRISTENSEN, R. **Analysis of variance, design, and regression: applied statistical methods**. Crc Press, 1996.
- CONAGIN, A. Delineamento composto central com duas estrelas. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 17, n. 9, p. 1261–1269, 1982.
- COOK, R. D. Detection of Influential Observation in Linear Regression. **Technometrics**, v. 19, n. 1, p. 15–18, 1 fev. 1977.
- COX, D. R.; HINKLEY, D. V. **Theoretical statistics**. Crc Press, 1979.
- D'AGOSTINO, R. B. **Goodness-of-fit-techniques**. Crc press, 1986.
- DRAPER, N. R.; SMITH, H. **Applied regression analysis**. John Wiley & Sons, 1998.
- EJIM, L. N.; YERDELEN, S.; MCGLONE, T.; ONYEMELUKWE, I.; JOHNSTON, B.; FLORENCE, A. J.; REIS, N. M. A factorial approach to understanding the effect of inner geometry of baffled meso-scale tubes on solids suspension and axial dispersion in continuous, oscillatory liquid–solid plug flows. **Chemical Engineering Journal**, v. 308, p. 669–682, jan. 2017.
- FISHER, R. A. Design of Experiments. **BMJ**, v. 1, n. 3923, p. 554–554, 14 mar. 1936.
- FISHER, R. A. XV.—The Correlation between Relatives on the Supposition of Mendelian Inheritance. **Transactions of the Royal Society of Edinburgh**, v. 52, n. 2, p. 399–433, 1919.
- GALTON, F. **Natural inheritance**. Macmillan and Company, 1894.
- GHAEDI, A. M.; KARAMIPOUR, S.; VAFAEI, A.; BANESHI, M. M.; KIAROSTAMI, V. Optimization and modeling of simultaneous ultrasound-assisted adsorption of ternary dyes using copper oxide nanoparticles immobilized on activated carbon using response surface methodology and artificial neural network. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 51, p. 264–280, mar. 2019.
- GRUBBS, F. E. Sample criteria for testing outlying observations. **The Annals of Mathematical Statistics**, v. 21, n. 1, p. 27–58, 1950.

- GUNST, R. F.; MASON, R. L. Fractional factorial design. **Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Statistics**, v. 1, n. 2, p. 234–244, set. 2009.
- HINKELMANN, K.; KEMPTHORNE, O. **Design and analysis of experiments**. New York: Wiley, 1994.
- HOAGLIN, D. C.; MOSTELLER, F.; TUKEY, J. W. **Fundamentals of exploratory analysis of variance**. John Wiley & Sons, 1991.
- HOOPER, D.; COUGHLAN, J.; MULLEN, M. R. Structural equation modelling: Guidelines for determining model fit. **Electronic journal of business research methods**, v. 6, n. 1, p. 53–60, 2008.
- KALINOWSKI, P.; FIDLER, F. Interpreting Significance: The Differences Between Statistical Significance, Effect Size, and Practical Importance. **Newborn and Infant Nursing Reviews**, v. 10, n. 1, p. 50–54, mar. 2010.
- LE, G. T. T.; GRIDANURAK, N.; SREEARUNOTHAI, P. Seawater Ions Effect on the Adsorption of Cesium by Reduced Graphene Oxide Using Fractional Factorial Design. **Proceedings of the 7th International Conference on Informatics, Environment, Energy and Applications**, p. 77–81, 28 mar. 2018.
- MA, H.; KÖKKILIÇ, O.; WATERS, K. E. The use of the emulsion liquid membrane technique to remove copper ions from aqueous systems using statistical experimental design. **Minerals Engineering**, v. 107, p. 88–99, jun. 2017.
- MASON, R. L.; GUNST, R. F.; HESS, J. L. **Statistical design and analysis of experiments: with applications to engineering and science**. John Wiley & Sons, 2003.
- MILES, J.; SHEVLIN, M. A time and a place for incremental fit indices. **Personality and Individual Differences**, v. 42, n. 5, p. 869–874, maio 2007.
- MONTGOMERY, D. C. **Design and analysis of experiments**. John Wiley & Sons, 2017.
- MORETTIN, P. A.; BUSSAB, W. O. **Estatística básica**. Saraiva Educação SA, 2017.
- MULAIK, S. A.; JAMES, L. R.; VAN ALSTINE, J.; BENNETT, N.; LIND, S.; STILWELL, C. D. Evaluation of goodness-of-fit indices for structural equation models. **Psychological Bulletin**, v. 105, n. 3, p. 430–445, 1989.
- NAKAGAWA, S.; CUTHILL, I. C. Effect size, confidence interval and statistical significance: a practical guide for biologists. **Biological Reviews**, v. 82, n. 4, p. 591–605, nov. 2007.
- NAKAGAWA, S.; SCHIELZETH, H. A general and simple method for obtaining R^2 from generalized linear mixed-effects models. **Methods in Ecology and Evolution**, v. 4, n. 2, p. 133–142, fev. 2013.
- NETTER, J.; WASSERMAN, W.; KUTNER, M. H. **Applied linear statistical models: Regression, analysis of variance, and experimental designs**. RD Irwin: Homewood, IL, 1985.
- NOORDIN, M. Y.; VENKATESH, V. C.; SHARIF, S.; ELTING, S.; ABDULLAH, A. Application of response surface methodology in describing the performance of coated carbide tools when turning AISI 1045 steel. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 145, n. 1, p. 46–58, jan. 2004.
- ONYIAH, L. C. **Design and analysis of experiments: classical and regression approaches with SAS**. Crc Press, 2008.

- OZ, U. C.; KÜÇÜKTÜRKMEN, B.; DEVRIM, B.; SAKA, O. M.; BOZKIR, A. Development and Optimization of Alendronate Sodium Loaded PLGA Nanoparticles by Central Composite Design. **Macromolecular Research**, v. 27, n. 9, p. 857–866, set. 2019.
- PATINO, C. M.; FERREIRA, J. C. Confidence intervals: a useful statistical tool to estimate effect sizes in the real world. **Jornal Brasileiro de Pneumologia**, v. 41, n. 6, p. 565–566, dez. 2015.
- PEARSON, K. Contributions to the Mathematical Theory of Evolution. **Philosophical Transactions of the Royal Society of London. A**, v. 185, p. 71–110, 1894.
- PEREIRA, E. L.; BORGES, A. C.; HELENO, F. F.; DE OLIVEIRA, K. R.; DA SILVA, G. J.; MOUNTEER, A. H. Central composite rotatable design for startup optimization of anaerobic sequencing batch reactor treating biodiesel production wastewater. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 7, n. 3, p. 103038, jun. 2019.
- PORTER, S. C.; VERSEPUT, R. P.; CUNNINGHAM, C. R. Process optimization using design of experiments. **Pharmaceutical technology**, v. 21, n. 10, p. 60-71, 1997.
- REZENDE, C. A.; ATTA, B. W.; BREITKREITZ, M. C.; SIMISTER, R.; GOMEZ, L. D.; MCQUEEN-MASON, S. J. Optimization of biomass pretreatments using fractional factorial experimental design. **Biotechnology for Biofuels**, v. 11, n. 1, p. 206, dez. 2018.
- RODRIGUES, M. I.; IEMMA, A. F. **Planejamento de experimentos e otimização de processos: uma estratégia sequencial de planejamentos**. Casa do Pão Editora, 2005. 329p.
- SHESKIN, D. J. **Handbook of parametric and nonparametric statistical procedures**. Crc Press, 2003.
- SILVA, M. S.; SELE, V.; SLOTH, J. J.; ARAUJO, P.; AMLUND, H. Speciation of zinc in fish feed by size exclusion chromatography coupled to inductively coupled plasma mass spectrometry – using fractional factorial design for method optimisation and mild extraction conditions. **Journal of Chromatography B**, v. 1104, p. 262–268, jan. 2019.
- STEIGER, J. H. Structural Model Evaluation and Modification: An Interval Estimation Approach. **Multivariate Behavioral Research**, v. 25, n. 2, p. 173–180, abr. 1990.
- TSAI, C.-L.; CAI, Z.; WU, X. The examination of residual plots. **Statistica Sinica**, v. 8, n. 2, p. 445–465, 1998.
- TUKEY, J. W. The Future of Data Analysis. **The Annals of Mathematical Statistics**, v. 33, n. 1, p. 1–67, 1962.
- WEISSMAN, S. A.; ANDERSON, N. G. Design of Experiments (DoE) and Process Optimization. A Review of Recent Publications. **Organic Process Research & Development**, v. 19, n. 11, p. 1605–1633, 20 nov. 2015.
- WILKS. **Mathematical Statistics**. Princeton Univ, 1944.
- YULE, G. U. On the Theory of Correlation. **Journal of the Royal Statistical Society**, v. 60, n. 4, p. 812–854, 1897.
- ZANCAN, G. T. Educação científica: uma prioridade nacional. **São Paulo em Perspectiva**, v. 14, n. 3, p. 3–7, jul. 2000.
- ZWILLINGER, D.; KOKOSKA, S. **CRC standard probability and statistics tables and formulae**. Crc Press, 1999.

Capítulo 5 Estudo da reação de coagulação/floculação do corante Acid Red 114 através do método de superfície de resposta e proposta aplicação no tratamento de efluentes têxteis

Resumo

Corantes são moléculas complexas, reativas, altamente solúveis e recalcitrantes, que representam um grande problema em efluentes provindos do setor têxtil. A remoção de corantes de águas contaminadas pode ser feita através de métodos de coagulação/floculação e adsorção. Embora os métodos tenham demonstrado eficácia, o potencial ecotoxicológico que alguns compostos sedimentadores podem apresentar, somado ao custo de aplicação dos processos, têm dificultado suas implementações em sistemas reais de tratamento de efluentes têxteis. Neste capítulo, após estudo das reações de coagulação/floculação e adsorção através de Delineamentos Compostos Centrais Rotacionais (DCCR), frequentemente utilizados na melhora da *performance* e rendimento de processos industriais, foi observado que concentrações de apenas 0,14 mg L⁻¹ de sulfato ferroso (SF), 0,35 mg L⁻¹ de policloreto de alumínio (PAC) e 0,14 mg L⁻¹ de carvão ativado (CA), juntamente com as presenças de 0,16; 0,16 e 0,014 mg L⁻¹ de poliacrilamida aniônica (PA), foram capazes de promover as respectivas eficiências de descoloração (ED) de 81,37±1,33; 53,73±2,33 e 41,99±3,55% de uma solução que continha 2,0 mg L⁻¹ de corante Acid Red 114 (AR114). Os planejamentos fatoriais, além de úteis na determinação das variáveis significativas, mensuração da variabilidade experimental e construção de gráficos de superfície de resposta, foram capazes de determinar a influência que os coagulantes/floculantes/adsorventes causavam no pH da reação, condutividade elétrica (CE) e índice de germinação (IG) da alface *Lactuca sativa*, assim, calcular as condições que propiciavam os menores efeitos ecotoxicológicos. A partir deste estudo, evidenciou-se a eficácia que os métodos de coagulação/floculação e adsorção detinham na remoção do corante AR114 em soluções aquosas e a possibilidade de serem utilizados no tratamento de efluentes têxteis reais.

Introdução

Corantes são moléculas complexas, extremamente recalcitrantes, produzidas e utilizadas em grandes quantidades com o intuito de serem resistentes a vários tipos de

condições adversas e estresses físico-químicos (GUARATINI & ZANONI, 2000; CARMEN & DANIELA, 2012). Corantes, em geral, são constituídos por quatro principais componentes, uma base estrutural, um grupo cromóforo, um grupo fixador e um grupo solubilizante (BELTRAME, 2000; HOLME, 2002). Devido a complicações que corantes podem ocasionar na saúde de humanos, animais, plantas e microrganismos, além do risco de afetarem a taxa de fotossíntese e ocasionarem a eutrofização de corpos d'água, a remoção desses compostos têm sido cruciais em efluentes provindos do setor têxtil (COOPER, 1993; HUNGER, 2005; HOLKAR et al., 2016; AZENHA, 2018; MANI et al., 2019).

Grande volume de efluente com altas concentrações de diferentes tipos de corantes solúveis e recalcitrantes, podendo chegar a 400 m³ por dia, entretanto, tem tornado o processo de tratamento de águas residuais têxteis complexo e difícil (VERMA et al., 2012; GOSAVI & SHARMA, 2014; MAINARDI & BIDOIA, 2019; MANI et al., 2019). Métodos de sedimentação físico-química, chamados de “sedimentação primária quimicamente assistida” ou de “tratamento primário quimicamente aprimorado”, têm sido aplicados com sucesso na remoção de poluentes em águas residuais e de abastecimento (DE FEO et al., 2008). Os métodos têm se consistido na utilização de compostos orgânicos e inorgânicos que ocasionam a aglomeração, coagulação, floculação e precipitação das partículas dissolvidas, para subsequente remoção das mesmas por separação de fases (DUAN & GREGORY, 2003; TEH et al., 2016).

A maioria dos compostos sedimentadores utilizados nos tratamentos de águas residuais e abastecimento tem sido sais metálicos inorgânicos, agrupados em dois principais grupos, sedimentadores a base de alumínio e a base de ferro. Quando utilizados com essa finalidade, os compostos sedimentadores são chamados de coagulantes, e promovem a precipitação das partículas dissolvidas em solventes através da neutralização de suas cargas (LEE et al., 2014). Os principais coagulantes utilizados têm sido o sulfato ferroso (SF), sulfato de alumínio (alúmen), cloreto de alumínio, hidróxido de alumínio, cloreto férrico e sulfato férrico (TEH et al., 2016; LITU et al., 2019). Coagulantes a base de cálcio, magnésio e híbridos, obtidos a partir da adição de certos componentes funcionais aos compostos tradicionais, também têm sido empregados no tratamento de águas residuais, como o policloreto de alumínio (PAC), cloreto poliférrico e sulfato poliférrico (MATILAINEN et al., 2010; ORESCANIN et al., 2011; LEE et al., 2012). A

reação de dissociação de sais metálicos em solução aquosa foi descrita na fórmula simplificada abaixo.

Reação 5.1 Reação de dissociação de sais metálicos.



Compostos orgânicos também têm sido utilizados na sedimentação das partículas dissolvidas em soluções aquosas a partir da capacidade adsortiva que os mesmos podem apresentar (FARIA et al., 2004; SOTO et al., 2011). Pesquisas têm considerado a utilização de matérias primas naturais, adsorventes ecologicamente amigáveis, como o carvão ativado (CA), minerais argilosos, zeólitos, resíduos agrícolas, e alguns materiais poliméricos (DĄBROWSKI et al., 2005; SATYA SAI & KRISHNAIAH, 2005; AL-DEGS et al., 2008). De acordo com estudos, adsorventes naturais foram capazes de remover grande gama de poluentes orgânicos e inorgânicos de águas contaminadas, incluindo sabores, odores, compostos fenólicos, antibióticos e micropoluentes (JIUHUI, 2008; KUSHWAHA et al., 2010; MAILLER et al., 2015; YU et al., 2016).

Em alguns casos, com o objetivo de formar flocos maiores e mais densos, tem se utilizado compostos poliméricos chamados de floculantes. Os floculantes, em geral, são polímeros sintéticos solúveis em água, como polímeros de acrilamida (PA), acrílico e amidas (BROSTOW et al., 2009; VERMA et al., 2012). Esses polímeros, utilizados para aumentar a eficiência do processo de sedimentação, podem ser sintetizados com diferentes cargas iônicas, pesos, estruturas moleculares (SINGH et al., 2003; DE FEO et al., 2008; FRANZOL & REZENDE, 2015). Inicialmente chamados de coadjuvantes ou aditivos, os floculantes, entretanto, foram aplicados em estudos recentes em uma etapa unitária, chamada de floculação direta (LEE et al., 2014).

Métodos de coagulação/floculação e adsorção utilizando o SF, PAC, CA e PA, ainda que tenham demonstrado grande variação nos resultados, em especial devido à grande diversidade de condições operacionais e composição dos efluentes utilizados nos estudos, já foram aplicados com sucesso na remoção corantes de águas residuais provindas de indústrias têxteis (PATHE et al., 2005; AHMAD & HAMEED, 2009; PATEL & VASHI, 2010; MEHTA, 2012; RANA & SABUR et al., 2012; VERMA et al.,

2012; SOLANKI et al., 2013; RANA & SURESH, 2017; PATEL, 2018; DOTTO et al., 2019). De acordo com relatos, a utilização do coagulante SF foi capaz de remover por volta de 90% da coloração de efluentes têxteis (GEORGIOU et al., 2003). O coagulante PAC, por sua vez, foi visto promover a remoção de cerca de 95% da coloração deste tipo de efluente (ISLAM & MOSTAFA, 2020). Já o adsorvente CA foi capaz de remover 98,5% da coloração de águas residuais provindas de industriais têxteis (ELETTA et al., 2018).

De acordo com estudos, o coagulante SF também foi capaz de diminuir aproximadamente 80% da toxicidade de águas residuais têxteis (SELCUK, 2005). O coagulante PAC, além de promover a remoção de 66,9% de íons cloreto, também foi capaz de diminuir a concentração de 72,7 e 98,5% dos metais pesados ferro e chumbo de efluentes deste tipo de indústria (ISLAM & MOSTAFA, 2020). Por outro lado, o adsorvente CA, de acordo com relatos, foi capaz de remover 66,7% do cobre em efluentes têxteis (ELETTA et al., 2018). Estudos também indicaram que a utilização de polímeros flocculantes, como a PA, foi responsável por ocasionar melhora significativa no tratamento de efluentes têxteis quando utilizado na presença de coagulantes inorgânicos (LIN & PENG, 1996; ZHU et al., 2004; MUDHOO et al., 2010). A aplicação de polímeros de poliaminas, inclusive, foi utilizada com sucesso como floculação direta, propiciando a remoção de 90% da coloração efluentes têxteis (YUE et al., 2008).

Ainda que considerados como eficazes, métodos de coagulação/floculação e adsorção, entretanto, têm enfrentado limitações quando aplicados no tratamento de efluentes têxteis em escalas reais. Os obstáculos têm sido relacionados aos custos operacionais necessários para conduzir o processo em grande volume de efluente e ao potencial ecotoxicológico que alguns compostos sedimentadores podem apresentar (STEPHENSON & DUFF, 1996; AL-MUTAIRI, 2006; JIUHUI, 2008; JIANG, 2015; FREITAS et al., 2018). A ecotoxicologia, uma ciência que estuda os efeitos que poluentes naturais ou sintéticos ocasionam aos sistemas ecológicos, tem sido crucial na avaliação da qualidade do solo, d'água e também no desenvolvimento e implementação de novas técnicas de tratamento de efluentes (HOFFMAN et al., 2002; MAINARDI & BIDOIA, 2020a).

Testes ecotoxicológicos, como o de germinação de sementes, têm se demonstrado extremamente úteis na avaliação do grau de ecotoxicidade que compostos nocivos apresentam (WANG & KETURI, 1990). Esse método foi aplicado com sucesso em

diversos estudos voltados para a determinação dos efeitos danosos que efluentes e poluentes demonstravam, inclusive os têxteis e corantes sintéticos (ROSA et al., 2001; MOAWAD et al., 2003; PHUGARE et al., 2011; BEDOUI et al., 2015). Das várias espécies de plantas, a *L. sativa* tem sido recomendada como indicador padrão em testes ecotoxicológicos. De acordo com pesquisadores, a alface tem demonstrado alta sensibilidade frente a uma grande diversidade de substâncias nocivas e poluentes (FJÄLLBORG et al., 2006; CHARLES et al., 2011).

Sendo assim, tem sido frequentemente determinado a concentração ideal dos compostos sedimentadores, ou seja, a concentração em que há maior eficiência de remoção das partículas, com menor gasto possível de reagentes e menor grau de ecotoxicidade (DENTEL, 1991; RODRIGUES et al., 2013; LITU et al., 2019). O procedimento tem sido comumente feito através de planejamentos estatísticos fatoriais, que contém a combinação de todos os fatores utilizados no processo por meio de matrizes com coeficientes pré-determinados e equidistantes (FISHER, 1936). Esse tipo de modelo experimental, além de propiciar o cálculo dos efeitos individuais e combinados das variáveis, tem possibilitado a obtenção de estimativas precisas quanto a magnitude dos erros experimentais e a derivação de funções matemáticas que descrevem e preveem o comportamento dos resultados (CONAGIN, 1982; MASON et al., 2003; MAINARDI & BIDOIA, 2020b). Modelos estatísticos fatoriais, como o Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR), que contém a presença de pontos estrela e centrais, também têm sido frequentemente utilizados na construção de gráficos em três dimensões, chamados de superfície de resposta, que facilitam a interpretação dos resultados e a determinação de regiões críticas de interesse (RODRIGUES & IEMMA, 2005; MONTGOMERY, 2017).

Objetivo

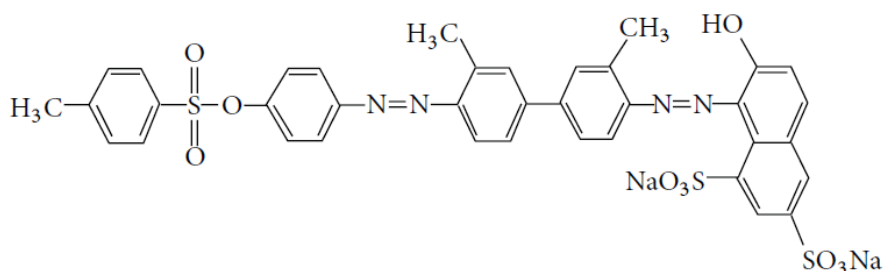
Desta forma, o objetivo deste capítulo foi de utilizar o DCCR e o método de superfície de resposta para investigar os efeitos que o corante Acid Red 114 (AR114), sulfato ferroso (SF), policloreto de alumínio (PAC), carvão ativado (CA) e poliácridamida aniônica (PA) ocasionavam no valor de pH e na condutividade elétrica (CE) de soluções aquosas, e determinar as concentrações de reagentes que propiciavam a maior eficiência de descoloração (ED) e menor ecotoxicidade através do índice germinação (IG) da *L. sativa*.

Material e Métodos

Reagentes e organismo-teste

O corante vermelho AR114 (Sigma-Aldrich; CAS Number: 6459-94-5) utilizado no estudo tinha massa molecular de $830,81 \text{ g mol}^{-1}$, fórmula molecular $\text{C}_{37}\text{H}_{28}\text{N}_4\text{Na}_2\text{O}_{10}\text{S}_3$, e estrutura molecular demonstrada na Figura 5.1. O corante e o adsorvente CA em pó (CAS: 7440-44-0) foram obtidos no Laboratório Multidisciplinar, junto ao Departamento de Biologia Geral e Aplicada de Instituto de Biociências (UNESP-Campus de Rio Claro). Os coagulantes PAC (CAS: 1327-41-9), SF (7720-78-7) e o polímero PA (9003-05-8) foram doados pela empresa “Produtos Químicos Guaçu/Amanri: Divisão ambiental”. As sementes utilizadas nos experimentos ecotoxicológicos foram obtidas em pacotes comerciais sem a presença de agrotóxicos da marca “Isla Pack” (lote: 102506-001S2).

Figura 5.1. Estrutura molecular do corante Acid Red 114.



Fonte: Kaykioglu & Gunes (2016)

Ensaio de sedimentabilidade

A reação de sedimentabilidade foi feita em tubos de ensaio com volume total de 20 mL. O método se consistiu em adicionar concentrações previamente definidas de SF, PAC, CA e PA em soluções contendo o AR114 (Tabela 5.2), de forma que o volume final da reação físico-química tivesse 7,0 mL. Após a adição dos reagentes, os tubos foram agitados por 30 minutos em uma mesa agitadora (200 rpm) afim de se homogeneizar as soluções e, em seguida, mantidos de forma estática por 24 h para atingir o equilíbrio das reações físico-químicas (GUPTA et al., 2003). Os experimentos foram realizados em duplicatas e em uma sala climatizada a 23°C sob as mesmas condições de reação.

Modelo estatístico

O modelo de DCCR utilizado no tratamento do corante AR114 foi feito com dois níveis e três fatores (2^3). O design incluía 6 pontos estrelas (alpha) e 3 pontos centrais, totalizando 17 tratamentos por design. Os pontos estrela foram do tipo $\pm\alpha$, sendo que $\alpha = (2^k)^{1/4}$, como demonstrado na Tabela 5.1 (BOX & HUNTER, 1957). Os fatores (variáveis independentes) do delineamento experimental foram a concentração dos coagulantes/adsorvente, do floculante e do corante. As variáveis dependentes (respostas) foram o valor de pH, da CE, da ED e do IG. Os valores das concentrações utilizadas em cada nível do modelo foram indicados na Tabela 5.2. O comportamento das respostas foi descrito de acordo com a Equação 5.1.

Equação 5.1

$$y = \beta_0 + \beta_1x_1 + \beta_{11}x_1^2 + \beta_2x_2 + \beta_{22}x_2^2 + \beta_3x_3 + \beta_{33}x_3^2 + \beta_{12}x_1x_2 + \beta_{13}x_1x_3 + \beta_{23}x_2x_3 + e$$

onde y referia-se às respostas do modelo, x_1 e x_2 às variáveis preditoras, β_0 o intercepto do modelo, β os coeficientes do modelo de regressão, e e o erro de ajustamento.

Tabela 5.1. Matriz utilizada no DCCR com os valores codificados dos fatores de cada tratamento.

Tratamento	AR114	Coag. ou Adsorv.	Floc.
1	-1	-1	-1
2	1	-1	-1
3	-1	1	-1
4	1	1	-1
5	-1	-1	1
6	1	-1	1
7	-1	1	1
8	1	1	1
9	-1,68	0	0
10	1,68	0	0
11	0	-1,68	0
12	0	1,68	0
13	0	0	-1,68
14	0	0	1,68
15	0	0	0
16	0	0	0
17	0	0	0

Tabela 5.2. Fatores, níveis codificados e reais (mg L⁻¹) utilizados na matriz do DCCR.

Fatores	Níveis				
Codificados	-1,68	-1,0	0,0	1,0	1,68
Corante AR114	2,111	14,286	32,143	50,000	62,175
Coagulante ou Adsorvente	0,137	0,429	0,857	1,286	1,578
Floculante	0,014	0,043	0,086	0,129	0,158

Análise do valor de pH e condutividade elétrica

O valor do pH das soluções foi medido no pHmetro DMPH-2 (Digimed), calibrado em solução tampão de pH 4,0 e 7,0. Os valores do pH das soluções de reação foram ajustados utilizando ácido clorídrico (HCl), hidróxido de sódio (NaOH), ou em tampão citrato-fosfato (MCILVAINE, 1921). A CE foi medida se utilizando do condutivímetro CA150 (Tecnopon), calibrado em solução padrão de condutividade.

Eficiência da descoloração

As análises espectrofotométricas foram feitas utilizando o espectrofotômetro UV-visível UV-2401 (Shimadzu) em cubeta de quartzo com altura de 4,5 cm, largura de 1,2 cm, profundidade de 1,2 cm. As varreduras de absorbância foram feitas no comprimento de onda dos 400 a 800 nm, com intervalo de 1,0 nm entre as leituras. A ED foi calculada de acordo com SALGADO et al. (2009), através do pico do índice de absorbância, na faixa dos 520 nm de comprimento de onda (Equação 5.2).

Equação 5.2

$$ED = \left(1 - \frac{Af}{Ai}\right) \times 100$$

onde ED referia-se à eficiência da descoloração (%), Af à absorbância final da solução da amostra e Ai à absorbância inicial da solução da amostra.

Germinação de sementes

O grau de fitotoxicidade foi determinado através da medida de germinação da *L. sativa*. O experimento foi feito adicionando 20 sementes de alface e 3,0 mL de amostra em placas de Petri previamente esterilizadas que continham um papel filtro qualitativo no fundo (90 mm de diâmetro e gramatura de 80 g/m²). As placas foram incubadas em câmara climática a 21°C pelo período de 120 h no escuro. A porcentagem de inibição foi calculada através do índice de germinação (IG) de ARAÚJO & MONTEIRO (2005), utilizando as medidas do alongamento radicular e da germinação relativa das sementes em cada placa (Equações 5.3, 5.4 e 5.5). O controle positivo foi feito substituindo a amostra por solução de sulfato de zinco (0,05 M) e o negativo por água desionizada estéril.

Equação 5.3

$$AR = \left(\frac{ARa}{ARc} \right) \times 100$$

Equação 5.4

$$GR = \left(\frac{SGa}{SGc} \right) \times 100$$

Equação 5.5

$$IG = \frac{(GR \times AR)}{100}$$

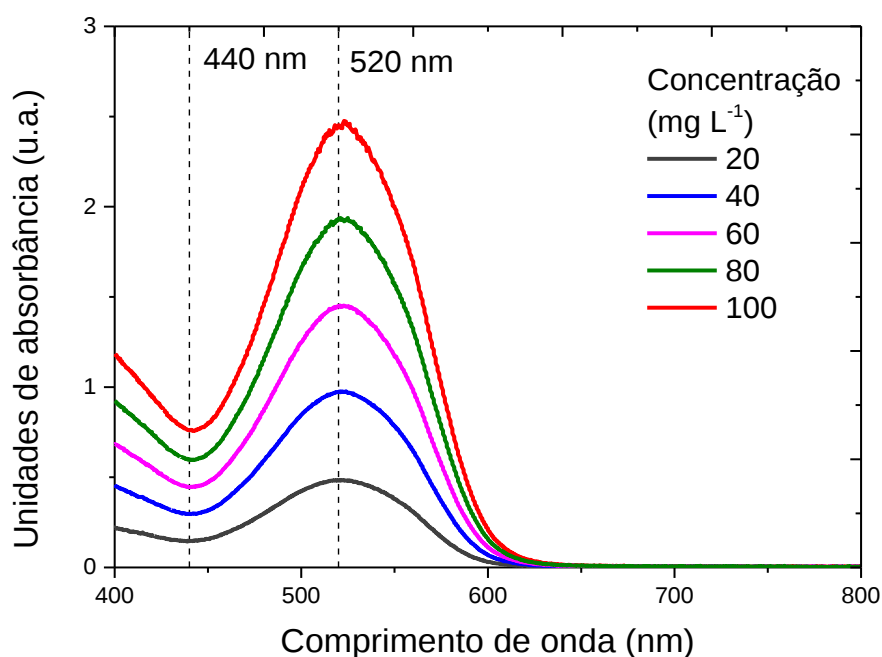
onde *AR* referia-se ao alongamento radicular relativo (%), *ARa* ao alongamento radicular médio das sementes na placa com a amostra, *ARc* ao alongamento radicular médio na placa controle, *GR* ao índice de germinação relativa (%), *SGa* ao número de sementes que germinaram na placa contendo a amostra, *SGc* ao número de sementes que germinaram na placa controle e *IG* ao índice de germinação (%).

Resultados

Perfil espectral

As análises espectrais indicaram que na concentração de 100 mg L^{-1} , o corante AR114 tinha um pico de absorbância no valor de 2,476 unidades na região dos 520 nm de comprimento de onda. Nas concentrações de 80, 60, 40 e 20 mg L^{-1} , o corante obteve índices de 1,918, 1,451, 0,973 e 0,483 unidades de absorbância nesse comprimento de onda (Figura 5.2). O perfil espectral do corante AR114 demonstrou-se de acordo com os resultados reportados por CORROQUÉ (2014) e KAYKIOGLU & GUNES (2016).

Figura 5.2. Comprimento de onda (nm) de diferentes concentrações do corante AR114 dissolvido em água desionizada em função do índice de unidades de absorbância (u.a.).



Elaborado pelo autor

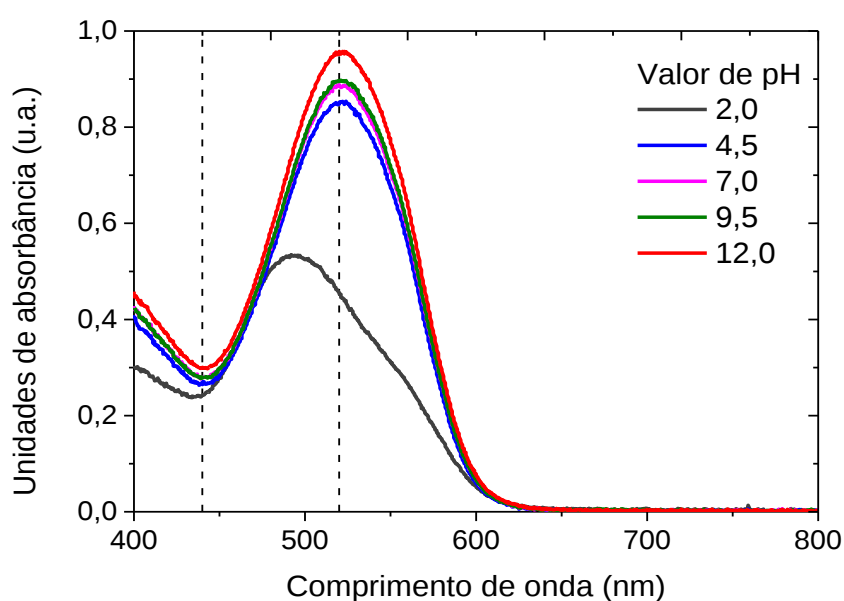
Observou-se que variações no valor do pH da solução de 2,0 a 12,0 unidades resultavam em um significativo decréscimo de 0,499 unidades na absorbância na região dos 520 nm de comprimento de onda (Figura 5.3). Este mesmo comportamento foi visto quando o corante foi dissolvido em tampão citrato fosfato, com decréscimo de 0,029 unidades no pico de absorbância das soluções quando dissolvido em pH com valores de 2,2 a 8,0 (Figura 5.4). Na região do vale do perfil espectral (440 nm), observou-se um decréscimo de 0,057 u.a. quando o corante foi dissolvido em água desionizada e 0,023 u.a. quando dissolvido em tampão citrato. A partir da absorbância máxima do perfil espectral (pico), derivou-se a Equação 5.6, que estimava a concentração de corante AR114 em função do índice de absorbância da solução. A reta padrão foi feita em pH neutro e em triplicata (Figura 5.5).

Equação 5.6

$$y = -0,282 + 0,0279 x$$

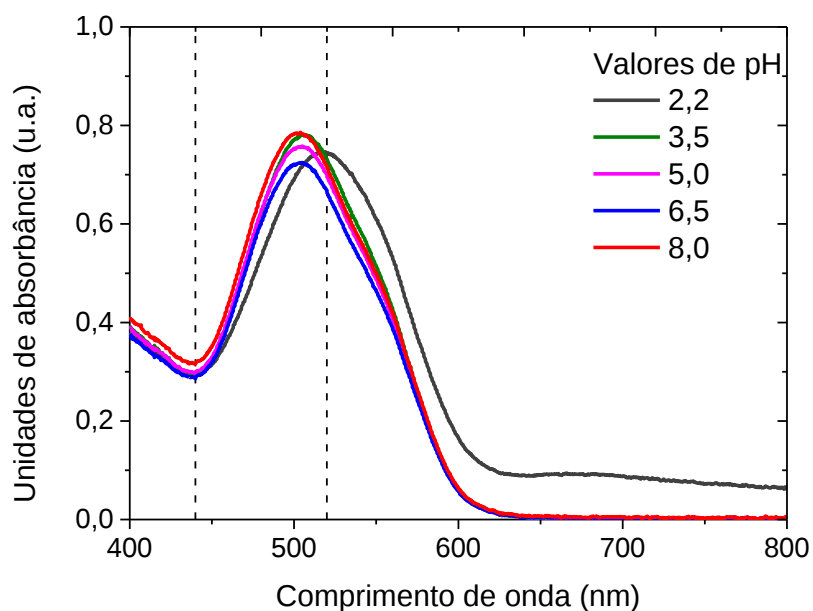
onde y referia-se ao índice de absorbância na faixa dos 520 nm de comprimento de onda e x à concentração do corante AR114 (mg L^{-1}).

Figura 5.3. Comprimento de onda (nm) do corante AR114 (40 mg L^{-1}) dissolvido em soluções aquosas com diferentes valores de pH em função do índice de unidades de absorbância (u.a.).



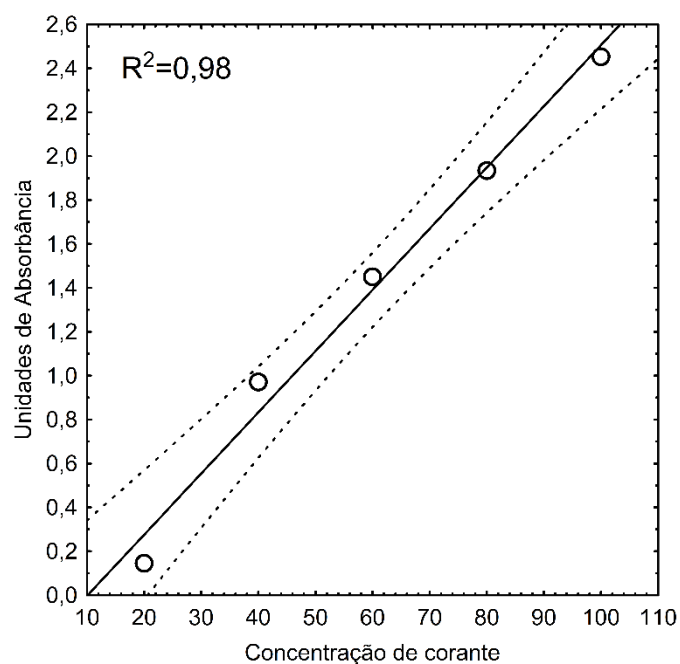
Elaborado pelo autor

Figura 5.4. Comprimento de onda (nm) da solução contendo o corante AR114 (40 mg L^{-1}) dissolvido em tampão citrato-fosfato com diferentes valores de pH em função do índice de unidades de absorbância obtidos (u.a.).



Elaborado pelo autor

Figura 5.5. Concentração do corante AR114 (mg L^{-1}) em função do índice de unidade de absorbância (u.a.) na faixa dos 520 nm. As bandas representavam um intervalo de confiança de 95%.



Elaborado pelo autor

Ecotoxicidade do corante

O experimento de ecotoxicidade indicou que o corante AR114 não era responsável por ocasionar alterações significativas no IG da *L. sativa* em concentrações de até 100 mg L⁻¹ (Tabela 5.3).

Tabela 5.3. Concentração de corante AR114 (mg L⁻¹) em função da média do IG (%) de sementes de L. sativa.

Concentração	Média	Desvio Padrão
100,000	106,04 a	4,68
50,000	103,30 a	5,31
25,000	99,14 a	1,62
12,500	94,85 a	1,61
6,250	100,85 a	6,62
3,125	102,57 a	4,99
1,563	101,01 a	3,72
0,000	100,00 a	0,00

As letras representavam diferenças significativas entre as médias utilizando o teste estatístico de TUKEY (nível de significância de 95%).

Ensaio de sedimentabilidade

Os resultados experimentais obtidos nos pontos de tratamento das matrizes dos planejamentos experimentais referentes às reações de sedimentabilidade das soluções contendo o corante AR114, o coagulante PAC, coagulante SF, adsorvente CA e o floculante PA foram descritos nas Tabelas 5.4, 5.5 e 5.6.

Tabela 5.4. Resultados experimentais obtidos na reação de coagulação/floculação do corante Acid Red 114 (AR114) utilizando o sulfato ferroso (SF) e a poliacrilamida aniônica (PA).

Ensaio	pH		CE (mS/cm)		ED (%)		IG (%)	
	i	ii	i	ii	i	ii	i	ii
1	4,27	4,25	0,24	0,25	87	86	68	57
2	4,22	4,25	0,27	0,26	95	96	71	81
3	4,18	4,12	0,47	0,54	89	89	47	57
4	4,08	4,09	0,55	0,56	96	96	45	53
5	4,27	4,31	0,25	0,24	88	88	80	94
6	4,28	4,27	0,27	0,26	95	95	71	81
7	4,15	4,13	0,51	0,52	91	91	*41	78
8	4,11	4,09	0,51	0,61	96	96	45	54

Continuação da Tabela 5.4.

9	4,25	4,20	0,35	0,39	81	80	79	96
10	4,16	4,18	0,43	0,42	*96	*96	87	*44
11	4,56*	4,50*	0,10	0,11	93	*95	*238	*49
12	4,09	4,09	0,63	0,63	95	95	55	63
13	4,19	4,19	0,42	0,41	95	94	43	50
14	4,19	4,19	0,41	0,40	*94	*94	63	82
15	4,19	4,19	0,40	0,41	94	94	63	82
16	4,19	4,20	0,41	0,41	95	94	66	64
17	4,22	4,21	0,40	0,41	94	93	66	62

*invalidados

Tabela 5.5. Resultados experimentais obtidos na reação de coagulação/floculação do corante Acid Red 114 (AR114) utilizando o policloreto de alumínio (PAC) e a poliacrilamida aniônica (PA).

Ensaio	pH		CE (mS/cm)		ED (%)		IG (%)	
	i	ii	i	ii	i	ii	i	ii
1	4,60	4,60	0,41	0,42	56	54	124	86
2	4,60	4,57	0,37	0,42	*63	*57	117	96
3	*4,37	4,39	1,04	1,11	54	52	52	46
4	4,45	4,37	1,06	1,12	*82	*82	72	37
5	*4,45	4,55	0,46	0,41	53	53	119	71
6	*4,69	4,59	0,40	0,42	*51	59	157	109
7	4,44	4,40	1,04	1,11	53	51	37	40
8	4,39	4,40	1,10	1,12	60	60	55	45
9	*4,61	4,52	0,68	0,74	55	54	*117	64
10	4,50	4,50	0,76	0,78	60	60	119	57
11	4,60	4,72	0,21	0,19	54	52	132	*75
12	4,47	4,41	1,20	1,31	55	56	52	36
13	4,59	4,51	0,67	0,76	52	52	98	95
14	4,50	4,50	0,77	0,78	52	53	99	*37
15	4,50	4,51	0,77	0,75	52	51	104	49
16	4,50	4,50	0,77	0,77	54	53	*188	80
17	4,50	4,52	0,75	0,78	52	53	*169	106

*invalidados

Tabela 5.6. Resultados experimentais obtidos na reação de adsorção do corante Acid Red 114 (AR114) utilizando o carvão ativado (CA) e a poliacrilamida aniônica (PA).

Ensaio	pH		CE (mS/cm)		ED (%)		IG (%)	
	i	ii	i	ii	i	ii	i	ii
1	*6,19	6,54	*0,340	*0,103	37	37	114	105
2	6,61	6,57	0,057	0,055	31	30	94	108
3	6,53	6,64	0,038	0,038	34	37	100	109
4	6,74	6,66	0,055	0,054	30	31	104	111

Continuação da Tabela 5.6.

5	6,55	6,59	0,038	0,037	33	32	92	106
6	6,50	6,52	0,058	0,057	29	29	94	108
7	6,54	6,56	0,039	0,038	29	31	103	111
8	6,48	6,46	0,058	0,060	30	30	103	106
9	6,58	6,56	0,035	0,032	*50	*53	104	99
10	6,54	6,51	0,062	0,063	31	29	93	100
11	6,61	6,56	0,045	0,047	32	*27	104	112
12	6,74	*6,51	0,050	*0,058	34	28	98	106
13	6,48	*6,22	0,044	*0,061	30	31	93	110
14	6,43	6,45	0,049	0,049	29	31	105	113
15	*6,70	6,58	0,052	0,047	32	30	104	110
16	6,61	6,52	0,049	0,052	29	29	97	115
17	6,53	6,46	0,047	0,047	29	28	92	109

*invalidados

Cálculo do efeito dos coagulantes, floculante e adsorvente no valor do pH

Sulfato Ferroso

De acordo com os resultados obtidos, quando utilizado o coagulante SF, o valor médio de pH dos pontos experimentais do planejamento experimental foi de 4,19 unidades. O erro puro entre as réplicas foi calculado em 0,06 unidades, com intervalo de confiança de 95% com valores de 4,16 a 4,21 unidades de pH (Tabela 5.7). Através do procedimento de eliminação “para trás” (BRUSCO & STEINLEY, 2015), foram excluídos os pontos 11i, 11ii da análise estatística, que apresentaram um alto valor residual, possivelmente devido ao alto desvio padrão em comparação aos pontos centrais do planejamento. Após exclusão, constatou-se que as respostas obtidas no experimento eram satisfatórias quanto ao teste de hipóteses de falta de ajuste da ANOVA (*lack-of-fit*).

De acordo com DRAPER & SMITH (1998) e HOOPER et al. (2008), pontos peculiares ou atípicos em comparação com os restantes dos resultados, chamados de “*outliers*”, podem resultar em um teste positivo de falta de ajuste do modelo estatístico. CHRISTENSEN (1996) comenta que não há problemas na exclusão de *outliers*, desde que reconhecidamente não façam parte da população de interesse ou que não forneçam nenhuma informação conclusiva sobre a população. Delineamentos experimentais robustos como o DCCR, acrescenta MASON et al. (2003), possibilitam a exclusão de pontos amostrais sem prejudicar o modelo de regressão. DRAPER & SMITH (1998) e CHRISTENSEN (1996), no entanto, alertam que a rejeição de *outliers* é uma escolha subjetiva e deve ser cuidadosamente examinada.

Após exclusão dos pontos, observou-se que a frequência da distribuição das respostas se aproximava de uma distribuição normal, altamente aderida na reta inclinada de referência do gráfico de normalidade (Figura 5.6). Este tipo de resposta, que supõe uma frequência normalmente distribuída, é muito importante nos cálculos das estimativas utilizadas em procedimentos estatísticos, incluindo nas análises de variância e na construção dos modelos de regressão (MASON et al., 2003; TORMAN et al., 2012).

De acordo com a ANOVA, os fatores “corante AR114” e “coagulante SF” foram os únicos responsáveis por alterar de forma significativa o valor de pH da solução (Tabela 5.8). O fator PA não obteve índices significativos que evidenciavam sua influência no valor de pH da solução de reação de tratamento. A análise constatou que, dentro das condições de ensaio, o AR114 e o SF eram responsáveis por alterar de forma linear o valor de pH da solução de tratamento. O diagrama de Pareto possibilitou a visualização dos fatores que ocasionavam mudanças significativas no valor de pH da solução de reação (Figura 5.7).

De acordo com os resultados, apenas o corante AR114 e o SF obtiveram valores estatisticamente significativos, ou seja, valores acima da estimativa de significância (linha pontilhada). As respostas obtidas na matriz do planejamento experimental apresentaram ótima concordância com o modelo ajustado. Este delineamento apresentou um índice de coeficiente de determinação R^2 de 0,94, ou seja, estimou-se que 94% da variabilidade era explicada pelo modelo de regressão. A Figura 5.8 indicava os valores observados em função dos valores previstos do modelo estatístico.

O modelo de regressão indicou um intercepto no valor de 4,18 de unidades de pH, com desvio padrão de 0,01 unidades. O intervalo de confiança de 95% foi estimado com valores de 4,16 a 4,19 unidades de pH (Tabela 5.9). De acordo com as estimativas de efeito, o AR114 e o SF foram ambos responsáveis por uma acidificação do pH da solução de tratamento. As estimativas indicaram um efeito linear negativo no valor de 0,07 unidades ocasionado pelo corante AR114 e um efeito linear negativo no valor de 0,19 unidades ocasionado pelo SF (valores codificados). Neste DCCR, não houve evidências que comprovaram a existência de interações correlacionadas.

O modelo de regressão possibilitou a construção da Equação 5.7, que estimava o valor de pH das soluções de tratamento em função da concentração dos fatores estatisticamente significativos do planejamento experimental. A partir da equação foi

possível calcular que nas concentrações mínimas dos fatores, 2,0 mg L⁻¹ de AR114, 0,14 mg L⁻¹ de SF e 0,014 mg L⁻¹ de PA, o valor de pH estimado era de 4,34±0,02. Nas concentrações máximas, 62 mg L⁻¹ de AR114, 1,6 mg L⁻¹ de SF e 0,16 mg L⁻¹ de PA, o valor de pH calculado foi de 4,04±0,02. De acordo com a equação, aumento de 50 mg L⁻¹ na concentração de AR114 proporcionava uma acidificação da solução de aproximadamente 0,05 unidades de pH. O aumento de 1,0 mg L⁻¹ na concentração de SF, por sua vez, também proporcionava uma acidificação na solução, porém, no valor aproximado de 0,16 unidades de pH.

Equação 5.7

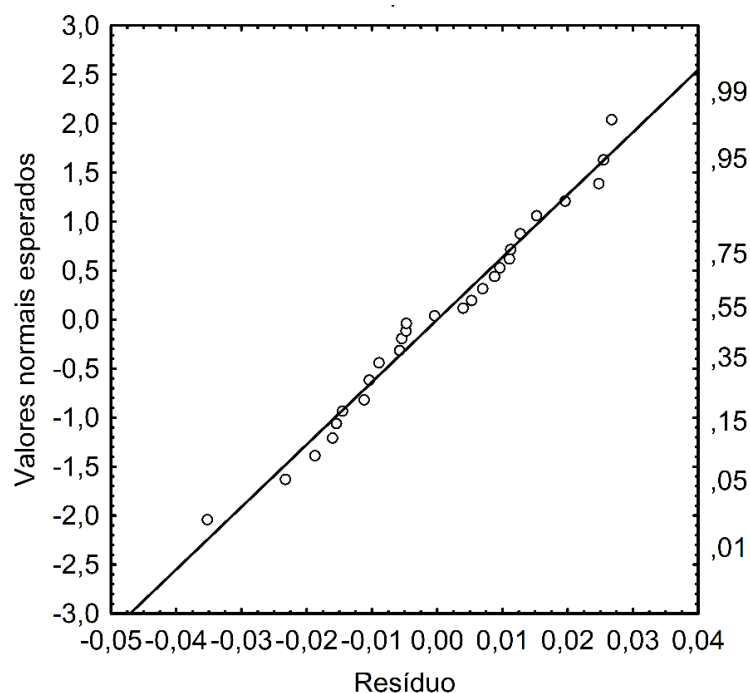
$$pH = 4,366825 - 0,000974(AR114) - 0,164069(SF)$$

onde *pH* referia-se ao valor de pH da solução, *AR114* à concentração de corante Acid Red 114 (mg L⁻¹) e *SF* à concentração de sulfato ferroso (mg L⁻¹).

Tabela 5.7. Concentração dos fatores (mg L⁻¹), média, erro puro, tamanho amostral e intervalo de confiança (95%) referentes aos valores de pH obtidos no tratamento do corante AR114 com o coagulante SF e o floculante PA.

	AR114	SF	PA	pH - Média	Erro Puro	n	-95% IC	+95% IC
Todos				4,19	0,06	32	4,16	4,21
4	14,29	1,29	0,04	4,15	0,04	2	3,77	4,53
1	2,11	0,86	0,09	4,22	0,04	2	3,91	4,54
3	14,29	0,43	0,13	4,29	0,03	2	4,04	4,54
10	50,00	0,43	0,04	4,23	0,02	2	4,04	4,43
5	14,29	1,29	0,13	4,14	0,01	2	4,01	4,27
13	50,00	1,29	0,13	4,10	0,01	2	3,97	4,23
2	14,29	0,43	0,04	4,26	0,01	2	4,13	4,39
14	62,17	0,86	0,09	4,17	0,01	2	4,04	4,30
7	32,14	0,86	0,09	4,20	0,01	6	4,19	4,21
11	50,00	0,43	0,13	4,28	0,01	2	4,21	4,34
12	50,00	1,29	0,04	4,09	0,01	2	4,02	4,15
6	32,14	0,86	0,01	4,19	0,00	2	-	-
8	32,14	0,86	0,16	4,19	0,00	2	-	-
9	32,14	1,58	0,09	4,09	0,00	2	-	-

Figura 5.6. Frequência das respostas dos valores de pH da solução de reação após tratamento do corante AR114 por método de coagulação/floculação utilizando o SF e PA.

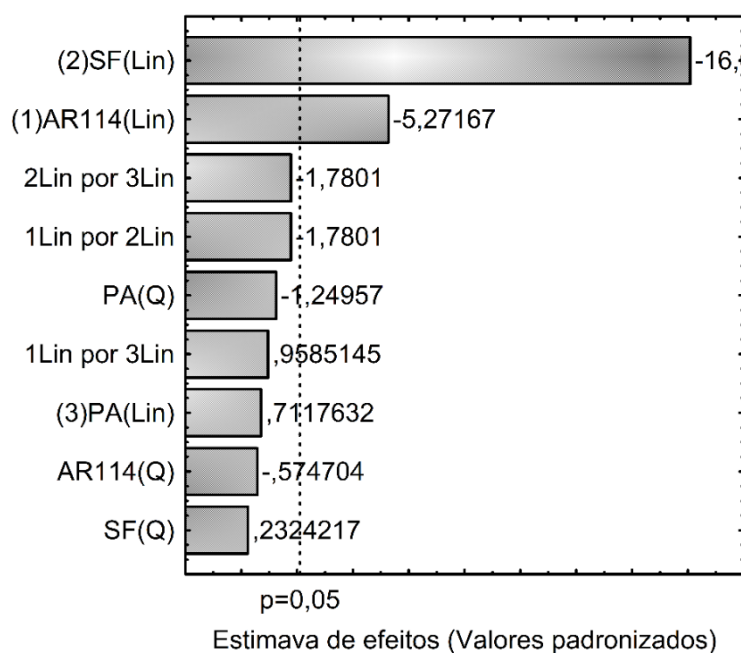


Elaborado pelo autor

Tabela 5.8. Análise de variância do valor de pH da solução em função da concentração de corante AR114, coagulante SF e PA (*p*-valor < 0,05 em **negrito**).

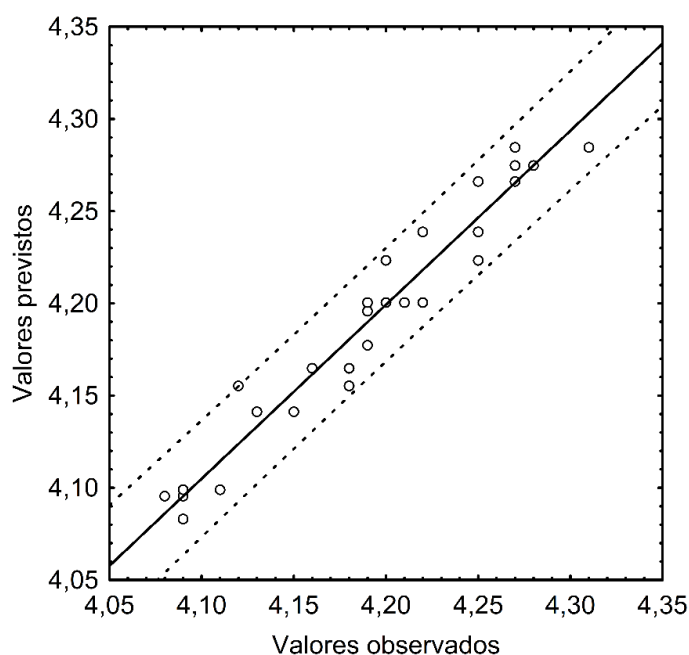
	SQ	GL	QM	F_{calc}	p-valor
(1)AR114 (L)	0,009264	1	0,009264	27,7905	0,000052
AR114 (Q)	0,000110	1	0,000110	0,3303	0,572605
(2)SF (L)	0,086186	1	0,086186	258,5577	0,000000
SF (Q)	0,000018	1	0,000018	0,0540	0,818833
(3)PA (L)	0,000169	1	0,000169	0,5066	0,485735
PA (Q)	0,000520	1	0,000520	1,5614	0,227460
1L por 2L	0,001056	1	0,001056	3,1688	0,091947
1L por 3L	0,000306	1	0,000306	0,9188	0,350502
2L por 3L	0,001056	1	0,001056	3,1688	0,091947
Falta de Ajuste	0,000987	4	0,000247	0,7402	0,576848
Erro Puro	0,006000	18	0,000333	-	-
Total SQ	0,124400	31	-	-	-

Figura 5.7. Diagrama de Pareto do valor de pH da solução em função dos fatores SF, PA e corante AR114. Os valores foram descritos em sua forma padronizada com nível de significância de 0,05.



Elaborado pelo autor

Figura 5.8. Valores de pH observados em função dos valores previstos do modelo estatístico após reação de coagulação/floculação utilizando o SF e PA. As linhas pontilhadas adjacentes referiam-se a um intervalo de predição com 95% de confiança.



Elaborado pelo autor

Tabela 5.9. Estimativas dos efeitos dos fatores AR114, SF e PA em função do valor de pH da solução de reação. Os valores estatisticamente significativos para o nível de significância de 0,05 foram destacados em negrito.

	Efeito	DP	t(18)	p-valor	-95% IC	+95% IC	Coef. Reg.	DP Coef.
Média	4,18	0,01	575,50	0,00	4,16	4,19	4,176	0,007
(1)AR114 (Lin)	-0,07	0,01	-5,27	0,00	-0,09	-0,04	-0,034	0,006
AR114 (Q)	-0,01	0,02	-0,57	0,57	-0,06	0,03	-0,006	0,011
(2)SF (Lin)	-0,19	0,01	-16,08	0,00	-0,21	-0,17	-0,095	0,006
SF (Q)	0,00	0,02	0,23	0,82	-0,03	0,04	0,002	0,009
(3)PA (Lin)	0,01	0,01	0,71	0,49	-0,02	0,04	0,005	0,006
PA (Q)	-0,03	0,02	-1,25	0,23	-0,07	0,02	-0,014	0,011
1Lin por 2Lin	-0,04	0,02	-1,78	0,09	-0,08	0,01	-0,018	0,010
1Lin por 3Lin	0,02	0,03	0,96	0,35	-0,03	0,08	0,012	0,013
2Lin por 3Lin	-0,04	0,02	-1,78	0,09	-0,08	0,01	-0,018	0,010

Policloreto de alumínio

Quando utilizado o coagulante PAC, o valor médio do pH dos pontos de tratamento da matriz do delineamento experimental foi de 4,51. O erro puro entre as réplicas foi de 0,09 unidades, com intervalo de confiança (95%) com valores de pH entre 4,48 e 4,54 unidades (Tabela 5.10). A ANOVA indicou que os valores do pH das reações eram satisfatórios quanto ao teste de hipótese de falta de ajuste com a ausência dos pontos 3i, 5i, 6i e 9i, que apresentaram altos valores residuais. Após exclusão desses pontos amostrais, observou-se que os valores de pH obtidos no delineamento indicavam uma frequência próxima da distribuição normal, como indicando na Figura 5.9.

De acordo com a análise de variância, apenas o coagulante PAC foi responsável por alterar de forma significativa o valor de pH da solução. O coagulante de alumínio apresentou um índice estatisticamente significativo de ordem linear. Os outros fatores, AR114 e PA, não foram responsáveis por causar efeitos no valor do pH dentro da região de operação (Tabela 5.11). O diagrama de Pareto possibilitou a visualização da magnitude de efeito de cada fator utilizado no delineamento e seus respectivos níveis de significância (Figura 5.10). O coeficiente de determinação R^2 foi calculado em 0,84, ou seja, dentro da região de operação, a equação do modelo estatístico respondia cerca de 84% das respostas esperadas. A Figura 5.11 possibilitou a visualização das respostas obtidas no experimento em função das respostas esperadas pelo modelo de regressão.

De acordo com a equação derivada do planejamento experimental, o intercepto tinha um valor de pH de 4,51 unidades, desvio padrão de 0,01 unidades e intervalo de confiança (95%) com valores de 4,48 a 4,54 unidades de pH (Tabela 5.12). Constatou-se que o PAC era responsável por um efeito de diminuição de ordem linear no valor de pH no valor de 0,15 unidades (valores codificados). Os outros fatores não foram significantes quanto a alterações causadas no valor de pH das soluções de tratamento.

O modelo de regressão possibilitou a construção da Equação 5.8, que estimava o valor do pH em função dos fatores significantes envolvidos no sistema. De acordo com as estimativas, nas concentrações mínimas dos fatores, 2,0 mg L⁻¹ de AR114, 0,14 mg L⁻¹ de PAC e 0,014 mg L⁻¹ de PA, o valor de pH era de 4,64±0,03. Nas concentrações máximas, 62 mg L⁻¹ de AR114, 1,6 mg L⁻¹ de PAC e 0,16 mg L⁻¹ de PA, o valor de pH calculado foi de 4,37±0,03. De acordo com as estimativas, o aumento de 1,0 mg L⁻¹ na concentração de PAC foi responsável por uma acidificação da solução no valor aproximado de 0,18 unidades de pH.

Equação 5.8

$$pH = 4,667175 - 0,184190(PAC)$$

onde *pH* referia-se ao valor do pH da solução e *PAC* ao valor da concentração de policloreto de alumínio (mg L⁻¹).

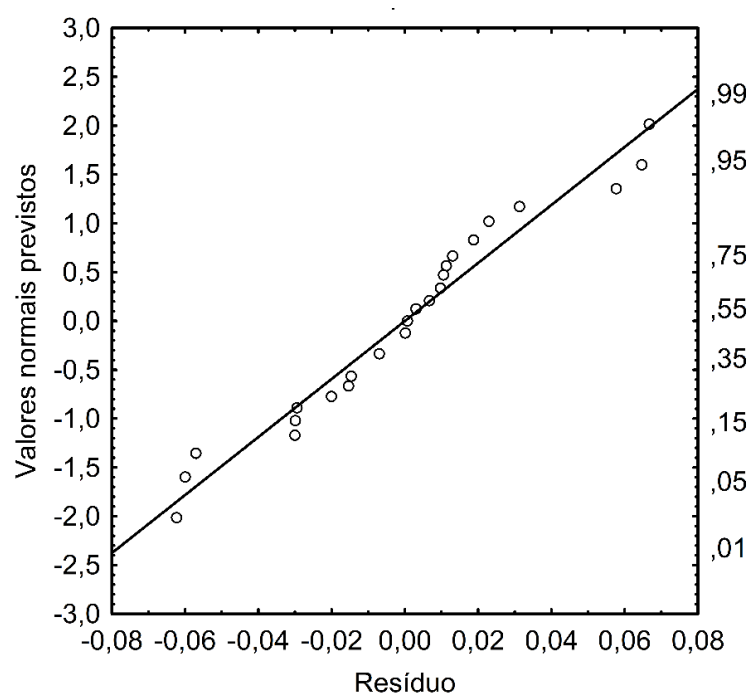
Tabela 5.10. Concentração dos fatores (mg L⁻¹), média, erro puro, tamanho amostral e intervalo de confiança (95%) referentes aos valores de pH obtidos no tratamento do corante AR114 com o coagulante PAC e o floculante PA.

	AR114	PAC	PA	pH - Média	Erro Puro	n	-95% IC	+95% IC
Todos				4,51	0,09	34	4,48	4,54
6	32,14	0,14	0,09	4,66	0,08	2	3,90	5,42
12	50,00	0,43	0,13	4,64	0,07	2	4,00	5,28
3	14,29	0,43	0,13	4,50	0,07	2	3,86	5,14
1	2,11	0,86	0,09	4,56	0,06	2	3,99	5,14
7	32,14	0,86	0,01	4,55	0,06	2	4,04	5,06
13	50,00	1,29	0,04	4,41	0,06	2	3,90	4,92
10	32,14	1,58	0,09	4,44	0,04	2	4,06	4,82
5	14,29	1,29	0,13	4,42	0,03	2	4,17	4,67

Continuação da Tabela 5.10.

11	50,00	0,43	0,04	4,59	0,02	2	4,39	4,78
4	14,29	1,29	0,04	4,38	0,01	2	4,25	4,51
8	32,14	0,86	0,09	4,50	0,01	6	4,50	4,51
14	50,00	1,29	0,13	4,39	0,01	2	4,33	4,46
2	14,29	0,43	0,04	4,60	0,00	2	-	-
9	32,14	0,86	0,16	4,50	0,00	2	-	-
15	62,17	0,86	0,09	4,50	0,00	2	-	-

Figura 5.9. Frequência das respostas dos valores de pH da solução de reação após tratamento do corante AR114 por método de coagulação/floculação utilizando o PAC e PA.

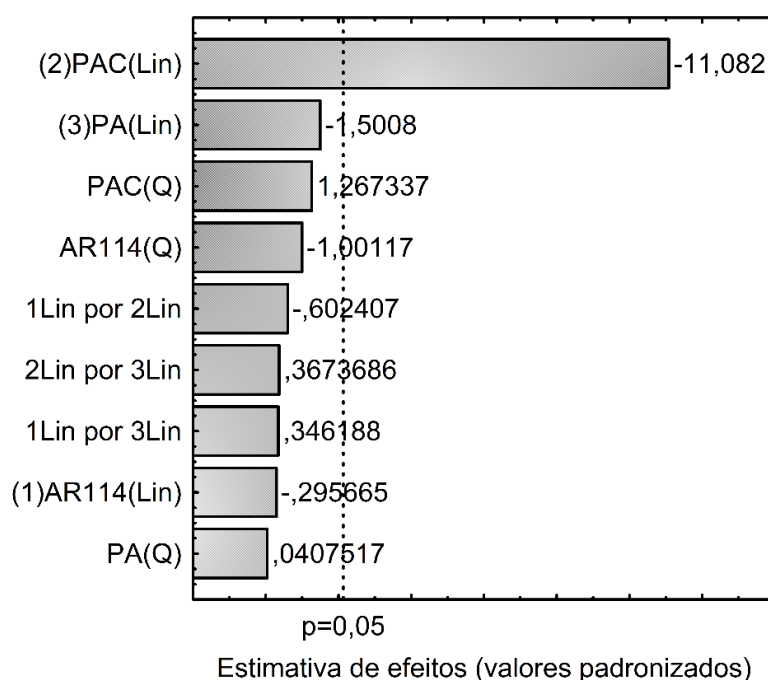


Elaborado pelo autor

Tabela 5.11. Análise de variância do valor de pH da solução em função da concentração de corante AR114, coagulante PAC e PA (p-valor < 0,05 em negrito).

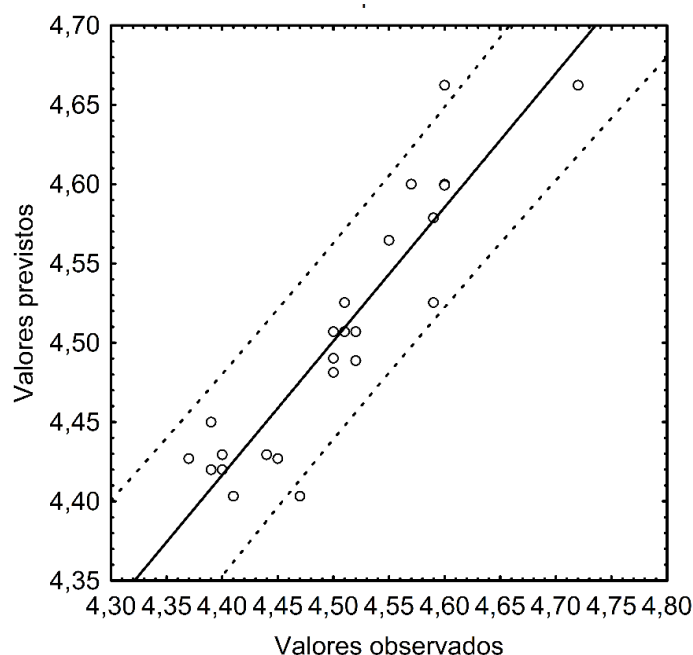
	SQ	GL	QM	F _{calc}	p-valor
(1)AR114 (Lin)	0,000099	1	0,000099	0,0874	0,771540
AR114 (Q)	0,001139	1	0,001139	1,0023	0,332623
(2)PAC (Lin)	0,139594	1	0,139594	122,8104	0,000000
PAC (Q)	0,001826	1	0,001826	1,6061	0,224358
(3)PA (Lin)	0,002560	1	0,002560	2,2524	0,154161
PA (Q)	0,000002	1	0,000002	0,0017	0,968031
1Lin por 2Lin	0,000412	1	0,000412	0,3629	0,555901
1Lin por 3Lin	0,000136	1	0,000136	0,1198	0,734009
2Lin por 3Lin	0,000153	1	0,000153	0,1350	0,718476
Falta de ajuste	0,012209	5	0,002442	2,1482	0,115383
Erro Puro	0,017050	15	0,001137		
Soma total	0,187867	29			

Figura 5.10. Diagrama de Pareto do valor de pH da solução em função dos fatores PAC, PA e corante AR114. Os valores foram descritos em sua forma padronizada com nível de significância de 0,05.



Elaborado pelo autor

Figura 5.11. Valores de pH observados em função dos valores previstos do modelo estatístico após reação de coagulação/floculação utilizando o PAC e PA. As linhas pontilhadas adjacentes referiam-se a um intervalo de predição com 95% de confiança.



Elaborado pelo autor

Tabela 5.12. Estimativas dos efeitos dos fatores AR114, SF e PA em função do valor de pH da solução de reação. Os valores estatisticamente significativos para o nível de significância de 0,05 foram destacados em negrito.

	Efeito	DP	t(15)	p-valor	-95% IC	+95% IC	Coef. Reg.	DP Coef.
Média	4,51	0,01	327,98	0,00	4,48	4,54	4,507	0,014
(1)AR114 (Lin)	-0,00	0,01	-0,30	0,77	-0,04	0,03	-0,002	0,007
AR114 (Q)	-0,02	0,02	-1,00	0,33	-0,05	0,02	-0,008	0,008
(2)PAC (Lin)	-0,15	0,01	-11,08	0,00	-0,18	-0,12	-0,077	0,007
PAC (Q)	0,02	0,01	1,27	0,22	-0,01	0,05	0,009	0,007
(3)PA (Lin)	-0,02	0,01	-1,50	0,15	-0,05	0,01	-0,010	0,007
PA (Q)	0,00	0,01	0,04	0,97	-0,03	0,03	0,000	0,007
1Lin por 2Lin	-0,01	0,02	-0,60	0,56	-0,05	0,03	-0,006	0,010
1Lin por 3Lin	0,01	0,02	0,35	0,73	-0,03	0,05	0,003	0,010
2Lin por 3Lin	0,01	0,02	0,37	0,72	-0,03	0,05	0,004	0,010

Carvão ativado

No planejamento experimental em que foi utilizado o adsorvente CA, o resultado médio dos valores de pH das soluções de tratamento foi de 6,54 unidades. O erro puro

entre as réplicas foi de 0,11 unidades, com intervalo de confiança (95%) com valores de pH de 6,50 a 6,58 (Tabela 5.13). De acordo com a análise de variância (ANOVA), os valores de pH obtidos no delineamento eram satisfatórios quanto ao teste de hipótese de falta de ajuste (*lack-of-fit*) com a exclusão dos pontos 1i, 15i, 12ii e 13ii, que obtiveram um alto valor residual. Após exclusão dos pontos, observou-se que as respostas detinham boa adesão em relação a linha de referência do gráfico de normalidade, indicando uma frequência normalmente distribuída (Figura 5.12).

De acordo com a ANOVA, o adsorvente CA e o PA foram responsáveis por alterar de forma significativa o valor de pH das soluções de tratamento do delineamento experimental. Ambos os fatores obtiveram índices de primeira e segunda ordem em função do valor de pH. De acordo com as estimativas, houve também uma correlação da poliacrilamida com o corante AR114 e o CA que resultaram em alterações significativas do valor de pH das reações (Tabela 5.14). O diagrama de Pareto possibilitou a visualização dos fatores que influenciavam de forma significativa o valor de pH da solução de tratamento (Figura 5.13).

Os resultados experimentais indicaram que a equação do modelo ajustado tinha um coeficiente de determinação R^2 no valor de 0,76. A Figura 5.14 indicou os valores observados de forma experimental em função dos valores previstos do modelo ajustado. O modelo de regressão obtido a partir dos resultados estimou um intercepto no valor de pH de 6,54 unidades. O valor do desvio padrão foi calculado em 0,02 unidades, com intervalo de confiança (95%) com valores de 6,50 a 6,58 unidades.

O modelo indicou que o CA ocasionava efeitos positivos de primeira e segunda ordens nos valores de 0,05 e 0,08 unidades (valores codificados) em função do pH da solução. O PA foi responsável por um efeito negativo de primeira ordem no valor de 0,06 unidades e negativo de segunda ordem no valor de 0,05 unidades em função do pH da solução. A correlação entre o PA e o corante AR114 obteve um índice negativo no valor de 0,08 unidades. Já a correlação entre o PA e o CA obteve um índice também negativo no valor de 0,06 unidades (Tabela 5.15).

Os coeficientes de regressão do modelo experimental permitiram a construção da Equação 5.9, que estimava o valor de pH da solução de tratamento a partir da concentração das variáveis independentes do modelo estatístico. As equações foram construídas com os valores reais dos termos estatisticamente significativos dos

coeficientes de regressão. A partir da equação foi possível calcular que nas concentrações mínimas dos fatores, 2,0 mg L⁻¹ de AR114, 0,14 mg L⁻¹ de CA e 0,014 mg L⁻¹ de PA, o valor de pH estimado era de 6,53± 0,13. Nas concentrações máximas, 62 mg L⁻¹ de AR114, 1,6 mg L⁻¹ de CA e 0,16 mg L⁻¹ de PA, o valor de pH calculado foi de 6,46± 0,12. De acordo com a equação, o aumento na concentração de 1,0 mg L⁻¹ de CA foi responsável por um aumento de 0,06 unidades no valor de pH. O aumento da concentração de 0,1 mg L⁻¹ de PA, por sua vez, resultou em um aumento no valor de pH de 0,11 unidades.

Equação 5.9

$$pH = 6,5205 - 0,1920(CA) + 0,2147(CA)^2 + 2,9765(PA) - 12,8980(PA)^2 - 0,0086(AR114)(PA) - 1,4292(CA)(PA)$$

onde *pH* referia-se ao valor de pH da solução, *CA* à concentração de carvão ativado (mg L⁻¹), *PA* à concentração de poliacrilamida aniônica (mg L⁻¹), e *AR114* à concentração de corante Acid Red 114 (mg L⁻¹).

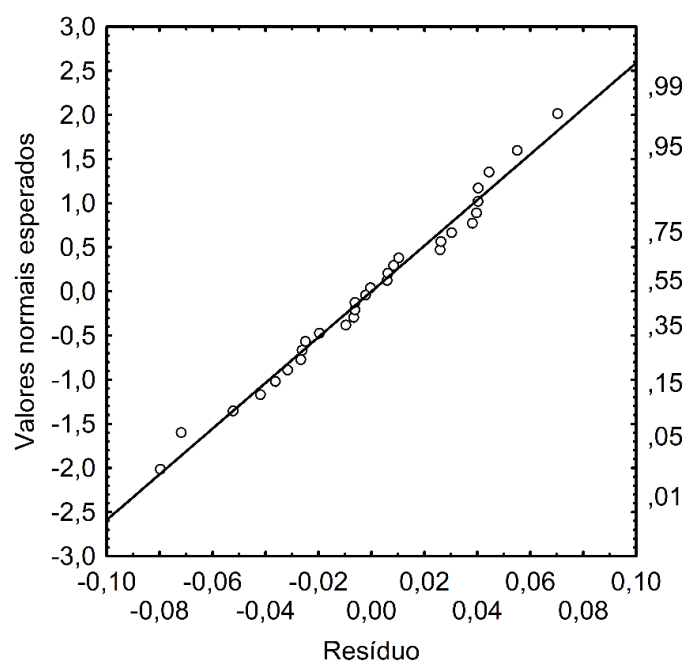
Tabela 5.13. Concentração dos fatores (mg L⁻¹), média, erro puro, tamanho amostral e intervalo de confiança (95%) referentes aos valores de pH obtidos no tratamento do corante AR114 com o adsorvente CA e o floculante PA.

	AR114	CA	PA	pH - Média	Erro Puro	n	-95% IC	+95% IC
2	14,29	0,43	0,04	6,37	0,25	2	4,14	8,59
7	32,14	0,86	0,01	6,35	0,18	2	4,70	8,00
10	32,14	1,58	0,09	6,63	0,16	2	5,16	8,09
Todos				6,54	0,11	34	6,50	6,58
8	32,14	0,86	0,09	6,57	0,08	6	6,48	6,65
4	14,29	1,29	0,04	6,59	0,08	2	5,89	7,28
13	50,00	1,29	0,04	6,70	0,06	2	6,19	7,21
6	32,14	0,14	0,09	6,59	0,04	2	6,27	6,90
3	14,29	0,43	0,13	6,57	0,03	2	6,32	6,82
11	50,00	0,43	0,04	6,59	0,03	2	6,34	6,84
15	62,17	0,86	0,09	6,53	0,02	2	6,33	6,72
9	32,14	0,86	0,16	6,44	0,01	2	6,31	6,57
12	50,00	0,43	0,13	6,51	0,01	2	6,38	6,64
14	50,00	1,29	0,13	6,47	0,01	2	6,34	6,60

Continuação da Tabela 5.13.

5	14,29	1,29	0,13	6,55	0,01	2	6,42	6,68
1	2,11	0,86	0,09	6,57	0,01	2	6,44	6,70

Figura 5.12. Frequência das respostas dos valores de pH da solução de reação após tratamento do corante AR114 por método de adsorção/floculação utilizando o CA e PA.

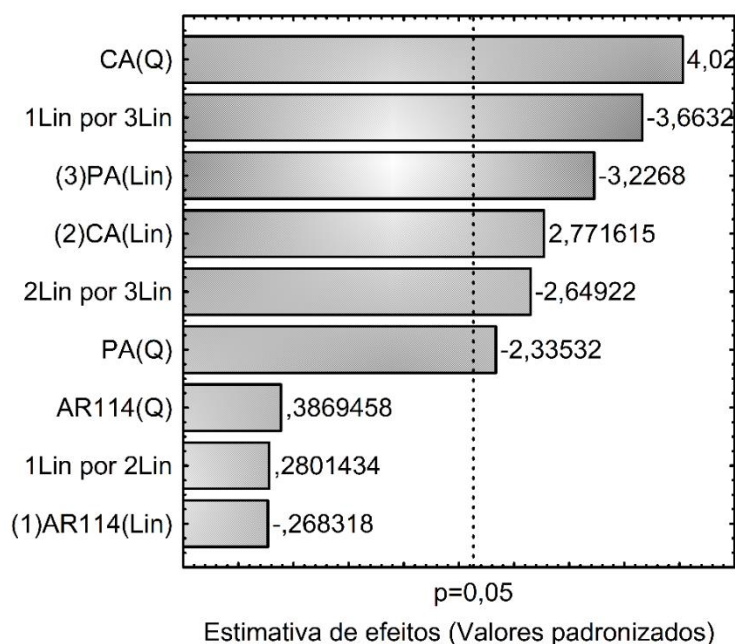


Elaborado pelo autor

Tabela 5.14. Análise de variância do valor de pH da solução em função da concentração de corante AR114, adsorvente CA e PA (*p*-valor < 0,05 em negrito).

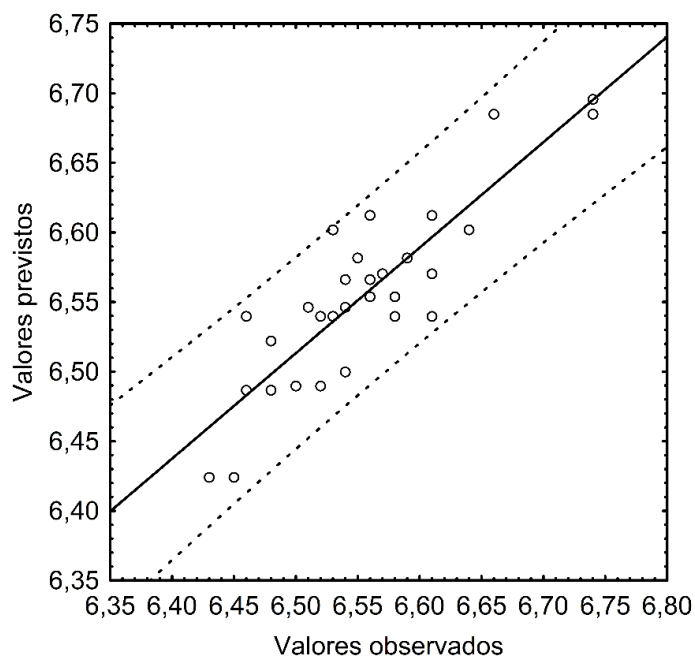
	SQ	GL	QM	F _{calc}	<i>p</i> -valor
(1)AR114 (Lin)	0,000129	1	0,000129	0,07199	0,792109
AR114 (Q)	0,000269	1	0,000269	0,14973	0,704231
(2)CA (Lin)	0,013802	1	0,013802	7,68185	0,014252
CA (Q)	0,029160	1	0,029160	16,22995	0,001094
(3)PA (Lin)	0,018707	1	0,018707	10,41222	0,005645
PA (Q)	0,009799	1	0,009799	5,45372	0,033829
1Lin por 2Lin	0,000141	1	0,000141	0,07848	0,783194
1Lin por 3Lin	0,024110	1	0,024110	13,41929	0,002306
2Lin por 3Lin	0,012610	1	0,012610	7,01839	0,018220
Falta de Ajuste	0,012746	5	0,002549	1,41886	0,273577
Erro Puro	0,026950	15	0,001797		
SQtot	0,163950	29			

Figura 5.13. Diagrama de Pareto do valor de pH da solução em função dos fatores CA, PA e corante AR114. Os valores foram descritos em sua forma padronizada com nível de significância de 0,05.



Elaborado pelo autor

Figura 5.14. Valores de pH observados em função dos valores previstos pelo modelo estatístico da reação de adsorção/floculação utilizando o CA e PA. As linhas pontilhadas adjacentes referiam-se a um intervalo de predição com 95% de confiança.



Elaborado pelo autor

Tabela 5.15. Estimativas dos efeitos AR114, CA e PA em função do valor de pH da solução de reação. Os valores estatisticamente significativos para o nível de significância de 0,05 foram destacados em negrito.

	Efeito	DP	t(15)	p-valor	-95% IC	+95% IC	Coef. Reg.	DP Coef.
Média	6,54	0,02	345,67	0,00	6,50	6,58	6,54	0,02
(1)AR114 (Lin)	-0,00	0,02	-0,27	0,79	-0,04	0,03	-0,00	0,01
AR114 (Q)	0,01	0,02	0,39	0,70	-0,03	0,05	0,00	0,01
(2)CA (Lin)	0,05	0,02	2,77	0,01	0,01	0,09	0,02	0,01
CA (Q)	0,08	0,02	4,03	0,00	0,04	0,12	0,04	0,01
(3)PA (Lin)	-0,06	0,02	-3,23	0,01	-0,10	-0,02	-0,03	0,01
PA (Q)	-0,05	0,02	-2,34	0,03	-0,09	-0,00	-0,02	0,01
1Lin por 2Lin	0,01	0,02	0,28	0,78	-0,04	0,05	0,00	0,01
1Lin por 3Lin	-0,08	0,02	-3,66	0,00	-0,13	-0,03	-0,04	0,01
2Lin por 3Lin	-0,06	0,02	-2,65	0,02	-0,11	-0,01	-0,03	0,01

Cálculo do efeito dos coagulantes, floculante e adsorvente na CE

Sulfato ferroso

De acordo com os resultados obtidos de forma experimental, o valor médio da CE gerado nos pontos de tratamento da matriz do planejamento experimental em que foi utilizado o coagulante SF foi de 0,40 mS/cm. O erro puro entre as réplicas do delineamento foi de 0,14 mS/cm, com intervalo de confiança (95%) de 0,35 a 0,44 mS/cm (Tabela 5.16). De acordo com a ANOVA, o modelo de regressão estava satisfatório quanto ao teste de hipótese de falta de ajuste (*lack-of-fit*) e a frequência das respostas obtidas estava normalmente distribuída (Figura 5.15).

A análise de variância indicou que, tanto o corante AR114 como o coagulante SF, eram ambos responsáveis por causar influências significativas no valor da CE da solução de reação. Os resultados indicaram que o corante AR114 alterava de forma linear, e o SF alterava de forma linear e também quadrática o valor da CE da solução (Tabela 5.17). O diagrama de Pareto possibilitou a visualização dos fatores que foram responsáveis por alterar de forma significativa o valor da CE da reação de tratamento (Figura 5.16).

A equação obtida no delineamento experimental apresentou um índice de coeficiente de determinação R^2 no valor de 0,98. O gráfico de valores observados em função dos valores previstos possibilitou a visualização das respostas do modelo previsto (Figura 5.17). A análise de regressão estimou um intercepto no valor de 0,41 mS/cm. O

desvio padrão foi 0,01 mS/cm, com intervalo de confiança (95%) de 0,39 e 0,42 mS/cm. As estimativas indicaram que o corante AR114 e o coagulante SF eram responsáveis por um aumento significativo de ordem linear no valor da CE da solução nos valores de 0,03 e 0,29 unidades respectivamente (Tabela 5.18). O SF também apresentou um efeito quadrático negativo no valor de 0,03 unidades.

O modelo de regressão possibilitou construir a Equação 5.10, referente a concentração dos fatores estatisticamente significativos do planejamento experimental em função do valor da CE da solução de tratamento. A partir da equação do modelo experimental, foi possível estimar que nas concentrações mínimas dos fatores, 2,0 mg L⁻¹ de AR114, 0,14 mg L⁻¹ de SF e 0,014 mg L⁻¹ de PA, o valor da CE era de 0,10±0,03 mS/cm. Nas concentrações máximas, 62 mg L⁻¹ de AR114, 1,6 mg L⁻¹ de SF e 0,16 mg L⁻¹ de PA, o valor de CE calculado foi de 0,65±0,03 mS/cm. O aumento de 50 mg L⁻¹ na concentração de AR114 foi responsável por ocasionar um aumento de 0,05 mS/cm na CE da solução. Já o aumento da concentração de 1,0 mg L⁻¹ de SF resultou em um aumento de 0,37 mS/cm na CE da solução de reação.

Equação 5.10

$$CE = 0,031646 + 0,000933(AR114) + 0,462133(SF) - 0,070453(SF)^2$$

onde *CE* referia-se ao valor da condutividade elétrica (mS/cm) da solução, *AR114* à concentração de corante Acid Red 114 (mg L⁻¹), e *SF* à concentração de sulfato ferroso (mg L⁻¹).

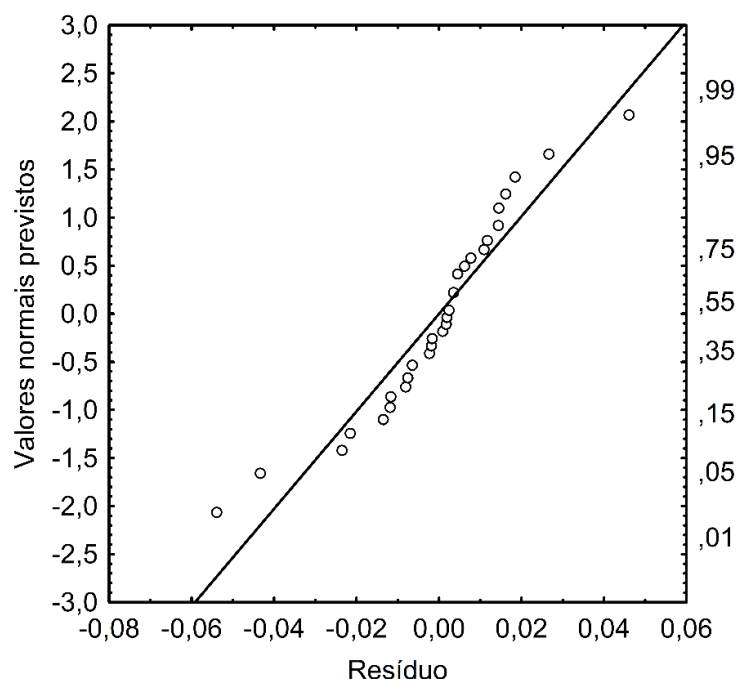
Tabela 5.16. Concentração dos fatores (mg L⁻¹), média, erro puro, tamanho amostral e intervalo de confiança (95%) referentes aos valores de CE (mS/cm) obtidos no tratamento do corante AR114 com o coagulante SF e o floculante PA.

	AR114	SF	PA	CE - Média	Erro Puro	n	-95% IC	+95% IC
Todos				0,40	0,14	34	0,35	0,44
14	50,00	1,29	0,13	0,56	0,07	2	-0,08	1,20
4	14,29	1,29	0,04	0,51	0,05	2	0,06	0,95
1	2,11	0,86	0,09	0,37	0,03	2	0,12	0,62
13	50,00	1,29	0,04	0,56	0,01	2	0,49	0,62
5	14,29	1,29	0,13	0,52	0,01	2	0,45	0,58

Continuação da Tabela 5.16.

15	62,17	0,86	0,09	0,42	0,01	2	0,36	0,49
9	32,14	0,86	0,16	0,41	0,01	2	0,34	0,47
11	50,00	0,43	0,04	0,27	0,01	2	0,20	0,33
12	50,00	0,43	0,13	0,27	0,01	2	0,20	0,33
2	14,29	0,43	0,04	0,25	0,01	2	0,18	0,31
3	14,29	0,43	0,13	0,25	0,01	2	0,18	0,31
6	32,14	0,14	0,09	0,11	0,01	2	0,04	0,17
7	32,14	0,86	0,01	0,42	0,01	2	0,35	0,48
8	32,14	0,86	0,09	0,41	0,01	6	0,40	0,41
10	32,14	1,58	0,09	0,63	0,00	2		

Figura 5.15. Frequência das respostas dos valores de CE da solução de reação após tratamento do corante AR114 por método de coagulação/floculação utilizando o SF e PA.



Elaborado pelo autor

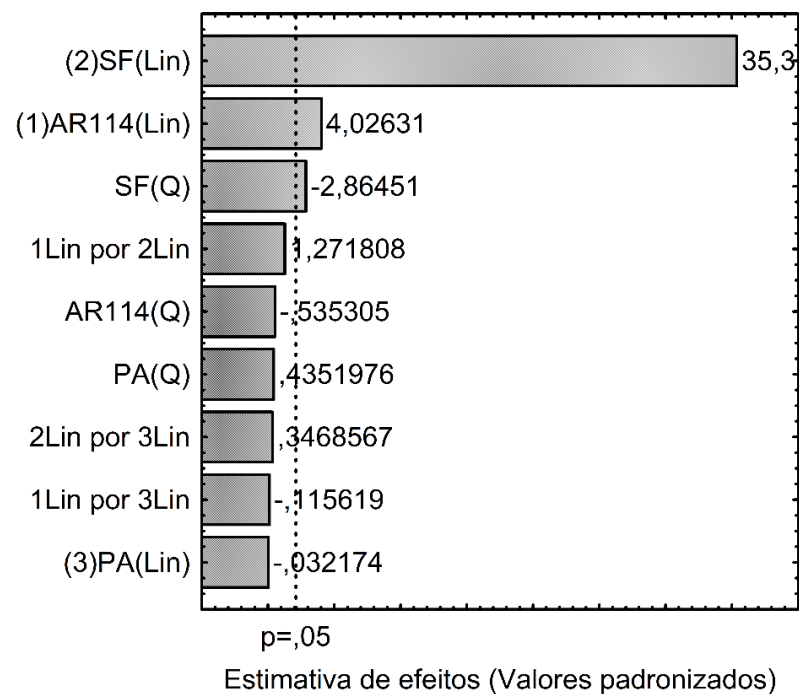
Tabela 5.17. Análise de variância do valor de CE da solução em função da concentração de corante AR114, coagulante SF e PA (*p*-valor < 0,05 em negrito).

	SQ	GL	QM	F _{calc}	<i>p</i> -valor
(1)AR114 (L)	0,007579	1	0,007579	16,211	0,000722
AR114 (Q)	0,000134	1	0,000134	0,287	0,598650
(2)SF (L)	0,584581	1	0,584581	1250,323	0,000000
SF (Q)	0,003836	1	0,003836	8,205	0,009922

Continuação da Tabela 5.17.

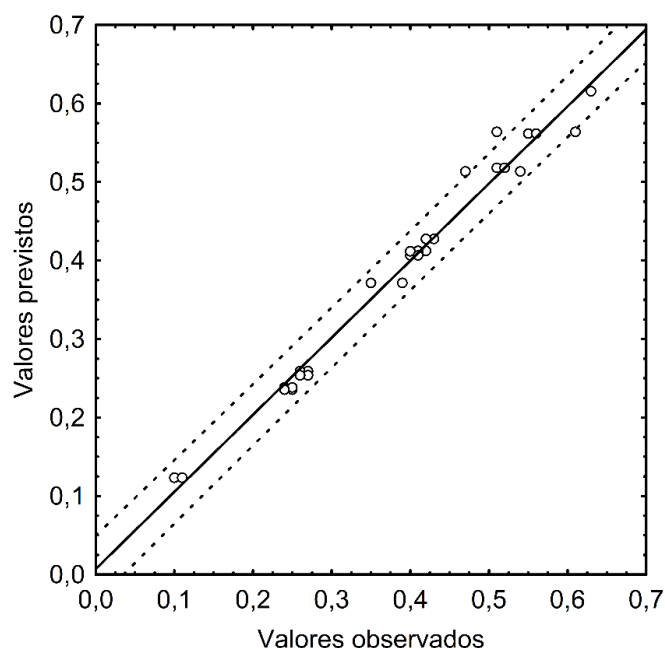
(3)PA (L)	0,000000	1	0,000000	0,001	0,974669
PA (Q)	0,000089	1	0,000089	0,189	0,668322
1L por 2L	0,000756	1	0,000756	1,617	0,218789
1L por 3L	0,000006	1	0,000006	0,013	0,909168
2L por 3L	0,000056	1	0,000056	0,120	0,732511
Falta de Ajuste	0,002097	5	0,000419	0,897	0,502841
Erro Puro	0,008883	19	0,000468		
SQ_{tot}	0,608638	33			

Figura 5.16. Diagrama de Pareto do valor de CE da solução em função dos fatores SF, PA e corante AR114. Os valores foram descritos em sua forma padronizada com nível de significância de 0,05.



Elaborado pelo autor

Figura 5.17. Valores de CE observados em função dos valores previstos pelo modelo estatístico da reação de coagulação/floculação utilizando o SF e PA. As linhas pontilhadas adjacentes referiam-se a um intervalo de predição com 95% de confiança.



Elaborado pelo autor

Tabela 5.18. Estimativas dos efeitos AR114, SF e PA em função do valor de CE da solução de reação. Os valores estatisticamente significativos para o nível de significância de 0,05 foram destacados em negrito.

	Efeito	DP	t(19)	p-valor	-95% IC	+95% IC	Coef. Reg.	DP Coef.
Média	0,41	0,01	46,13	0,00	0,39	0,42	0,406	0,009
(1)AR114 (L)	0,03	0,01	4,03	0,00	0,02	0,05	0,017	0,004
AR114 (Q)	-0,00	0,01	-0,54	0,60	-0,02	0,01	-0,002	0,005
(2)SF (L)	0,29	0,01	35,36	0,00	0,28	0,31	0,146	0,004
SF (Q)	-0,03	0,01	-2,86	0,01	-0,05	-0,01	-0,013	0,005
(3)PA (L)	-0,00	0,01	-0,03	0,97	-0,02	0,02	-0,000	0,004
PA (Q)	0,00	0,01	0,44	0,67	-0,02	0,02	0,002	0,005
1L por 2L	0,01	0,01	1,27	0,22	-0,01	0,04	0,007	0,005
1L por 3L	-0,00	0,01	-0,12	0,91	-0,02	0,02	-0,001	0,005
2L por 3L	0,00	0,01	0,35	0,73	-0,02	0,03	0,002	0,005

Policloreto de alumínio

Quando se utilizou o coagulante PAC, o valor médio da CE dos pontos de tratamento da matriz do planejamento experimental foi de 0,75 mS/cm. O valor do erro

puro entre as réplicas foi de 0,30 mS/cm, com intervalo de confiança (95%) com valores de 0,64 a 0,85 mS/cm (Tabela 5.19). A ANOVA indicou que os resultados obtidos estavam satisfatórios quanto ao teste de hipótese de falta de ajuste (*lack-of-fit*). A frequência das respostas obtidas a partir dos pontos de tratamento do planejamento experimental também se aproximava de uma distribuição normal (Figura 5.18).

De acordo com a análise, apenas o PAC foi responsável por influenciar de forma significativa o valor da CE da solução de tratamento (Tabela 5.20). Dentro da região de operação, o PAC obteve índice de ordem linear em função da CE da solução, como indicado no diagrama de Pareto (Figura 5.19). O modelo estatístico apresentou um alto índice R^2 no valor de 0,99. Em outras palavras, dentro da faixa estudada, a equação do modelo de regressão respondia cerca de 99% das respostas.

A Figura 5.20 possibilitou a visualização dos resultados dos valores observados em função dos valores previstos do modelo estatístico. As estimativas do modelo de regressão indicaram um intercepto no valor de 0,76 mS/cm, com desvio padrão de 0,01 mS/cm e intervalo de confiança (95%) com valores de 0,73 a 0,79 mS/cm. A análise indicou que o PAC era responsável por ocasionar um aumento da CE da solução no valor de 0,65 unidades, descrito em valores codificados (Tabela 5.21).

O desenho experimental possibilitou construir a Equação 5.11, que estimava o valor da CE em função das variáveis independentes do modelo experimental. A equação, construída apenas com os termos estatisticamente significantes, indicou que nas concentrações mínimas dos fatores, 2,0 mg L⁻¹ de AR114, 0,14 mg L⁻¹ de PAC e 0,014 mg L⁻¹ de PA, o valor da CE estimado era de 0,20±0,03 mS/cm. Nas concentrações máximas, 62 mg L⁻¹ de AR114, 1,6 mg L⁻¹ de PAC e 0,16 mg L⁻¹ de PA, o valor da CE calculado foi de 1,32±0,03 mS/cm. A partir da equação, foi também possível calcular que o aumento de 1,0 mg L⁻¹ na concentração de PAC ocasionava um aumento aproximado de 0,76 mS/cm na solução de reação.

Equação 5.11

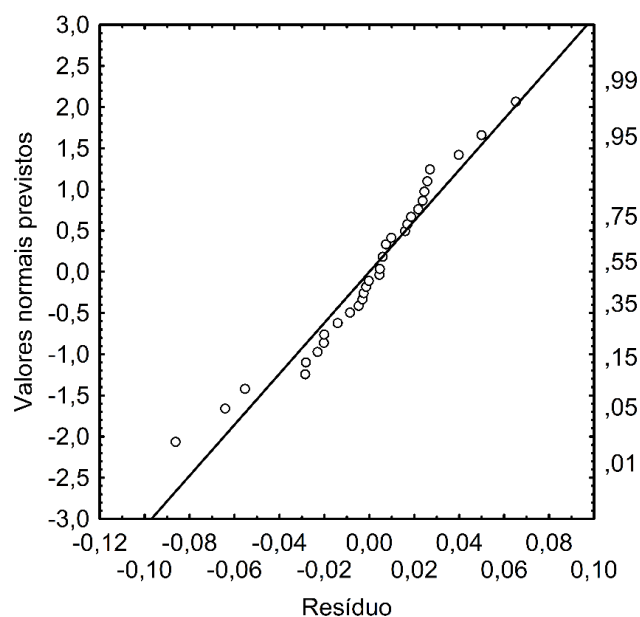
$$CE = 0,094017 + 0,763598(PAC)$$

onde *CE* referia-se ao valor da condutividade elétrica (mS/cm) da solução da reação, e *PAC* ao valor da concentração de policloreto de alumínio (mg L⁻¹).

Tabela 5.19. Concentração dos fatores (mg L⁻¹), média, erro puro, tamanho amostral e intervalo de confiança (95%) referentes aos valores de CE (mS/cm) obtidos no tratamento do corante AR114 com o coagulante PAC e o floculante PA.

	AR114	PAC	PA	CE - Média	Erro Puro	n	-95% IC	+95% IC
Todos				0,75	0,30	34	0,64	0,85
10	32,14	1,58	0,09	1,25	0,08	2	0,56	1,95
7	32,14	0,86	0,01	0,72	0,06	2	0,14	1,29
4	14,29	1,29	0,04	1,08	0,05	2	0,63	1,52
5	14,29	1,29	0,13	1,08	0,05	2	0,63	1,52
13	50,00	1,29	0,04	1,09	0,04	2	0,71	1,47
1	2,11	0,86	0,09	0,71	0,04	2	0,33	1,09
3	14,29	0,43	0,13	0,44	0,04	2	0,12	0,75
11	50,00	0,43	0,04	0,40	0,04	2	0,08	0,71
14	50,00	1,29	0,13	1,11	0,01	2	0,98	1,24
15	62,17	0,86	0,09	0,77	0,01	2	0,64	0,90
6	32,14	0,14	0,09	0,20	0,01	2	0,07	0,33
12	50,00	0,43	0,13	0,41	0,01	2	0,28	0,54
8	32,14	0,86	0,09	0,77	0,01	6	0,75	0,78
9	32,14	0,86	0,16	0,78	0,01	2	0,71	0,84
2	14,29	0,43	0,04	0,42	0,01	2	0,35	0,48

Figura 5.18. Frequência das respostas dos valores de CE da solução de reação após tratamento do corante AR114 por método de coagulação/floculação utilizando o PAC e PA.

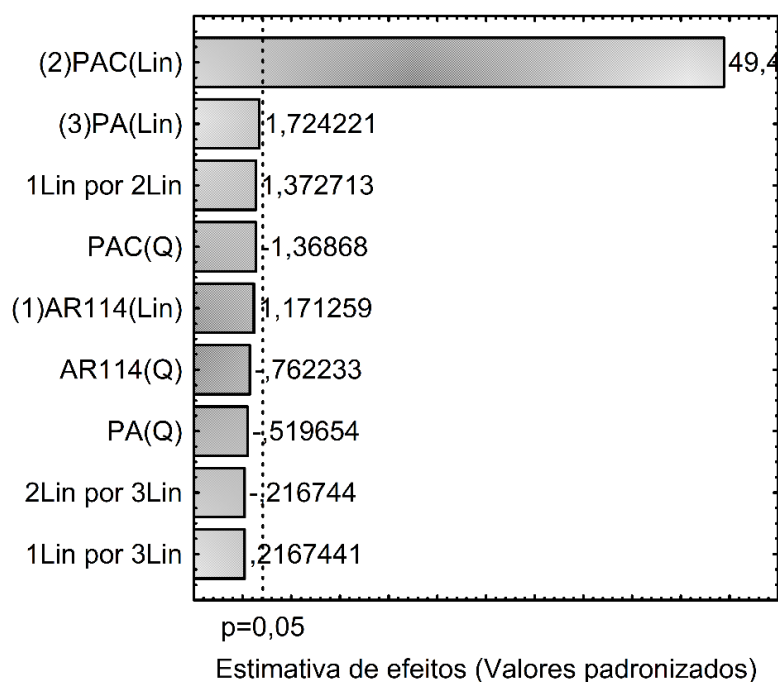


Elaborado pelo autor

Tabela 5.20. Análise de variância do valor de CE da solução em função da concentração de corante AR114, coagulante PAC e PA (*p*-valor < 0,05 em negrito).

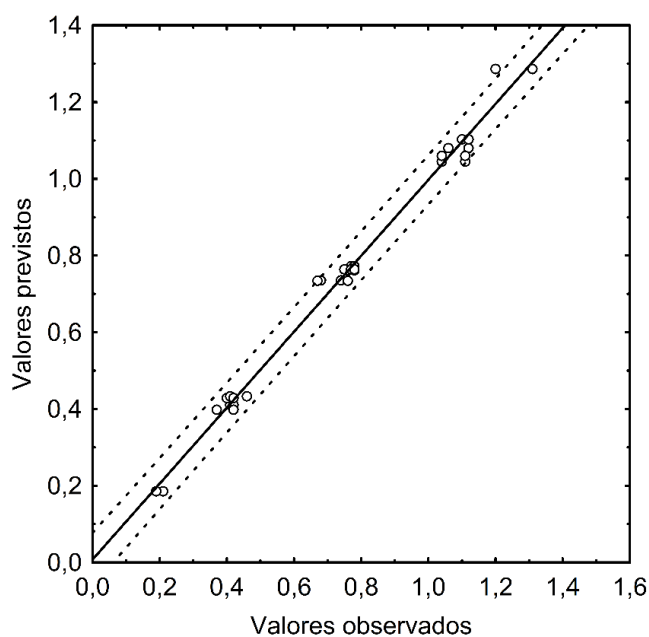
	SQ	GL	QM	F _{calc}	<i>p</i> -valor
(1)AR114 (L)	0,001643	1	0,001643	1,372	0,255975
AR114 (Q)	0,000696	1	0,000696	0,581	0,455280
(2)PAC (L)	2,925207	1	2,925207	2443,030	0,000000
PAC (Q)	0,002243	1	0,002243	1,873	0,187065
(3)PA (L)	0,003560	1	0,003560	2,973	0,100900
PA (Q)	0,000323	1	0,000323	0,270	0,609306
1L por 2L	0,002256	1	0,002256	1,884	0,185829
1L por 3L	0,000056	1	0,000056	0,047	0,830718
2L por 3L	0,000056	1	0,000056	0,047	0,830718
Falta de Ajuste	0,007885	5	0,001577	1,317	0,298818
Erro Puro	0,022750	19	0,001197		
SQ _{tot}	2,965826	33			

Figura 5.19. Diagrama de Pareto do valor de CE da solução em função dos fatores PAC, PA e corante AR114. Os valores foram descritos em sua forma padronizada com nível de significância de 0,05.



Elaborado pelo autor

Figura 5.20. Valores de CE observados em função dos valores previstos pelo modelo estatístico da reação de coagulação/floculação utilizando o PAC e PA. As linhas pontilhadas adjacentes referiam-se a um intervalo de predição com 95% de confiança.



Fonte: Elaborado pelo autor

Tabela 5.21. Estimativas dos efeitos AR114, PAC e PA em função do valor de CE da solução de reação. Os valores estatisticamente significativos para o nível de significância de 0,05 foram destacados em negrito.

	Efeito	DP	t(19)	p-valor	-95% IC	+95% IC	Coef. Reg.	DP Coef.
Média	0,76	0,01	54,19	0,00	0,73	0,79	0,764	0,014
(1)AR114 (L)	0,02	0,01	1,17	0,26	-0,01	0,04	0,008	0,007
AR114 (Q)	-0,01	0,01	-0,76	0,46	-0,04	0,02	-0,006	0,007
(2)PAC (L)	0,65	0,01	49,43	0,00	0,63	0,68	0,327	0,007
PAC (Q)	-0,02	0,01	-1,37	0,19	-0,05	0,01	-0,010	0,007
(3)PA (L)	0,02	0,01	1,72	0,10	-0,00	0,05	0,011	0,007
PA (Q)	-0,01	0,01	-0,52	0,61	-0,04	0,02	-0,004	0,007
1L por 2L	0,02	0,02	1,37	0,19	-0,01	0,06	0,012	0,009
1L por 3L	0,00	0,02	0,22	0,83	-0,03	0,04	0,002	0,009
2L por 3L	-0,00	0,02	-0,22	0,83	-0,04	0,03	-0,002	0,009

Carvão ativado

De acordo com os resultados, o valor médio da CE observado nos tratamentos da matriz do planejamento em que foi utilizado o adsorvente CA foi de 0,059 mS/cm. O erro puro entre as réplicas foi de 0,051 mS/cm, com intervalo de confiança (95%) de 0,041 a 0,077 mS/cm (Tabela 5.22). A ANOVA indicou que o modelo experimental estava satisfatório quanto ao teste de hipótese de falta de ajuste (*lack-of-fit*), entretanto, na ausência dos pontos 1i, 1ii, 12ii e 13ii, que exibiram um alto valor residual. Após exclusão dos pontos amostrais, observou-se que os valores de CE obtidos a partir da matriz do delineamento experimental tinham uma frequência próxima de uma distribuição normal (Figura 5.21).

A partir da ANOVA, observou-se que o corante AR114 e o floculante PA foram responsáveis por alterações significativas no CE da solução. De acordo com a análise, o corante e o floculante PA foram responsáveis por causar alterações significativas de ordem linear em função do valor de CE da solução de tratamento (Tabela 5.23). O CA, por sua vez, não apresentou índices que confirmavam que alterações em sua concentração ocasionavam em mudanças significativas no valor da CE da reação. O diagrama de Pareto permitiu visualizar que os fatores que eram responsáveis por alterar de forma significativa a CE da reação de tratamento (Figura 5.22).

Os resultados indicaram que o modelo detinha um índice de coeficiente de determinação R^2 , com valor de 0,98. Como pôde-se observar na Figura 5.23, que indicava os valores obtidos em função dos valores previstos do modelo experimental, as respostas observadas demonstraram-se altamente aderidas quanto a reta de referência do gráfico. O modelo de regressão indicou um intercepto no valor de 0,049 mS/cm, com desvio padrão de apenas 0,001 mS/cm. O intervalo de confiança de 95% foi estimado entre 0,048 a 0,050 mS/cm (Tabela 5.24). De acordo com as estimativas de efeitos, o corante AR114 e o floculante PA ocasionavam um aumento linear na CE no valor de 0,018 unidades e 0,002 unidades na CE respectivamente (valores codificados).

O modelo estatístico possibilitou construir a Equação 5.12, construída com os coeficientes de regressão das variáveis estatisticamente significativas do design experimental. A equação indicava que nas concentrações mínimas dos fatores, 2,0 mg L⁻¹ de AR114, 0,14 mg L⁻¹ de CA e 0,014 mg L⁻¹ de PA, o valor de CE foi calculado em 0,030±0,002 mS/cm. Nas concentrações máximas, 62 mg L⁻¹ de AR114, 1,6 mg L⁻¹ de CA e 0,16 mg L⁻¹ de PA, o valor de pH calculado foi de 0,065±0,002. De acordo com a equação, o aumento de 50 mg L⁻¹ na concentração de AR114 resultava em um aumento de 0,03 mS/cm. A partir da equação, foi também possível calcular que o aumento de 1,0 mg L⁻¹ de PA ocasionava em um aumento aproximado de 0,02 mS/cm na CE das soluções de reações nesse planejamento.

Equação 5.12

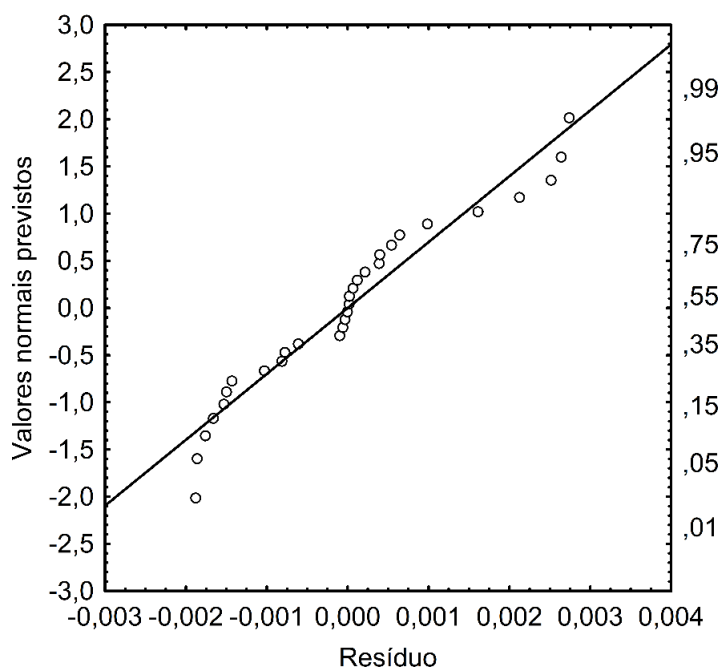
$$C = 0,029075 + 0,000514(AR114) + 0,023647(PA)$$

onde *CE* referia-se ao valor da condutividade elétrica (mS/cm) da solução, *AR114* à concentração de corante Acid Red 114 (mg L⁻¹), e *PA* à concentração de poliacrilamida aniônica (mg L⁻¹).

Tabela 5.22. Concentração dos fatores (mg L⁻¹), média, erro puro, tamanho amostral e intervalo de confiança (95%) referentes aos valores de CE (mS/cm) obtidos no tratamento do corante AR114 com o adsorvente CA e o floculante PA.

	AR114	CA	PA	CE - Média	Erro Puro	n	-95% IC	+95% IC
2	14,286	0,429	0,043	0,221	0,168	2	-1,287	1,730
Todos				0,059	0,051	34	0,041	0,077
7	32,143	0,857	0,014	0,052	0,012	2	-0,058	0,162
10	32,143	1,578	0,086	0,054	0,006	2	0,002	0,106
8	32,143	0,857	0,086	0,049	0,002	6	0,047	0,051
1	2,111	0,857	0,086	0,033	0,002	2	0,015	0,051
11	50,000	0,429	0,043	0,056	0,002	2	0,042	0,071
6	32,143	0,136	0,086	0,046	0,001	2	0,034	0,058
14	50,000	1,286	0,129	0,059	0,001	2	0,048	0,071
15	62,175	0,857	0,086	0,062	0,001	2	0,054	0,071
13	50,000	1,286	0,043	0,055	0,001	2	0,048	0,061
5	14,286	1,286	0,129	0,038	0,000	2	0,035	0,042
3	14,286	0,429	0,129	0,038	0,000	2	0,035	0,040
4	14,286	1,286	0,043	0,038	0,000	2	0,037	0,039
12	50,000	0,429	0,129	0,057	0,000	2	0,057	0,058
9	32,143	0,857	0,158	0,049	0,000	2	0,049	0,050

Figura 5.21. Frequência das respostas dos valores de CE da solução de reação após tratamento do corante AR114 por método de adsorção/floculação utilizando o CA e PA.

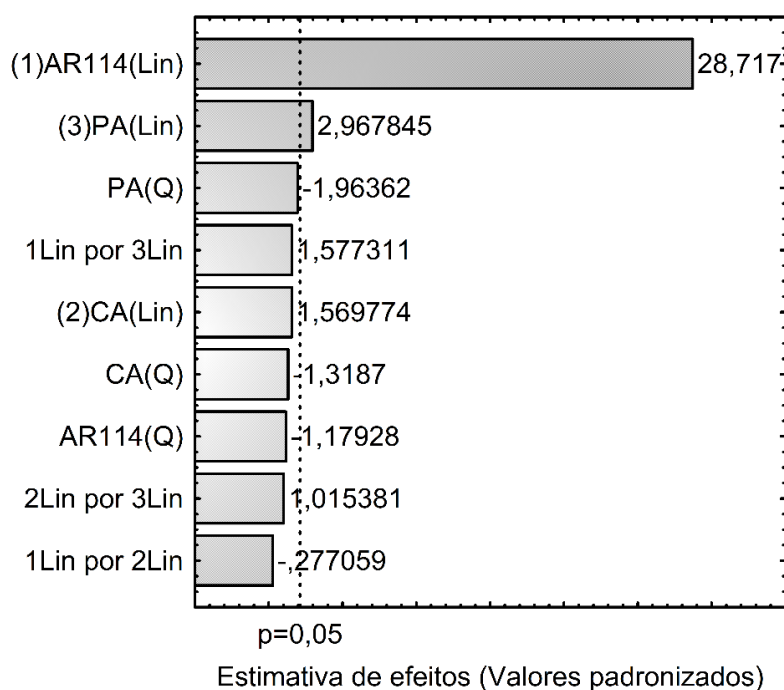


Elaborado pelo autor

Tabela 5.23. Análise de variância do valor de CE da solução em função da concentração de corante AR114, adsorvente CA e PA (*p*-valor < 0,05 em negrito).

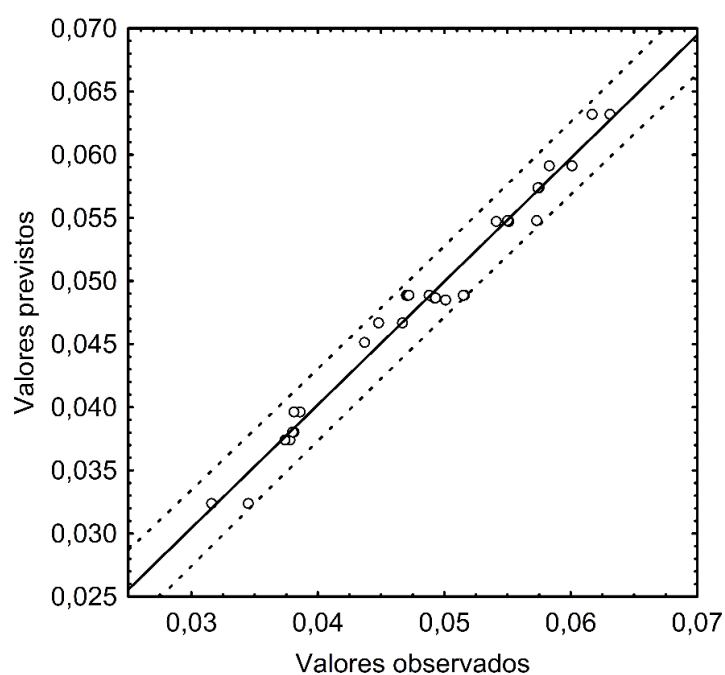
	SQ	GL	SQ	F _{calc}	<i>p</i> -valor
(1)AR114 (Lin)	0,001844	1	0,001844	824,7064	0,000000
AR114 (Q)	0,000003	1	0,000003	1,3907	0,255524
(2)CA (Lin)	0,000006	1	0,000006	2,4642	0,136031
CA (Q)	0,000004	1	0,000004	1,7390	0,205833
(3)PA (Lin)	0,000020	1	0,000020	8,8081	0,009067
PA (Q)	0,000009	1	0,000009	3,8558	0,067195
1Lin por 2Lin	0,000000	1	0,000000	0,0768	0,785283
1Lin por 3Lin	0,000006	1	0,000006	2,4879	0,134288
2Lin por 3Lin	0,000002	1	0,000002	1,0310	0,325034
Falta de Ajuste	0,000016	4	0,000004	1,8328	0,171892
Erro Puro	0,000036	16	0,000002		
SQ_{tot}	0,002184	29			

Figura 5.22. Diagrama de Pareto do valor de CE da solução em função dos fatores CA, PA e corante AR114. Os valores foram descritos em sua forma padronizada com nível de significância de 0,05.



Elaborado pelo autor

Figura 5.23. Valores de CE observados em função dos valores previstos pelo modelo estatístico da reação de adsorção/floculação utilizando o CA e PA. As linhas pontilhadas adjacentes referiam-se a um intervalo de predição com 95% de confiança.



Elaborado pelo autor

Tabela 5.24. Estimativas dos efeitos AR114, CA e PA em função do valor de CE da solução de reação. Os valores estatisticamente significativos para o nível de significância de 0,05 foram destacados em negrito.

	Efeito	DP	t(16)	p-valor	-95% IC	+95% IC	Coef. Reg.	DP Coef.
Média	0,049	0,001	80,162	0,000	0,048	0,050	0,0489	0,0006
(1)AR114 (Lin)	0,018	0,001	28,718	0,000	0,017	0,020	0,0092	0,0003
AR114 (Q)	-0,001	0,001	-1,179	0,256	-0,002	0,001	-0,0004	0,0003
(2)CA (Lin)	0,001	0,001	1,570	0,136	-0,000	0,003	0,0005	0,0003
CA (Q)	-0,001	0,001	-1,319	0,206	-0,002	0,001	-0,0005	0,0003
(3)PA (Lin)	0,002	0,001	2,968	0,009	0,001	0,004	0,0010	0,0004
PA (Q)	-0,001	0,001	-1,964	0,067	-0,003	0,000	-0,0007	0,0004
1Lin por 2Lin	-0,000	0,001	-0,277	0,785	-0,002	0,002	-0,0001	0,0004
1Lin por 3Lin	0,001	0,001	1,577	0,134	-0,000	0,003	0,0007	0,0004
2Lin por 3Lin	0,001	0,001	1,015	0,325	-0,001	0,003	0,0005	0,0004

Cálculo do efeito dos coagulantes, floculante e adsorvente na ED

Sulfato ferroso

De acordo com os resultados, houve uma média de ED de 92,39% no planejamento experimental em que foi utilizado o coagulante SF. O erro puro entre as réplicas foi de 4,19%, com intervalo de confiança (95%) com valores de 90,92 a 93,85% no índice de ED (Tabela 5.25). A ANOVA apresentou um índice satisfatório quanto ao teste de hipótese de falta de ajuste (*lack-of-fit*). O ajuste do modelo, entretanto, só possível com a exclusão dos pontos 10i, 14i, 10ii, 11ii e 14ii da análise estatística, que apresentaram um alto valor residual. Após exclusão dos pontos, observou-se que os resultados do experimento se aproximavam de uma distribuição normal típica (Figura 5.24).

A análise de variância indicou que todos os fatores utilizados no tratamento foram responsáveis por uma significativa influência na remoção de cor do corante AR114. De acordo com a análise, o corante AR114 e o PA apresentaram uma interação de primeira e segunda ordem em função da ED. Já o coagulante SF, por sua vez, apresentou apenas uma interação linear em função da ED. A ANOVA também indicou que os fatores SF e o PA apresentaram interações correlacionadas com o corante AR114 em função da ED das soluções de tratamento (Tabela 5.26). O diagrama de Pareto permitiu a visualização das variáveis que foram significativas na remoção de cor do corante AR114 (Figura 5.25).

A equação do modelo experimental obteve um índice de coeficiente de determinação R^2 no valor de 0,99, em outras palavras, o modelo ajustado respondia cerca de 99% das respostas esperadas. O gráfico de valores previstos em função dos valores observados possibilitou a visualização das respostas (Figura 5.26). As estimativas indicaram um intercepto com valor de 92,29% no índice de ED. O desvio padrão desse delineamento foi de 0,16%, com intervalo de confiança (95%) estimado em 91,94 e 92,64% de ED. Nesse planejamento, o corante AR114 obteve um índice linear positivo no valor de 14,69 unidades e quadrático negativo no valor 9,22 unidades. O coagulante SF obteve um índice linear positivo no valor 2,72 unidades. Já o PA obteve índices de primeira ordem no valor de 0,98 unidades e de segunda ordem no valor de 1,50. A correlação entre o corante AR114 e o SF foi negativa, no valor de 2,47 unidades. A correlação entre o corante e o PA também foi negativa, no valor de 1,57 unidades (Tabela 5.27).

O modelo de regressão permitiu construir a Equação 5.13 que estimava a ED do corante AR114 em função da concentração das variáveis estatisticamente significativas do planejamento experimental. A partir da equação, calculou-se que nas concentrações mínimas dos fatores, 2,0 mg L⁻¹ de AR114, 0,14 mg L⁻¹ de SF e 0,014 mg L⁻¹ de PA, o valor da ED era de 77,06±1,19%. Nas concentrações máximas, 62 mg L⁻¹ de AR114, 1,6 mg L⁻¹ de SF e 0,16 mg L⁻¹ de PA, o valor calculado da ED foi de 93,23±1,41%. De acordo com os cálculos, a concentração em houve maior descolorização foi definida em 38,0 mg L⁻¹ de AR114, 1,6 mg L⁻¹ de SF e 0,16 mg L⁻¹ de PA, com índice de ED de 97,61±0,92%. A partir da equação, foi também calculado que o aumento de 1,0 mg L⁻¹ na concentração de SF ocasionava em uma melhora próxima de 1,14% na ED da solução de reação. Já o aumento da concentração de 0,1 mg L⁻¹ de PA a partir da concentração de maior descoloração resultou em um aumento aproximado de 1,94% na ED da solução de reação.

Equação 5.13

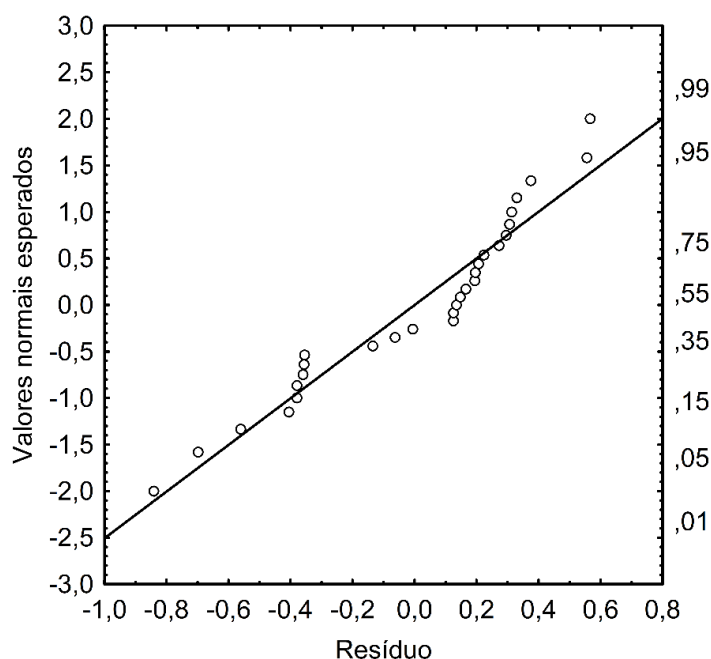
$$ED = 75,0134 + 0,8281(AR114) - 0,0080(AR114)^2 + 3,8614(SF) - 8,8226(PA) + 226,9215(PA)^2 - 0,0716(AR114)(SF) - 0,5713(AR114)(PA)$$

onde *ED* referia-se à eficiência de descoloração do corante, *AR114* à concentração de corante Acid Red 114 (mg L⁻¹), *SF* à concentração de sulfato ferroso (mg L⁻¹), e *PA* à concentração de poliacrilamida aniônica (mg L⁻¹).

Tabela 5.25. Concentração dos fatores (mg L⁻¹), média, erro puro, tamanho amostral e intervalo de confiança (95%) referentes aos valores de ED (%) obtidos no tratamento do corante AR114 com o coagulante SF e o floculante PA.

	AR114	SF	PA	ED - Média	Erro Puro	n	-95% IC	+95% IC
1	2,11	0,86	0,09	80,51	0,26	2	78,14	82,89
2	14,29	0,43	0,04	86,34	0,67	2	80,33	92,35
3	14,29	0,43	0,13	87,74	0,34	2	84,68	90,80
4	14,29	1,29	0,04	88,61	0,10	2	87,74	89,49
5	14,29	1,29	0,13	90,80	0,08	2	90,10	91,51
6	32,14	0,14	0,09	93,89	0,89	2	85,94	101,85
7	32,14	0,86	0,01	94,13	0,71	2	87,71	100,55
8	32,14	0,86	0,09	93,99	0,47	6	93,50	94,49
9	32,14	0,86	0,16	93,93	0,25	2	91,71	96,16
10	32,14	1,58	0,09	94,76	0,04	2	94,43	95,08
11	50,00	0,43	0,04	95,26	0,63	2	89,60	100,92
12	50,00	0,43	0,13	95,17	0,41	2	91,46	98,88
13	50,00	1,29	0,04	95,60	0,06	2	95,04	96,16
14	50,00	1,29	0,13	95,78	0,15	2	94,45	97,12
15	62,17	0,86	0,09	96,04	0,60	2	90,68	101,40
Todos				92,39	4,19	34	90,92	93,85

Figura 5.24. Frequência das respostas dos valores da ED da solução de reação após tratamento do corante AR114 por método de coagulação/floculação utilizando o SF e PA.

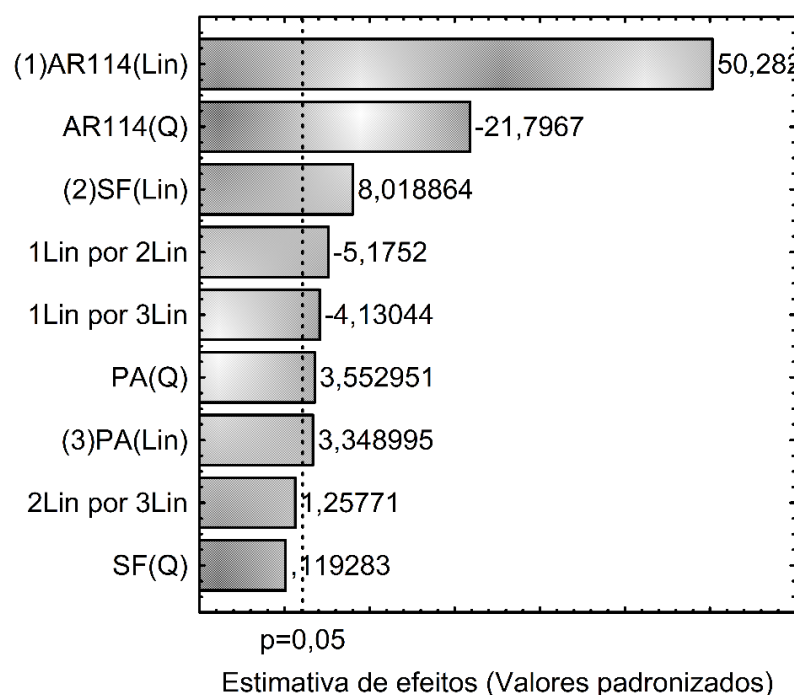


Elaborado pelo autor

Tabela 5.26. Análise de variância do valor de ED da solução em função da concentração de corante AR114, coagulante SF e PA (*p*-valor < 0,05 em negrito).

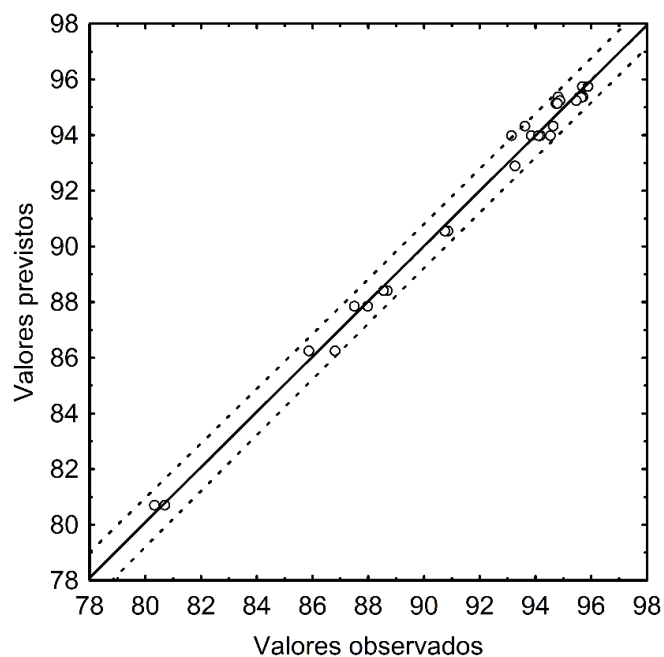
	SQ	GL	SQ	F _{calc}	<i>p</i> -valor
(1)AR114 (L)	453,2350	1	453,2350	2528,365	0,000000
AR114 (Q)	85,1658	1	85,1658	475,096	0,000000
(2)SF (L)	11,5268	1	11,5268	64,302	0,000001
SF (Q)	0,0026	1	0,0026	0,014	0,906536
(3)PA (L)	2,0105	1	2,0105	11,216	0,004076
PA (Q)	2,2629	1	2,2629	12,623	0,002650
1L por 2L	4,8011	1	4,8011	26,783	0,000092
1L por 3L	3,0583	1	3,0583	17,061	0,000785
2L por 3L	0,2836	1	0,2836	1,582	0,226544
Falta de Ajuste	0,9974	3	0,3325	1,855	0,177985
Erro Puro	2,8682	16	0,1793		
SQtot	538,3158	28			

Figura 5.25. Diagrama de Pareto do valor de ED da solução em função dos fatores SF, PA e corante AR114. Os valores foram descritos em sua forma padronizada com nível de significância de 0,05.



Elaborado pelo autor

Figura 5.26. Valores da ED observados em função dos valores previstos pelo modelo estatístico da reação de coagulação/floculação utilizando o SF e PA. As linhas pontilhadas adjacentes referiam-se a um intervalo de predição com 95% de confiança.



Elaborado pelo autor

Tabela 5.27. Estimativas dos efeitos AR114, SF e PA em função do valor da ED da solução de reação. Os valores estatisticamente significativos para o nível de significância de 0,05 foram destacados em negrito.

	Efeito	DP	t(16)	p-valor	-95% IC	+95% IC	Coef. Reg.	DP Coef.
Média	92,29	0,16	560,29	0,00	91,94	92,64	92,29	0,16
(1)AR114 (L)	14,69	0,29	50,28	0,00	14,07	15,31	7,34	0,15
AR114 (Q)	-9,22	0,42	-21,80	0,00	-10,12	-8,33	-4,61	0,21
(2)SF (L)	2,72	0,34	8,02	0,00	2,00	3,44	1,36	0,17
SF (Q)	0,07	0,57	0,12	0,91	-1,14	1,27	0,03	0,28
(3)PA (L)	0,98	0,29	3,35	0,00	0,36	1,60	0,49	0,15
PA (Q)	1,50	0,42	3,55	0,00	0,61	2,40	0,75	0,21
1L por 2L	-2,47	0,48	-5,18	0,00	-3,48	-1,46	-1,24	0,24
1L por 3L	-1,57	0,38	-4,13	0,00	-2,38	-0,77	-0,79	0,19
2L por 3L	0,60	0,48	1,26	0,23	-0,41	1,61	0,30	0,24

Policloreto de alumínio

De acordo com os resultados, quando utilizado o coagulante PAC, o índice médio de ED do corante AR114 foi de 56,12%. O erro puro entre as réplicas foi de 7,28%, com intervalo de confiança (95%) estimado em 53,57 e 58,66% (Tabela 5.28). As respostas observadas no delineamento foram satisfatórias quanto ao teste de hipótese de falta de ajuste (*lack-of-fit*). O ajuste do modelo, no entanto, só foi possível com a ausência dos pontos 2i, 2ii, 4i, 4ii e 6i, que apresentaram um alto valor de residual. Após exclusão dos pontos, observou-se a partir do gráfico de normalidade, indicado na Figura 5.27, que as respostas dos pontos amostrais do experimento se aproximavam de uma frequência normalmente distribuídas.

Os resultados da ANOVA confirmaram que todos os fatores foram responsáveis por alterações significativas no valor da ED da reação. O corante AR114 e o coagulante PAC obtiveram índices significativos de interações lineares e quadráticas em função do da ED. Já o floculante PA apresentou apenas uma interação linear significativa em função da ED. Os resultados também indicaram uma correlação significativa entre o corante e os fatores PAC e PA (Tabela 5.29). O diagrama de Pareto possibilitou a visualização dos fatores que foram responsáveis por influenciar de forma significativa o índice de ED (Figura 5.28).

A equação derivada pelo delineamento experimental obteve um índice de coeficiente de determinação R^2 no valor de 0,90, ou seja, o modelo ajustado respondia cerca de 90% das respostas esperadas. Como demonstrado na Figura 5.29, os valores previstos em função dos valores observados estavam altamente aderidos quanto a reta de referência do gráfico. As estimativas de efeito indicaram que o intercepto do modelo previsto tinha um índice de remoção de cor no valor de 52,51%. O desvio padrão foi estimado em 0,35%, com intervalo de confiança (95%) de 51,75 a 53,25%.

As estimativas de efeito indicaram que corante AR114 ocasionava um aumento no índice de ED de ordem linear e quadrática no valor de 3,12 e 3,32 unidades respectivamente (valores codificados). O PAC também apresentou efeitos de primeira e segunda ordem no aumento na ED no valor de 0,88 e 1,46 unidades respectivamente. O coagulante PAC também apresentou um índice significativo correlacionado com o corante AR114 no valor de 4,16 unidades positivas. Já o PA obteve índices significativos que confirmavam sua influência na remoção de cor do corante AR114 no valor de 0,96 unidades. Ambos flocculantes e coagulantes obtiveram uma correlação significativa de aumento da ED com o corante AR114 no valor de 2,95 e 2,06 unidades respectivamente (Tabela 5.30).

A partir do modelo de regressão obtido no delineamento, foi possível construir a Equação 5.14, que estimava a eficiência da remoção de cor em função dos fatores estatisticamente significativos do planejamento experimental. De acordo com os cálculos, nas concentrações mínimas dos fatores, 2,0 mg L⁻¹ de AR114, 0,14 mg L⁻¹ de PAC e 0,014 mg L⁻¹ de PA, o valor da ED foi estimado em 62,18±2,57%. Nas concentrações máximas, 62 mg L⁻¹ de AR114, 1,6 mg L⁻¹ de PAC e 0,16 mg L⁻¹ de PA, o valor calculado da ED foi de 70,82±2,83%. Na concentração máxima, de acordo com os resultados, houve também a maior descolorização da solução de reação. A partir da equação, foi calculado que o aumento de 1,0 mg L⁻¹ na concentração de PAC era responsável por ocasionar uma melhora de 7,08% na ED da solução. Já o aumento da concentração de 0,1 mg L⁻¹ de PA resultou em um aumento de 6,74% na ED da solução de reação.

Equação 5.14

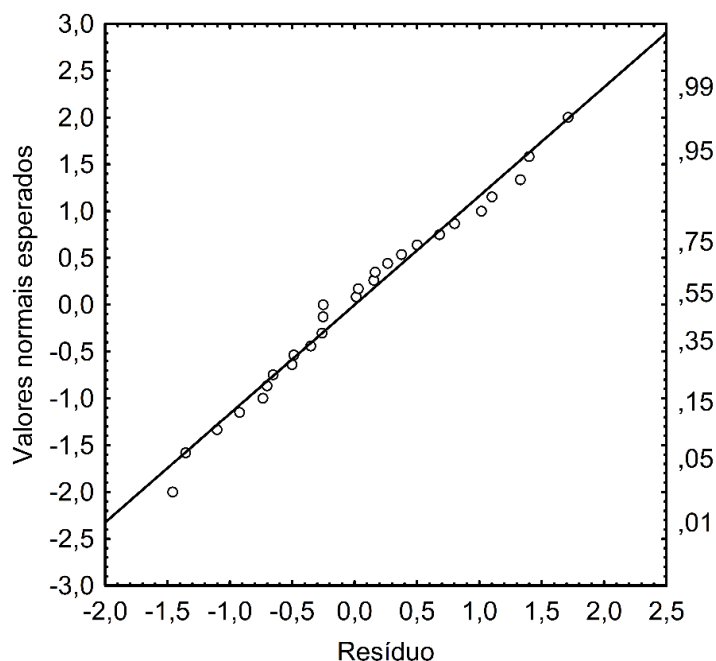
$$ED = 65,2244 - 0,5325(AR114) + 0,0053(AR114)^2 - 10,5027(PAC) + 4,2006(PAC)^2 - 49,9057(PA) + 0,1346(AR114)(PAC) + 1,8913(AR114)(PA)$$

onde *ED* referia-se à eficiência de descoloração do corante (%), *AR114* à concentração de corante Acid Red 114 (mg L⁻¹), *PAC* à concentração de policloreto de alumínio (mg L⁻¹), e *PA* à concentração de poliacrilamida aniônica (mg L⁻¹).

Tabela 5.28. Concentração dos fatores (mg L⁻¹), média, erro puro, tamanho amostral e intervalo de confiança (95%) referentes aos valores de ED (%) obtidos no tratamento do corante AR114 com o coagulante PAC e o floculante PA.

	AR114	PAC	PA	ED - Média	Erro Puro	n	-95% IC	+95% IC
1	2,11	0,86	0,09	54,55	1,00	2	45,55	63,56
2	14,29	0,43	0,04	55,26	1,33	2	43,28	67,24
3	14,29	0,43	0,13	53,00	0,24	2	50,80	55,20
4	14,29	1,29	0,04	52,95	1,14	2	42,70	63,20
5	14,29	1,29	0,13	51,84	1,59	2	37,54	66,15
6	32,14	0,14	0,09	53,03	0,78	2	46,02	60,04
7	32,14	0,86	0,01	51,56	0,07	2	50,92	52,19
8	32,14	0,86	0,09	52,52	0,90	6	51,58	53,47
9	32,14	0,86	0,16	52,46	0,21	2	50,55	54,37
10	32,14	1,58	0,09	55,82	0,71	2	49,44	62,20
11	50,00	0,43	0,04	59,94	4,09	2	23,20	96,68
12	50,00	0,43	0,13	54,66	5,46	2	5,64	103,68
13	50,00	1,29	0,04	82,23	0,00	2		
14	50,00	1,29	0,13	59,52	0,00	2		
15	62,17	0,86	0,09	59,57	0,00	2		
Todos				56,12	7,28	34	53,57	58,66

Figura 5.27. Frequência das respostas dos valores da ED da solução de reação após tratamento do corante AR114 por método de coagulação/floculação utilizando o PAC e PA.

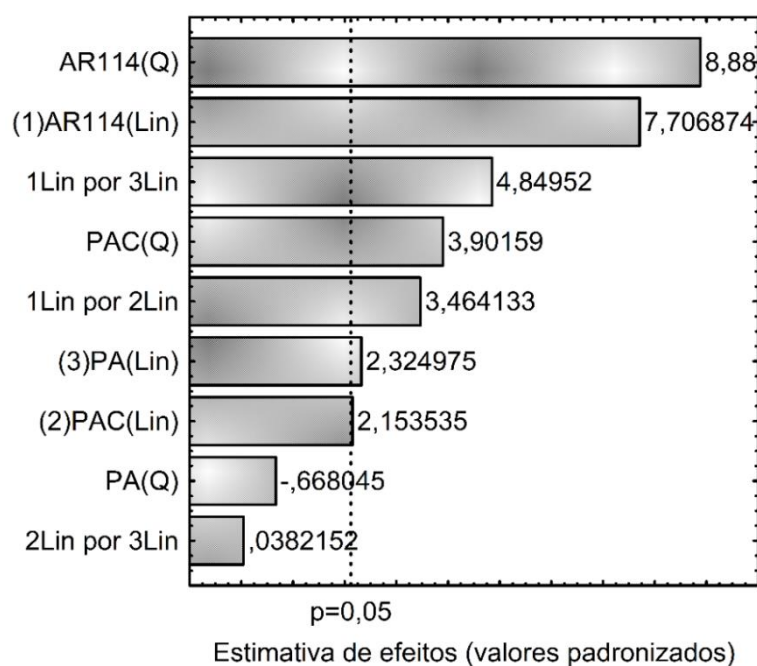


Elaborado pelo autor

Tabela 5.29. Análise de variância do valor de ED da solução em função da concentração de corante AR114, coagulante PAC e PA (p -valor $< 0,05$ em negrito).

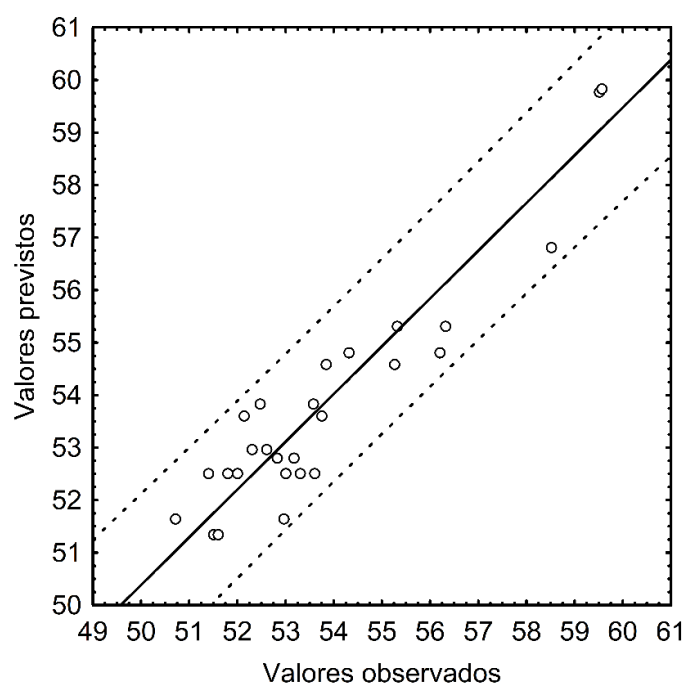
	SQ	GL	SQ	F_{calc}	p -valor
(1)AR114 (L)	44,1978	1	44,19783	59,39590	0,000001
AR114 (Q)	58,7401	1	58,74007	78,93869	0,000000
(2)PAC (L)	3,4510	1	3,45103	4,63771	0,046872
PAC (Q)	11,3273	1	11,32734	15,22241	0,001270
(3)PA (L)	4,0224	1	4,02236	5,40551	0,033554
PA (Q)	0,3321	1	0,33209	0,44628	0,513627
1L por 2L	8,9296	1	8,92963	12,00022	0,003197
1L por 3L	17,5002	1	17,50016	23,51785	0,000177
2L por 3L	0,0011	1	0,00109	0,00146	0,969989
Falta de Ajuste	7,0487	3	2,34957	3,15751	0,053638
Erro Puro	11,9060	16	0,74412		
SQ _{tot}	209,2016	28			

Figura 5.28. Diagrama de Pareto do valor de ED da solução em função dos fatores PAC, PA e corante AR114. Os valores foram descritos em sua forma padronizada com nível de significância de 0,05.



Elaborado pelo autor

Figura 5.29. Valores da ED observados em função dos valores previstos pelo modelo estatístico da reação de coagulação/floculação utilizando o PAC e PA. As linhas pontilhadas adjacentes referiam-se a um intervalo de predição com 95% de confiança.



Elaborado pelo autor

Tabela 5.30. Estimativas dos efeitos AR114, PAC e PA em função do valor da ED da solução de reação. Os valores estatisticamente significativos para o nível de significância de 0,05 foram destacados em negrito.

	Efeito	DP	t(16)	p-valor	-95% IC	+95% IC	Coef. Reg.	DP Coef.
Média,	52,51	0,35	149,28	0,00	51,76	53,25	52,51	0,35
(1)AR114 (L)	3,12	0,40	7,71	0,00	2,26	3,98	1,56	0,20
AR114 (Q)	3,32	0,37	8,88	0,00	2,53	4,12	1,66	0,19
(2)PAC (L)	0,88	0,41	2,15	0,05	0,01	1,74	0,44	0,20
PAC (Q)	1,46	0,37	3,90	0,00	0,67	2,25	0,73	0,19
(3)PA (L)	0,96	0,41	2,32	0,03	0,09	1,84	0,48	0,21
PA (Q)	-0,25	0,37	-0,67	0,51	-1,04	0,54	-0,12	0,19
1L por 2L	2,06	0,59	3,46	0,00	0,80	3,32	1,03	0,30
1L por 3L	2,95	0,61	4,85	0,00	1,66	4,24	1,47	0,30
2L por 3L	0,02	0,57	0,04	0,97	-1,18	1,23	0,01	0,28

Carvão ativado

Os resultados obtidos a partir dos pontos de tratamento da matriz do delineamento experimental em que foi utilizado o adsorvente CA indicaram que houve uma média de ED de 32,18%. O erro puro foi de 5,49%, com intervalo de confiança (95%) de 30,26 a 34,09%. A ANOVA indicou um teste satisfatório de falta de ajuste (*lack-of-fit*), indicando que a equação do modelo experimental estava ajustada (Tabela 5.31). O ajuste, no entanto, só foi possível com a exclusão dos pontos 9i, 9ii e 11ii da análise, que apresentaram um alto valor residual (Tabela 5.6). Após exclusão, observou que a frequência das respostas referente a remoção da cor do corante AR114 se aproximava de uma distribuição normal. Como demonstrado na Figura 5.30, os valores das respostas dos pontos amostrais estavam altamente aderidos quanto à reta de referência dos gráficos de normalidade.

De acordo com a ANOVA, o corante AR114 foi responsável por influenciar de forma linear e quadrática a ED das soluções de tratamento (Tabela 5.32). O fator PA obteve índices lineares significativos quanto a sua influência na ED do corante. O corante também indicou uma correlação significativa com o floculante PA em função da ED. Dentro da faixa estudada, o fator CA não obteve índices significativos que alterações em sua concentração resultavam em alterações na remoção de cor do AR114. O diagrama de

Pareto permitiu visualizar os fatores que causavam alterações significativas na remoção de cor do corante AR114 (Figura 5.31).

O coeficiente de regressão R^2 do modelo experimental indicou um valor de 0,73, ou seja, a equação respondia cerca de 73% das respostas. O gráfico de previsibilidade, que continha os valores observados em função dos valores previstos, foi demonstrado na Figura 5.32. O modelo de regressão indicou um intercepto no valor de 29,10% no índice de ED. O desvio padrão foi de 0,58%, com intervalo de confiança (95%) de 27,87 a 30,33% na ED (Tabela 5.33). Dentro da região de operação, o corante AR114 indicou ser o responsável por um efeito linear negativo na ED no valor de 2,54 unidades e quadrático positivo no valor de 4,99 unidades (valores codificados). O PA, por sua vez, foi responsável por um efeito linear negativo no valor de 2,21 unidades e uma correlação com o corante AR114 no valor de 4,32 unidades em função da ED.

O modelo estatístico propiciou a construção da Equação 5.15, que estimava a ED em função da concentração dos fatores estatisticamente significantes do planejamento experimental. De acordo com a equação, nas concentrações mínimas dos fatores, 2,0 mg L⁻¹ de AR114, 0,14 mg L⁻¹ de SF e 0,014 mg L⁻¹ de PA, o valor da ED foi calculado em 41,99±3,55%. Nas concentrações máximas, 62 mg L⁻¹ de AR114, 1,6 mg L⁻¹ de SF e 0,16 mg L⁻¹ de PA, o valor calculado da ED foi de 31,90±3,03%. De acordo com as estimativas, a maior descolorização da solução de reação foi obtida na concentração mínima, com as quantidades de 2,0 mg L⁻¹ de AR114, 0,14 mg L⁻¹ de SF e 0,014 mg L⁻¹ de PA e ED de 41,99±3,55%. De acordo com os cálculos, o aumento de 0,1 mg L⁻¹ na concentração de PA foi responsável por ocasionar uma diminuição de 6,07% na ED da solução.

Equação 5.15

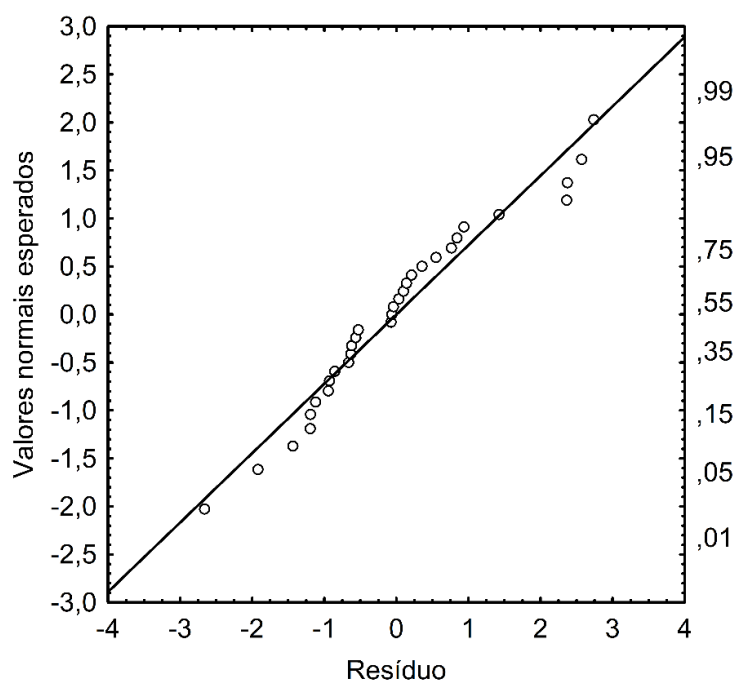
$$ED = 43,8087 - 0,4944(AR114) + 0,0043(AR114)^2 - 63,1705(PA) + 1,2511(AR114)(PA)$$

onde *ED* referia-se à eficiência de descoloração do corante Acid Red 114 (%), *AR114* à concentração do corante Acid Red 114 (mg L⁻¹) e *PA* à concentração de poliacrilamida aniônica (mg L⁻¹).

Tabela 5.31. Concentração dos fatores (mg L^{-1}), média, erro puro, tamanho amostral e intervalo de confiança (95%) referentes aos valores de ED (%) obtidos no tratamento do corante AR114 com o adsorvente CA e o floculante PA.

	AR114	CA	PA	ED - Média	Erro Puro	n	-95% IC	+95% IC
1	2,11	0,86	0,09	51,42	2,00	2	33,43	69,40
2	14,29	0,43	0,04	36,93	0,32	2	34,05	39,81
3	14,29	0,43	0,13	32,41	1,10	2	22,56	42,26
4	14,29	1,29	0,04	35,78	2,12	2	16,69	54,86
5	14,29	1,29	0,13	30,16	0,96	2	21,50	38,81
6	32,14	0,14	0,09	29,56	3,81	2	-4,64	63,77
7	32,14	0,86	0,01	30,48	0,69	2	24,28	36,68
8	32,14	0,86	0,09	29,59	1,43	6	28,09	31,08
9	32,14	0,86	0,16	29,99	1,91	2	12,81	47,16
10	32,14	1,58	0,09	31,00	3,55	2	-0,92	62,92
11	50,00	0,43	0,04	30,41	0,91	2	22,25	38,56
12	50,00	0,43	0,13	28,84	0,39	2	25,30	32,38
13	50,00	1,29	0,04	30,93	0,69	2	24,72	37,15
14	50,00	1,29	0,13	30,03	0,33	2	27,06	32,99
15	62,17	0,86	0,09	30,29	1,25	2	19,04	41,53
Todos				32,18	5,49	34	30,26	34,09

Figura 5.30. Frequência das respostas dos valores da ED da solução de reação após tratamento do corante AR114 por método de adsorção/floculação utilizando o CA e PA.

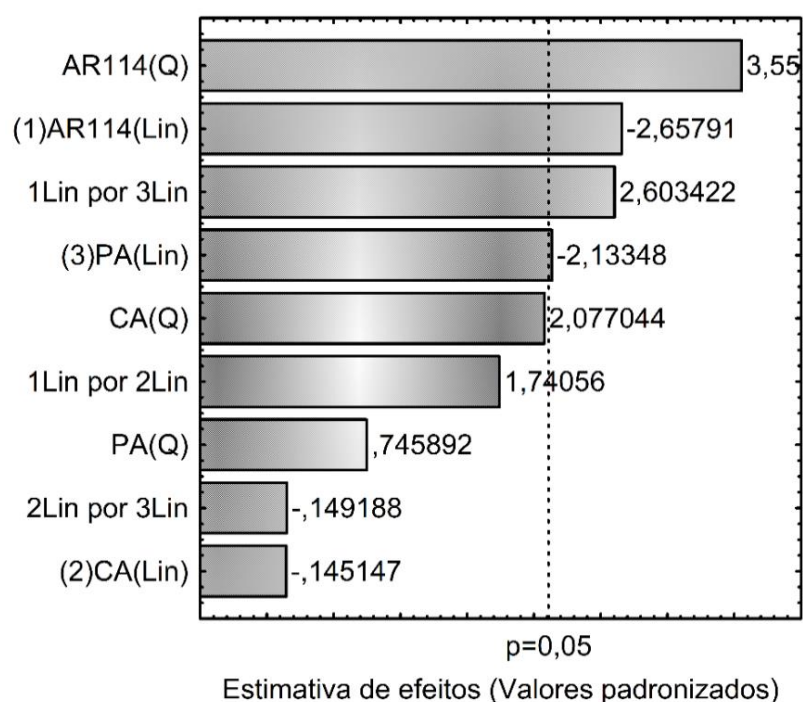


Elaborado pelo autor

Tabela 5.32. Análise de variância do valor de ED da solução em função da concentração de corante AR114, adsorvente CA e PA (p -valor < 0,05 em negrito).

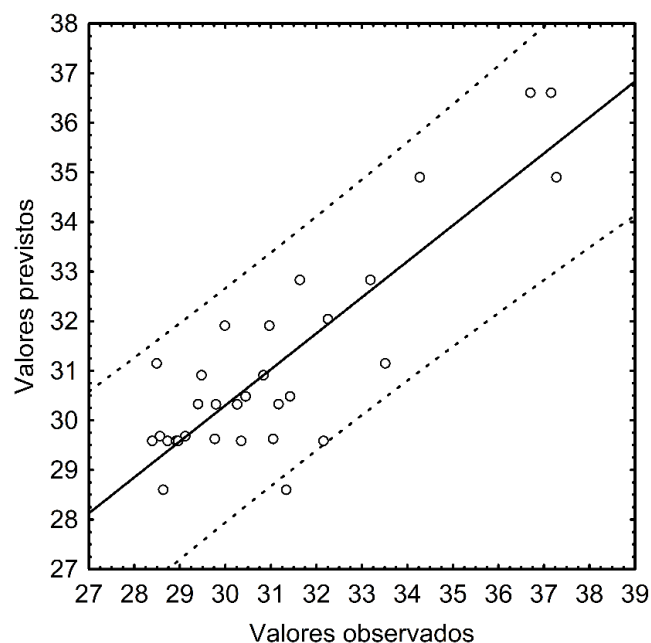
	SQ	GL	SQ	F_{calc}	p -valor
(1)AR114 (Lin)	15,2890	1	15,28895	7,06447	0,016566
AR114 (Q)	27,3426	1	27,34256	12,63401	0,002438
(2)CA (Lin)	0,0456	1	0,04559	0,02107	0,886302
CA (Q)	9,3366	1	9,33661	4,31411	0,053271
(3)PA (Lin)	9,8509	1	9,85089	4,55174	0,047753
PA (Q)	1,2041	1	1,20406	0,55635	0,465922
1Lin por 2Lin	6,5566	1	6,55656	3,02955	0,099829
1Lin por 3Lin	14,6685	1	14,66855	6,77781	0,018548
2Lin por 3Lin	0,0482	1	0,04817	0,02226	0,883161
Falta de Ajuste	14,4793	4	3,61982	1,67259	0,202533
Erro Puro	36,7914	17	2,16420		
SQ _{tot}	186,8871	30			

Figura 5.31. Diagrama de Pareto do valor de ED da solução em função dos fatores CA, PA e corante AR114. Os valores foram descritos em sua forma padronizada com nível de significância de 0,05.



Elaborado pelo autor

Figura 5.32. Valores da ED observados em função dos valores previstos pelo modelo estatístico da reação de adsorção/floculação utilizando o CA e PA. As linhas pontilhadas adjacentes referiam-se a um intervalo de predição com 95% de confiança.



Elaborado pelo autor

Tabela 5.33. Estimativas dos efeitos AR114, CA e PA em função do valor da ED da solução de reação. Os valores estatisticamente significativos para o nível de significância de 0,05 foram destacados em **negrito**.

	Efeito DP		t(16)	p-valor	-95% IC	+95% IC	Coef. Reg.	DP Coef.
Média	29,10	0,58	49,76	0,00	27,87	30,33	29,10	0,58
(1)AR114 (Lin)	-2,54	0,95	-2,66	0,02	-4,55	-0,52	-1,27	0,48
AR114 (Q)	4,99	1,40	3,55	0,00	2,03	7,95	2,50	0,70
(2)CA (Lin)	-0,16	1,10	-0,15	0,89	-2,48	2,16	-0,08	0,55
CA (Q)	4,03	1,94	2,08	0,05	-0,06	8,12	2,01	0,97
(3)PA (Lin)	-2,21	1,04	-2,13	0,05	-4,40	-0,02	-1,11	0,52
PA (Q)	1,34	1,80	0,75	0,47	-2,45	5,13	0,67	0,90
1Lin por 2Lin	2,89	1,66	1,74	0,10	-0,61	6,39	1,44	0,83
1Lin por 3Lin	4,32	1,66	2,60	0,02	0,82	7,82	2,16	0,83
2Lin por 3Lin	-0,31	2,08	-0,15	0,88	-4,70	4,08	-0,16	1,04

Cálculo do efeito dos coagulantes, floculante e adsorvente no IG

Sulfato ferroso

Os resultados indicaram que o planejamento experimental em que foi utilizado o coagulante SF apresentou um valor médio de IG de 70,83%. O erro puro entre as réplicas foi de 38,46%, com intervalo de confiança (95%) com valores de IG de 57,41 a 84,24% (Tabela 5.34). Nesse delineamento, o teste de hipótese de falta de ajuste (*lack-of-fit*) indicou que a equação de regressão estava ajustada, porém, com a ausência dos pontos 7i, 11i, 11ii e 10ii, que apresentaram um alto valor residual. Após exclusão dos pontos amostrais, observou-se que as respostas obtidas tinham uma boa aderência quanto a reta de referência do gráfico de normalidade, como indicado na Figura 5.33.

A ANOVA indicou que os três fatores utilizados no planejamento, AR114, SF e PA, foram responsáveis por influenciar de forma significativa a germinação das sementes de *L. sativa*. O corante AR114 apresentou efeitos lineares e quadráticos em função do IG. O coagulante SF apresentou um efeito linear e o PA efeitos lineares e quadráticos em função do IG. A partir da análise, pôde-se observar que também houve um efeito correlacionado entre o corante AR114 e o floculante PA em função do IG (Tabela 5.35). O diagrama de Pareto possibilitou a visualização dos fatores responsáveis por mudanças significativas no valor do IG (Figura 5.34).

O coeficiente de determinação R^2 obteve o valor de 0,79 e o gráfico de previsibilidade foi demonstrado na Figura 5.35. De acordo com as estimativas, o valor do IG no intercepto da equação de regressão era de 64,77%, com desvio padrão de 3,17% e intervalo de confiança entre os valores de 58,04 a 71,49%. Os cálculos indicaram que o corante AR114 ocasionava um efeito linear negativo no valor de 15,17 unidades (valor codificado), e um efeito quadrático positivo no valor de 29,31 unidades no IG. O coagulante SF apresentou um efeito linear negativo no valor de 21,17 unidades. O PA, por sua vez, apresentou um efeito linear positivo no valor de 24,64 unidades, e um efeito quadrático negativo no valor de 21,30 unidades. O modelo de regressão também indicou que houve uma correlação de efeito entre o corante AR114 e o floculante PA no valor de 36,84 unidades negativas (Tabela 5.36).

O modelo de regressão permitiu a derivação da Equação 5.16, construída com os fatores estatisticamente significativos da análise estatística em função do IG. A partir da equação, calculou-se que, nas concentrações mínimas de 2,0 mg L⁻¹ de AR114, 0,14 mg

L⁻¹ de SF e 0,014 mg L⁻¹ de PA, o valor de IG era de 60,33±19,16%. Nas concentrações máximas, 62 mg L⁻¹ de AR114, 1,6 mg L⁻¹ de SF e 0,16 mg L⁻¹ de PA, o valor do IG calculado foi de 45,49±21,47. De acordo com a equação, o aumento de 1,0 mg L⁻¹ na concentração de SF proporcionou uma diminuição no IG no valor aproximado de 18,81%. O aumento de 0,1 mg L⁻¹ na concentração de PA, por sua vez, foi responsável por um aumento de 49,31% no IG. O modelo de regressão indicou que a condição que continha as concentrações de 2,00 mg L⁻¹ de AR114, 1,29 mg L⁻¹ de SF e 0,16 mg L⁻¹ de PA proporcionou o maior IG, com valor de 96,67±21,77%.

Equação 5.16

$$IG = 53,6595 - 0,5000(AR114) + 0,0160(AR114)^2 - 18,8082(SF) + 776,2946(PA) - 2087,3650(PA)^2 - 8,0017(AR114)(PA)$$

onde *IG* referia-se ao índice de germinação (%), *AR114* à concentração de corante (mg L⁻¹), *SF* à concentração de sulfato ferroso (mg L⁻¹), e *PA* à concentração de poliacrilamida aniônica (mg L⁻¹).

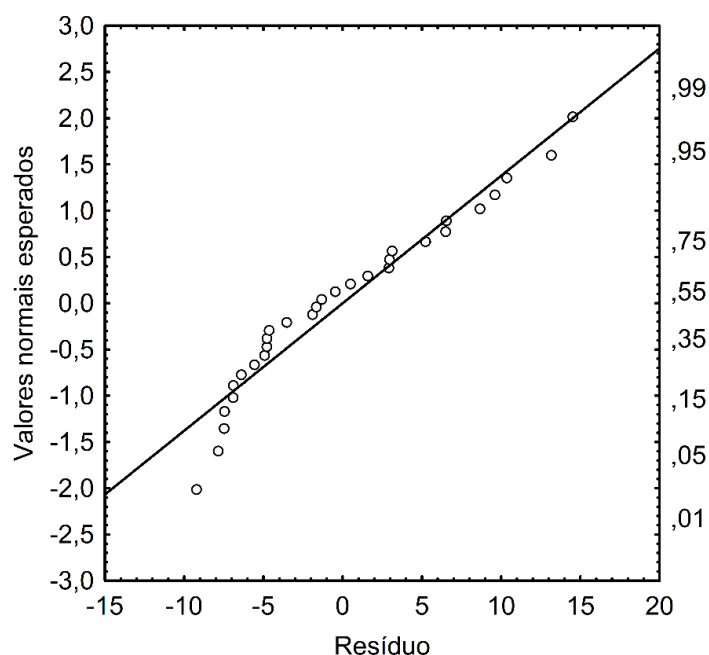
Tabela 5.34. Concentração dos fatores (mg L⁻¹), média, erro puro, tamanho amostral e intervalo de confiança (95%) referentes aos valores de IG (%) obtidos no tratamento do corante AR114 com o coagulante SF e o floculante PA.

	AR114	SF	PA	IG - Média	Erro Puro	n	-95% IC	+95% IC
6	32,14	0,14	0,09	159,65	157,03	2	-1251,24	1570,54
Todos				70,83	38,46	34	57,41	84,25
15	62,17	0,86	0,09	65,90	30,34	2	-206,72	338,52
5	14,29	1,29	0,13	59,29	26,14	2	-175,60	294,19
9	32,14	0,86	0,16	72,58	13,24	2	-46,39	191,55
1	2,11	0,86	0,09	87,57	11,68	2	-17,40	192,54
3	14,29	0,43	0,13	87,45	9,89	2	-1,39	176,30
2	14,29	0,43	0,04	62,61	8,01	2	-9,38	134,60
8	32,14	0,86	0,09	67,10	7,42	6	59,31	74,88
12	50,00	0,43	0,13	75,62	6,98	2	12,94	138,30
4	14,29	1,29	0,04	52,04	6,94	2	-10,34	114,41
11	50,00	0,43	0,04	75,80	6,73	2	15,31	136,28
14	50,00	1,29	0,13	49,78	6,20	2	-5,90	105,47
10	32,14	1,58	0,09	59,18	5,67	2	8,22	110,15

Continuação da Tabela 5.34.

13	50,00	1,29	0,04	48,80	5,62	2	-1,71	99,31
7	32,14	0,86	0,01	46,55	4,88	2	2,74	90,37

Figura 5.33. Frequência das respostas dos valores de IG da solução de reação após tratamento do corante AR114 por método de coagulação/floculação utilizando o SF e PA.

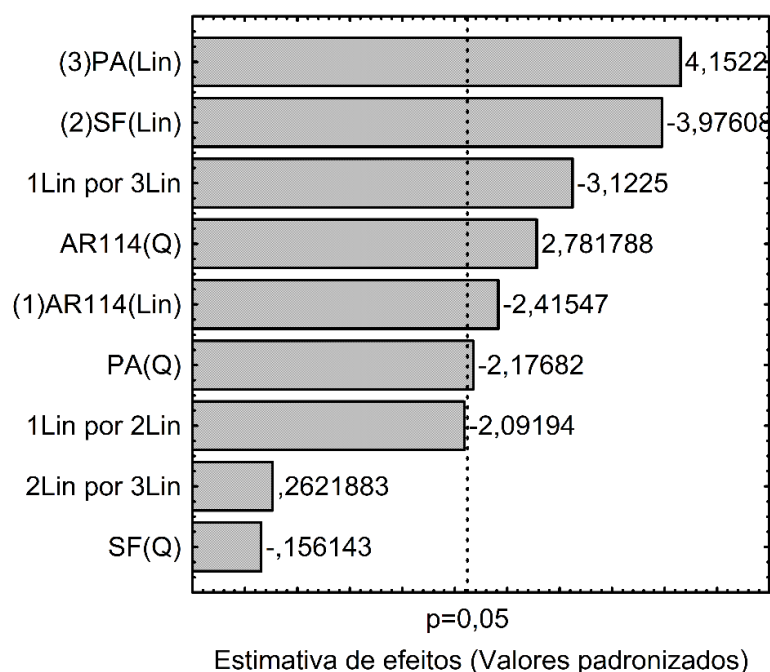


Elaborado pelo autor

Tabela 5.35. Análise de variância do valor de IG da solução em função da concentração de corante AR114, coagulante SF e PA (p-valor < 0,05 em negrito).

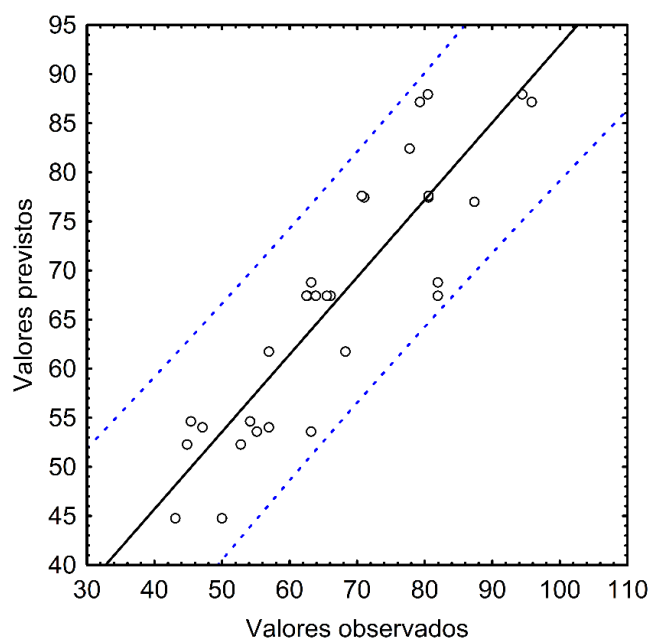
	SQ	GL	QM	F_{calc}	p-valor
(1)AR114 (Lin)	370,923	1	370,923	5,83448	0,028042
AR114 (Q)	491,960	1	491,960	7,73834	0,013333
(2)SF (Lin)	1005,061	1	1005,061	15,80922	0,001085
SF (Q)	1,550	1	1,550	0,02438	0,877874
(3)PA (Lin)	1096,111	1	1096,111	17,24141	0,000750
PA (Q)	301,251	1	301,251	4,73857	0,044813
1Lin por 2Lin	278,214	1	278,214	4,37619	0,052746
1Lin por 3Lin	619,848	1	619,848	9,74998	0,006563
2Lin por 3Lin	4,370	1	4,370	0,06874	0,796522
Falta de ajuste	322,011	4	80,503	1,26628	0,323868
Erro puro	1017,190	16	63,574		
Soma Total	6295,063	29			

Figura 5.34. Diagrama de Pareto do valor de IG da solução em função dos fatores SF, PA e corante AR114. Os valores foram descritos em sua forma padronizada com nível de significância de 0,05.



Elaborado pelo autor

Figura 5.35. Valores do IG observados em função dos valores previstos pelo modelo estatístico da reação de coagulação/floculação utilizando o SF e PA. As linhas pontilhadas adjacentes referiam-se a um intervalo de predição com 95% de confiança.



Elaborado pelo autor

Tabela 5.36. Estimativas dos efeitos do AR114, SF e PA em função do valor do IG da solução de reação. Os valores estatisticamente significativos para o nível de significância de 0,05 foram destacados em negrito.

	Efeito	DP	t(16)	p-valor	-95% IC	+95% IC	Coef.	DP Coef.
Média	64,77	3,17	20,42	0,00	58,04	71,49	64,77	3,17
(1)AR114 (Lin)	-15,17	6,28	-2,42	0,03	-28,48	-1,86	-7,58	3,14
AR114 (Q)	29,31	10,54	2,78	0,01	6,97	51,65	14,66	5,27
(2)SF (Lin)	-21,17	5,32	-3,98	0,00	-32,46	-9,88	-10,58	2,66
SF (Q)	-1,19	7,61	-0,16	0,88	-17,33	14,95	-0,59	3,81
(3)PA (Lin)	24,64	5,93	4,15	0,00	12,06	37,22	12,32	2,97
PA (Q)	-21,30	9,78	-2,18	0,04	-42,04	-0,56	-10,65	4,89
1Lin por 2Lin	-19,68	9,41	-2,09	0,05	-39,62	0,26	-9,84	4,70
1Lin por 3Lin	-36,84	11,80	-3,12	0,01	-61,85	-11,83	-18,42	5,90
2Lin por 3Lin	2,47	9,41	0,26	0,80	-17,47	22,41	1,23	4,70

Policloreto de alumínio

Os resultados experimentais indicaram que a média geral do IG do delineamento em que foi utilizado o coagulante PAC foi de 86,46%. O erro puro entre as réplicas foi de 40,18%, com intervalo de confiança de 72,45 a 100,48% (Tabela 5.37). A análise de variância indicou que as respostas obtidas estavam satisfatórias quanto ao teste de falta de ajuste (*lack-of-fit*) com a ausência dos pontos amostrais 9i, 16i, 17i, 11ii e 14ii, que apresentaram um alto valor residual. Após exclusão, as respostas demonstram-se altamente aderidas quanto a reta de referência do gráfico de normalidade, como indicado na Figura 5.36. A ANOVA indicou que apenas o coagulante PAC era responsável por influenciar de forma significativa o IG da solução de reação, apresentando uma interação em função do IG de primeira ordem (Tabela 5.38). O diagrama de Pareto permitiu visualizar que os fatores que influenciavam o IG de forma significativa (Figura 5.37).

O coeficiente de determinação R^2 obtido no experimento foi de 0,72, em outras palavras, o modelo experimental respondia cerca de 72% das respostas previstas. O gráfico de previsibilidade permitiu visualizar os valores previstos em função dos valores observados (Figura 5.38). De acordo com o modelo de regressão, o intercepto tinha um IG no valor de 85,50%, com desvio padrão de 11,99% e intervalo de confiança de 59,79 a 111,22%. As estimativas de efeito indicaram que o coagulante PAC era responsável por

causar uma diminuição de primeira ordem no IG no valor de 58,00 unidades. Os outros fatores não foram responsáveis por causar influências significativas no IG (Tabela 5.39).

A partir do modelo de regressão foi possível construir Equação 5.17, que estimava o IG em função dos fatores significativos do modelo experimental. De acordo com a equação, não houve indícios de efeitos ecotoxicológicos nas concentrações mínimas de 2,0 mg L⁻¹ de AR114, 0,14 mg L⁻¹ de SF e 0,014 mg L⁻¹ de PA dos fatores. Concentrações acima de 0,35 mg L⁻¹ de PAC, entretanto, resultaram em efeitos significativos de ecotoxicidade na solução de reação. Calculou-se que o aumento de 1,0 mg L⁻¹ na concentração de PAC era responsável por uma diminuição aproximada de 67,48% no IG. De acordo com a equação de regressão, concentrações de inferiores de 0,35 mg L⁻¹ de PAC foram consideradas por serem condições ideais.

Equação 5.17

$$IG = 140,6915 - 67,4819(PAC)$$

onde *IG* referia-se ao índice de germinação (%) e *PAC* ao valor da concentração de policloreto de alumínio (mg L⁻¹).

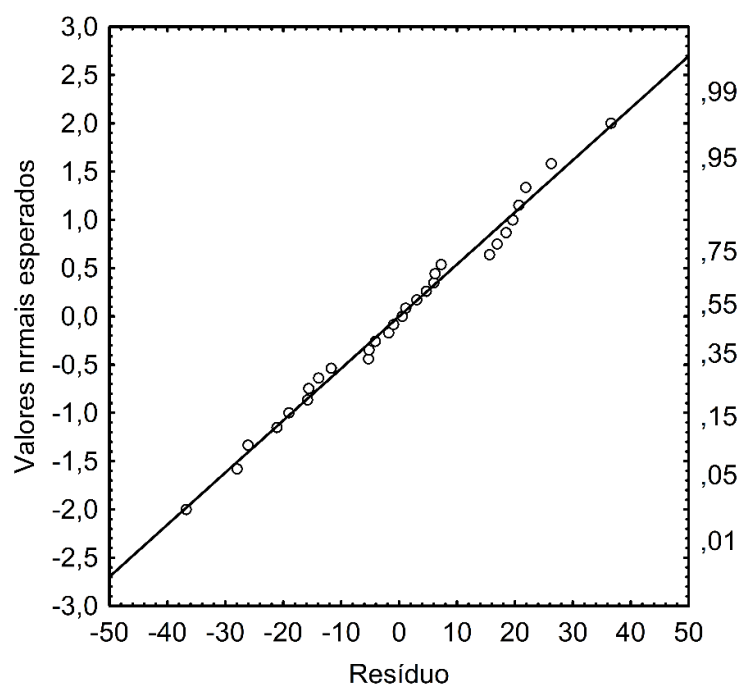
Tabela 5.37. Concentração dos fatores (mg L⁻¹), média, erro puro, tamanho amostral e intervalo de confiança (95%) referentes aos valores de IG (%) obtidos no tratamento do corante AR114 com o coagulante PAC e o floculante PA.

	AR114	PAC	PA	IG - Média	Erro Puro	n	-95% IC	+95% IC
8	32,14	0,86	0,09	115,97	52,88	6	60,48	171,46
15	62,17	0,86	0,09	88,13	44,32	2	-310,08	486,34
9	32,14	0,86	0,16	68,08	43,90	2	-326,31	462,46
Todos				86,46	40,18	34	72,45	100,48
6	32,14	0,14	0,09	103,58	39,99	2	-255,68	462,85
1	2,11	0,86	0,09	90,20	37,64	2	-248,00	428,40
3	14,29	0,43	0,13	94,79	33,66	2	-207,60	397,17
12	50,00	0,43	0,13	132,95	33,50	2	-168,05	433,94
2	14,29	0,43	0,04	105,16	26,50	2	-132,92	343,23
13	50,00	1,29	0,04	54,36	24,50	2	-165,74	274,46
11	50,00	0,43	0,04	106,56	14,51	2	-23,80	236,91
10	32,14	1,58	0,09	44,01	11,60	2	-60,25	148,26

Continuação da Tabela 5.37.

14	50,00	1,29	0,13	49,96	6,93	2	-12,33	112,26
4	14,29	1,29	0,04	48,95	4,62	2	7,44	90,45
7	32,14	0,86	0,01	96,65	2,24	2	76,52	116,77
5	14,29	1,29	0,13	38,65	2,09	2	19,87	57,42

Figura 5.36. Frequência das respostas dos valores de IG da solução de reação após tratamento do corante AR114 por método de coagulação/floculação utilizando o PAC e PA.



Elaborado pelo autor

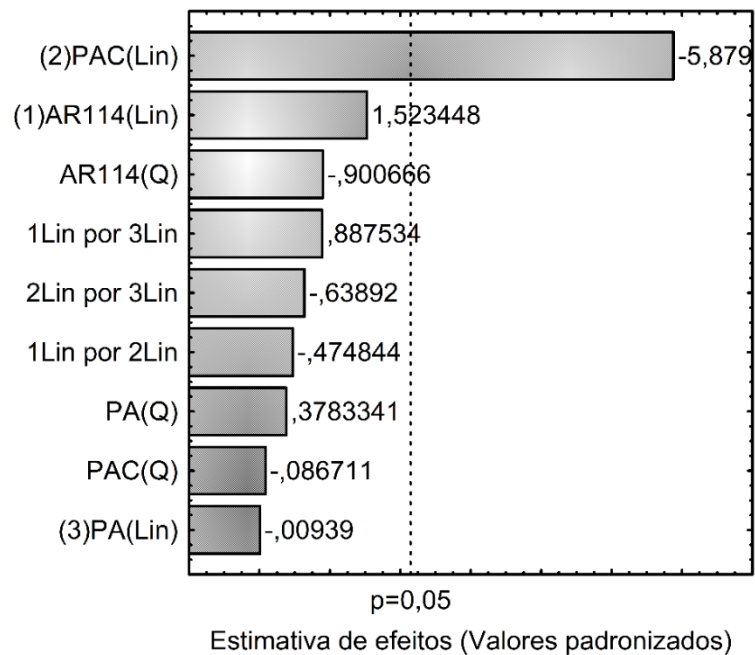
Tabela 5.38. Análise de variância do valor de IG da solução em função da concentração de corante AR114, coagulante PAC e PA (*p*-valor < 0,05 em negrito).

	SQ	GL	QM	F _{calc}	<i>p</i> -valor
(1)AR114 (Lin)	1341,07	1	1341,07	2,32089	0,149912
AR114 (Q)	468,73	1	468,73	0,81120	0,382998
(2)PAC (Lin)	19974,09	1	19974,09	34,56771	0,000040
PAC (Q)	4,34	1	4,34	0,00752	0,932129
(3)PA (Lin)	0,05	1	0,05	0,00009	0,992640
PA (Q)	82,71	1	82,71	0,14314	0,710857
1Lin por 2Lin	130,29	1	130,29	0,22548	0,642221
1Lin por 3Lin	455,16	1	455,16	0,78772	0,389785
2Lin por 3Lin	235,88	1	235,88	0,40822	0,533189
Falta de ajuste	783,54	5	156,71	0,27120	0,921373

Continuação da Tabela 5.38.

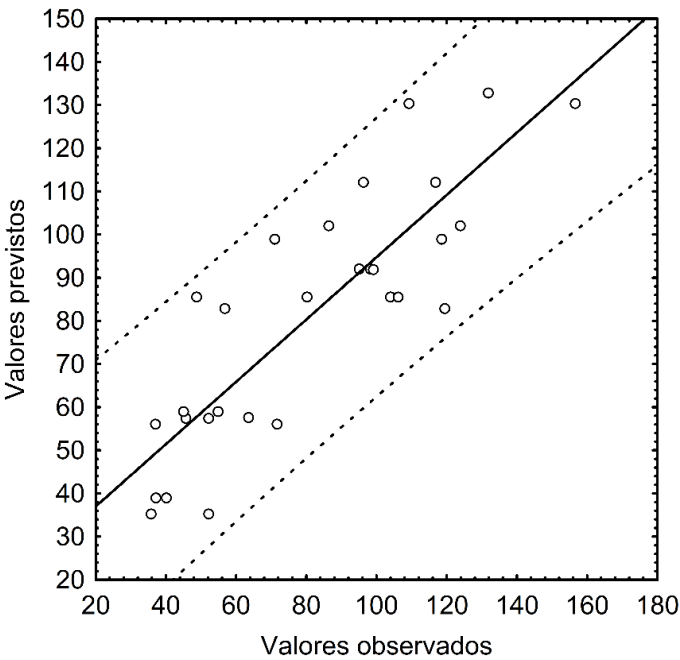
Erro puro	8089,55	14	577,83
Soma Total	31931,68	28	

Figura 5.37. Diagrama de Pareto do valor de IG da solução em função dos fatores PAC, PA e corante AR114. Os valores foram descritos em sua forma padronizada com nível de significância de 0,05.



Elaborado pelo autor

Figura 5.38. Valores do IG observados em função dos valores previstos pelo modelo estatístico da reação de coagulação/floculação utilizando o PAC e PA. As linhas pontilhadas adjacentes referiam-se a um intervalo de predição com 95% de confiança.



Elaborado pelo autor

Tabela 5.39. Estimativas dos efeitos do AR114, PAC e PA em função do valor do IG da solução de reação. Os valores estatisticamente significativos para o nível de significância de 0,05 foram destacados em negrito.

	Efeito	DP	t(14)	p-valor	-95% IC	+95% IC	Coef. Reg.	DP Coef.
Média	85,50	11,99	7,13	0,00	59,79	111,22	85,50	11,99
(1)AR114 (Lin)	15,03	9,87	1,52	0,15	-6,13	36,19	7,51	4,93
AR114 (Q)	-10,81	12,00	-0,90	0,38	-36,55	14,93	-5,40	6,00
(2)PAC (Lin)	-58,00	9,87	-5,88	0,00	-79,16	-36,84	-29,00	4,93
PAC (Q)	-1,04	12,00	-0,09	0,93	-26,78	24,70	-0,52	6,00
(3)PA (Lin)	-0,09	9,87	-0,01	0,99	-21,25	21,07	-0,05	4,93
PA (Q)	4,54	12,00	0,38	0,71	-21,20	30,28	2,27	6,00
1Lin por 2Lin	-5,71	12,02	-0,47	0,64	-31,49	20,07	-2,85	6,01
1Lin por 3Lin	10,67	12,02	0,89	0,39	-15,11	36,45	5,33	6,01
2Lin por 3Lin	-7,68	12,02	-0,64	0,53	-33,46	18,10	-3,84	6,01

Carvão ativado

No planejamento experimental em que foi utilizado o CA, obteve-se um índice IG com média de 103,87% (Tabela 5.40). O erro puro entre as réplicas foi de

aproximadamente 6,71%, com intervalo de confiança (95%) de 101,52 e 106,21%. As respostas referentes ao IG do DCCR indicaram uma distribuição próxima da normalidade, com valores próximos da reta de referência, como indicado na Figura 5.39. A análise de variância indicou que o modelo estava ajustado quanto ao teste de hipótese de falta de ajuste (*lack-of-fit*). De acordo com a ANOVA, nenhum dos fatores foi responsável por alterar de forma significativa o IG dos ensaios do experimento (Tabela 5.41). O diagrama de Pareto possibilitou visualizar que nenhum dos fatores atingiu índices que comprovaram sua influência no IG (Figura 5.40).

O modelo de regressão indicou um intercepto no valor de 104,5% no IG, com desvio padrão de 3,05% e intervalo de confiança (95%) com valores de 98,11 a 110,88% (Tabela 5.42). Devido ao fato de que nenhum fator se demonstrou estatisticamente significativo dentro da região de operação, não foi possível construir uma equação referente aos efeitos dos mesmos. RODRIGUES & IEMMA (2005) comenta que isso acontece quando as respostas obtidas estão muito próximas dos valores médios e seus erros padrões do planejamento. Desta forma, a partir dos resultados, foi possível estimar que concentrações de 2,0 a 62 mg L⁻¹ de AR114, 0,14 a 1,60 mg L⁻¹ de CA e 0,014 a 0,16 mg L⁻¹ de PA não foram responsáveis por causar efeitos ecotoxicológicos nas soluções de reação.

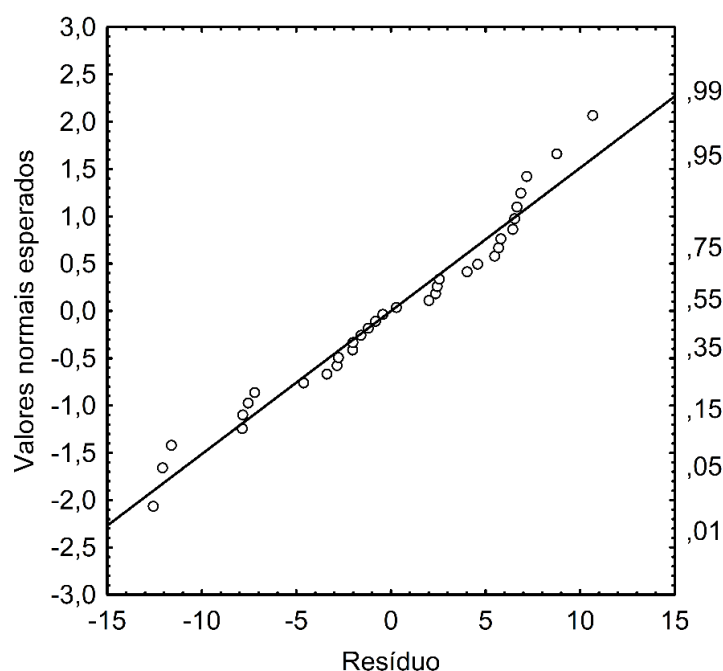
Tabela 5.40. Concentração dos fatores (mg L⁻¹), média, erro puro, tamanho amostral e intervalo de confiança (95%) referentes aos valores de IG (%) obtidos no tratamento do corante AR114 com o adsorvente CA e o floculante PA.

	AR114	CA	PA	IG - Média	Erro Puro	n	-95% IC	+95% IC
7	32,14	0,86	0,01	101,67	11,74	2	-3,78	207,12
12	50,00	0,43	0,13	100,83	9,95	2	11,42	190,23
3	14,29	0,43	0,13	98,77	9,88	2	10,03	187,52
11	50,00	0,43	0,04	100,98	9,42	2	16,32	185,64
8	32,14	0,86	0,09	104,58	8,61	6	95,54	113,62
Todos				103,87	6,71	34	101,52	106,21
4	14,29	1,29	0,04	104,81	6,51	2	46,35	163,28
9	32,14	0,86	0,16	108,91	6,20	2	53,24	164,58
2	14,29	0,43	0,04	109,44	6,15	2	54,20	164,68
5	14,29	1,29	0,13	107,18	5,98	2	53,44	160,92
6	32,14	0,14	0,09	107,76	5,47	2	58,63	156,89
10	32,14	1,58	0,09	101,93	5,26	2	54,68	149,18
15	62,17	0,86	0,09	96,58	4,69	2	54,48	138,67

Continuação da Tabela 5.40.

13	50,00	1,29	0,04	107,42	4,39	2	68,00	146,84
1	2,11	0,86	0,09	101,28	3,69	2	68,10	134,47
14	50,00	1,29	0,13	104,41	2,22	2	84,48	124,35

Figura 5.39. Frequência das respostas dos valores de IG da solução de reação após tratamento do corante AR114 por método de adsorção/floculação utilizando o CA e PA.

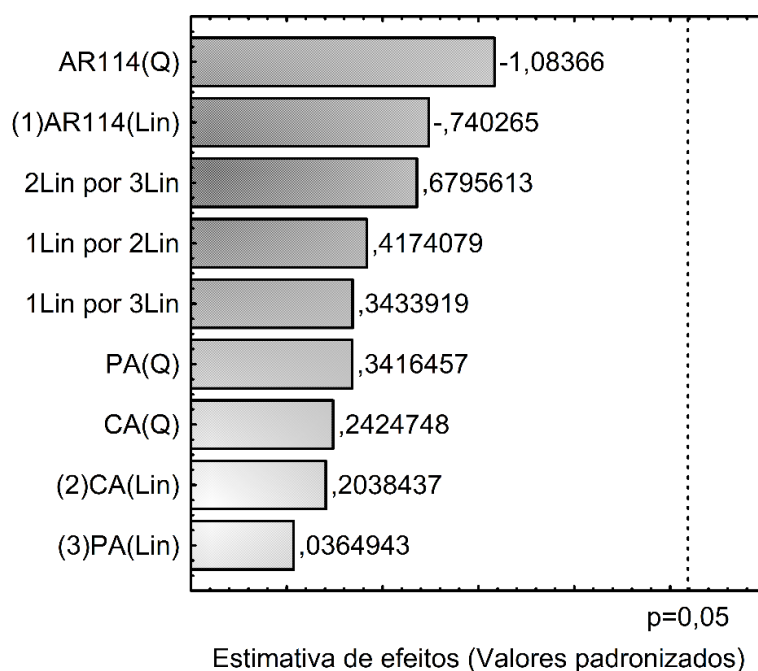


Elaborado pelo autor

Tabela 5.41. Análise de variância do valor de IG da solução em função da concentração de corante AR114, adsorvente CA e PA (*p*-valor < 0,05 em negrito).

	SQT	GL	QM	F_{calc}	<i>p</i>-valor
(1)AR114 (Lin)	30,733	1	30,73283	0,547993	0,468189
AR114 (Q)	65,859	1	65,85941	1,174330	0,292074
(2)CA (Lin)	2,330	1	2,33036	0,041552	0,840643
CA (Q)	3,297	1	3,29732	0,058794	0,811010
(3)PA (Lin)	0,075	1	0,07469	0,001332	0,971269
PA (Q)	6,546	1	6,54606	0,116722	0,736367
1Lin por 2Lin	9,771	1	9,77123	0,174229	0,681059
1Lin por 3Lin	6,613	1	6,61314	0,117918	0,735074
2Lin por 3Lin	25,899	1	25,89912	0,461804	0,504978
Falta de Ajuste	240,618	5	48,12352	0,858084	0,526620
Erro Puro	1065,569	19	56,08256		
SQT	1485,362	33			

Figura 5.40. Diagrama de Pareto do valor de IG da solução em função dos fatores CA, PA e corante AR114. Os valores foram descritos em sua forma padronizada com nível de significância de 0,05.



Elaborado pelo autor

Tabela 5.42. Estimativas dos efeitos do AR114, PAC e PA em função do valor do IG da solução de reação. Os valores estatisticamente significativos para o nível de significância de 0,05 foram destacados em negrito.

	Efeito	DP	t(19)	p-valor	-95% IC	+95% IC	Coef. Reg.	DP Coef.
Média	104,50	3,05	34,25	0,00	98,11	110,88	104,50	3,05
(1)AR114 (Lin)	-2,12	2,87	-0,74	0,47	-8,12	3,88	-1,06	1,43
AR114 (Q)	-3,42	3,15	-1,08	0,29	-10,02	3,18	-1,71	1,58
(2)CA (Lin)	0,58	2,87	0,20	0,84	-5,41	6,58	0,29	1,43
CA (Q)	0,76	3,15	0,24	0,81	-5,84	7,37	0,38	1,58
(3)PA (Lin)	0,10	2,87	0,04	0,97	-5,89	6,10	0,05	1,43
PA (Q)	1,08	3,15	0,34	0,74	-5,52	7,68	0,54	1,58
1Lin por 2Lin	1,56	3,74	0,42	0,68	-6,27	9,40	0,78	1,87
1Lin por 3Lin	1,29	3,74	0,34	0,74	-6,55	9,12	0,64	1,87
2Lin por 3Lin	2,54	3,74	0,68	0,50	-5,29	10,38	1,27	1,87

Estimativa das melhores concentrações de coagulantes, floculante e adsorvente

Utilizando-se das Equações 5.13 e 5.16, foi possível determinar que, quando utilizado o coagulante SF, as concentrações de 2,0 mg L⁻¹ de AR114, 0,14 mg L⁻¹ de SF e 0,16 mg L⁻¹ de PA foram as responsáveis por menores índices de ecotoxicidade e maiores índices de remoção de cor. De acordo com os cálculos, nessas concentrações, o índice IG obtido foi de 118,30±20,50% e de ED de 81,37±1,33%. Quando utilizado o coagulante de alumino, as Equações 5.14 e 5.17 indicaram que as concentrações de 2,00 mg L⁻¹ de AR114, 0,35 mg L⁻¹ de PAC e 0,16 mg L⁻¹ de PA proporcionaram os menores índices ecotoxicológicos e maiores índices de descolorização. Os resultados indicaram que nessas condições, o IG calculado foi de 117,07±16,11% e o de ED de 53,73±2,33%. Se tratando do adsorvente, através da Equação 5.15, foi possível determinar que concentrações de 2,0 mg L⁻¹ de AR114, 0,14 mg L⁻¹ de CA e 0,014 mg L⁻¹ de PA foram responsáveis por menores índices de ecotoxicidade e maiores índices de descolorização, com valor de ED de 41,99±3,55% e nenhuma influência no IG.

Através das Equações 5.7, 5.8, 5.9, 5.10, 5.11 e 5.12, também foi possível determinar os valores de pH e CE resultantes da utilização do corante e dos compostos sedimentadores em suas concentrações recomendadas. De acordo com as equações, as concentrações de 2,0 mg L⁻¹ de AR114, 0,14 mg L⁻¹ de SF e 0,16 mg L⁻¹ de PA foram responsáveis por valores de pH de 4,34±0,02 e CE de 0,097±0,028 mS/cm. Concentrações de 2,0 mg L⁻¹ de AR114, 0,35 mg L⁻¹ de PAC e 0,16 mg L⁻¹ de PA foram resultaram em valores de pH de 4,60±0,02 unidades e CE de 0,361±0,021 mS/cm. Já a utilização de concentrações de 2,0 mg L⁻¹ de AR114, 0,14 mg L⁻¹ de CA e 0,014 mg L⁻¹ de PA foi responsável por valores de pH de 6,53±0,11 e CE de 0,030±0,002 mS/cm. As condições recomendadas dos fatores e suas respectivas respostas foram descritas na Tabela 5.43.

Tabela 5.43. Concentrações recomendadas dos fatores e suas respectivas respostas.

Concentração do fator (mg L ⁻¹)					Resposta			
AR114	SF	PAC	CA	PA	IG (%)	ED (%)	pH	CE (mS/cm)
2,00	0,14	n.u.	n.u.	0,160	118,30±20,50	81,37±1,33	4,34±0,02	0,097±0,028
2,00	n.u.	0,35	n.u.	0,160	117,07±16,11	53,73±2,33	4,60±0,02	0,361±0,021
2,00	n.u.	n.u.	0,14	0,014	n.e.	41,99±3,55	6,53±0,11	0,030±0,002

*n.u. = não utilizado; n.e. = nenhum efeito

Discussão

Influência dos fatores no pH da reação

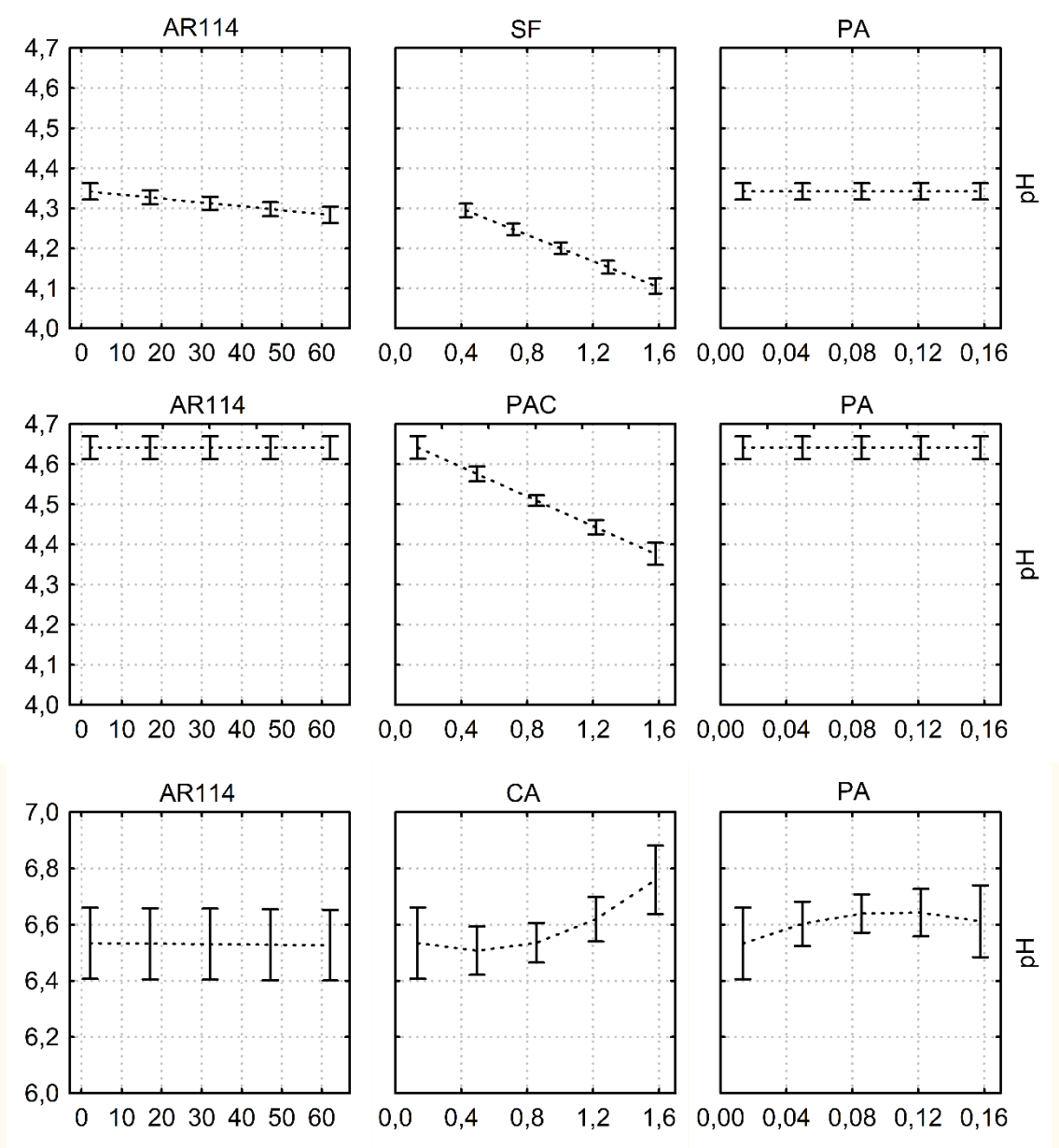
O efeito de acidificação ocasionado pelo corante AR114, como indicado na Figura 5.41, foi provavelmente devido à presença de grupos funcionais que existiam na composição estrutural dessa molécula, como os sulfônicos e hidroxílicos. Esses grupos, além de responsáveis pela solubilidade do corante e pela formação das ligações covalentes com as fibras de tecidos, demonstram altas propensões quanto a ionização de bases e provavelmente ocasionaram mudanças na concentração de íons H^+ na solução de reação (GANESH et al., 1994; GUARATINI & ZANONI, 2000; HOLME, 2002; GÜRSES et al., 2003). A presença desses grupos funcionais na composição da molécula também foi responsabilizada pelo comportamento halocrômico demonstrado pelo AR114 (Figuras 5.3 e 5.4), comumente observado em corantes remazóis (ARSLAN et al., 1999; AL-DEGS et al., 2008; ALMEIDA et al., 2009).

A acidificação da solução ocasionada pelos coagulantes SF e PAC ocorreu devido à liberação de íons H^+ e consumo de OH^- na formação das espécies coagulantes, efeito comumente visto em sais metálicos imersos em soluções aquosas (PACKHAM, 1965; MARAÑÓN et al., 2008; KUSHWAHA et al., 2010; MIRANDA et al., 2015; WANG et al., 2015; WEI et al., 2015). A diferença observada entre os coagulantes, na qual o SF causava maior efeito de acidificação em comparação com o PAC (Figura 5.41), deveu-se pelas diferenças referentes ao grau de polimerização entre as espécies químicas utilizadas no estudo (SHI et al., 2007). O ligeiro aumento do valor do pH das soluções ocasionado pelo CA, por sua vez, foi devido às alterações nos grupos funcionais existentes no adsorvente, como ácidos carboxílicos. O efeito, de acordo com estudos, foi visto por estar intimamente relacionado com a densidade desses grupos na superfície do composto poroso (FANNING & VANNICE, 1993; AL-DEGS et al., 2008).

O floculante PA, por sua vez, não influenciou de forma significativa o valor de pH das soluções de reação quando utilizado na presença de SF e PAC. Quando utilizado em conjunto com o CA, entretanto, o floculante PA foi responsável por uma acidificação da solução de reação. Muito provavelmente os grupos funcionais existentes no monômero de acrilamida, como os vinílicos, foram os responsáveis por causar variações no pH. Esses grupos, entretanto, aparentemente foram completamente neutralizados na presença dos sais metálicos (SINGH et al., 2000; AHMAD et al., 2008; BROSTOW et al., 2009;

EDOMWONYI-OTU & ADELAKUN, 2018). A variação do pH da solução de tratamento é um importante critério na escolha dos coagulantes e floculantes. De acordo com estudos, tem sido preferível menores variações de pH no tratamento de efluentes pois resultam em menores consumos de neutralizantes (DE FEO et al., 2008; CONSTANTINO & YAMAMURA, 2009).

Figura 5.41. Concentração dos fatores AR114, SF, PAC, CA e PA (mg L⁻¹) em função do valor de pH das soluções de reação. As barras representavam um intervalo de confiança de 95%.



Elaborado pelo autor

Influência dos fatores na condutividade elétrica

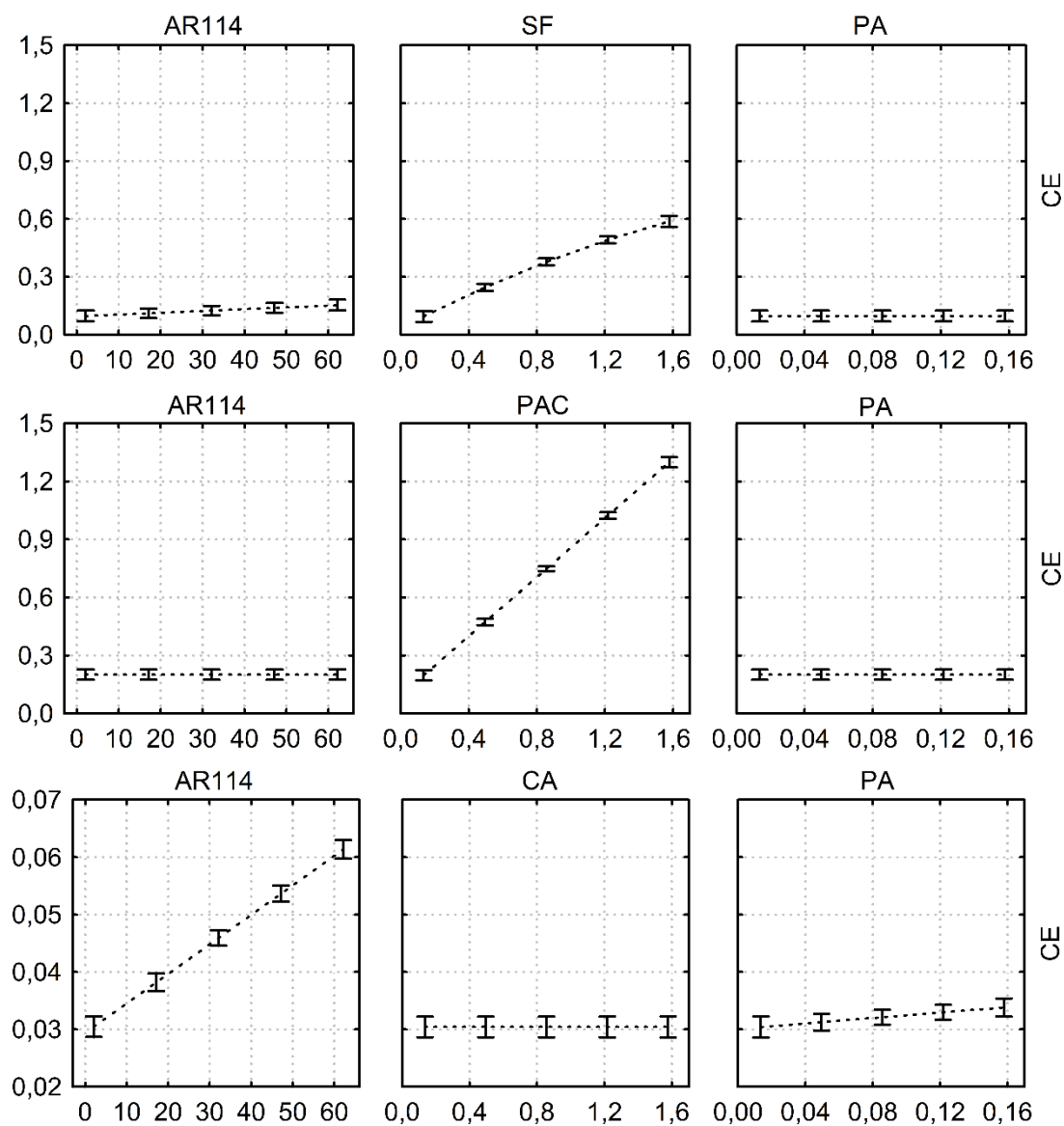
O aumento da CE ocasionado pelo AR114 deveu-se aos grupos funcionais ionizáveis, como os sulfônicos, que eram também responsáveis por proporcionar a solubilidade desse corante na água (HÅKANSSON et al., 2006). Essa importante propriedade foi vista por poder ser utilizada na síntese de semicondutores, circuitos elétricos e placas fotovoltaicas (GÜRSES et al., 2003; BOUZIDI et al., 2017). O efeito do aumento da CE causado pelos coagulantes metálicos foi devido ao fato de que essas espécies químicas, quando dissolvidas em solução aquosa, agem como carregadores de carga (MANSOUR et al., 2010). O efeito, demonstrado na Figura 5.42, corroborou com descrições de estudos anteriores, no qual, tanto os coagulantes a base de ferro quanto os de alumínio foram também responsáveis por aumento da CE de soluções aquosas (MO et al., 2007; GUTIÉRREZ et al., 2008; MIRANDA et al. 2015). Estudos de CHUANG et al. (2007), inclusive, relataram um aumento da CE de proporções lineares em função da concentração do coagulante PAC, como visto no estudo atual.

O adsorvente CA, que não influenciou de forma significativa a CE da solução de reação, provavelmente continha pouca quantidade de minerais solúveis em sua composição. De acordo com relatos de AHMEDNA et al. (2000) e GAMBY et al. (2001), as estruturas e a composições dos CAs foram vistos por definir suas capacidades de condução de energia elétrica. Em geral, minerais solúveis têm sido responsáveis pelos aumentos de CE vistos nos CAs, uma característica, inclusive, não desejável em tratamentos de resíduos, pois podem significar a presença impurezas, como cinzas e minerais (AHMEDNA et al., 2000). DĄBROWSKI et al. (2005) enfatizou que, em tratamentos adsorptivos, tem sido preferível que o CA tenha alto teor de carbono e poucos componentes inorgânicos.

O efeito de aumento de CE ocasionado pela PA, observado quando a mesma foi utilizada com o CA, deveu-se, provavelmente, pela liberação de íons Na^+ por grupos funcionais como o formiato de sódio, existentes na molécula da poliacrilamida (EDOMWONYI-OTU & ADELAKUN, 2018). O fenômeno, entretanto, foi visto por depender de características, como a carga do polímero e também do grau de polimerização do mesmo (YANG et al., 2004). Em termos de *performance*, também foi aconselhado a utilização de reagentes que resultem em menores aumentos de CE durante os tratamentos, em especial, devido a processos de pós-tratamento mais simples e de menores custos (MIRANDA et al., 2015). Ressalta-se que a PA não foi vista por

influenciar de forma significativa a CE da solução reação quando utilizado com os coagulantes metálicos SF e PAC.

Figura 5.42. Concentração dos fatores AR114, SF, PAC, CA e PA (mg L^{-1}) em função da CE (mS/cm) das soluções de reação. As barras representavam um intervalo de confiança de 95%.



Elaborado pelo autor

Influência dos fatores na eficiência da descoloração

Os resultados obtidos, nos quais o SF demonstrou-se mais eficiente do que o PAC na ED do corante AR114, corroboraram com estudos anteriores feitos no tratamento de

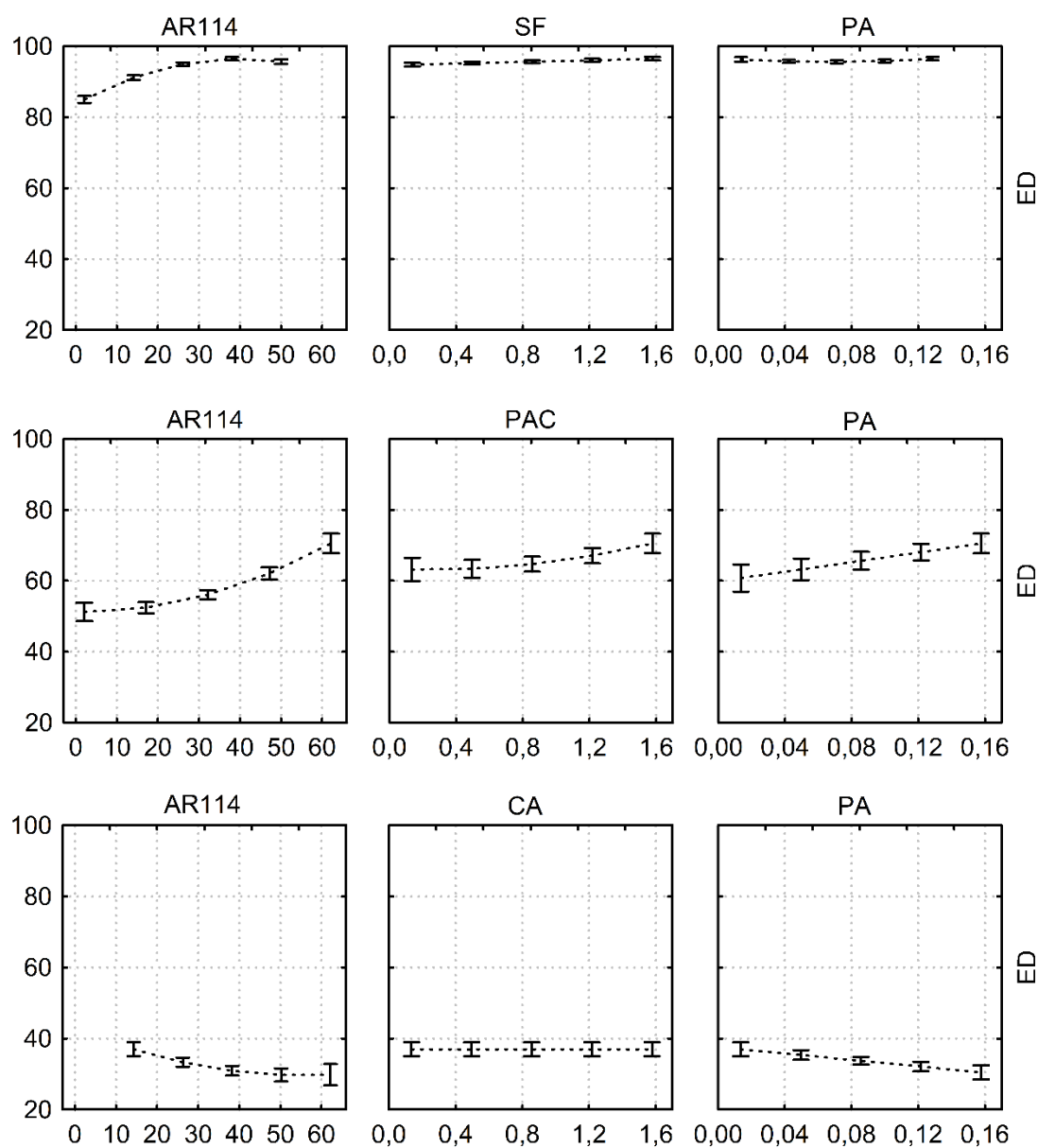
água de abastecimento, efluentes de aterros sanitários e têxteis, em que coagulantes a base de ferro detinham melhores *performances* em comparação com os de alumínio (AMOKRANE et al., 1997; PATEL & VASHI, 2010; WAN et al., 2019). A eficiência dos coagulantes, entretanto, foi vista por ser influenciada por diversos fatores, entre eles, as características físico-químicas das soluções a serem tratadas, do tipo, dosagem, grau de polimerização, estado de oxidação dos coagulantes, além das condições do processo, como o valor do pH, temperatura, intensidade da agitação e interações hidrodinâmicas (KOPRIVANAC et al., 1993; VERMA et al., 2012; TETTEH & RATHILAL, 2019). Com o intuito de aproximar as condições laboratoriais com escalas reais de tratamento de efluentes, geralmente feito em equipamentos chamados de decantadores, as reações de coagulação/floculação e adsorção têm sido frequentemente feitas de acordo com procedimentos denominados de *Jar-tests* (HUDSON & WAGNER, 1981).

Se tratando do adsorvente, embora o CA tenha apresentado um médio desempenho, WALKER & WEATHERLEY (1997) comentaram que moléculas de corantes geralmente apresentam um tamanho relativamente grande, o que foi visto por dificultar sua difusão para as partículas de carbono. Os grupos funcionais ácidos existentes no corante AR114, de acordo com os autores, também têm tendido a terem menor afinidade em comparação com os corantes básicos. Estudos anteriores, entretanto, demonstraram que a superfície do CA podia ser modificada por métodos físicos e químicos e ocasionar em uma melhora na *performance* na remoção de corantes e poluentes (RANDTKE & JEPSEN, 1981; WALKER & WEATHERLEY, 1997; CHEN et al., 2003; ÓRFÃO et al., 2006; JIUHUI, 2008; KATHERESAN et al., 2018; TIAN et al., 2018).

O floculante PA, por sua vez, corroborou relatos publicados na literatura e indicou melhorias na *performance* de processos de sedimentação ao ser utilizado com coagulantes a base de ferro e alumínio (AMOKRANE et al., 1997; ZHU et al., 2004; AHMAD et al., 2008; MUDHOO et al., 2010). De acordo com ZAHARIA et al. (2012), os polímeros propiciam um processo de adsorção e ligação entre as partículas coloidais, melhorando o desempenho da descolorização de soluções que contêm corantes dissolvidos. A eficiência do processo, entretanto, foi vista por depender das condições físicas e químicas das soluções de tratamento, além de aspectos como a sua carga iônica, peso molecular e a dosagem dos polímeros (TATSI et al., 2003; DAIFA et al., 2019). Caso as forças eletrostáticas entre o floculante e o corante não sejam favoráveis em termos de atração, a

precipitação pode não ocorrer, como observado na Figura 5.43, quando a poliacrilamida aniônica foi responsável por diminuir a ED quando utilizado na presença do CA.

Figura 5.43. Concentração dos fatores AR114, SF, PAC, CA e PA (mg L^{-1}) em função da ED (%) das soluções de reação. As barras representavam um intervalo de confiança de 95%.



Elaborado pelo autor

Influência dos fatores na ecotoxicidade

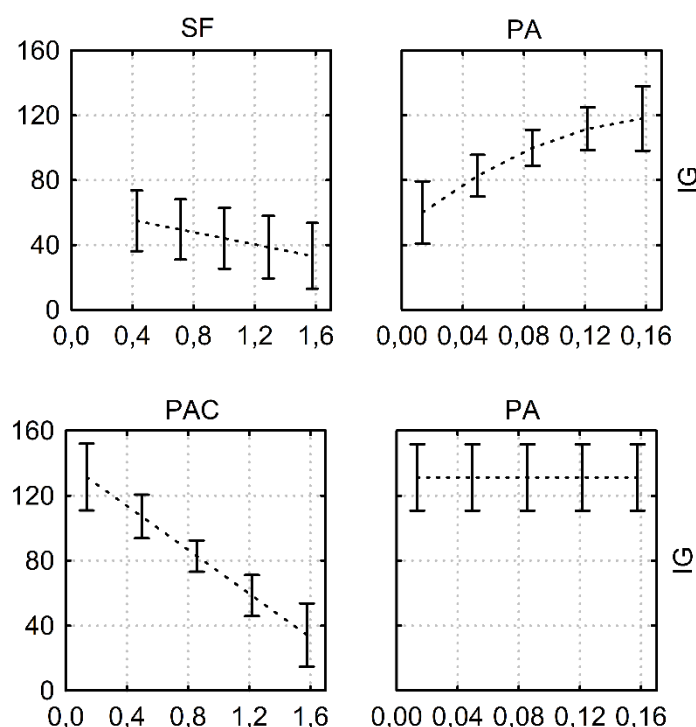
Ainda que relatos tenham demonstrado que o corante AR114 era responsável por apresentar efeitos de genotoxicidade e carcinogenicidade (NTP et al., 1991; REIFFERSCHIED & HEIL, 1996; JHA et al., 2016), no estudo atual, soluções aquosas com até 100 mg L⁻¹ desse corante não foram responsáveis por influenciar de forma significativa o IG da *L. sativa*. Se tratando do coagulante a base de ferro, concentrações acima de 0,14 mg L⁻¹ de SF foram vistas por apresentarem efeitos ecotoxicológicos significativos na germinação da alface (Figura 5.44). Estudos já haviam indicado que o excesso de ferro e uso de coagulantes a base desse metal em efluentes poderiam ocasionar em severas transformações em ecossistemas, afetar o desenvolvimento da vida aquática e causar danos ao meio ambiente (EL AZHER et al., 2008; RYBAK & JONIAK, 2018a; TETTEH & RATHILAL, 2019).

Quanto ao coagulante a base de alumínio, em nosso estudo, concentrações acima de 0,35 mg L⁻¹ de PAC resultaram em uma diminuição significativa no IG da *L. sativa* (Figura 5.44). O alumínio, quando em excesso, também foi visto por deter um certo potencial ecotoxicológico. De acordo com estudos, concentrações excessivas desse elemento foi vista por ocasionar danos em cultivos agrícolas, influenciar no meio ambiente, no desenvolvimento de organismos aquáticos, e tem sido relacionado a desordens neurodegenerativas em humanos (CAMPBELL, 2002; AL-MUTAIRI, 2006; FERREIRA et al., 2006; RYBAK & JONIAK, 2018b; TETTEH & RATHILAL, 2019). Os efeitos vistos no estudo, entretanto, podem ter sido devido aos ânions sulfato e cloreto, que provavelmente contribuíram quanto a ecotoxicidade dos compostos utilizados nas reações de coagulação (STEPHENSON & DUFF, 1996; VEPSÄLÄINEN et al., 2011). Outro aspecto referiu-se ao valor do pH da solução que, embora tenha tido pouca variação, também pôde ter influenciado de forma significativa na fitotoxicidade das soluções (FOY, 1992).

O CA não foi responsável por ocasionar alterações significativas na ecotoxicidade da solução de tratamento em concentrações de até 1,6 mg L⁻¹, corroborando estudos que indicavam que esse adsorvente apresentava alta eficiência na diminuição da toxicidade de águas residuais, poluentes e toxinas (MARGOT et al., 2013; TARTAGLIONE et al., 2016; EL KHOURY et al., 2018; WONG et al., 2018). Quanto a PA, ainda que o monômero da acrilamida tenha sido considerado como potencialmente carcinogênico e neurotóxico a seres humanos (RUDÉN, 2004), nesta investigação, não influenciou de

forma negativa a ecotoxicidade da solução em concentrações de até $0,16 \text{ mg L}^{-1}$. O polímero, inclusive, foi responsável por atenuar de forma significativa o efeito ecotóxico do SF. TEH et al. (2016) comenta que o efeito toxicológico causado por polímeros utilizados no tratamento de águas residuais ainda não foi completamente elucidado. Até o presente momento, o grau de toxicidade que os polímeros desse monômero apresentam dependem de sua ramificação e também de sua carga iônica (BOLTO & GREGORY, 2007; COSTA et al., 2014).

Figura 5.44. Concentração dos fatores SF, PAC e PA (mg L^{-1}) em função do IG (%) das soluções de reação. As barras representavam um intervalo de confiança de 95%.



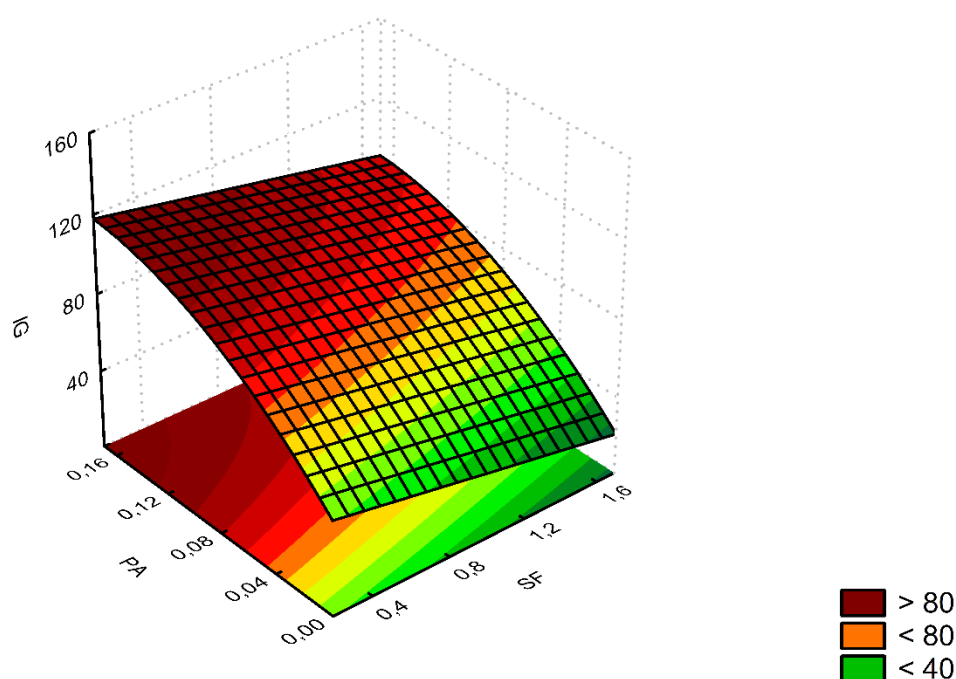
Elaborado pelo autor

Estudo das reações de sedimentabilidade por método de superfície de resposta

Os DCCRs utilizados nos experimentos, além de propiciarem o cálculo dos efeitos dos fatores e a variabilidade experimental, foram utilizados com sucesso na construção de gráficos em três dimensões, chamados de superfície de resposta. Gráficos de superfície de resposta, utilizados para caracterizar a relação entre a resposta de dois fatores de interesse, têm propiciado a visualização dos resultados e facilitado a interpretação dos

dados (MASON et al., 2003; RODRIGUES & IEMMA, 2005; MAINARDI & BIDOIA, 2020b). Esse tipo de gráfico, frequentemente utilizado na avaliação de importantes características de modelos estatísticos, como o comportamento e sensibilidade das variáveis, também tem sido amplamente utilizado na identificação de áreas que propiciavam as melhores respostas mediante a determinadas condições experimentais (KIM, 2016; MA et al., 2017). A abordagem tem propiciado a otimização das variáveis de experimentos científicos e parâmetros operacionais de processos industriais (PAZ et al., 2017; KAINTHOLA et al., 2019; LI et al., 2019). Neste estudo, como demonstrado nas Figuras 5.45, 5.46, 5.47, 5.48 e 5.49, os gráficos de superfície de respostas proporcionaram a determinação das regiões que apresentavam menores índices de ecotoxicidade e maiores índices de descoloração da solução de reação.

Figura 5.45. Superfície de resposta dos valores do IG (%) em função das concentrações de SF e PA (mg L⁻¹).



Elaborado pelo autor

Figura 5.46. Superfície de resposta dos valores da ED (%) em função das concentrações de SF e PA (mg L^{-1}).

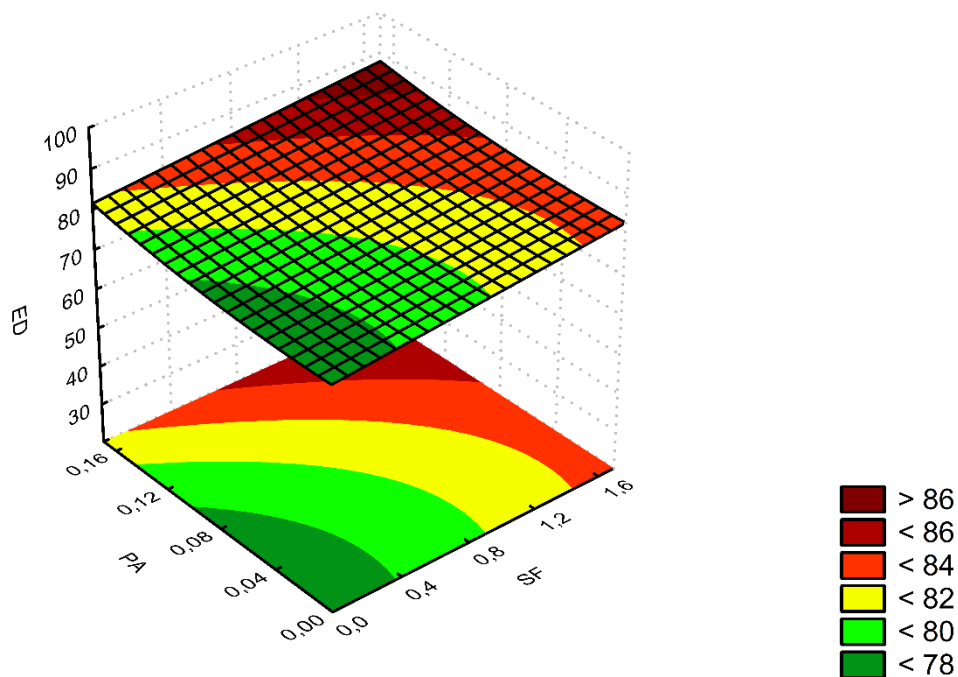
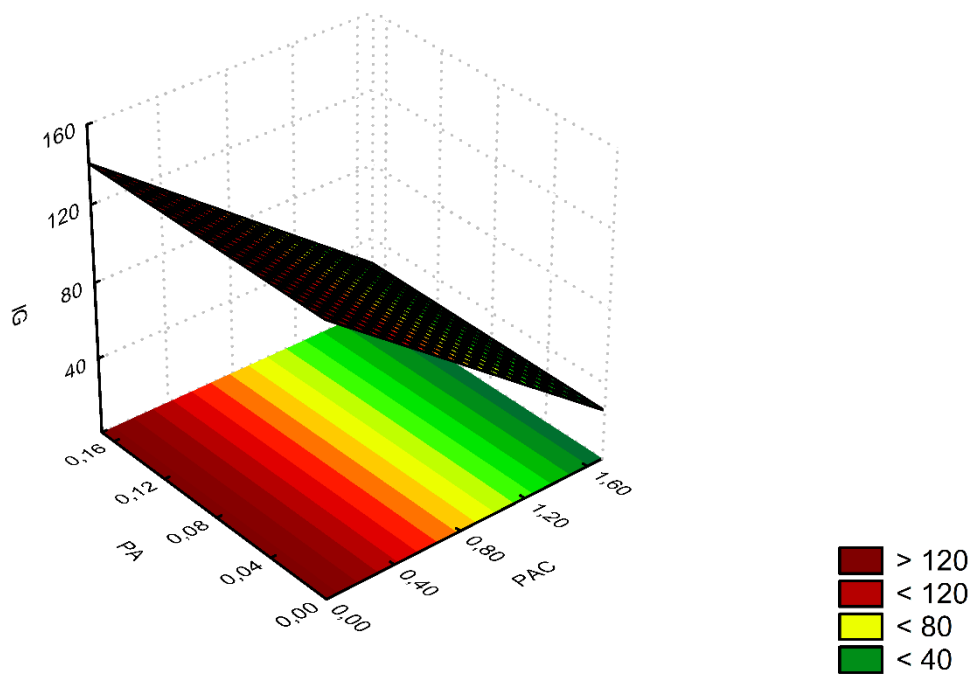


Figura 5.47. Superfície de resposta dos valores do IG em função das concentrações de PAC e PA (mg L^{-1}).



Elaborado pelo autor

Figura 5.48. Superfície de resposta dos valores da ED (%) em função das concentrações de PAC e PA (mg L^{-1}).

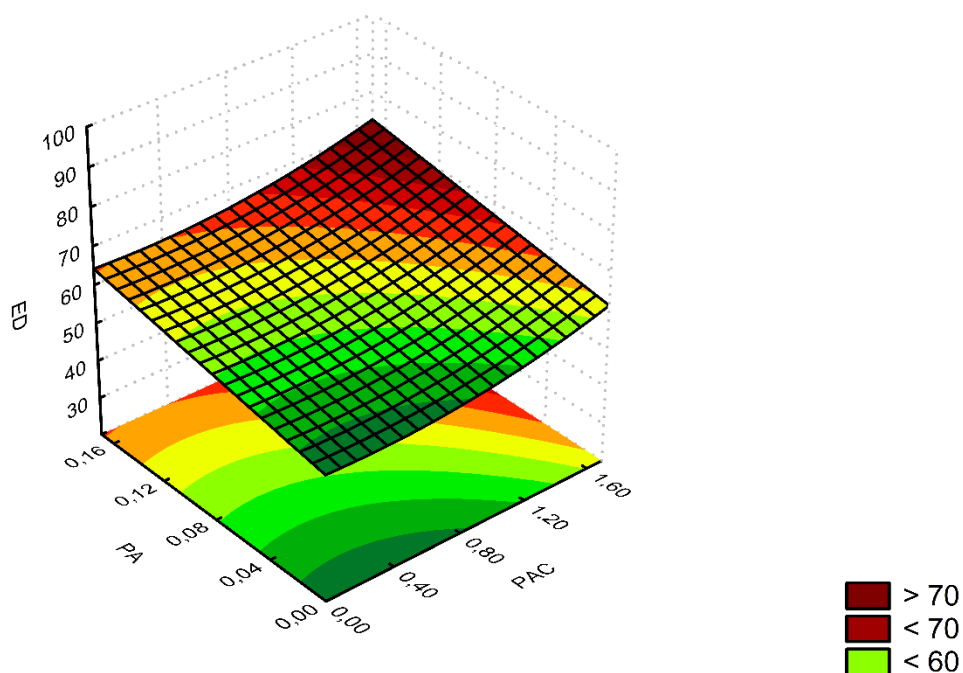
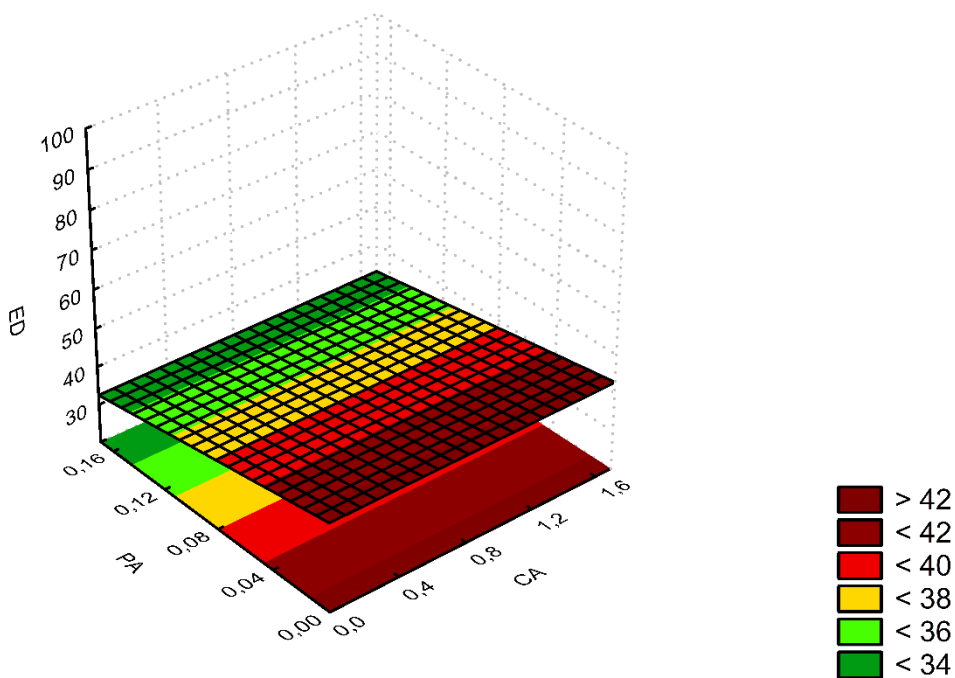


Figura 5.49. Superfície de resposta dos valores da ED (%) em função das concentrações de CA e PA (mg L^{-1}).



Elaborado pelo autor

Conclusões

Neste capítulo, foi concluído que soluções aquosas com até 100 mg L⁻¹ de corante AR114 não eram responsáveis por causar efeitos de fitotoxicidade na germinação de sementes de *L. sativa*. Através do estudo dos efeitos dos fatores das reações de coagulação, floculação e adsorção se utilizando dos DCCRs, pôde-se evidenciar que baixas concentrações de apenas 0,14 mg L⁻¹ de SF, 0,35 mg L⁻¹ de PAC e 0,14 mg L⁻¹ de CA, juntamente com as respectivas presenças de 0,16; 0,16 e 0,014 mg L⁻¹ de PA, foram capazes de remover cerca de 81,37±1,33; 53,73±2,33 e 41,99±3,55% da coloração de uma solução que continha 2,0 mg L⁻¹ de corante AR114. As condições obtidas foram responsáveis por ocasionar os maiores índices de remoção de cor e os menores efeitos ecotoxicológicos quanto ao IG da *L. sativa*. Por meio dos modelos fatorais, foi também possível calcular que o aumento de 0,1 mg L⁻¹ na concentração de PA foi responsável por aumentar 6,74% a ED quando utilizado com o PAC e diminuir 49,31% os efeitos ecotoxicológicos da solução quando utilizado em conjunto com o SF. Todos os fatores utilizados no estudo, o corante AR114, coagulantes SF e PAC, adsorvente CA e floculante PA, foram responsáveis por causar alterações significativas no valor de pH e condutividade elétrica (CE) das soluções, com exceção do CA, que não influenciou a CE.

Considerações finais

Os métodos de coagulação/floculação e adsorção, ainda que dependam fortemente das condições de reação, como evidenciado neste estudo, demonstrou-se viável na remoção de corantes de soluções aquosas, preferivelmente feito com a utilização de baixas concentrações de compostos sedimentadores. O estudo das reações físico-químicas por meio de modelos estatísticos fatoriais, além de fornecer estimativas quanto as concentrações de reagentes que propiciavam os melhores índices de remoção de cor, também foi capaz de inferir as concentrações que ocasionavam os menores efeitos ecotoxicológicos, assim, favorecer de forma significativa a implementação de métodos de sedimentação em escalas reais de tratamento de efluentes têxteis. Recomenda-se, contudo, considerar as peculiaridades de cada efluente, assim como as características das estações de tratamento, o custo, a disponibilidade, e também os efeitos ecotoxicológicos que coagulantes, floculantes e adsorventes utilizados nas reações de tratamento podem apresentar caso estejam em excesso.

Referências Bibliográficas

- AHMAD, A. A.; HAMEED, B. H. Reduction of COD and color of dyeing effluent from a cotton textile mill by adsorption onto bamboo-based activated carbon. **Journal of Hazardous Materials**, v. 172, n. 2–3, p. 1538–1543, dez. 2009.
- AHMAD, A.; WONG, S.; TENG, T.; ZUHAIRI, A. Improvement of alum and PACl coagulation by polyacrylamides (PAMs) for the treatment of pulp and paper mill wastewater. **Chemical Engineering Journal**, v. 137, n. 3, p. 510–517, 15 abr. 2008.
- AHMEDNA, M.; MARSHALL, W. E.; RAO, R. M. Production of granular activated carbons from select agricultural by-products and evaluation of their physical, chemical and adsorption properties1Louisiana Agricultural Experiment Station manuscript 99-21-0066.1. **Bioresource Technology**, v. 71, n. 2, p. 113–123, jan. 2000.
- AL-DEGS, Y. S.; EL-BARGHOUTHI, M. I.; EL-SHEIKH, A. H.; WALKER, G. M. Effect of solution pH, ionic strength, and temperature on adsorption behavior of reactive dyes on activated carbon. **Dyes and Pigments**, v. 77, n. 1, p. 16–23, 1 jan. 2008.
- ALMEIDA, V. C.; VARGAS, A. M. M.; GARCIA, J. C.; LENZI, E.; OLIVEIRA, C. C.; NOZAKI, J. Simultaneous Determination of the Textile Dyes in Industrial Effluents by First-Order Derivative Spectrophotometry. **Analytical Sciences**, v. 25, n. 4, p. 487–492, 2009.
- AL-MUTAIRI, N. Z. Coagulant toxicity and effectiveness in a slaughterhouse wastewater treatment plant. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 65, n. 1, p. 74–83, set. 2006.
- AMOKRANE, A.; COMEL, C.; VERON, J. Landfill leachates pretreatment by coagulation-flocculation. **Water Research**, v. 31, n. 11, p. 2775–2782, nov. 1997.
- ARAÚJO, A. S. F.; MONTEIRO, R. T. R. Plant bioassays to assess toxicity of textile sludge compost. **Scientia Agricola**, v. 62, n. 3, p. 286–290, jun. 2005.
- ARSLAN, I.; BALCIOĞLU, I. A. Degradation of commercial reactive dyestuffs by heterogenous and homogenous advanced oxidation processes: a comparative study. **Dyes and Pigments**, v. 43, n. 2, p. 95–108, ago. 1999.
- AZENHA, Â. Textile workers. **Kanerva's Occupational Dermatology**, p. 1-17, 2018.
- BEDOUI, A.; TIGINI, V.; GHEDIRA, K.; VARESE, G. C.; CHEKIR GHEDIRA, L. Evaluation of an eventual ecotoxicity induced by textile effluents using a battery of biotests. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 22, n. 21, p. 16700–16708, nov. 2015.
- BELTRAME, L. T. C. **Caracterização de Efluente Têxtil e Proposta de Tratamento**. 2000. 161 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2000.
- BOLTO, B.; GREGORY, J. Organic polyelectrolytes in water treatment. **Water Research**, v. 41, n. 11, p. 2301–2324, jun. 2007.
- BOUZIDI, A.; YAHIA, I. S.; EL-SADEK, M. S. A. Novel and highly stable indigo (C.I. Vat Blue I) organic semiconductor dye: Crystal structure, optically diffused reflectance and the electrical conductivity/dielectric behaviors. **Dyes and Pigments**, v. 146, p. 66–72, nov. 2017.

- BOX, G. E. P.; HUNTER, J. S. Multi-Factor Experimental Designs for Exploring Response Surfaces. **The Annals of Mathematical Statistics**, v. 28, n. 1, p. 195–241, mar. 1957.
- BROSTOW, W.; LOBLAND; H. H., PAL, S.; SINGH, R. P. Polymeric flocculants for wastewater and industrial effluent treatment. **Journal of Materials Education**, v. 31, n. 3-4, p. 157-166, 2009.
- BRUSCO, M.; STEINLEY, D. Psychometrics: Combinatorial Data Analysis. **International Encyclopedia of the Social & Behavioral Sciences**. Elsevier, 2015. p. 431–435.
- CAMPBELL, A. The potential role of aluminium in Alzheimer's disease. **Nephrology Dialysis Transplantation**, v. 17, n. suppl 2, p. 17–20, 1 mar. 2002.
- CARMEN, Z.; DANIELA, S. Textile Organic Dyes – Characteristics, Polluting Effects and Separation/Elimination Procedures from Industrial Effluents – A Critical Overview. **Organic Pollutants Ten Years After the Stockholm Convention - Environmental and Analytical Update**, 24 fev. 2012.
- CHARLES, J.; SANCEY, B.; MORIN-CRINI, N.; BADOT, P.-M.; DEGIORGI, F.; TRUNFIO, G.; CRINI, G. Evaluation of the phytotoxicity of polycontaminated industrial effluents using the lettuce plant (*Lactuca sativa*) as a bioindicator. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 74, n. 7, p. 2057–2064, out. 2011.
- CHEN, J. P.; WU, S.; CHONG, K.-H. Surface modification of a granular activated carbon by citric acid for enhancement of copper adsorption. **Carbon**, v. 41, n. 10, p. 1979–1986, 2003.
- CHRISTENSEN, R. **Analysis of variance, design, and regression: applied statistical methods**. CRC Press, 1996.
- CHUANG, S. H.; CHANG, T. C.; OUYANG, C. F.; LEU, J. M. Colloidal silica removal in coagulation processes for wastewater reuse in a high-tech industrial park. **Water Science and Technology**, v. 55, n. 1–2, p. 187–195, 1 jan. 2007.
- CONAGIN, A. Delineamentos “compostos centrais ortogonais, rotacionais e divisíveis em blocos”. **Bragantia**, v. 41, n. 1, p. 49–56, 1982.
- CONSTANTINO, A. F.; YAMAMURA, V. D. Redução do gasto operacional em estação de tratamento de água utilizando o PAC. **Simpósio de Pós-Graduação em Engenharia Urbana. Anais. Maringá-PR**, 2009.
- COOPER, P. Removing colour from dyehouse waste waters — a critical review of technology available. **Journal of the Society of Dyers and Colourists**, v. 109, n. 3, p. 97–100, 1993.
- CORROQUÉ, N. A. **Avaliação da toxicidade do azocorante Acid Red 114 antes e após processo de biodegradação por meio de um consórcio de microorganismos**. 2014. 104 p. Dissertação (Mestrado em Ciências Biológicas (Biologia Celular e Molecular) - Universidade Estadual Paulista Júlio De Mesquita Filho, Rio Claro, 2014.
- COSTA, R.; PEREIRA, J. L.; GOMES, J.; GONÇALVES, F.; HUNKELER, D.; RASTEIRO, M. G. The effects of acrylamide polyelectrolytes on aquatic organisms: Relating toxicity to chain architecture. **Chemosphere**, v. 112, p. 177–184, out. 2014.

- DĄBROWSKI, A.; PODKOŚCIELNY, P.; HUBICKI, Z.; BARCZAK, M. Adsorption of phenolic compounds by activated carbon—a critical review. **Chemosphere**, v. 58, n. 8, p. 1049–1070, fev. 2005.
- DAIFA, M.; SHMOELI, E.; DOMB, A. J. Enhanced flocculation activity of polyacrylamide-based flocculant for purification of industrial wastewater. **Polymers for Advanced Technologies**, v. 30, n. 10, p. 2636–2646, out. 2019.
- DE FEO, G.; DE GISI, S.; GALASSO, M. Definition of a practical multi-criteria procedure for selecting the best coagulant in a chemically assisted primary sedimentation process for the treatment of urban wastewater. **Desalination**, v. 230, n. 1–3, p. 229–238, set. 2008.
- DENTEL, S. K. Coagulant control in water treatment. **Critical Reviews in Environmental Control**, v. 21, n. 1, p. 41–135, jan. 1991.
- DOTTO, J.; FAGUNDES-KLEN, M. R.; VEIT, M. T.; PALÁCIO, S. M.; BERGAMASCO, R. Performance of different coagulants in the coagulation/flocculation process of textile wastewater. **Journal of Cleaner Production**, v. 208, p. 656–665, jan. 2019.
- DRAPER, N. R.; SMITH, H. **Applied regression analysis**. John Wiley & Sons, 1998.
- DUAN, J.; GREGORY, J. Coagulation by hydrolysing metal salts. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 100–102, p. 475–502, fev. 2003.
- EDOMWONYI-OTU, L. C.; ADELAKUN, D. O. Effect of heavy molecular weight polymer on quality of drinking water. **Materials Today Communications**, v. 15, p. 337–343, jun. 2018.
- EL AZHER, N.; GOURICH, B.; VIAL, C.; SOULAMI, M. B.; ZIYAD, M. Study of ferrous iron oxidation in Morocco drinking water in an airlift reactor. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, v. 47, n. 9–10, p. 1877–1886, set. 2008.
- EL KHOURY, R.; CHOQUE, E.; EL KHOURY, A.; SNINI, S.; CAIRNS, R.; ANDRIANTSIFERANA, C.; MATHIEU, F. OTA Prevention and Detoxification by Actinobacterial Strains and Activated Carbon Fibers: Preliminary Results. **Toxins**, v. 10, n. 4, p. 137, 24 mar. 2018.
- ELETTA, O. a. A.; MUSTAPHA, S. I.; AJAYI, O. A.; AHMED, A. T. Optimization of dye removal from textile wastewater using activated carbon from sawdust. **Nigerian Journal of Technological Development**, v. 15, n. 1, p. 26–32, 7 mar. 2018.
- FANNING, P. E.; VANNICE, M. A. A DRIFTS study of the formation of surface groups on carbon by oxidation. **Carbon**, v. 31, n. 5, p. 721–730, 1993.
- FARIA, P. C. C.; ÓRFÃO, J. J. M.; PEREIRA, M. F. R. Adsorption of anionic and cationic dyes on activated carbons with different surface chemistries. **Water Research**, v. 38, n. 8, p. 2043–2052, abr. 2004.
- FERREIRA, R. de P.; MOREIRA, A.; RASSINI, J. B. **Toxidez de alumínio em culturas anuais**. São Carlos: Embrapa Pecuária Sudeste, 2006.
- FISHER, R. A. Design of Experiments. **BMJ**, v. 1, n. 3923, p. 554–554, 14 mar. 1936.
- FJÄLLBORG, B.; LI, B.; NILSSON, E.; DAVE, G. Toxicity Identification Evaluation of Five Metals Performed with Two Organisms (*Daphnia magna* and *Lactuca sativa*).

Archives of Environmental Contamination and Toxicology, v. 50, n. 2, p. 196–204, fev. 2006.

FOY, C. D. Soil Chemical Factors Limiting Plant Root Growth. *In*: HATFIELD, J. L.; STEWART, B. A. **Limitations to Plant Root Growth**. Advances in Soil Science. New York, NY: Springer, 1992. p. 97–149.

FRANZOL, A.; REZENDE, M. C. Estabilidade de emulsões: um estudo de caso envolvendo emulsionantes aniônico, catiônico e não-iônico. **Polímeros**, v. 25, n. SPE, p. 1–9, dez. 2015.

FREITAS, T. K. F. S.; ALMEIDA, C. A.; MANHOLER, D. D.; GERALDINO, H. C. L.; DE SOUZA, M. T. F.; GARCIA, J. C. Review of Utilization Plant-Based Coagulants as Alternatives to Textile Wastewater Treatment. *In*: MUTHU, S. S. **Detox Fashion: Waste Water Treatment**. Textile Science and Clothing Technology. Singapore: Springer, 2018. p. 27–79.

GAMBY, J.; TABERNA, P. L.; SIMON, P.; FAUVARQUE, J. F.; CHESNEAU, M. Studies and characterisations of various activated carbons used for carbon/carbon supercapacitors. **Journal of Power Sources**, v. 101, n. 1, p. 109–116, out. 2001.

GANESH, R.; BOARDMAN, G. D.; MICHELSEN, D. Fate of azo dyes in sludges. **Water Research**, v. 28, n. 6, p. 1367–1376, jun. 1994.

GEORGIU, D.; AIVAZIDIS, A.; HATIRAS, J.; GIMOUHOPOULOS, K. Treatment of cotton textile wastewater using lime and ferrous sulfate. **Water Research**, v. 37, n. 9, p. 2248–2250, maio 2003.

GOSAVI, V. D.; SHARMA, S. A general review on various treatment methods for textile wastewater. **Journal of Environmental Science, Computer Science and Engineering & Technology**, v. 3, p. 29–39, 2014.

GUARATINI, C. C. I.; ZANONI, M. V. B. Corantes têxteis. **Química Nova**, v. 23, n. 1, p. 71–78, fev. 2000.

GUPTA, V. K.; ALI, I.; SUHAS; MOHAN, D. Equilibrium uptake and sorption dynamics for the removal of a basic dye (basic red) using low-cost adsorbents. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 265, n. 2, p. 257–264, set. 2003.

GÜRSES, A.; YALÇIN, M.; DOGAR, C. Removal of Remazol Red RB by using Al (III) as coagulant-flocculant: effect of some variables on settling velocity. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 146, n. 1–4, p. 297–318, 2003.

GUTIÉRREZ, G.; LOBO, A.; ALLENDE, D.; CAMBIELLA, A.; PAZOS, C.; COCA, J.; BENITO, J. M. Influence of Coagulant Salt Addition on the Treatment of Oil-in-Water Emulsions by Centrifugation, Ultrafiltration, and Vacuum Evaporation. **Separation Science and Technology**, v. 43, n. 7, p. 1884–1895, maio 2008

HÅKANSSON, E.; LIN, T.; WANG, H.; KAYNAK, A. The effects of dye dopants on the conductivity and optical absorption properties of polypyrrole. **Synthetic Metals**, v. 156, n. 18–20, p. 1194–1202, nov. 2006.

HOFFMAN, D. J.; RATTNER, B. A.; BURTON, G. A.; CAIRNS, J. **Handbook of ecotoxicology**. CRC press, 2002.

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

- HOLME, I. Recent developments in colorants for textile applications. **Surface Coatings International Part B: Coatings Transactions**, v. 85, n. 4, p. 243–264, nov. 2002.
- HOOPER, D.; COUGHLAN, J.; MULLEN, M. R. Structural equation modelling: guidelines for determining model fit. **Electronic Journal of Business Research Methods**, 6: 53–60. 2008.
- HUDSON, H. E.; WAGNER, E. G. Conduct and uses of jar tests. **Journal - American Water Works Association**, v. 73, n. 4, p. 218–223, abr. 1981.
- HUNGER, K. Toxicology and toxicological testing of colorants. **Review of Progress in Coloration and Related Topics**, v. 35, p. 76, 2005.
- ISLAM, M. R.; MOSTAFA, M. G. Characterization of textile dyeing effluent and its treatment using polyaluminum chloride. **Applied Water Science**, v. 10, n. 5, p. 119, maio 2020.
- JHA, P.; JOBBY, R.; DESAI, N. S. Remediation of textile azo dye acid red 114 by hairy roots of *Ipomoea carnea* Jacq. and assessment of degraded dye toxicity with human keratinocyte cell line. **Journal of Hazardous Materials**, v. 311, p. 158–167, jul. 2016.
- JIANG, J.-Q. The role of coagulation in water treatment. **Current Opinion in Chemical Engineering**, v. 8, p. 36–44, maio 2015.
- JIUHUI, Q. U. Research progress of novel adsorption processes in water purification: A review. **Journal of environmental sciences**, v. 20, n. 1, p. 1–13, 2008.
- KAINTHOLA, J.; KALAMDHAD, A. S.; GOUD, V. V. Optimization of methane production during anaerobic co-digestion of rice straw and hydrilla verticillata using response surface methodology. **Fuel**, v. 235, p. 92–99, jan. 2019.
- KATHERESAN, V.; KANSEDO, J.; LAU, S. Y. Efficiency of various recent wastewater dye removal methods: A review. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 6, n. 4, p. 4676–4697, ago. 2018.
- KAYKIOGLU, G.; GUNES, E. Comparison of acid red 114 Dye adsorption by Fe₃O₄ and Fe₃O₄ impregnated rice husk ash. **Journal of Nanomaterials**, v. 2016, 2016.
- KIM, S.-C. Application of response surface method as an experimental design to optimize coagulation–flocculation process for pre-treating paper wastewater. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 38, p. 93–102, jun. 2016.
- KOPRIVANAC, N.; BOSANAC, G.; GRABARIC, Z.; PAPIC, S. Treatment of wastewaters from dye industry. **Environmental Technology**, v. 14, n. 4, p. 385–390, abr. 1993.
- KUSHWAHA, J. P.; SRIVASTAVA, V. C.; MALL, I. D. Treatment of dairy wastewater by commercial activated carbon and bagasse fly ash: Parametric, kinetic and equilibrium modelling, disposal studies. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 10, p. 3474–3483, maio 2010.
- LEE, C. S.; ROBINSON, J.; CHONG, M. F. A review on application of flocculants in wastewater treatment. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 92, n. 6, p. 489–508, nov. 2014.
- LEE, K. E.; MORAD, N.; TENG, T. T.; POH, B. T. Development, characterization and the application of hybrid materials in coagulation/flocculation of wastewater: A review. **Chemical Engineering Journal**, v. 203, p. 370–386, set. 2012.

- LI, Z.; GERDROODBARY, M. B.; VALIPOUR, P.; MORADI, R.; BABAZADEH, H. The optimization via response surface method for micro hydrogen gas actuator. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 44, n. 59, p. 31633–31643, nov. 2019.
- LIN, S. H.; PENG, C. F. Continuous treatment of textile wastewater by combined coagulation, electrochemical oxidation and activated sludge. **Water research**, v. 30, n. 3, p. 587-592, 1996.
- LITU, L.; CIOBANU, G.; CÎMPEANU, S. M.; KOTOVA, O.; CIOCINTA, R.; BUCUR, D.; HARJA, M. Comparative Study Between Flocculation-Coagulation Processes in Raw/Wastewater Treatment. **AgroLife Scientific Journal**, v. 8, n. 1, p. 139-145, 2019.
- MA, H.; KÖKKILIÇ, O.; WATERS, K. E. The use of the emulsion liquid membrane technique to remove copper ions from aqueous systems using statistical experimental design. **Minerals Engineering**, v. 107, p. 88–99, jun. 2017.
- MAILLER, R.; GASPERI, J.; COQUET, Y.; DESHAYES, S.; ZEDEK, S.; CRENO-LIVÉ, C.; CARTISER, N.; EUDES, V.; BRESSY, A.; CAUPOS, E.; MOILLERON, R.; CHEBBO, G.; ROCHER, V. Study of a large scale powdered activated carbon pilot: Removals of a wide range of emerging and priority micropollutants from wastewater treatment plant effluents. **Water Research**, v. 72, p. 315–330, abr. 2015.
- MAINARDI, P. H.; BIDOIA, E. D. Microbial Population Inhibition Method Through Spectrophotometry Absorption of Visible Light Applied to Ecotoxicological Analyses. **Journal of Applied Biotechnology**, v. 8, n. 1, p. 1, 30 mar. 2020a.
- MAINARDI, P. H.; BIDOIA, E. D. Modelos Estatísticos Fatoriais: Conceitos e Aplicações. **Exatas Online**, v. 11, n. 1, p. 32-49, jun. 2020b.
- MAINARDI, P. H.; BIDOIA, E. D. Physicochemical, Microbial and Ecotoxicological Characteristics of Textile Effluent Collected in the Southeast Region of Brazil. **Journal of Environment and Ecology**, v. 10, n. 1, p. 1, 16 jun. 2019.
- MANI, S.; CHOWDHARY, P.; BHARAGAVA, R. N. Textile Wastewater Dyes: Toxicity Profile and Treatment Approaches. In: BHARAGAVA, R. N.; CHOWDHARY, P. **Emerging and Eco-Friendly Approaches for Waste Management**. Singapore: Springer, 2019. p. 219–244.
- MANSOUR, Sh. A.; YAHIA, I. S.; YAKUPHANOGLU, F. The electrical conductivity and dielectric properties of C.I. Basic Violet 10. **Dyes and Pigments**, v. 87, n. 2, p. 144–148, out. 2010.
- MARAÑÓN, E.; CASTRILLÓN, L.; FERNÁNDEZ-NAVA, Y.; FERNÁNDEZ-MÉNDEZ, A.; FERNÁNDEZ-SÁNCHEZ, A. Coagulation–flocculation as a pretreatment process at a landfill leachate nitrification–denitrification plant. **Journal of Hazardous Materials**, v. 156, n. 1–3, p. 538–544, ago. 2008.
- MARGOT, J.; KIENLE, C.; MAGNET, A.; WEIL, M.; ROSSI, L.; DE ALENCASTRO, L. F.; ABEGGLEN, C.; THONNEY, D.; CHÈVRE, N.; SCHÄRER, M.; BARRY, D. A. Treatment of micropollutants in municipal wastewater: Ozone or powdered activated carbon? **Science of The Total Environment**, v. 461–462, p. 480–498, set. 2013.
- MASON, R. L.; GUNST, R. F.; HESS, J. L. **Statistical design and analysis of experiments: with applications to engineering and science**. John Wiley & Sons, 2003.
- MATILAINEN, A.; VEPSÄLÄINEN, M.; SILLANPÄÄ, M. Natural organic matter removal by coagulation during drinking water treatment: A review. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 159, n. 2, p. 189–197, set. 2010.

- MCILVAINE, T. C. A buffer solution for colorimetric comparison. **Journal of Biological Chemistry**, v. 49, n. 1, p. 183-186, 1921.
- MEHTA, P. Treating textile effluents by coagulation–flocculation method using different dosing compositions. **Advances in Applied Science Research**, v. 3, p. 2514-2517, 2012.
- MIRANDA, R.; LATOUR, I.; HÖRSKEN, A.; JARABO, R.; BLANCO, A. Enhanced Silica Removal by Polyamine- and Polyacrylamide-Polyaluminum Hybrid Coagulants. **Chemical Engineering & Technology**, v. 38, n. 11, p. 2045–2053, nov. 2015.
- MO, J.; HWANG, J.-E.; JEGAL, J.; KIM, J. Pretreatment of a dyeing wastewater using chemical coagulants. **Dyes and Pigments**, v. 72, n. 2, p. 240–245, jan. 2007.
- MOAWAD, H.; EL–RAHIM, W. M. A.; KHALAFALLAH, M. Evaluation of biotoxicity of textile dyes using two bioassays. **Journal of Basic Microbiology**, v. 43, n. 3, p. 218–229, jun. 2003.
- MONTGOMERY, D. C. **Design and analysis of experiments**. John Wiley & Sons, 2017.
- MUDHOO, A.; RAGEN, A. K.; DOOKEE, G. Performance of four polyelectrolytes as flocculation aids in the primary treatment of textile effluents. **International Journal of Environment and Waste Management**, v. 5, n. 3/4, p. 211, 2010.
- National Toxicology Program - NTP. Toxicology and Carcinogenesis Studies of CI Acid Red 114 (CAS No. 6459-94-5) in F344/N Rats (Drinking Water Studies). **National Toxicology Program technical report series**, v. 405, p. 1, 1991.
- ORESCANIN, V.; RUK, D.; KOLLAR, R.; MIKELIC, I. L.; NAD, K.; MIKULIC, N. A combined treatment of landfill leachate using calcium oxide, ferric chloride and clinoptilolite. **Journal of Environmental Science and Health, Part A**, v. 46, n. 3, p. 323–328, 31 jan. 2011.
- ÓRFÃO, J. J. M.; SILVA, A. I. M.; PEREIRA, J. C. V.; BARATA, S. A.; FONSECA, I. M.; FARIA, P. C. C.; PEREIRA, M. F. R. Adsorption of a reactive dye on chemically modified activated carbons—Influence of pH. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 296, n. 2, p. 480–489, abr. 2006.
- PACKHAM, R. F. Some studies of the coagulation of dispersed clays with hydrolyzing salts. **Journal of Colloid Science**, v. 20, n. 1, p. 81–92, jan. 1965.
- PATEL, H. Charcoal as an adsorbent for textile wastewater treatment. **Separation Science and Technology**, v. 53, n. 17, p. 2797–2812, 22 nov. 2018.
- PATEL, H.; VASHI, R. T. Treatment of textile wastewater by adsorption and coagulation. **Journal of Chemistry**, v. 7, n. 4, p. 1468-1476, 2010.
- PATHE, P. P.; BISWAS, A. K.; RAO, N. N.; KAUL, S. N. Physico-chemical Treatment of Wastewater From Clusters of Small Scale Cotton Textile Units. **Environmental Technology**, v. 26, n. 3, p. 313–328, mar. 2005.
- PAZ, A.; CARBALLO, J.; PÉREZ, M. J.; DOMÍNGUEZ, J. M. Biological treatment of model dyes and textile wastewaters. **Chemosphere**, v. 181, p. 168–177, ago. 2017.
- PHUGARE, S. S.; KALYANI, D. C.; SURWASE, S. N.; JADHAV, J. P. Ecofriendly degradation, decolorization and detoxification of textile effluent by a developed bacterial consortium. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 74, n. 5, p. 1288–1296, jul. 2011.

- RANA, S.; SURESH, S. Comparison of different Coagulants for Reduction of COD from Textile industry wastewater. **Materials Today: Proceedings**, v. 4, n. 2, Part A, p. 567–574, 1 jan. 2017.
- RANDTKE, S. J.; JEPSEN, C. P. Chemical pretreatment for activated-carbon adsorption. **Journal - American Water Works Association**, v. 73, n. 8, p. 411–419, ago. 1981.
- REIFFERSCHIED, G.; HEIL, J. Validation of the SOS/umu test using test results of 486 chemicals and comparison with the Ames test and carcinogenicity data. **Mutation Research/Genetic Toxicology**, v. 369, n. 3–4, p. 129–145, ago. 1996.
- RODRIGUES, C. S. D.; MADEIRA, L. M.; BOAVENTURA, R. A. R. Treatment of textile dye wastewaters using ferrous sulphate in a chemical coagulation/flocculation process. **Environmental Technology**, v. 34, n. 6, p. 719–729, mar. 2013.
- RODRIGUES, M. I.; IEMMA, A. F. **Planejamento de experimentos e otimização de processos: uma estratégia sequencial de planejamentos**. Casa do Pão Editora, 2005. 329p.
- ROSA, E. V. C.; SIMIONATTO, E. L.; DE SOUZA SIERRA, M. M.; BERTOLI, S. L.; RADETSKI, C. M. Toxicity-based criteria for the evaluation of textile wastewater treatment efficiency. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 20, n. 4, p. 839–845, abr. 2001.
- RUDÉN, C. Acrylamide and cancer risk—expert risk assessments and the public debate. **Food and Chemical Toxicology**, v. 42, n. 3, p. 335–349, mar. 2004.
- RYBAK, M.; JONIAK, T. Changes in Chara hispida L. morphology in response to phosphate aluminium coagulant application. **Limnological Review**, v. 18, n. 1, p. 31–37, 1 mar. 2018b.
- RYBAK, M.; JONIAK, T. Changes of physical and chemical features of water under the influence of iron coagulant in natural charophytes communities. **International Multidisciplinary Scientific GeoConference: SGEM: Surveying Geology & mining Ecology Management**, v. 18, p. 181–188, 2018a.
- SABUR, M. A.; KHAN, A. A.; SAFIULLAH, S. Treatment of Textile Wastewater by Coagulation Precipitation Method. **Journal of Scientific Research**, v. 4, n. 3, p. 623–633, 28 ago. 2012.
- SALGADO, B. C. B.; NOGUEIRA, M. I. C.; RODRIGUES, K. A.; SAMPAIO, G. M. M. S.; BUARQUE, H. L. de B.; ARAÚJO, R. dos S. Descoloração de efluentes aquosos sintéticos e têxtil contendo corantes índigo e azo via processos Fenton e foto-assistidos (UV e UV/H₂O₂). **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, v. 14, n. 1, p. 1–8, mar. 2009.
- SATYA SAI, P. M.; KRISHNAIAH, K. Development of the Pore-Size Distribution in Activated Carbon Produced from Coconut Shell Char in a Fluidized-Bed Reactor. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 44, n. 1, p. 51–60, jan. 2005.
- SELCUK, H. Decolorization and detoxification of textile wastewater by ozonation and coagulation processes. **Dyes and Pigments**, v. 64, n. 3, p. 217–222, mar. 2005.
- SHI, B.; LI, G.; WANG, D.; FENG, C.; TANG, H. Removal of direct dyes by coagulation: The performance of preformed polymeric aluminum species. **Journal of Hazardous Materials**, v. 143, n. 1–2, p. 567–574, maio 2007.
- SINGH, R. P.; KARMAKAR, G. P.; RATH, S. K.; KARMAKAR, N. C.; PANDEY, S. R.; TRIPATHY, T.; PANDA, J.; KANAN, K.; JAIN, S. K.; LAN, N. T. Biodegradable

drag reducing agents and flocculants based on polysaccharides: Materials and applications. **Polymer Engineering & Science**, v. 40, n. 1, p. 46–60, jan. 2000.

SINGH, R. P.; NAYAK, B. R.; BISWAL, D. R.; TRIPATHY, T.; BANIK, K. Biobased polymeric flocculants for industrial effluent treatment. **Materials Research Innovations**, v. 7, n. 5, p. 331–340, out. 2003.

SOLANKI, M.; SURESH, S.; DAS, S. N.; SHUKLA, K. Treatment of real textile wastewater using coagulation technology. **International Journal of ChemTech Research**, v. 5, n. 2, p. 610–615, 2013.

SOTO, M. L.; MOURE, A.; DOMÍNGUEZ, H.; PARAJO, J. C. Recovery, concentration and purification of phenolic compounds by adsorption: A review. **Journal of Food Engineering**, v. 105, n. 1, p. 1–27, jul. 2011.

STEPHENSON, R. J.; DUFF, S. J. B. Coagulation and precipitation of a mechanical pulping effluent—II. Toxicity removal and metal salt recovery. **Water Research**, v. 30, n. 4, p. 793–798, abr. 1996.

TARTAGLIONE, L.; PELIN, M.; MORPURGO, M.; DELL’AVERSANO, C.; MONTENEGRO, J.; SACCO, G.; SOSA, S.; REIMER, J. D.; CIMINIELLO, P.; TUBARO, A. An aquarium hobbyist poisoning: Identification of new palytoxins in *Palythoa* cf. *toxica* and complete detoxification of the aquarium water by activated carbon. **Toxicon**, v. 121, p. 41–50, out. 2016.

TATSI, A. A.; ZOUBOULIS, A. I.; MATIS, K. A.; SAMARAS, P. Coagulation–flocculation pretreatment of sanitary landfill leachates. **Chemosphere**, v. 53, n. 7, p. 737–744, nov. 2003.

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 & Engineering Chemistry Research**, v. 55, n. 16, p. 4363–4389, 27 abr. 2016.

TETTEH, E. K.; RATHILAL, S. Application of Organic Coagulants in Water and Wastewater Treatment. In: **Organic Polymers**. IntechOpen, 2019.

TIAN, C.; FENG, C.; WEI, M.; WU, Y. Enhanced adsorption of anionic toxic contaminant Congo Red by activated carbon with electropositive amine modification. **Chemosphere**, v. 208, p. 476–483, out. 2018.

TORMAN, V. B. L.; COSTER, R.; RIBOLDI, J. Normality of variables: diagnosis methods and comparison of some nonparametric tests by simulation. **Revista HCPA**, v. 32, n. 2, 2012.

TUKEY, J. W. Comparing Individual Means in the Analysis of Variance. **Biometrics**, v. 5, n. 2, p. 99, jun. 1949.

VEPSÄLÄINEN, M.; KIVISAARI, H.; PULLIAINEN, M.; OIKARI, A.; SILLANPÄÄ, M. Removal of toxic pollutants from pulp mill effluents by electrocoagulation. **Separation and Purification Technology**, v. 81, n. 2, p. 141–150, set. 2011.

VERMA, A. K.; DASH, R. R.; BHUNIA, P. A review on chemical coagulation/flocculation technologies for removal of colour from textile wastewaters. **Journal of Environmental Management**, v. 93, n. 1, p. 154–168, jan. 2012.

WALKER, G. M.; WEATHERLEY, L. R. Adsorption of acid dyes on to granular activated carbon in fixed beds. **Water Research**, v. 31, n. 8, p. 2093–2101, ago. 1997.

- WAN, Y.; HUANG, X.; SHI, B.; SHI, J.; HAO, H. Reduction of organic matter and disinfection byproducts formation potential by titanium, aluminum and ferric salts coagulation for micro-polluted source water treatment. **Chemosphere**, v. 219, p. 28–35, mar. 2019.
- WANG, C.; ALPATOVA, A.; MCPHEDRAN, K. N.; GAMAL EL-DIN, M. Coagulation/flocculation process with polyaluminum chloride for the remediation of oil sands process-affected water: Performance and mechanism study. **Journal of Environmental Management**, v. 160, p. 254–262, set. 2015.
- WANG, W.; KETURI, P. H. Comparative seed germination tests using ten plant species for toxicity assessment of a metal engraving effluent sample. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 52, n. 3–4, p. 369–376, ago. 1990.
- WEI, N.; ZHANG, Z.; LIU, D.; WU, Y.; WANG, J.; WANG, Q. Coagulation behavior of polyaluminum chloride: Effects of pH and coagulant dosage. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, v. 23, n. 6, p. 1041–1046, jun. 2015.
- WONG, S.; NGADI, N.; INUWA, I. M.; HASSAN, O. Recent advances in applications of activated carbon from biowaste for wastewater treatment: A short review. **Journal of Cleaner Production**, v. 175, p. 361–375, fev. 2018.
- YANG, W. Y.; QIAN, J. W.; SHEN, Z. Q. A novel flocculant of $\text{Al}(\text{OH})_3$ –polyacrylamide ionic hybrid. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 273, n. 2, p. 400–405, maio 2004.
- YU, F.; LI, Y.; HAN, S.; MA, J. Adsorptive removal of antibiotics from aqueous solution using carbon materials. **Chemosphere**, v. 153, p. 365–385, jun. 2016.
- YUE, Q. Y.; GAO, B. Y.; WANG, Y.; ZHANG, H.; SUN, X.; WANG, S. G.; GU, R. R. Synthesis of polyamine flocculants and their potential use in treating dye wastewater. **Journal of Hazardous Materials**, v. 152, n. 1, p. 221–227, 21 mar. 2008.
- ZAHARIA, C.; SUTEU, D.; MURESAN, A. Options and solutions for textile effluent decolorization using some specific physico-chemical treatment steps. **Environmental Engineering and Management Journal**, v. 11, n. 2, p. 493–509, 1 fev. 2012.
- ZHU, K.; GAMAL EL-DIN, M.; MOAWAD, A. K.; BROMLEY, D. Physical and Chemical Processes for Removing Suspended Solids and Phosphorus from Liquid Swine Manure. **Environmental Technology**, v. 25, n. 10, p. 1177–1187, out. 2004.