INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Autarquia associada à Universidade de São Paulo

**AVALIAÇÃO DA TOXICIDADE E REMOÇÃO DA COR DE UM EFLUENTE
TÊXTIL SUBMETIDO AO TRATAMENTO COM FEIXE DE ELETRONS**

ALINE VIANA DE MORAIS

**Dissertação apresentada como parte
dos requisitos para obtenção de
Grau de Mestre em Ciências na Área
de Tecnologia Nuclear – Aplicações**

Orientador: Dr.^a Sueli Ivone Borrelly

SÃO PAULO
2015

A minha família, em especial ao meu
marido Eduardo, aos meus pais Marcia e
João e aos irmãos Mariana e Alan

AGRADECIMENTOS

À Dra. Sueli Ivone Borrely pela orientação, dedicação, confiança, simplicidade, amizade e por ter me concedido a oportunidade de realização deste trabalho.

À Dra. Cíntia Badaró-Pedroso por seu apoio, amizade e parceria, principalmente nas madrugadas de ensaios no laboratório e à sua família, que me recebeu em sua casa com tanto carinho.

Ao Dr. Jorge Marcos Rosa que doou seu tempo entre tardes e noites em experimentos e me ensinou com paciência e bom humor.

Ao Paulo e a Prof^a. Dr^a. Dilara que me receberam no SENAI com muito profissionalismo, atenção, apoio e disponibilização de equipamentos.

À Dra. Cíntia e Dr. Jorge por aceitarem o convite para banca examinadora e pela disposição em colaborar com esse trabalho.

Ao Eduardo, meu marido, amigo, parceiro de coração e alma com quem posso contar sempre. Muito obrigada pela ajuda e por somar esforços a essa conquista.

Aos meus queridos pais Marcia e João que sempre me incentivaram a tornar sonhos em projetos de vida, partilhando minhas escolhas e fazendo parte desses caminhos.

Aos meus avós Olavo e Mercedes, exemplos de dignidade, determinação e amor.

Aos irmãos Mariana e Alan, parceiros de vida que estão sempre ao meu lado e me acolhem com alegria. Aos irmãos de coração Weide, Vaneska e Aline.

Aos engenheiros Carlos e Beth pela irradiação das amostras e aprendizado. Ao Reginaldo pela ajuda no laboratório quando o horário do fretado apertava.

A todos os professores, funcionários da biblioteca e do Ensino do IPEN por terem sido prestativos e contribuído com seus conhecimentos. Ao pessoal da segurança e faxina por tornarem o ambiente de trabalho mais agradável.

Ao Daniel e Felipe pela ajuda na análise estatística, Mirella e Sarah no inglês.

Aos demais alunos com quem dividi momentos de estudos e boas conversas, Vanessa, Mariana, Maiara, Djalma, Carla, Luciana, Edson, Thais, Stephane, Flávio, Nathália e Hanny, a prima Ana Paula e a professora Tisbe.

Ao IPEN/CNEN pela concessão da bolsa e oportunidade de realizar o mestrado.

E a todos que deram a sua contribuição. Muito obrigada!

Não existe eu e a natureza. Somos uma coisa só. Estamos todos misturados na teia da vida. Cada pequena reação reverte no todo. Não podemos ignorar isso.

André Trigueiro.

AVALIAÇÃO DA TOXICIDADE E REMOÇÃO DA COR DE UM EFLUENTE TÊXTIL SUBMETIDO AO TRATAMENTO COM FEIXE DE ELETRONS

ALINE VIANA DE MORAIS

RESUMO

A indústria têxtil está entre uma das principais atividades do Brasil, sendo relevante em número de empregos, quantidade e diversidade de produtos e principalmente pelo volume de água utilizado nos processos industriais e na geração de efluentes. Esses efluentes são misturas complexas que se caracterizam pela presença de corantes, surfactantes, metais, sequestrantes, sais entre outras substâncias químicas com potencial tóxico a biota aquática. Considerando a escassez de tratamentos adequados a esses efluentes, novas tecnologias são essenciais em que se destacam os processos de oxidação avançada como a radiação ionizante por feixe de elétrons. Esse estudo contempla o preparo de um efluente têxtil padrão em laboratório de química têxtil e seu tratamento por feixe de elétrons proveniente de acelerador de elétrons a fim de diminuir a toxicidade e coloração intensa decorrente do corante *C.I. Blue 222*. O tratamento promoveu diminuição de toxicidade aguda aos organismos expostos, com eficiência de 34,55% para o micro-crustáceo *Daphnia similis* e de 47,83% para o rotífero *Brachionus plicatilis* na dose de 2,5 kGy. No ensaio com a bactéria *Vibrio fischeri* foi obtido o melhor resultado após o tratamento com dose de 5 kGy e eficiência de 57,29%. A redução da cor foi superior a 90% a partir da dose de 2,5 kGy. Neste trabalho também foram realizados ensaios preliminares de toxicidade aguda quanto à sensibilidade dos organismos *D. similis* e *V. fischeri* à exposição de alguns dos produtos utilizados no processo de alvejamento e tingimento, além de duas simulações de reuso de água em novos processos têxteis a partir do efluente tratado com feixe de elétrons.

Palavras-chave: Efluente-têxtil. Feixe-de-elétrons. Toxicidade-aquática. Remoção-de-cor.

EVALUATION OF TOXICITY AND REMOVAL OF COLOR IN TEXTILE EFFLUENT SUBMITTED TO THE TREATMENT OF ELECTRON BEAM

ALINE VIANA DE MORAIS

ABSTRACT

The textile industry is among the main activities Brazil, being relevant in number of jobs, quantity and diversity of products and mainly by the volume of water used in industrial processes and effluent generation. These effluents are complex mixtures which are characterized by the presence of dyes, surfactants, metal sequestering agents, salts and other potentially toxic chemicals for the aquatic biota. Considering the lack of adequate waste management to these treatments, new technologies are essential in highlighting the advanced oxidation processes such as ionizing radiation electron beam. This study includes the preparation of a standard textile effluent chemical laboratory and its treatment by electron beam from electron accelerator in order to reduce the toxicity and intense staining resulting from *Cl. Blue 222* dye. The treatment caused a reduction in toxicity to exposed organisms with 34.55% efficiency for the *Daphnia similis* micro-crustacean and 47.83% for *Brachionus plicatilis* rotifer at a dose of 2.5 kGy. The *Vibrio fischeri* bacteria obtained better results after treatment with a dose of 5 kGy showing 57.29% efficiency. Color reduction was greater than 90% at a dose of 2.5 kGy. This experiment has also carried out some preliminary tests on the sensitivity of the *D. similis* and *V. fischeri* organisms to exposure of some of the products used in this bleaching and dyeing and two water reuse simulations in new textile processing after the treating the effluent with electron beam.

Key-words: Textile-effluent. Electron-beam. Aquatic-toxicity. Removal-of-color.

SUMÁRIO

Página

1 INTRODUÇÃO	13
2 OBJETIVOS	16
3 REVISÃO DA LITERATURA	17
3.1 <i>Água, distribuição e escassez</i>	17
3.2 <i>Indústria têxtil</i>	18
3.3 <i>Aspectos sobre a legislação ambiental brasileira pertinente aos recursos hídricos e efluentes</i>	18
3.4 <i>Indústria têxtil e a água</i>	19
3.5 <i>Indústria têxtil – processos de produção</i>	20
3.6 <i>Fibras</i>	21
3.6.1 <i>Algodão</i>	21
3.7 <i>Beneficiamento</i>	21
3.7.1 <i>Alvejamento</i>	23
3.7.2 <i>Tingimento</i>	23
3.7.3 <i>Corantes</i>	24
3.7.3.1 <i>Corantes reativos</i>	25
3.7.3.2 <i>C.I. Reactive Blue 222</i>	26
3.8 <i>Tratamento de efluentes têxteis</i>	27
3.9 <i>Processos de Oxidação Avançada (POA)</i>	27
3.10 <i>Radiações ionizantes</i>	28
3.10.1 <i>Acelerador de elétrons</i>	29
3.10.1.1 <i>Radiólise da água</i>	31
3.11 <i>Sustentabilidade nos meios de produção têxtil e tratamento de efluentes</i>	35
3.12 <i>Ecotoxicologia</i>	35
3.12.1 <i>Organismos – teste</i>	37
3.12.1.1 <i>Daphnia similis</i>	38
3.12.1.2 <i>Vibrio fischeri</i>	39
3.12.1.3 <i>Brachionus plicatilis</i>	40

3.12.2 Análise estatística	41
3.12.2.1 Coeficiente de variação e carta controle	42
3.12.2.2 Intervalo de confiança	42
3.12.2.3 Unidade Tóxica e Eficiência	43
4 METODOLOGIA	44
4.1 Efluente Têxtil	44
4.2 Irradiação das amostras	47
4.3 Ensaios ecotoxicológicos	48
4.3.1 <i>Daphnia similis</i>	48
4.3.1.1 Coleta e preparo da água de cultivo e diluição	49
4.3.1.2 Manutenção do cultivo de <i>Daphnia similis</i>	49
4.3.1.3 Ensaios de toxicidade aguda com <i>Daphnia similis</i>	50
4.3.2 Ensaio de toxicidade aguda com <i>Vibrio fischeri</i>	51
4.3.3 Manutenção do cultivo de <i>Brachionus plicatilis</i>	53
4.3.3.1 Ensaios de toxicidade aguda com <i>Brachionus plicatilis</i>	53
4.4 Análise de cor	54
4.5 Análise estatística	55
4.6 Descarte das amostras	55
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	56
5.1 Campanha preliminar (1ª Campanha)	56
5.2 Ensaios de toxicidade aguda com <i>Daphnia similis</i>	59
5.3 Ensaios de toxicidade aguda com <i>Vibrio fischeri</i>	63
5.4 Ensaios de toxicidade aguda com <i>Brachionus plicatilis</i>	67
5.5 Comparação entre os ensaios de toxicidade	70
5.6 Ensaios de toxicidade com algumas substâncias do efluente	71
5.6.1 Toxicidade aguda em <i>D. similis</i> e <i>V. fischeri</i> expostos ao corante C. I. Blue 222	71
5.6.2 Toxicidade aguda em <i>D. similis</i> e <i>V. fischeri</i> expostos ao surfactante não iônico	73
5.6.3 Toxicidade aguda em <i>D. similis</i> e <i>V. fischeri</i> expostos ao sequestrante de cálcio e magnésio	74
5.6.4 Avaliação dos ensaios de toxicidade aguda com substâncias isoladas ou em efluente têxtil	74

5.7 Parâmetros físico – químicos	76
5.7.1 Redução da cor.....	76
5.7.2 pH, OD, condutividade e salinidade	78
5.8 Viabilidade do uso do efluente padrão como água de reuso após a irradiação.....	81
5.9 Carta Controle e Coeficiente de Variação.....	83
5.10 Análise estatística	85
5.10.1 <i>Daphnia similis</i>	85
5.10.2 <i>Vibrio fischeri</i>	86
5.10.3 <i>Brachionus plicatilis</i>	87
6 CONCLUSÃO	88
7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	89
APÊNDICE A – Ensaio de toxicidade aguda com <i>Daphnia similis</i>	90
APÊNDICE B – Ensaio de toxicidade aguda com <i>Vibrio fischeri</i>.....	105
APÊNDICE C – Ensaio de toxicidade aguda com <i>Brachionus plicatilis</i>.....	117
APÊNDICE D – Leituras de absorvância das amostras	120
APÊNDICE E – Relatório de análise estatística	123
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	135

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 – Consumo de água por indústrias.....	20
TABELA 2 – Substâncias aplicadas no processo e suas respectivas finalidades no substrato têxtil	23
TABELA 3 – Classificação de corantes de acordo com os tipos de fibras que se aplicam.....	25
TABELA 4 – Alguns trabalhos na área ambiental com a utilização de acelerador de elétrons como tratamento.....	30
TABELA 5 – Vantagens e desvantagens no ensaio de toxicidade aguda com <i>V. fischeri</i>	40
TABELA 6 – Etapas da produção do efluente.....	44
TABELA 7 – Valores de CE50 _{48h} (%), UT e eficiência com <i>D. similis</i> em amostras brutas e irradiadas.....	59
TABELA 8 – Comparação dos resultados de outros autores quanto à toxicidade em <i>Daphnia similis</i> por produtos ou efluentes têxteis e alguns tratamentos	62
TABELA 9 – Valores de CE50 _{15min} (%), UT e eficiência com <i>V. fischeri</i> em amostras brutas e irradiadas	63
TABELA 10 – Comparação dos resultados de outros autores quanto à toxicidade em <i>Vibrio fischeri</i> por produtos ou efluentes têxteis e alguns tratamentos	66
TABELA 11 – Valores de CE50 _{48h} (%), UT e eficiência com <i>B. plicatilis</i> em amostras brutas e irradiadas	67
TABELA 12 – Comparação dos resultados de outros autores quanto à toxicidade em <i>Brachionus plicatilis</i> por produtos ou efluentes têxteis e alguns tratamentos	69
TABELA 13 – Comparação entre médias das CE50 das campanhas realizadas nas doses de 0 kGy, 2,5 kGy e 5 kGy para os organismos – testes ..	71

TABELA 14 – Lavagens quanto à absorvância (nm) do corante <i>C. I.</i> <i>Blue 222</i> ($g.L^{-1}$).....	72
TABELA 15 – Toxicidade aguda em <i>D. similis</i> e <i>V. fischeri</i> expostos ao corante <i>C. I. Blue 222</i>	73
TABELA 16 – Toxicidade aguda em <i>D. similis</i> e <i>V. fischeri</i> expostos ao surfactante não aniônico	74
TABELA 17 – Toxicidade aguda em <i>D. similis</i> e <i>V. fischeri</i> expostos ao sequestrante.....	74
TABELA 18 – Variações nas análises físico – químicas nas doses 0 kGy, 2,5 kGy e 5 kGy entre as campanhas.....	80
TABELA 19 – Comparação entre os tratamentos realizados quanto ao nível de significância para <i>Daphnia similis</i>	86
TABELA 20 – Comparação entre os tratamentos realizados quanto ao nível de significância para <i>Vibrio fischeri</i>	86
TABELA 21 – Comparação entre os tratamentos realizados quanto ao nível de significância para <i>Brachionus plicatilis</i>	87

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 – Etapas do processamento de fibras de algodão em indústria têxtil (adaptado por Grinevicius, 2006; Dos Santos, 2005)	22
FIGURA 2 – Estrutura molecular do <i>C. I. Blue 222</i>	26
FIGURA 3 – <i>Daphnia similis</i>	38
FIGURA 4 – <i>Vibrio fischeri</i>	39
FIGURA 5 – <i>Brachionus plicatilis</i>	41
FIGURA 6 – Máquina de lavanderia vertical – Suzuki	45
FIGURA 7 – Algodão cru antes do alvejamento	45
FIGURA 8 – Algodão cru após alvejamento e tingimento.....	46
FIGURA 9 – Efluente gerado após alvejamento e tingimento.....	46
FIGURA 10 – Fluxograma das etapas desenvolvidas durante o estudo	46
FIGURA 11 – Amostras líquidas contidas em pirex, preparadas para a irradiação ..	47
FIGURA 12 – Amostras de efluente passando sob o feixe de elétrons durante o tratamento por irradiação	47
FIGURA 13 – Diluição da amostra em materiais empregados para o ensaio com o microcrustáceo <i>D. similis</i>	51
FIGURA 14 – Sistema analisador (<i>Microtox®500</i>) empregado no ensaio com a bactéria <i>V. fischeri</i>	53
FIGURA 15 – Lupa utilizada para a seleção e inserção de organismos.....	54
FIGURA 16 – Espectrofotômetro	55
FIGURA 17 – Cubetas de leituras	55
FIGURA 18 – CE50 _{48h} em <i>D. similis</i> exposta ao efluente (1ª Campanha em amostras bruta e tratadas	56
FIGURA 19 – CE50 _{15min} em <i>V. fischeri</i> exposta ao efluente (1ª Campanha em amostras bruta e tratadas	57
FIGURA 20 – Cor no efluente bruto e irradiado entre as doses de 0,5 kGy a 20 kGy em 580 nm (1ª Campanha).....	57
FIGURA 21 – Comparação visual da coloração em amostras bruta e tratadas	

entre as doses de 0,5 kGy a 20 kGy	57
FIGURA 22 – Médias dos valores de CE50 _{48h} (<i>Daphnia similis</i>) em função das doses de radiação	61
FIGURA 23 – Médias dos valores de CE50 _{15min} (<i>Vibrio fischeri</i>) em função das doses de radiação	65
FIGURA 24 – Médias dos valores de CE _{48h} (<i>Brachionus plicatilis</i>) em função das doses de radiação	68
FIGURA 25 – Curva de calibração em espectrofotômetro com solução de corante <i>C. I. Blue 222</i>	71
FIGURA 26 – Espectro de absorvância em função das doses de radiação	76
FIGURA 27 – Tecidos alvejados.....	82
FIGURA 28 – Tecidos tingidos	82
FIGURA 29 – Comparação entre os tingimentos realizados com água de abastecimento e efluente irradiado	83
FIGURA 30 – Carta Controle (<i>D. similis</i>)	84
FIGURA 31 – Carta Controle (<i>V. fischeri</i>).....	84
FIGURA 32 – Carta Controle (<i>B. plicatilis</i>).....	85

1 INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, a urbanização tornou-se cada vez mais intensa, onde o Homem deixou de ser produtor de alimentos, roupas e utensílios e passou a ser consumidor desses itens, enquanto assumiu outras funções de trabalho em meados do século XX. As atividades industriais passaram a produzir bens de consumo e fazer modificações de produtos naturais para aumentar a sua durabilidade e comercializá-los. Tais atividades são desenvolvidas com avançadas tecnologias que visam elevar a produção e a racionalizar custos. Entretanto, ainda são necessárias técnicas que priorizem o uso adequado das matrizes ambientais, evitando as disposições inadequadas de poluentes com potencial tóxico à biota e aos recursos naturais.

Conforme a “Relação de Áreas Contaminadas e Reabilitadas no Estado de São Paulo – Dezembro de 2013”, as atividades industriais ocupam a segunda posição em número de registros entre aquelas que mais geraram áreas contaminadas, responsáveis por 768 casos, perdendo apenas para os postos de combustíveis que ocupam o primeiro lugar com 3.597 registros (CETESB, 2014).

As indústrias têxteis estão entre as principais atividades industriais do país e caracterizam-se por utilizar consideráveis quantidades de água, imprescindível em seu processo produtivo, consequentemente, gerando altas vazões de efluentes (TOLEDO, 2003, p. 8). Nos efluentes têxteis podem ser encontrados: corantes, metais, elevadas concentrações de sal, entre outros produtos químicos que conferem toxicidade com potencial de contaminação de corpos receptores e são de difícil tratamento (ABREU, 2001, p. 96; MADEIRA 2011, p. 6; SILVA, 2006, p. 17).

De acordo com Hassemer e Sens (2002, p. 31), os efluentes industriais normalmente são tratados por processos físico-químicos como a coagulação e precipitação e biológicos como o sistema de lodos ativados, que apresentam redução carbonácea significativa. Entretanto, produzem grande quantidade de lodo que necessita de áreas extensas para sua disposição e tratamento. Segundo

Franco (2010, p. 22), o processo de coagulação e floculação ainda apresenta baixa eficiência na remoção de corantes solúveis, sendo utilizado somente como pré-tratamento para outras técnicas subsequentes. Conforme os autores citados, esses tratamentos não são adequados para o efluente de indústria têxtil cujo processo contém corantes, tensoativos, espessantes, além de produtos químicos diversos e características diferenciadas de biodegradabilidade.

Dentre as tecnologias alternativas de tratamento de efluentes, têm-se os Processos de Oxidação Avançada (POA), que se caracterizam por gerar radical hidroxila em quantidade suficiente para oxidar substâncias químicas presentes em efluentes. Esses processos são eficazes em efluentes diversos, pois os radicais formados não são seletivos em sua oxidação (GIROTO, 2007, p. 4).

Segundo Rodrigues (2010b, p. 249) e GIROTO (2007, p. 4), os processos oxidativos avançados são técnicas eficientes para o tratamento de compostos orgânicos recalcitrantes e, conforme Ruas (2008, p. 34), são aplicáveis em efluentes contendo compostos biorefratários. De acordo com esses autores, esse processo implica na utilização de íons e óxidos metálicos, livres ou suportados, como catalizadores do processo, com o objetivo de aumentar a eficiência das reações de ozonização. Segundo Silva (2006, p. 34), a degradação de corantes reativos por processos oxidativos tem se mostrado um método químico eficiente e adequado para o tratamento de efluentes têxteis, para os quais a descoloração é a preocupação principal.

Dentre os POAs existentes, destacam-se o Fenton, foto-Fenton, UV/H₂O₂, ozonização, aproximação fotocatalítica e a radiação ionizante que é um método eficiente de geração de radicais e, portanto, de oxidação e modificação das moléculas de compostos orgânicos (RAUF e ASHRAF, 2008, p. 7; MADEIRA, 2011, p. 16).

Por outro lado, o monitoramento ambiental é um instrumento de controle e avaliação cuja finalidade é conhecer o estado e as tendências qualitativas e quantitativas dos recursos naturais, como também as influências exercidas pelas atividades humanas e fatores naturais sobre o ambiente (CETESB, 2010, p. 17). Dentre as ferramentas de avaliação ambiental destaca-se a Ecotoxicologia, ciência que estuda os efeitos dos poluentes aos organismos e

sua interação com seus habitats, permitindo diagnosticar efeitos tóxicos em nível celular (bioquímico e fisiológico), individual, assim como em outros níveis de organização como a população, comunidade, ecossistema e biosfera (RAND, 1995).

Os ensaios ecotoxicológicos estão contemplados na legislação ambiental e são essenciais no diagnóstico, monitoramento, e, principalmente, na avaliação de carga tóxica para efluentes (BRASIL, 2005, p. 59). Através de estudos ecotoxicológicos é possível mensurar impactos presentes e futuros provenientes da comercialização de produtos químicos e emissão de efluentes em um determinado corpo receptor.

As abordagens ecotoxicológicas mais utilizadas são os ensaios de toxicidade que determinam pela exposição de organismos sensíveis efeitos letais ou sub-letais causados por substâncias químicas ou misturas (KNIE e LOPES, 2004, p. 16). Os ensaios ecotoxicológicos em conjunto com as análises físicas e químicas são importantes para a identificação de áreas degradadas/contaminadas, subsidiam ações de gestão ambiental, bem como avaliam a eficiência de tratamentos empregados aos efluentes industriais em conjunto.

No presente estudo as ferramentas da ecotoxicologia foram empregadas para avaliar um processo de tratamento em desenvolvimento, a irradiação de efluente têxtil com feixe de elétrons.

2 OBJETIVOS

O presente trabalho tem como objetivo avaliar o processo de tratamento por irradiação quanto à redução de cor e da toxicidade em efluente têxtil, por meio das seguintes etapas:

- a) gerar um efluente têxtil em escala de bancada durante o alvejamento, tingimento e tratamento posterior do algodão cru;
- b) avaliar a toxicidade aguda de um efluente têxtil bruto e tratado por acelerador de elétrons através de ensaios com o microcrustáceo *Daphnia similis*, a bactéria *Vibrio fischeri* e o rotífero *Brachionus plicatilis*;
- c) aplicar a radiação ionizante com feixe de elétrons como forma de tratamento deste efluente, visando à redução da toxicidade e da cor;
- d) determinação da cor e sua redução, além dos seguintes parâmetros físico-químicos: oxigênio dissolvido, condutividade, pH e salinidade.

3 REVISÃO DA LITERATURA

Neste capítulo será abordado uma revisão da literatura pertinente ao tema do presente trabalho.

3.1 Água, distribuição e escassez

Embora a água esteja presente em quantidade relevante na Terra, a sua distribuição não ocorre de maneira homogênea. Em muitas regiões, esse desequilíbrio também é evidente na relação entre números de habitantes e a disponibilidade de água. Assim, a qualidade da água sofre pressões em virtude do crescente aumento populacional e industrial que alteram suas propriedades pela inserção de diversos contaminantes em corpos receptores, comprometendo a qualidade dessa água e possibilitando a escassez desse recurso natural.

Algumas metrópoles já precisam ou estudam a possibilidade de transportar águas para suprir o déficit hídrico. A Região Metropolitana da Bacia do Alto Tietê importa cerca de 30 m³/s da água da Bacia do Rio Piracicaba para abastecimento público (COVAS, 2011, p. 9). No Estado de São Paulo, a demanda por água superficial foi estimada na ordem de 350 m³/s, sendo que o uso industrial correspondeu a 93 m³/s desse volume, sendo inferior em quantidade apenas a irrigação e ao abastecimento público (ROCHA et al, 2011, p. 59).

Recentemente a região metropolitana de São Paulo vem enfrentando a escassez de água para abastecimento público e industrial. O Sistema Cantareira, a principal reserva de água se encontra com níveis de reservatório inferior a dez por cento de sua capacidade. A captação alternativa de outros mananciais vem sendo expandida a fim de atender a demanda por abastecimento e suprir as demandas das captações já existentes de Guarapiranga e Alto Tietê. Entre as novas captações estão a transferência de água do córrego Guaratuba, localizada na Serra do Mar para o Sistema Alto Tietê, e o bombeamento do rio Juquiá em Juquitiba para represa Guarapiranga (SABESP, 2015).

Por outro lado, o consumo de água nos processos de produção industrial está diretamente relacionado à demanda de produção. A indústria têxtil é um dos ramos mais representativos tanto pela quantidade de produção quanto pelo consumo de água envolvido em seus processos. Além disso, esse setor tem importância social e na economia do país, pois se destaca em quantidade de empresas e pela geração de empregos.

3.2 Indústria Têxtil

A Associação Brasileira da Indústria Têxtil e Confecção (DINIZ FILHO, 2011) estimou que no ano de 2014, o consumo de algodão seria de 19,8 kg por habitante no país. Segundo Machado e colaboradores, ao menos 35 litros de efluente são descartados para cada quilo de roupa tingida (MACHADO et al., 2006, p. 2). Com base nos valores apresentados, cada consumidor gera indiretamente 693 litros de efluente têxtil por ano.

Embora os brasileiros consumam uma quantidade razoável de produtos têxteis, esse setor sofre ameaças ao seu desenvolvimento em decorrência das importações que aumentaram 16 vezes de 2003 à 2011 (DINIZ FILHO, 2011) e são favorecidas por práticas desleais de comércio como a carga tributária, deficiência na defesa comercial, custo de produção e infra-estrutura, desequilíbrio cambial e custo energético alto quando comparado a outros países.

Outros desafios deste ramo industrial estão relacionados à sustentabilidade dos recursos utilizados, em que se destacam a necessidade de aprimorar a qualidade dos tratamentos empregados aos efluentes bem como a reutilização da água após o tratamento adequado ao próximo uso. Além disso, a qualidade final do efluente deve ser compatível com a qualidade, classificação e capacidade de diluição do corpo receptor conforme as exigências contidas na legislação ambiental vigente e nos demais órgãos fiscalizadores.

3.3 Aspectos sobre legislação ambiental brasileira pertinente aos recursos hídricos e efluentes

A Lei Estadual nº 997 de 31/05/1976 (São Paulo, 1976b) e a sua regulamentação dada pelo Decreto Estadual nº 8.468/1976 (São Paulo, 1976a), dispõem sobre o controle de poluição do meio ambiente, proíbe o lançamento ou a liberação de poluentes nas águas, no ar ou no solo. De acordo com o referido

decreto, arts. 17 e 18, os efluentes a serem lançados em corpos d'água e redes coletoras de esgoto, devem atender as normas e padrões de lançamentos. Ainda conforme o respectivo decreto, art. 19, na presença de sistema público de esgoto, em condições de atendimento, este deverá receber efluentes de qualquer fonte poluidora.

Em coerência com as leis citadas anteriormente e para o seu fortalecimento, o Estado de São Paulo publicou a Resolução SMA nº 03 de 22/02/2000 (SÃO PAULO, 2000), que implantou o controle ecotoxicológico de efluentes líquidos no Estado de São Paulo. Nesse mesmo ano foi criada Agência Nacional das Águas (ANA), responsável pela implantação da Política Nacional de Recursos Hídricos e coordenação do Sistema Nacional de Gerenciamento de Recursos Hídricos implantada pela Lei Federal nº 9.433 de 08/01/1997 (BRASIL, 1997).

Em 17/03/2005 o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) sancionou a Resolução nº 357/2005 (BRASIL, 2005) que dispõe sobre a classificação dos corpos d'água e fornece diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamentos de efluentes, no entanto, esse último item foi revisado pela CONAMA nº 430/2011 (BRASIL, 2011). Com essas resoluções, a legislação brasileira incorporou o uso de ensaios de ecotoxicidade. Desta forma, em nível nacional, a qualidade dos ambientes aquáticos também passou a ser avaliada por indicadores biológicos, utilizando-se organismos e/ou comunidades aquáticas.

Ainda com relação ao controle de efluentes, as Leis Federais nº 6938/1981 (BRASIL, 1981) e nº 237/1997 (BRASIL, 1997), classificaram as indústrias têxteis como atividades que se utilizam de recursos naturais e são sujeitas ao licenciamento ambiental por serem consideradas efetiva ou potencialmente poluidoras.

3.4 Indústria Têxtil e a água

O setor industrial do Brasil utiliza-se de 17% do volume da água captada para seus processos produtivos (ROCHA et al, 2011, p. 53). Dentre os usos destaca-se a água na forma de vapor como força motriz, em menores temperaturas para refrigeração de tubulações e máquinas, limpeza de gases e

equipamentos, além de serem essenciais na produção de artigos têxteis e em produtos finais de indústrias farmacêuticas, alimentos e bebidas.

A estimativa dos volumes de água consumida por alguns setores industriais está apresentada na TABELA 1. Nota-se que o setor têxtil é o que demanda maior quantidade de água em seus processos produtivos por tonelada produzida.

TABELA 1 – Consumo de água por indústrias.

Indústria	Mínimo	Máximo
Química	0,3m ³ /t	11m ³ /t
Cervejarias	5m ³ /m ³	13m ³ /m ³
Usinas de açúcar e álcool	15m ³ /t cana	32m ³ /t cana
Celulose e papel	25m ³ /t	216m ³ /t
Petroquímica	150m ³ /t	300m ³ /t
Têxteis	160m³/t tecido	680m³/t tecido
Siderúrgicas	50 m ³ /t	200m ³ /t aço

Fonte: Ministério do Meio Ambiente (2006)

Nos últimos anos, o efluente de uma planta de processamento têxtil que utilizava azo corante foi identificado como uma das fontes de atividade mutagênica detectada no Córrego Ribeirão dos Cristais, uma fonte de água potável no Brasil, naquela época (LIMA et al, 2007, p. 53).

3.5 Indústria Têxtil – Processos de produção

De maneira simplificada, o processo produtivo na indústria têxtil pode ser dividido em três grupos que posteriormente se ramificam em diversas etapas. Esses grupos são:

- a) **fiação**: onde os fardos de fibras passam por um batedor onde ocorre a limpeza e desagregação das fibras, adição de óleos minerais e remoção de fibras curtas e obtenção de fios;
- b) **tecelagem**: em que ocorre a transformação dos fios em tecidos;
- c) **beneficiamento**: que refere-se a todas as etapas de transformação do tecido quanto à aparência, aumento da resistência, toque e capacidade de absorção de água. Nesta última etapa também estão

incluídos o pré-tratamento, alvejamento, tingimento, estamparia e tratamento final.

3.6 Fibras

As fibras naturais estão divididas em função de sua origem que podem ser vegetais, animais e minerais. O processo de produção das fibras manufaturadas é dividido em artificiais e sintéticas, realizados a partir da transformação química de matérias-primas naturais (BASTIAN e ROCCO, 2009, p. 25).

As fibras artificiais são obtidas por modificações na celulose, enquanto que as fibras sintéticas requerem matérias-primas petroquímicas em sua constituição (ALCÂNTARA e DALTIM, 1996, p. 321). O Brasil possui vantagens competitivas em fibras naturais, especialmente em tecidos de algodão e suas mesclas com outras fibras naturais (ROSA, 2013, p. 211).

3.6.1 Algodão

A fibra do algodão é obtida nas sementes de várias plantas do gênero *Gossypium* (SALEM, 2010, p. 21). O algodão é um polissacarídeo de alto peso molecular, formado por celulose quase na sua totalidade, e é insolúvel em água. Em termos de quantidade e valor, o algodão constitui-se na principal fibra têxtil. Além disso, o algodoeiro fornece o línter que é uma fibra curta não aproveitável no processo de fiação, porém utilizada na fabricação da viscose e de óleo combustível, extraído das sementes. A cadeia de celulose é composta de moléculas de glicose, apresenta resistência aos álcalis e ácidos fracos, já os ácidos fortes destroem a fibra (COSTA; LIMA; ROSA, 2013, p. 2).

3.7 Beneficiamento

O beneficiamento têxtil é executado por processos contínuos e/ou bateladas, sendo dividido em etapas conhecidas por preparação, coloração e acabamento (ROSA, 2013, p. 11). Todas as etapas úmidas na indústria têxtil são geradoras de efluentes e encontram-se destacadas na FIGURA 1.

FIGURA 1- Etapas do processamento de fibras de algodão em indústria têxtil (DOS SANTOS, 2005 *apud* GRINEVICIUS, 2006, p. 7)

Segundo Grinevicius (2006, p. 5) e Silva (2006, p. 1), os compostos químicos utilizados nesses processos e consequentemente presentes no efluente são: gomas, enzimas, amônia, ceras, gorduras, desinfetantes, inseticidas residuais, agentes anti-estáticos, óleos, corantes, metais, sais, surfactantes, soda cáustica, hidróxido de sódio, glicose, emolientes, hipoclorito de sódio, clorito de sódio, peróxido de sódio, peróxido de hidrogênio, hidrossulfito de sódio, uréia, formol e emulsões polietilênicas entre outros. Esses produtos compõem uma mistura complexa.

O efluente do presente estudo foi constituído da junção das etapas de **alvejamento, tingimento e tratamento posterior**. As substâncias utilizadas, bem como a função que desempenham nesses processos, estão exemplificadas na TABELA 2.

TABELA 2 – Substâncias aplicadas no processo e suas respectivas finalidades no substrato têxtil

Substâncias	Finalidade
Detergente não iônico	Umectação e emulsão do óleo natural da fibra
Sequestrante	Complexar íons metálicos e atua também como dispersante
Metassilicato de sódio	Estabilizador de peróxido
Hidróxido de sódio	Aumento do pH, saponificação do óleo
Peróxido de hidrogênio	Alveamento (branqueamento)
Ácido sulfúrico	Diminuição do pH
Catalase	Remoção residual do peróxido
Cloreto de sódio	Minimizar a repulsão entre o corante e a fibra
Carbonato de sódio	Ionização dos grupos hidroxilas
C. I. Blue 222	Coloração do tecido

Fonte: Rosa (2013)

3.7.1 Alveamento

O objetivo do alveamento é remover a coloração amarelada que é natural do material têxtil (BASTIAN e ROCCO, 2009, p. 28). O alveamento pode ser feito com hipoclorito de sódio, peróxido de hidrogênio, clorito de sódio e hidrossulfito de sódio. O tipo de fibra e equipamento utilizado é o que determina o alvejante a ser utilizado. Neste processo devem ser adicionados produtos auxiliares, temperatura adequada, tempo de contato, máquinas e métodos adequados (ALCÂNTARA e DALTIM, 1996, p. 325).

3.7.2 Tingimento

O tingimento de um determinado tecido é uma modificação físico-química do substrato de forma que a luz refletida provoque uma percepção de cor (SALEM, 2010, p. 43). Esse processo e a qualidade do tingimento estão relacionados ao sucesso comercial dos produtos têxteis.

Os corantes de maior reatividade são os corantes a frio, cujas temperaturas do tingimento por esgotamento variam de 30 a 80°C. Enquanto que os corantes reativos a quente e de menor reatividade são tingidos por esgotamento em temperaturas acima de 80°C. Há dois sistemas de tingimento, o contínuo em que a solução de corante é aplicada por impregnação sobre o

material têxtil, espremida mecanicamente, e o esgotamento no qual o corante se desloca do banho para a fibra (SALEM, 2010, p. 190).

Os banhos de tingimento por esgotamento acarretam elevada quantidade de efluentes com produtos químicos que não se fixam ao tecido, resultado em um impacto ambiental e perda de insumos no efluente gerado (MACHADO et al. 2006, p. 2).

Nas tinturarias de algodão, durante o processo de tingimento são inseridas elevadas concentrações salinas cuja quantidade pode representar de 2000 a 3000 mg.L⁻¹ que juntamente com a carga orgânica não biodegradável, representada principalmente pelos corantes têxteis e metais, possivelmente geram toxicidade a biota aquática de corpos receptores e dificultam o tratamento dos efluentes gerados (ABREU, 2001, p. 96; MADEIRA, 2011, p. 16; SILVA, 2006, p. 13). Além disso, os metais estão associados aos processos de bioacumulação e biomagnificação ao longo da cadeia trófica.

Ainda, anterior ao tingimento pode haver a mercerização que consiste em um tratamento alcalino do material têxtil com o objetivo de melhorar as propriedades físico-químicas da fibra (brilho, aumento da afinidade por corante, estabilidade dimensional etc).

3.7.3 Corantes

Os corantes são substâncias químicas solúveis e proporcionam cor a substratos têxteis. Até meados do século XIX os corantes eram basicamente de origem vegetal, quando Perkin, um estudante inglês, descobriu o primeiro corante sintético em 1856 (SALEM, 2010, p. 24).

Conforme Guaratini e Zanoni (2000, p. 71), o corante deve ter elevado grau de fixação, resistência a lavagem e transpiração, mesmo após o uso prolongado. Essas propriedades são alcançadas com substâncias que conferem a fibra alta afinidade, uniformidade na coloração, resistência aos agentes desencadeadores do desbotamento, além de ter viabilidade econômica.

Os corantes são classificados quanto aos seus nomes populares e comerciais, classes de aplicação e química pelo *Colour Index*, que consiste em um sistema de publicação sobre corantes, criado em 1924 pela *Society and Colourists (SDC)* e *American Association of Textile Chemists and Colourists*

(AATCC). Nestes dados, há 13000 estruturas químicas e 37000 nomes comerciais que são mundialmente utilizados (SDC; AATCC, 2015).

A diversidade de corantes disponíveis para a indústria têxtil está relacionada a individualidade que cada tipo de substrato apresenta para ser tingido (OLIVEIRA, 2009, p. 14), como pode ser observado na Tabela 3. Além de haver grupos de pesquisas em busca de corantes mais específicos, com melhor qualidade, resistência e custo-benefício.

TABELA 3 – Classificação de corantes de acordo com os tipos de fibras que se aplicam

Classe de corantes	Tipo de fibra
Ácido	Protéica (lã, seda), poliamida
Mordente	Protéica, poliamida
Reativo	Celulósica, protéica
Direto	Celulósica
Sulfuroso	Celulósica
À cuba	Celulósica
Básico	Acrílico
Disperso	Poliéster, poliamida, acrílica e acetato de celulose

Fonte: OLIVEIRA (2009)

Dentre essas classes citadas, os corantes reativos são bem utilizados por apresentarem características favoráveis como um amplo espectro de cores, tons brilhantes e baixo custo na aplicação (VIJAYARAGHAVAN; BASHA; JEGAN, 2013, p. 31).

3.7.3.1 Corantes reativos

Os corantes reativos são compostos que contêm um ou mais grupos reativos que formam ligações covalentes com um átomo de hidrogênio, de nitrogênio ou de enxofre de fibras celulósicas (grupo hidroxil), fibras protéicas (grupo amino, hidroxil e mercaptano e poliamidas (grupo amino) (GRINEVICIUS, 2006, p. 14).

A presença, em sua estrutura, do grupamento azo, caracterizado pela dupla ligação ($-N=N-$), é responsável pela cor do corante e para que haja a

descoloração é necessário o rompimento dessa ligação (SILVA, 2006, p. 49). Alguns corantes são mais reativos que outros e o que determina a sua reatividade é a velocidade da reação em função da concentração de álcali e da temperatura. A reatividade é menor quanto maior a concentração alcalina ou a temperatura necessária para o corante reagir (SALEM, 2010, p. 189).

No ano de 2010, a *Clariant* do Brasil, uma das principais empresas fabricantes de corantes do mundo, teve sua produção estimada em aproximadamente 23 mil toneladas, sendo que os corantes reativos corresponderam a 54,35% desse total. Segundo Rosa (2013, p. 26) e Pinheiro (2011, p. 57), essa classe de corantes é a mais produzida e comercializada, tanto no Brasil como mundialmente, por ter características como a propriedade de tingir e estampar fibras como a seda, lã, poliamida e, principalmente, o algodão. Esses corantes apresentam boa solidez aos tratamentos úmidos e versatilidade de aplicação. Porém, devido sua baixa fixação a fibra e a variações no processo de produção, cerca de 30% da concentração inicial utilizada nos banhos de tingimento são perdidas e vão compor o efluente final. Um dos corantes bastante utilizado é o azul reativo por fazer parte de uma tricomia básica que se aplica a diferentes tipos de tecido.

3.7.3.2 *C.I. reactive blue 222*

A nomenclatura *C.I. reactive blue 222* (*RB222*) é atribuída pelo *Colour Index* para o corante de fórmula molecular $C_{37}H_{23}ClN_{10}Na_6O_{22}S_7$ (FIGURA 2), peso molecular 1357.49, e número de registro CAS 93051-44-6.

FIGURA 2 – Estrutura molecular do *C.I. Blue 222*
Fonte: REACTIVE, 2014.

Esse corante é comercializado em forma de pó e sua cor é azul-marinho, sendo solúvel em água a 50°C e atinge a solubilidade de 80 g.L⁻¹. O *RB222* é utilizado para o algodão, viscose, seda e linho, além de outras possibilidades (*SDC; AATCC*, 2015) em que se destaca o tingimento do jeans.

3.8 Tratamento de efluentes têxteis

Uma das principais dificuldades no tratamento dos efluentes têxteis está relacionada a quantidade de matéria orgânica não biodegradável por processos convencionais de tratamentos aeróbicos de esgotos industriais como os corantes que tem alta solubilidade em água (*MADEIRA*, 2011, p. 22; *PINHEIRO*, 2011, p. 8; *SALEM*, 2010, p. 285).

Entre os diversos processos para o tratamento de esgotos em nível primário, destacam-se os decantadores e as lagoas de oxidação onde uma variedade de micro-organismos realizam a biodegradação, sendo fundamental a integridade e adaptação desses ao efluente a ser tratado. Em processos mais sofisticados existem gradeamento, caixas de areia, tanque de aeração e biodigestores (*CARVALHO e OLIVEIRA*, 2010, p. 126).

Os tratamentos empregados a efluentes têxteis estão associados a sistemas de adsorção, coagulação, filtração e sedimentação, sendo que todas essas técnicas são versáteis e bem difundidas. No entanto, geram resíduos que deverão ser tratados posteriormente (*RAUF e ASHRAF*, 2008, p. 7). Esses tratamentos apenas separam a fração de poluentes.

Entre os diversos métodos desenvolvidos para o tratamento terciário de efluentes, como os citados anteriormente, há ainda técnicas mais modernas como os Processos de Oxidação Avançada (POA), como a irradiação de elétrons, ozonização, ultra-violeta, processo fenton, a osmose reversa, a ultra-filtração, coagulação entre outros (*LAS CASAS*, 2004, p. 11).

3.9 Processos de Oxidação Avançada (POA)

Os Processos de Oxidação Avançada (POAs) são caracterizados pela produção de radicais hidroxila (OH[•]) que são espécies transitórias oxidantes e não seletivas em sua oxidação. A versatilidade desses processos também é reforçada

pelo fato de que eles oferecem diferentes possibilidades de caminhos para a geração dos radicais hidroxilas (AL-KDASI; SAED; GUAN, 2004, p. 223).

Esses processos visam desde a quebra primária das moléculas de poluentes até a sua completa mineralização, isto é, a sua transformação em CO_2 , H_2O e ácidos minerais (ROMANELLI, 2004, p. 37). Em virtude desse potencial tem sido usados para o tratamento de águas residuárias industriais com o objetivo de remover contaminantes orgânicos e inorgânicos e melhorar a biodegradabilidade (RIZZO, 2011, p. 4311).

O potencial oferecido pelos POAs pode ser explorado pela combinação com o tratamento biológico para a degradação de uma substância tóxica ou refratária, o que pode diminuir os custos e obter um melhor resultado. As técnicas que envolvem os POAs ocorrem em condições normais de temperatura e pressão. Existem vários tipos, entre eles, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{+2}$ (fenton), $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{3+}$ (fenton), $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{+2}(\text{Fe}^{+3}/\text{UV})$ (foto/fenton), $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{3+}$ oxalato, $\text{TiO}_2/h\nu/\text{O}_2$, O_3/UV , $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ (Andreozzi, 1999) e a radiação ionizante, sendo essa técnica promissora por seus diversos benefícios e eficiência no tratamento de efluentes, destacando as águas residuárias que contêm corantes como os efluentes têxteis (RAUF e ASHRAF, 2008, p. 7). Além disso, a irradiação de efluentes pode contribuir com as tecnologias já mencionadas.

Embora os POAs apresentem excelentes alternativas para efluentes complexos, deve-se acompanhar a eficiência desses tratamentos quando utilizados como pré-tratamento, pois caso a oxidação de contaminantes orgânicos tenha ocorrido de maneira parcial, pode haver a formação de compostos intermediários mais tóxicos do que a amostra inicial. Os ensaios de toxicidade são recomendados para essa avaliação (RIZZO, 2011, p. 4311).

3.10 Radiações ionizantes

A radiação ionizante é a energia necessária para remover elétrons de um átomo, onde ocorre a ionização e a modificação de moléculas. As radiações ionizantes existem na Terra desde a sua origem, sendo, portanto um fenômeno natural. No final do século XIX, a utilização das radiações ionizantes começou a ser mais evidente em benefício do homem (NOUAILHETAS, 2014, p. 3).

A radiação ionizante é aplicada em muitas áreas, tais como a irradiação de efluentes líquidos, gasosos, domésticos ou industriais para promover aumento da biodegradabilidade; em alimentos para redução de carga microbiana com a finalidade de aumentar a durabilidade e desinfestação de organismos e larvas; em materiais médicos para esterilização, em polímeros para agregar características como a reticulação e desta forma aumentar sua resistência; desenvolvimento de fontes radioativas para radioterapias, cura de tintas e vernizes, radioesterilização de tecidos e ossos com o objetivo de diminuir a carga microbiana e assim, reduzir a rejeição após o transplante; em desenvolvimento de radiotraçadores para uso industrial e ambiental. (SILVA, 2014, p. 27; ROMANELLI, 2004, p. 44; BORRELY, 2001, p. 6; DUARTE, 1999, p. 4).

Durante a irradiação das amostras, os elétrons interagem com as moléculas e átomos presentes na amostra irradiada transferindo energia. Os átomos podem ser ionizados ou excitados, enquanto que as moléculas sofrem rupturas em suas ligações gerando radicais livres. Esta interação ocorre tanto por forma direta quanto indireta (SILVA, 2014, p. 27).

A quantidade de energia emitida por radiação ionizante e absorvida por algum material é definida como dose de radiação absorvida, sendo representada pela relação Joule por quilograma (J.kg^{-1}). A unidade de dose absorvida (rad) resulta em uma dose absorvida pelo tecido mole vivo de 1 rad, sendo: $1 \text{ rad} = 0,01 \text{ J.kg}^{-1}$. No ano de 1975, a 15ª Conferência Geral de Pesos e Medidas realizada pela Comissão Internacional das Unidades de Medidas de Radiações (ICRU), no sentido de estender o uso do Sistema Internacional de Unidades às pesquisas e às aplicações da radiologia, passa a adotar o nome especial seguinte da unidade do Sistema Internacional (SI) para os raios ionizantes: Gray (Gy), igual ao joule por quilograma (J.kg^{-1}). Portanto, $100 \text{ rad} = 1 \text{ Gy} = 1 \text{ J.kg}^{-1}$ (INMETRO, 2007, p. 32).

3.10.1 Acelerador De Elétrons

Os aceleradores de elétrons consistem em dispositivos capazes de acelerar partículas subatômicas de baixos valores até alguns milhões ou ainda

vários bilhões de elétrons – Volts (eV) e altas energias cinéticas, pela combinação de campos elétricos e magnéticos (ROMANELLI, 2004, p. 40).

Essa combinação se estabelece por um potencial de alta voltagem entre cátodo e ânodo em um tubo de vácuo onde ocorre a aceleração das partículas ou dos elétrons. O cátodo emite feixe de elétrons, chamados raios catódicos ou feixe de eletrônicos, que seguem os mesmos princípios do antigo tubo de televisão, onde a diferença é que esse último utiliza aproximadamente 25 000 volts de energia, enquanto que o acelerador utiliza milhões de volts. A unidade elétron-volt corresponde à variação da energia de um elétron que atravessa um diferencial de potencial de 1 Volt, no vácuo. (LAS CASAS, 2004, p. 30; ROMANELLI, 2004, p. 40).

Em 1950, iniciam-se os primeiros estudos de tratamentos por radiação ionizante com feixe de elétrons, em que se destacaram os trabalhos de desinfecção de esgotos. Nos anos de 1960, esses estudos voltaram-se a purificação da água e tratamento de águas residuárias. Entre 1970 e 1980, alguns laboratórios de pesquisas dedicaram-se aos estudos em águas residuais industriais e em águas subterrâneas poluídas. Nos anos 90 em diante, muitas plantas pilotos foram construídas para dar continuidade a essas pesquisas (HAN; SALIMOV; KUKSANOV, 2007, p. 1038). Na TABELA 4 são apresentados alguns trabalhos na área ambiental utilizando o acelerador de elétrons.

TABELA 4 – Alguns trabalhos na área ambiental com a utilização de acelerador de elétrons como tratamento.

Acelerador de elétrons aplicado ao tratamento de efluentes e substâncias industriais			
Autor/Ano	Local	Objetivo	Dose utilizada
WANG et al. (1993)	Estados Unidos	Promover maior oxidação e biodegradabilidade para efluente de indústria de celulose utilizando a radiação gama ^{60}Co	5 000 Ci
DUARTE (1999)	Brasil	Degradação de compostos orgânicos presentes em efluentes industriais	20 – 50 kGy
BORRELY (2001)	Brasil	Redução da toxicidade aguda de efluentes industriais e domésticos tratados por irradiação com feixe de elétrons	5,0 – 50 kGy
ROMANELLI (2004)	Brasil	Irradiação com feixe de elétrons dos surfactantes DSS e LAS	3,0 – 12,0 kGy

Autor/Ano	Local	Objetivo	Dose utilizada
HAN; SALIMOV; KUKSANOV. (2007)	Coréia do Sul	Tratamento de efluente têxtil com a finalidade de aumentar a biodegradabilidade.	1 – 2 kGy
NITZAN (2007)	Israel	Desinfecção de esgoto seco e uso na agricultura em forma de fertilizante.	10 kGy
HIGA (2008)	Brasil	Aplicação de ensaios de toxicidade na avaliação da eficiência da radiação ionizante e da adsorção da zeólitas para o tratamento de efluentes coloridos.	0,5 – 40 kGy
PINHEIRO (2011)	Brasil	Estudos de processos de tratamento para corantes reativos industriais visando aos aspectos biológicos e potencial de descoloração.	10 kGy
SILVA (2014)	Brasil	Redução do fármaco cloridrato de fluoxetina ¹ e da sua toxicidade pela utilização de acelerador de elétrons como tecnologia para tratamento de águas residuárias.	0,5 – 20 kGy

O tratamento de efluentes utilizando-se a radiação ionizante por feixe de elétrons ainda é uma tecnologia pouco empregada e pode ser eficaz na redução da toxicidade (BORRELY, 2001, p. 20) e na descoloração e oxidação de compostos orgânicos presentes em efluentes têxteis (KIM; CHOI; LEE, 2011, p. 3490). A radiação ionizante é uma ferramenta promissora para o tratamento de efluentes com corantes têxteis. Isso porque o efeito da radiação é intensificado em soluções aquosas, onde o produto primário é a radiólise da água (RAUF e ASHRAF, 2008, p. 7).

3.10.1.1 Radiólise da água

A radiólise acontece quando um determinado tipo de efluente é submetido a uma fonte de radiação ionizante e sofre várias modificações induzidas pelas espécies químicas que se formam a partir da interação da radiação com a água e seus componentes. Essas espécies são altamente

reativas e a partir delas desencadeia-se uma série de outras modificações e ou reações (BORRELY, 2001, p. 13).

Durante os primeiros estágios da radiólise da água, alguns dos radicais intermediários reagem em conjunto ou com íons hidrogênio (H_3O^+) para formar H_2 , H_2O_2 e H . Quando esses processos se completam formam os radicais (e_{aq}^- , H , OH) ou produtos moleculares H_2 , H_2O_2 que atuam na degradação de compostos. Sendo formas altamente reativas, os radicais livres originados em decorrência da radiólise da água, interagem quimicamente entre si ou com moléculas próximas a eles. Como consequência, novas moléculas podem ser danificadas, passando a disputar elétrons com o meio (BORRELY, 2001, p. 13). A formação de radicais $\text{OH}\cdot$ durante esse forte processo de ionização causa uma reação em cadeia forte o suficiente para romper macromoléculas em menores e formar substâncias menos perigosas, sendo que em muitos casos a macromolécula é completamente transformada em água e dióxido de carbono (RAUF e ASHRAF, 2008, p. 7).

Os produtos intermediários e moleculares mais representativos e que são formados pela interação da radiação com água estão representados na equação 1, onde tem-se as principais espécies formadas bem como os rendimentos para 100 eV de energia absorvida (representado pelo valor de G entre colchetes). O valor de G refere-se ao número de moléculas que surgem ou reagem para uma determinada energia de radiação, esses valores são expressos em $\text{mol}\cdot\text{J}^{-1}$ e são influenciados pelo pH da amostra (SILVA, 2014, p. 28; ROMANELLI, 2004, p. 44; BORRELY, 2001, p.14), conforme a equação 1:

Em meio ácido o e_{aq}^- é convertido em átomo de hidrogênio, de acordo com a equação 2:

Em meio básico os átomos de hidrogênio são transferidos em e_{aq}^- e os radicais $\text{OH}\cdot$ dissociam-se, conforme as equações 3 e 4, respectivamente:

Na presença do ar ou nas soluções com oxigênio saturado ocorre a captura do e^-_{aq} e $H\cdot$ pelo oxigênio gerando os radicais ânion superóxido e perhidroxil, representados respectivamente pelas equações 5 e 6.

Segundo Borrely (2001, p. 20), a técnica do tratamento de efluentes por radiação ionizante consiste na exposição desses ao feixe de elétrons, respeitando-se a espessura da camada de água de acordo com o equipamento que será utilizado a fim de fornecer elétrons acelerados na integridade da amostra.

Diversos autores ao utilizar doses de radiação por feixe de elétrons obtiveram êxito no tratamento de águas residuárias tanto de esgotos domésticos quanto industriais, como também de substâncias isoladas ou misturas. Entre esses pesquisadores, alguns sugerem ou obtiveram bons resultados com doses iguais ou menores que 20 kGy para o tratamento de um efluente industrial antes de um tratamento biológico (BORRELY, 2001, p. 44; DUARTE, 1999, p. 54; KIM, CHOI e LEE, 2011, p. 3492; PINHEIRO, 2011, p. 26).

Borrely (2001, p. 57) obteve redução significativa da toxicidade de misturas de esgotos domésticos e industriais provenientes da Estação de Esgoto de Suzano em São Paulo, após a irradiação desses efluentes. A redução de toxicidade foi significativa sendo diminuída entre 75% a 95% com doses de 50 kGy, 20 kGy e 5 kGy. A irradiação promoveu ao efluente final redução de 40% a 60% na toxicidade mensurada pelo peixe *Poecilia reticulata*.

Duarte (1999, p. 59) constatou degradação dos compostos orgânicos presentes em efluentes, assim como na degradação dos corantes e clareamento global das amostras. Mais de 90% dos compostos orgânicos foram removidos na dose de 20 kGy.

Higa (2008, p. 4) avaliou a toxicidade para organismos aquáticos e aplicação do tratamento com irradiação e adsorção em zeólita. Os efluentes da indústria química tratados com radiação ionizante obtiveram redução da toxicidade superior a 60% com dose de radiação 40 kGy. Para efluentes de indústria têxtil, a dose de radiação de 0,5 kGy foi suficiente na redução da

toxicidade. Enquanto que o uso da zeólita proporcionou baixa eficiência na redução da toxicidade. Pinheiro (2011, p. 74) irradiou os corantes Remazol Black B (RB5) e Remazol Orange (RO3R) na dose de 10 kGy, e respectivamente, houve redução de 97,64% e 96,8% da cor. Para essa mesma dose foi verificada a diminuição de aproximadamente 60% toxicidade para a bactéria *Vibrio fischeri*.

Segundo Han, Salimov e Kuksanov (2007, p. 1040), o fator econômico é o ponto mais importante para a instalação de uma planta de acelerador de elétrons. Os aceleradores originam elétrons acelerados com energia que alcançam de 50 a 400 kW. Para o tratamento de gás, a energia necessária em elétrons é por volta de 0,7 a 1,0 MeV, porém para o tratamento de águas residuais e higienização de esgotos, essa energia deve ser superior a 1,0 MeV o que torna esse processo mais caro para o tratamento de efluentes industriais. No entanto, doses baixas de radiação podem ser suficientes para a penetração de elétrons acelerados em águas residuais e originar mudanças na hidrodinâmica onde se encontram os poluentes, justificando o seu uso.

Além disso, esse método tem a vantagem de não ser um processo químico o que evita a inserção de novas substâncias no efluente. Os radicais formam-se rapidamente e são de curta duração. No entanto, faz-se necessário operadores treinados e o investimento dessa tecnologia é de alto custo. Ainda conforme os autores citados, os critérios básicos para aplicações ambientais de aceleradores de elétrons são gerar elétrons de alta energia, atingir a eficiência energética, aumentar a produtividade e reduzir custos. A redução de custos é fundamental para que essa técnica seja competitiva diante de outras tecnologias, para isso faz-se necessária a utilização de baixas doses de radiação.

Um exemplo de um tratamento econômico aliado a resultados positivos é a indústria têxtil localizada em Taejon, na Coreia que realiza o pré-tratamento com o acelerador de elétrons. Essa planta comercial construída e operada desde 2005, trata 10000 m³ de efluente têxtil por dia (1 MeV, 400 kW) por feixe de elétrons. Essa planta obteve uma redução no consumo de reagentes químicos e aumento na eficiência da remoção de 30% a 40% da demanda bioquímica de oxigênio (DBO) e demanda química de oxigênio (DQO). Além disso, esse acelerador também pode ser utilizado para o tratamento de gás e esgoto (HAN; SALIMOV; KUKSANOV, 2007, p. 1039).

3.11 Sustentabilidade nos meios de produção têxtil e tratamento de efluentes

Conforme descrito por Machado (2006, p. 2), embora existam linhas de pesquisas voltadas a soluções para minimizar os problemas ambientais causados pela indústria têxtil, como métodos de tingimento a seco, tratamento de efluentes, disposição de resíduos, utilização de corantes naturais, deve-se ainda identificar pontos críticos no processo de produção. Dentre os pontos prioritários, está à quantificação do consumo energético e os tipos ou quantidades de insumos empregados nas formulações envolvidas no processamento de têxteis. A partir desses parâmetros, pode-se analisar a gestão de efluentes e resíduos sólidos, propondo-se ações gerais e alternativas que permitam a produção mais limpa.

Segundo Borrely (2001, p. 6) há três formas de minimizar o impacto de lançamentos de efluentes aos organismos aquáticos, entre elas:

- a) a racionalização no uso de matérias-primas para os distintos processos industriais, como a implementação de programas de reciclagem;
- b) tratamentos de efluentes eficientes pelas próprias indústrias;
- c) controle efetivo dos lançamentos que incluam dados de toxicidade aguda e crônica, nos efluentes finais a serem lançados, assim como nos esgotos domésticos afluentes e efluentes das estações de tratamento.

Além dessas formas, faz-se necessário também a identificação de substâncias responsáveis por causar a toxicidade, bem com sua substituição por outras de menor impacto e implantar o reuso de água sempre que possível.

3.12 Ecotoxicologia

Segundo Hoffman e colaboradores (2003, p. 2), as primeiras observações ecotoxicológicas realizadas foram feitas durante a Revolução Industrial no ano de 1850, em mariposas que sofriam interferência na cor de suas asas nas proximidades de uma indústria, caracterizando assim um efeito antropogênico. Os autores mencionam o toxicologista Forbes por ter sido o primeiro pesquisador a registrar a presença ou ausência de espécies de comunidades em ecossistemas aquáticos para classificar zonas de poluição com base nas espécies tolerantes.

As abordagens ecotoxicológicas mais utilizadas para avaliação de amostras ambientais são fundamentadas em ensaios de toxicidade, que determinam pela exposição de organismos sensíveis (modelos e indicadores, às substâncias químicas presentes nas amostras durante uma fase de desenvolvimento ou um período maior do ciclo de vida do organismo. Conforme os autores Zagatto e Bertolletti (2008, p. 117), esses organismos devem ser representativos da coluna d'água ou dos sedimentos de ambientes de água doce, estuarina e marinha.

A ecotoxicologia foi definida como um ramo da Toxicologia, voltada ao meio ambiente que estuda os efeitos tóxicos de substâncias naturais ou artificiais em organismos vivos, seja animal ou vegetal, terrestre ou aquático (RAND, 1995). O termo Ecotoxicologia foi sugerido pela primeira vez em junho de 1969 pelo toxicologista francês René Truhaut, durante uma reunião do Committee of International Council of Scientific Unions (ICSU) em Estocolmo. Embora, os primeiros testes de toxicidade com despejos industriais tenham sido realizados entre 1863 e 1917 (ZAGATTO e BERTOLLETTI, 2008, p. 3).

Os compostos tóxicos podem ser acumulados nos organismos e transferidos através da cadeia alimentar fazendo com que a contaminação represente riscos para o homem (SOUSA, 2002, p. 9). Além da biodisponibilidade, outros fatores não são avaliados pelas variáveis abióticas como, por exemplo, a interação entre os efeitos de poluentes (MAGALHÃES e FERRÃO-FILHO, 2008, p. 355)

A inserção dos ensaios ecotoxicológicos ainda é recente quando comparadas as análises químicas e, ainda pouco conhecidas por alguns tomadores de decisões, o que torna necessária a sua divulgação e a comprovação de sua relevância junto às ações preventivas e mitigadoras de impactos (RUBINGER, 2009, p. 19; KNIE e LOPES, 2004, p. 20). Essa abordagem é importante para identificação de áreas degradadas/contaminadas e subsidiar ações de gestão ambiental no que se refere à preservação da biodiversidade.

Os testes de toxicidade podem ser realizados por meio de diluições seriadas de uma amostra (efluente/solução) ou ainda amostras ambientais coletadas em campo (NIPPER, 2002, p. 245). Os ensaios são avaliados por meio

de observações de efeitos letais e sub-letais (mudança de comportamento, alterações no crescimento, reprodução, alimentação, entre outros ao longo do tempo) estatisticamente significativos aos organismos, durante o tempo de exposição a uma amostra. O objetivo dos ensaios de toxicidade é determinar a concentração do agente químico que causa, ou não, efeito sobre uma população de organismos-teste (ZAGATTO e BERTOLETTI, 2008, p. 118; SOUSA, 2002, p. 9).

Desta maneira, alguns conceitos são adotados, como: a Concentração de Efeito Não Observado (CENO) que é a maior concentração da amostra que não causa efeito letal; Concentração de Efeito Observado, sendo a menor concentração da amostra que causa efeito deletério; Concentração de Inibição (CI50), sendo essa a concentração que causa efeito na reprodução, crescimento ou desenvolvimento embrionário a 50% dos organismos.

Os ensaios devem ser realizados em paralelo de um grupo controle, sendo esse o padrão de referência de qualidade a ser comparado com os experimentos. Normalmente, o controle experimental é a água ou sedimento no qual os organismos-testes cultivados ou coletados e amostras de referência são representadas por água ou sedimento com características semelhantes às da amostra-teste, porém isentas de contaminantes (NIPPER, 2002, p. 245).

3.12.1 Organismos – teste

As espécies a serem utilizadas em ensaios de toxicidade devem ser sensíveis a diversos agentes químicos, ter boa reprodutividade e repetibilidade dos resultados. Deve-se ter conhecimento sobre a reprodução, alimentação, fisiologia e comportamento. A disponibilidade dos organismos e a facilidade de manutenção também são características importantes (ZAGATTO e BERTOLETTI, 2008, p. 155).

A qualidade dos organismos, independente de sua origem, deve ser sempre avaliada por substâncias de referências, além do grupo controle. Quando os organismos são coletados em campo, a exposição à substância de referência deve ser feita em paralelo ao ensaio com a amostra sob avaliação. Enquanto que para organismos cultivados em laboratório, os ensaios devem ser realizados no

mínimo mensalmente e, se possível, em paralelo com a amostra sob investigação (BADARÓ-PEDROSO; REYNIER; MELO, 2002, p. 40).

Entre os organismos difundidos em ensaios e que apresentam metodologia padronizada pela ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas estão os microcrustáceos *Daphnia similis* e *Ceriodaphnia dubia*, como também a bactéria *Vibrio fischeri*. Enquanto há ainda outros organismos promissores para esses ensaios como o rotífero *Brachionus plicatilis*, em que ainda há necessidades de maiores estudos para a formulação de normas no Brasil.

3.12.1.1 *Daphnia similis*

A *Daphnia similis* pertence ao Subfilo Crustacea, e é um microcrustáceo. A alimentação ocorre através de um filtro a partir de uma corrente hídrica. Esse filtro é composto de cerdas esqueléticas intimamente posicionadas e comumente arranjadas como os dentes de um pente. O terceiro par de apêndices é modificado em mandíbula para a trituração de alimento (ALMEIDA, 2002, p. 148; BARNES e RUPPERT, 1996, p. 664).

A natação se dá pelo segundo par de antenas com movimento predominante vertical e geralmente desajeitado. O curso descende das antenas propõe o animal para cima, depois ele afunda lentamente utilizando as antenas como um pára-quedas. As pequenas cerdas plumosas na extremidade do abdômen agem como estabilizadores. (BARNES e RUPPERT, 1996, p. 664).

Os olhos são compostos formados por células córneas. A divisão do corpo dá-se por placa dorsal ou tergo, uma ventral esterno e lateralmente as pleuras. Cada segmento, exceto o primeiro, pode apresentar um par de apêndices (ALMEIDA, 2002, p. 148), conforme FIGURA 3.

FIGURA 3 – *Daphnia similis*

Fonte: Autoria própria

Os ensaios de toxicidade aguda com esse organismo são muito utilizados e aceitos tanto em publicações científicas, como também estão incluídos em relatórios ambientais de qualidade de água e exigidos em monitoramentos por órgãos ambientais fiscalizadores. O cultivo e ensaios são simples e o ensaio apresenta boa repetibilidade nos resultados, o que também está relacionado à partenogênese como método de reprodução desses organismos em culturas saudáveis.

3.12.1.2 *Vibrio fischeri*

A *V. fischeri* pertence a família Vibrionaceae, é cosmopolita e pode ser encontrado em várias espécies de lulas e peixes com os quais estabelece relações de simbiose e, nesse caso, vive em colônias dentro do organismo desses animais. A *V. fischeri* também é um patógeno de invertebrados ou ainda saprófito de vida livre, desenvolvendo-se sobre matéria orgânica dissolvida ou particulada no mar (GRINEVICUS, 2006, p. 27; RUBY et al, 2004, p. 3004).

A *Vibrio fischeri* é uma bactéria gram negativa e anaeróbia facultativa que emite luz naturalmente, sob condições ambientais favoráveis e concentrações de oxigênio superiores a $0,5 \text{ mg.L}^{-1}$ (KNIE e LOPES, 2004, p. 180; SOARES, 2012, p. 50). Essa bactéria está ilustrada na FIGURA 4.

FIGURA 4 – *Vibrio fischeri*
Fonte: www.inhabitat.com

Essa luminescência está diretamente associada ao metabolismo bacteriano que ocorre durante o ciclo de Krebs. Parte da energia produzida no ciclo é emitida na luz verde-azulada, com comprimento de onda de 490 nm. Quando a bactéria é exposta às substâncias tóxicas capazes de interferirem na

produção de energia, a intensidade da luz cessa ou diminui e, essas mudanças são conferidas em um luminômetro de precisão (SOARES, 2012, p. 50).

As vantagens e desvantagens dos ensaios de toxicidade aguda com a bactéria *Vibrio fischeri* foram apresentadas na TABELA 5

TABELA 5 – Vantagens e desvantagens no ensaio de toxicidade aguda com *V. fischeri*

Vibrio fischeri – ensaio de toxicidade	
Vantagem	Desvantagens
Sensibilidade a diversas substâncias	Ajuste de salinidade (ajuste pode interferir na toxicidade da amostra)
Curto período de ensaio	Dificuldade na comparação em ensaios utilizando organismos de água doce.
Teste simples e pouco volume de amostra	Geralmente as bactérias devem ser compradas para a realização dos ensaios
Os ensaios são aceitos e exigidos por órgãos ambientais reguladores	

3.12.1.3 *Brachionus plicatilis*

O *Brachionus plicatilis* pertence ao filo Rotifera, representados pelos menores metazoários conhecidos. Esses animais são geralmente encontrados em ambientes aquáticos, tanto na coluna d'água (*plâncton*), como associados a alguma superfície (*bentos*). Ocorrem principalmente em água doce, mas existem gêneros marinhos. Há espécies de água doce que se adaptam a água salobra (BOEGER, 2002, p. 62), como no caso da espécie *Brachionus plicatilis*.

Esses organismos são cosmopolitas e podem ser encontrados em praticamente todas as latitudes, com exceção das regiões polares. Rotíferos são animais pseudocelomados com simetria bilateral e apresentam eutelia, que é a manutenção de um número fixo de células que compõem o corpo desde o embrião, já que crescimento do animal ocorre por aumento do volume celular (HICKMAN; ROBERTS; LARSON, 2004, p. 289; BOEGER, 2002, p. 62).

Os rotíferos possuem um esqueleto periférico representado por uma lâmina intracitoplasmática densa. Algumas das características exclusivas desse grupo de animais é o mástax (faringe bulbosa muscular) e a corona (variedade de

órgãos ciliados), ambos utilizados para a alimentação e locomoção e ainda associado à defesa e a sensibilidade (BOEGER, 2002, p. 62).

O corpo de um rotífero é composto de uma cabeça onde há uma coroa ciliada, tronco e cauda posterior ou pé. Os indivíduos são dióicos, sendo os machos normalmente menores que as fêmeas. As fêmeas eclodem seus ovos com características de adulto, e em poucos dias atingem a maturidade, enquanto que os machos frequentemente não crescem e são sexualmente maduros desde a eclosão (HICKMAN; ROBERTS; LARSON, 2004, p. 290). A ilustração desse organismos encontra-se na FIGURA 5.

FIGURA 5 – *Brachionus plicatilis*
Fonte: www.davelunt.net

O uso de rotíferos em ensaios de toxicidade apresenta uma série de vantagens diante de outras metodologias, como tamanho reduzido dessas espécies, homozigotos, o que representa menor variabilidade genética, sensibilidade elevada a vários contaminantes ambientais e tolerância a uma ampla faixa de salinidade o que torna desnecessário o ajuste de salinidade, além do baixo custo em sua execução bem como o a manutenção de cultivo (BADARÓ-PEDROSO et al 2011, p. 2, DAHMS, 2011, p. 1).

3.12.2 Análise estatística

A análise estatística é essencial para a avaliação adequada do potencial tóxico de uma amostra. Essa análise deve permitir a identificação de concentrações tóxicas e não tóxicas das amostras, sendo necessário que o teste seja feito com um número mínimo de réplicas e de organismos por réplica (NIPPER, 2002, p. 246). O número de réplicas deve estar relacionado com o método estatístico a ser realizado.

3.12.2.1 Coeficiente de variação e carta controle

Quando há repetições de ensaios em uma mesma substância ou amostra, a precisão do método ou a variabilidade temporal da amostra podem ser analisadas através do coeficiente de variação, que pode ser calculado pela equação 7 (NIPPER, 2002, p. 249):

$$CV\% = \frac{(S \times 100)}{\bar{X}}$$

Onde:

CV% = coeficiente de variação expresso em porcentagem

S = desvio padrão da média

$\bar{X}$ = média das CL ou CE50 dos testes a serem comparados

O método ecotoxicológico considerado satisfatório é aquele em que a variação dos resultados expresso em CV, for igual a $\leq 30\%$ (ENVIRONMENT CANADA, 1990 *apud* ZAGATTTO; BERTOLLETI, 2008, p. 193) e em alguns casos, igual a $\leq 40\%$ (MOORE et al., 2000, p. 108).

A equação do coeficiente de variação também é utilizada na elaboração da carta controle em que são realizados ensaios periódicos com uma substância de referência adequada para aferir a sensibilidade do cultivo e a faixa de aceitação de resultados para uso em testes. Esses ensaios devem apresentar uma repetibilidade de respostas. Quando um resultado estiver fora dos limites estabelecidos, os dados brutos devem ser revistos, repetidos e o resultado que estiver fora deste padrão não deve ser incluído para estabelecer a média e os limites (ZAGATTTO e BERTOLLETI, 2008, p. 194).

3.12.2.2 Intervalo de confiança

Com todos os resultado de CL50, CE50, VC ou CI50 ou 25, deve-se elaborar um gráfico-controle. Calcula-se a média e os valores correspondentes a dois desvios-padrão superior e inferior à média. Estabelece-se, portanto, um limite de aceitabilidade de dados de $\pm 2 S$ da média (ZAGATTTO e BERTOLLETI, 2008, p. 194).

Em ensaios de toxicidade aguda, normalmente, procura-se estimar a concentração da substância-teste que causa efeito a 50% da população exposta,

durante um período de tempo determinado. Sendo que essa concentração pode corresponder à CE ou CL50 (concentração efetiva ou concentração letal mediana). (ZAGATTTO e BERTOLLETTI, 2008, p. 192).

Como a CL50 constitui estimativa pontual, estabelecida a partir de dados obtidos com uma única amostra, para determinada espécie, provavelmente não deve coincidir com a verdadeira CL50. Assim, calcula-se um intervalo em torno desse valor obtido, denominado intervalo de confiança, que deve conter o valor verdadeiro com probabilidade conhecida e, quanto menor sua extensão, maior a precisão (ZAGATTO e BERTOLETTI, 2008, p. 223).

3.12.2.3 Unidade Tóxica e Eficiência

A unidade tóxica (UT) é uma transformação da CE50. Como a CE50 é uma unidade de medida inversa, quanto maior o valor de CE50 menos tóxico é o efluente, esse valor pode ser transformado numa unidade direta, denominada UT, obtida através da seguinte equação 8 (ZAGATTO e BERTOLETTI, 2008, p. 365):

$$UT = \frac{100}{CE50}$$

Enquanto que a eficiência do tratamento empregado ao efluente para a remoção da toxicidade, pode ser mensurado pela equação 9 (SILVA, 2014, p. 54):

$$\text{Eficiência} = ((UT_{\text{bruto}} - UT_{\text{amostra irradiada}}) \times 100 / UT_{\text{bruto}})$$

Onde:

UT_{bruto} = Unidade Tóxica das amostras antes do tratamento

$UT_{\text{amostra irradiada}}$ = Unidade Tóxica da amostra irradiada em determinada dose de radiação.

4 METODOLOGIA

A metodologia do presente trabalho consistiu na produção e na coleta de um efluente têxtil, avaliações por ensaios de toxicidade aguda, tratamento deste efluente por meio de feixe de elétrons e, posteriormente, a avaliação desse tratamento por meio dos ensaios citados além de leituras de cor por espectrofotometria.

4.1 Efluente Têxtil

O efluente têxtil utilizado foi produzido no Laboratório de Química Têxtil da Faculdade de Tecnologia Antonie Skaf pertencente ao SENAI (Serviço Nacional De Aprendizagem Industrial), unidade do Brás, localizada na cidade de São Paulo (SENAI/SP). Esse efluente padrão foi preparado durante o alvejamento, tingimento e tratamento posterior do algodão cru. Foram realizadas quatro campanhas desse processo. A constituição e a forma de preparo do efluente foram descritas na TABELA 6.

TABELA 6 – Etapas da produção do efluente

Etapas do efluente têxtil	Tempo e temperatura	Composição	Concentração
Alvejamento	20 min	Detergente não iônico (g.L ⁻¹)	1
	95° C	Sequestrante (g.L ⁻¹)	1
		Metassilicato de sódio (g.L ⁻¹)	0,2
		Hidróxido de sódio (g.L ⁻¹)	2
		H ₂ O ₂ 50% (g.L ⁻¹)	1
	10 min	Ácido sulfúrico (ml.L ⁻¹)	0,5
	60 °C	Catalase (ml.L ⁻¹)	1

Etapas do efluente têxtil	Tempo e temperatura	Composição	Concentração
Tingimento	70 min	Cloreto de sódio (g.L ⁻¹)	50
	60°C	Corante reativo % (Blue 222)	1,5
		Carbonato de Sódio (g.L ⁻¹)	12
		Hidróxido de sódio (g.L ⁻¹)	0,7
Tratamento posterior	5 min		
	25°C	Ácido sulfúrico (g.L ⁻¹)	0,5
	20 min		
	95° C	Somente água potável	1:12 *
	5 min		
	80° C	Sequestrante (g.L ⁻¹)	1
	5 min		
	60° C	Somente água potável	1:12 *
	5 min		
	25 °C	Somente água potável	1:12 *

(Relação de banho: 1:12*)

As FIGURAS 6, 7, 8 e 9, respectivamente, ilustram a máquina de lavanderia utilizada para o procedimento de alvejamento, tingimento e tratamento posterior, o tecido antes e após esse procedimento e o efluente gerado.

FIGURA 6 – Máquina de lavanderia vertical – Suzuki

FIGURA 7 – Algodão cru antes do alvejamento

FIGURA 8 –Algodão cru após alveamento e tingimento

FIGURA 9 – Efluente gerado após alveamento e tingimento

O fluxograma descrito na FIGURA 10 apresenta as etapas desenvolvidas ao longo do presente trabalho:

Legenda:

CTR/IPEN (Centro de Tecnologia das Radiações, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares)

SENAI (Escola de Tecnologia Antonie Skaf, Serviço Nacional De Aprendizagem Industrial)

LEBA (Laboratório de Ensaio Biológicos e Ambientais)

IP/APTA/SP (Instituto de Pesca, Agência Paulista de Tecnologia dos Agronegócios, São Paulo)

FIGURA 10 – Fluxograma das etapas desenvolvidas durante o estudo

O processo de preservação das amostras consistiu no resfriamento das mesmas, assim o efluente gerado no Laboratório de Química Têxtil (SENAI/SP) foi armazenado em garrafas plásticas e congelado até o momento dos ensaios,

de acordo com o procedimento padrão estabelecido pela norma ABNT 15469/2007 sobre preservação e preparo de amostras.

4.2 Irradiação das amostras

Previamente a irradiação, foi determinado o pH da amostra e esse foi ajustado para o intervalo de 7 a 8, a partir da 2ª campanha, já que a primeira campanha sem alteração deste parâmetro não apresentou melhora nos resultados quanto a toxicidade. Esse ajuste foi realizado com uma solução de ácido clorídrico (HCl) na concentração de 1,0 M.

Parte das amostras (efluente bruto) foi distribuída em recipientes de borosilicato pirex e coberta com plástico filme a fim de evitar a contaminação e perda de conteúdo. O volume colocado em cada pirex correspondeu a 246 mL da amostra, de maneira a manter a espessura da amostra em 4 mm, a fim de obter um processamento mais homogêneo durante a irradiação.

As doses de radiação ionizante foram aplicadas variando somente a intensidade da corrente elétrica, sendo a velocidade da esteira automática fixada em $6,72 \text{ m min}^{-1}$, com o objetivo de se obter as doses de radiação previamente definidas pelo estudo. Os pirex foram colocados na esteira automática que os levaram até o feixe de elétrons. As amostras passaram duas vezes sob o feixe de elétrons, recebendo metade da dose em cada passagem, conforme FIGURAS 11 e 12.

FIGURA 11 – Amostras líquidas contidas em pirex, preparadas para a irradiação

FIGURA 12 – Amostras de efluente passando sob o feixe de elétrons durante o tratamento por radiação

4.3 Ensaios ecotoxicológicos

Os ensaios para efeitos agudos foram realizados com o microcrustáceo *Daphnia similis*, a bactéria *Vibrio fischeri* e o rotífero *Brachionus plicatilis*, conforme as respectivas normas ABNT NBR 12713/2009, ABNT NBR 15411-3/2012 e ASTM (1998) com adaptações. Foram utilizados três organismos de diferentes grupos taxonômicos conforme recomendações descritas em literatura para obter uma indicação de variabilidade natural da sensibilidade dos organismos que podem ser diferentes quanto a um efeito deletério de um agente químico (CHAPMAN et al, 1996 apud ZAGATTO e BERTOLLETTI, 2008, p. 154; BORRELY, 2001, p. 26).

A validação dos ensaios de toxicidade foi realizada com substâncias de referências, sendo o cloreto de potássio (KCl) para a *Daphnia similis*, fenol para a *Vibrio fischeri* e sulfato de cobre (CuSO₄) para o *Brachionus plicatilis*.

Os resultados foram avaliados com base nas médias dos valores de Concentração de Efeito a 50% dos organismos (CE50%), bem como os valores correspondentes aos desvios padrões superior e inferior a média citada que representou o intervalo de confiança dos ensaios realizados.

A etapa preliminar (1ª Campanha) de ensaios foi realizada com a irradiação nas doses de 0,5 kGy, 1 kGy, 2,5 kGy, 5 kGy, 10 kGy, 15 kGy e 20 kGy. Sendo que além da amostra bruta, em todas essas amostras tratadas foram realizados ensaios de toxicidade aguda com a *Daphnia similis* e *Vibrio fischeri*. Na 2ª e 3ª Campanhas, a amostra foi irradiada nas doses de 0,5 kGy, 2,5 kGy, 5 kGy e 10 kGy e os ensaios foram feitos com *Daphnia similis*, *Vibrio fischeri* e *Brachionus plicatilis*. Na 4ª Campanha, o efluente foi irradiado somente nas doses de 2,5 kGy e 5 kGy, sendo todos os ensaios realizados, com exceção do rotífero.

4.3.1 *Daphnia similis*

Neste item foram descritos procedimentos quanto à coleta de água de cultivo, manutenção e ensaios com o organismo *D. similis*.

4.3.1.1 Coleta e preparo da água de cultivo e diluição

A água utilizada para a diluição do efluente bruto, bem como a água de cultivo dos organismos foi procedente de uma adutora localizada no município de Salto/SP.

Previamente ao uso de cada lote de água coletado foi verificada a viabilidade desta para os organismos-testes por meio de ensaios com a exposição de 20 organismos. Os parâmetros físico-químicos também foram avaliados como o pH, oxigênio dissolvido, condutividade elétrica e dureza, sendo essa última corrigida, quando necessário, aproximadamente para 45 ± 2 mg/CaCO₃, conforme norma ABNT NBR 12713/2009. Embora a referida norma recomende que o cultivo seja mantido com o pH entre 7,0 e 7,6, não ocorreu ajuste em água natural a fim de estabelecer uma situação real de curso d'água, conforme procedimento adotado pelo Laboratório de Ensaio Biológicos e Ambientais (LEBA).

Os ensaios foram encerrados após 48 horas de exposição, sem adição de alimento aos organismos. Todos os lotes de água coletados no período do estudo foram considerados satisfatórios, pois a imobilidade dos organismos não excedeu em 10% do total dos indivíduos expostos.

As medições de pH foram efetuadas no pHmetro de bancada da marca Micronal, modelo B474. As análises de OD e condutividade foram realizadas pelo analisador multiparâmetros medidor da marca HACH, modelo HQ40d. A salinidade foi mensurada por meio do refratômetro, marca Quimis, modelo Q-767-3, enquanto a dureza foi verificada pelo método titulométrico do EDTA (CETESB, 1992, p. 3).

A fim de garantir uma saturação de oxigênio adequada na água de cultivo, bem como a solubilização das soluções inseridas para o ajuste da dureza, manteve-se aeração constante de água em um período mínimo de 24 horas anteriormente a realização dos ensaios e trocas de água do cultivo.

4.3.1.2 Manutenção do cultivo de *Daphnia similis*

Os cultivos de *Daphnia similis* foram mantidos na câmara de germinação em temperatura de $20^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$, com fotoperíodo de 16 horas de luz e 8 horas escuro. As culturas foram divididas em cristalizadores, com capacidade

aproximada de 2 litros, onde foram mantidos de 35 a 40 organismos em água de cultivo, sendo renovada uma vez por semana.

Os organismos foram alimentados diariamente com a microalga *Pseudokirchneriella subcapitata* na concentração de 1 a 5×10^6 células por organismos, além de ração para peixes da Marca Alcon Basic® MEP Complex com adição de leveduras a ração líquida (RL). A proporção de alimentos foi de 100 µl de microalga e 50 µl de ração para cada indivíduo. A microalga foi cultivada no LEBA com o meio de cultura L. C. Oligo, preparado conforme ABNT NBR 12648/2011, sob aeração e iluminação constantes.

Para atingir a concentração ideal de células da microalga, essa suspensão algácea foi centrifugada por 5 minutos em centrífuga da marca Quimis, modelo Q222T. O sobrenadante foi descartado e a microalga concentrada foi ressuspensa em cerca de 1 ml de água de cultivo no agitador de tubos tipo vortex da marca Phoenix modelo AP56.

A ração líquida foi preparada através da fermentação da ração para peixes em flocos da marca Alcon Basic® MEP Complex. A fermentação foi realizada em um balão de destilação contendo 5.0 g de ração em 1 litro de água destilada. Essa mistura foi mantida sob aeração constante por sete dias. Posteriormente, 50 ml dessa solução de ração fermentada foi misturada a 0,5 g de fermento biológico (levedura) e 75 ml de água destilada.

Diariamente retiraram-se as neonatas de cada cultivo e as carapaças liberadas durante as mudas (troca de exoesqueleto). Cada cultivo foi encerrado quando completou 28 dias.

4.3.1.3 Ensaios de toxicidade aguda com *Daphnia similis*

Os ensaios de toxicidade para efeito agudo com *Daphnia similis* foram realizados de acordo com o a norma ABNT NR 12713/2009, no Laboratório de Ensaios Biológicos e Ambientais (LEBA/CTR/IPEN).

As neonatas selecionadas para o ensaio apresentavam de 6 a 24 horas de vida, procedentes de cultivos com idade de 7 a 28 dias, a partir da 3ª cria. Os ensaios foram realizados com a diluição da amostra bruta em água de cultivo, somando o mínimo de cinco concentrações distintas.

Cada concentração foi distribuída em quatro tubos de ensaios em um volume de 10 ml da amostra que após passar um período de aclimação em incubadora, recebeu 5 organismos por tubo, totalizando 20 microcrustáceos por fração da amostra, transportados com o auxílio de uma pipeta de *pasteur*. Após esse procedimento, os tubos foram organizados em estantes metálicas apropriadas, embalados com plástico filme e plástico escuro, a fim de isolar as amostras da interação com o ambiente e inibir o deslocamento dos organismos para a região mais clara, já que esses indivíduos são fotossensíveis. Em seguida, foram colocados na incubadora, $20^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$, por um período de 48 horas, tempo determinado para esse ensaio (FIGURA 13).

FIGURA 13 – Diluição da amostra e materiais empregados para o ensaio com o microcrustáceo *Daphnia similis*

Cada ensaio foi acompanhado de um controle que constituiu em um grupo de organismos nas mesmas condições de ensaio, porém contendo água de cultivo ao invés da amostra. Durante a leitura dos ensaios, observou-se a imobilidade e/ou letalidade dos organismos do controle e de cada concentração utilizada.

4.3.2 Ensaio de toxicidade aguda com *Vibrio fischeri*

A *Vibrio fischeri* é uma bactéria de origem marinha cuja luminescência foi determinada no luminômetro Microbics 500, com fotômetro calibrado e com base em norma técnica ABNT NBR 15411-2/2012 em que se utilizam bactérias liofilizadas. A partir da perda da luminescência em função do potencial inibidor da amostra, obteve-se a curva de regressão linear e respectivamente, o cálculo da CE50% (concentração efetiva do agente tóxico que causou 50% de redução na

quantidade de luz emitida pelo micro-organismo teste). A exposição do organismo à amostra teve duração de 15 minutos.

As bactérias *Vibrio fischeri* foram adquiridas em lotes na forma liofilizada da marca Biolux®, lote nº 116 Lyo05, com data validade de dezembro de 2014, sendo posterior ao termino dos ensaios. As bactérias foram mantidas a $-20^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ em freezer. Os ensaios foram realizados conforme a Norma ABNT NBR 15411-3/12, referente a ensaios de toxicidade aguda com *Vibrio fischeri* na forma liofilizada, realizados no Laboratório de Ensaios Biológicos e Ambientais (LEBA/CTR/IPEN).

A hidratação da bactéria foi realizada com a suspensão da bactéria em 1000 µl de solução tampão de reativação (adquirida junto com a bactéria) e em seguida, essa solução foi transferida para a cubeta inserida no aparelho destinado a leitura Microbics® (M500 Toxicity Analyzer) que manteve a temperatura de 4°C . A utilização destas bactérias consistiu na diluição na proporção de 1000 µl de uma solução diluente para 100 µl de bactéria hidratada, sendo essa solução preparada em uma nova cubeta. A diluição das amostras foi feita nas próprias cubetas, utilizando o fator 2 ou 3 de diluição. Na maior concentração de cada amostra foi adicionada uma solução salina de 22% referente ao ajuste osmótico.

As cubetas foram organizadas em duas fileiras dispostas do aparelho, sendo uma destinada a diluição da amostra e a outra na diluição da bactéria já hidratada previamente em uma cubeta separada, sendo essa realizada na proporção de 1:10 (100 µl da bactéria hidratada para cada 1000 µl de diluente). Após esse preparo, transferiu-se 100 µl desta solução para a fileira de leitura, onde ocorreu leitura da bioluminescência inicial (I_0) de cada cubeta contendo as bactérias. Em seguida, foram transferidos 900 µl das diluições da amostra para a fileira de bactérias. Ao final de 15 minutos da exposição das bactérias às amostras, realizou-se a leitura da bioluminescência final (I_{15}). O equipamento e o material utilizado foram representados na FIGURA 14.

FIGURA 14 – Sistema analisador (Microtox® 500) empregado no ensaio com a bactéria *Vibrio fischeri*

4.3.3 Manutenção do cultivo de *Brachionus plicatilis*

Os cultivos de *Brachionus plicatilis* foram mantidos em copos de Becker de 250 ml, contendo 200 ml de água de cultivo, preparada com água destilada e sal marinho. Os valores de salinidade foram distribuídos em 5, 15 e 30. Os cultivos permaneceram em incubadora com temperatura fixada em $21^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ e fotoperíodo de 12 horas claro e 12 horas escuro.

A alimentação foi oferecida diariamente com a alga marinha *Nannocloropsis oculata* e fermento biológico uma vez a cada dez dias. A água de cultivo foi trocada uma vez por semana com o auxílio de uma rede de malha de 60 μm para filtrar os organismos.

4.3.3.1 Ensaios de toxicidade aguda com *Brachionus plicatilis*

O ensaio de toxicidade de efeito agudo com o rotífero estuarino *Brachionus plicatilis* foi realizado conforme procedimento descrito em *American Society For Testing Materials – ASTM* (1998) com modificações (RODRIGUES et al, 2010a, p. 16; MATÕES-SANTOS et al., 2011, p. 1), no Laboratório de Bioensaios do Centro de Pesquisa e Desenvolvimento em Peixes Ornamentais (CPDPO) do Instituto de Pesca (IP), em São Paulo.

A exposição dos organismos teve duração de 48 horas, sendo a leitura realizada a cada 24 horas com auxílio de lupa (FIGURA 15). Foram efetuadas 10 réplicas para cada concentração que foi distribuída em placas de cultura celular, em volumes de 2 ml em cada poço. Durante o período de ensaio, as placas permaneceram na incubadora em temperatura de $21^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$, com fotoperíodo de 16 horas luz e 8 horas escuro. O cálculo da CE50% em 48 horas foi realizado

pelo método estatístico do programa *Trimmed Spearman-Kärber* (HAMILTON; RUSSO; THURSTON, 1977).

FIGURA 15 – Lupa utilizada para a seleção e inserção de organismos

4.4 Análises da Cor do Efluente

O grau de redução de cor do efluente foi calculado pela variação da absorbância após a irradiação do efluente, utilizando o espectrofotômetro da marca Konica Minolta, modelo CM-3600d, pertencente ao SENAI/SP. A leitura do comprimento de onda foi realizada no espectro visível, na faixa de 400 a 700 nm em cubetas de caminho óptico de 1 cm. (FIGURAS 16 e 17). A determinação da porcentagem de descoloração foi calculada de acordo com a equação 10:

$$\text{Redução da cor (\%)} = \frac{A_0 - A_1}{A_0} \times 100\%$$

Onde:

A_0 = absorbância antes da irradiação (efluente bruto)

A_1 = absorbância após o tratamento (irradiação)

FIGURA 16 – Espectrofotômetro

FIGURA 17 – Cubetas de leituras (SENAI/SP)

4.5 Análise estatística

A toxicidade inicial a 50% organismos-testes *Daphnia similis* e *Brachionus plicatilis* em um período de 48 horas (CE50%, 48h), tanto das amostras brutas bem como as amostras submetidas aos tratamentos foi estimada pelo método *Trimmed Spearman – Karber* com o auxílio do programa computacional (HAMILTON; RUSSO; THURSTON, 1977) e teste de Wald (DRAPER, 1998; PATRIOTA; FALBEL; MARTINS, 2014) para verificar o nível de significância.

O cálculo da CE50% dos ensaios realizados com a bactéria *Vibrio fischeri* deu-se por meio dos dados de I_0 (leitura inicial) e I_{15} (leitura após 15 minutos de exposição). Esses dados foram inseridos em uma planilha Excel onde se calculou a regressão linear a partir da diminuição da luminescência em função da concentração da amostra. Ao realizar o ajuste dos pontos, obteve-se a CE50% (concentração efetiva da amostra que causou 50% de redução na quantidade de luz emitida) e o respectivo intervalo de confiança.

4.6 Descarte das amostras

As amostras tanto irradiadas quanto não irradiadas foram direcionadas para a Estação de Tratamento do Laboratório de Química Têxtil da Faculdade de Tecnologia Antonie Skaf (SENAI), unidade do Brás.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo foram reunidos os resultados de ensaios e a discussão destes, além de uma abordagem da literatura correspondente ao tema.

5.1 Campanha preliminar (1ª Campanha)

Na primeira campanha, o efluente têxtil gerado foi submetido ao tratamento com feixe de elétrons nas doses de 0,5 kGy, 1,0 kGy, 2,5 kGy, 5,0 kGy, 10 kGy, 15 kGy e 20 kGy. Essa etapa foi caracterizada por ser uma etapa exploratória onde foram usadas diferentes doses, mas dentro do intervalo recomendado pela literatura a fim de verificar se houve eficiência na redução de toxicidade e cor após o tratamento. Esses resultados foram representados nas FIGURAS 18, 19, 20 e 21.

FIGURA 18 – CE50_{48h} em *D. similis* exposta ao efluente (1ª Campanha em amostras bruta e tratadas).

FIGURA 19 – CE50_{15min} em *V. fischeri* exposta ao efluente (1ª Campanha em amostras bruta e tratadas).

FIGURA 20 – Cor no efluente bruto e irradiado entre as doses de 0,5 kGy a 20 kGy em 580 nm (1ª Campanha).

FIGURA 21 – Comparação visual da coloração em amostras bruta e tratadas entre as doses de 0,5 kGy a 20 kGy.

Nos ensaios com o microcrustáceo *Daphnia similis* foi verificada uma diminuição da toxicidade na primeira dose de radiação (0,5 kGy), porém nas

doses seguintes de 1 kGy e 2,5 kGy, houve um aumento gradativo de toxicidade em relação a dose inicial. A dose de 5 kGy voltou a reduzir a toxicidade, assim como nas doses subsequentes. A CE50 tanto da amostra bruta quanto das amostras tratadas apresentaram diferenças discretas. Todas as irradiações favoreceram um aumento da CE50 em relação a amostra bruta com exceção da dose de 2,5 kGy.

Para a bactéria *Vibrio fischeri*, todas as doses de radiação proporcionaram a diminuição da toxicidade inicial da amostra. Os valores da CE50% foram crescentes a partir da dose de 0,5 kGy até a dose de 5 kGy. No entanto, a partir da dose seguinte (10 kGy) houve um aumento da toxicidade assim como também ocorreu nas doses seguintes.

Essa oscilação na toxicidade após o tratamento com diferentes doses de radiação, verificada nos dois organismos-testes, pode estar associada a efeitos específicos, que ocorrem em uma determinada dose, em função da degradação de substâncias ou subprodutos gerados durante o processo de irradiação que tanto podem ser satisfatórios para a diminuição da toxicidade como também podem causar efeitos tóxicos.

Em relação a cor, o tratamento com feixe de elétrons foi eficiente em todas as doses. A menor dose (0,5 kGy) descoloriu o efluente em 71,53%, sendo que a descoloração do efluente foi diretamente proporcional à elevação da dose. A partir de 2,5 kGy, a remoção da cor foi superior a 90%.

Considerando as doses que foram mais relevantes tanto na diminuição da toxicidade para as duas espécies quanto a redução da cor, nas campanhas seguintes, 2ª e 3ª, foram realizados ensaios e leituras de cor nas doses de 0,5 kGy, 2,5 kGy, 5 kGy e 10 kGy. Além disso, também foi incorporado o ensaio de toxicidade com o rotífero *Brachionus plicatilis*.

Posteriormente, em função dos resultados obtidos de toxicidade e cor nas amostras tratadas nas campanhas 1ª, 2ª e 3ª foram escolhidas as doses de 2,5 kGy e 5 kGy para compor os tratamentos da 4ª campanha. Nesta última campanha houve mais repetições de ensaios e os organismos-teste utilizados foram a *D. similis* e *V. fischeri*.

As análises estatísticas foram realizadas através de uma parceria com o Centro de Estatística Aplicada, localizado no Instituto de Matemática e Estatística da Universidade de São Paulo (USP).

5.2 Ensaios de toxicidade aguda com *Daphnia similis*

Foram realizados um total de 55 ensaios ecotoxicológicos entre amostras brutas e tratadas, além dos controles. Cada teste foi composto por seis ou sete concentrações da amostra.

Os valores obtidos ao longo das quatro campanhas nos ensaios de toxicidade com efeito agudo para *Daphnia similis* em amostras brutas e tratadas foram representados por concentração de efeito (CE50%) calculado pelo método Trimmed Spearman Karber (TSK), médias ($\bar{X}$), desvio padrão (S), intervalos de confiança de 95% entre parênteses, unidade tóxica (UT) e eficiência do tratamento (%) na TABELA 7.

Considerando as médias das campanhas realizadas, a dose de 0,5 kGy não foi viável por ter proporcionado aumento da toxicidade, enquanto que as doses de 2,5 kGy e 5 kGy estão entre as doses que mais reduziram a toxicidade, sendo que a eficiência foi de 34,55% e 24,05%, respectivamente.

Os tratamentos de 2,5 kGy e 5 kGy proporcionaram aumento da CE50 em relação a amostra bruta, sendo em aproximadamente 6% na amostra irradiada com a dose de 2,5 kGy e inferior a 4% para a dose de 5,0 kGy. Entretanto, a eficiência média desses tratamentos foram relevantes na diminuição da toxicidade (FIGURAS 21 e 22).

TABELA 7 – Valores de CE50_{48h}(%), UT e eficiência com *D. similis* em amostras brutas e irradiadas

Doses	Campanha	CE50 _{48h} (%)	UT	Eficiência (%)
0 kGy	1 ^a	9,47 (8,63 - 10,40)	10,55	
		11,66 (9,85 - 13,81)	8,57	
	2 ^a	6,25(5,28 - 7,40)	16	
		5,56 (4,94 - 6,26)	17,98	
	3 ^a	7,3 (6,56 - 8,13)	13,69	
	4 ^a	10,86 (9,51 - 12,41)	9,20	
		10,53 (9,39 - 11,81)	9,49	
		11,37 (9,95 - 12,99)	8,79	
		11,86 (10,65 - 13,21)	8,43	
		11,64 (10,53 - 12,87)	8,59	
		12,04 (10,81 - 13,41)	8,30	
		11,24 (10,25 - 12,34)	8,89	

Doses	Campanha	CE50 _{48h} (%)	UT	Eficiência (%)
0 kGy		12,24 (10,78 - 13,89)	8,16	-
		11,26 (9,98 - 12,70)	8,88	-
		6,63 (5,99 - 7,33)	15,08	-
		7,06 (6,47 - 7,71)	14,16	-
	$\bar{X} \pm S$	9,81 $\pm$ 0,023	10,92 $\pm$ 3,16	-
0,5 kGy	1 ^a	12,94 (11,09 - 15,10)	7,72	19,24
	2 ^a	5,84 (5,19 - 6,56)	17,12	-0,76
	3 ^a	11,27 (10,06 - 12,63)	8,87	35,2
	$\bar{X} \pm S$	10,02 $\pm$ 0,037	11,23 $\pm$ 5,12	17,89 $\pm$ 18,01
1,0 kGy	1 ^a	11,27 (7,83 - 16,21)	8,87	7,21
2,5 kGy	1 ^a	10,51 (9,19 - 12,02)	9,51	0,52
		10,15 (8,97 - 11,49)	9,85	-3,03
	2 ^a	9,42 (8,18 - 10,86)	10,61	37,55
	3 ^a	15,72 (14,41 - 17,15)	6,36	53,54
	4 ^a	19,84 (18,40 - 21,38)	5,04	48,62
		19,23 (15,57 - 23,74)	5,20	46,99
		17,09 (12,58 - 23,22)	5,85	40,36
		19,05 (16,48 - 22,00)	5,24	46,58
		17,98 (15,23 - 21,22)	5,56	43,32
		15,8 (14,11 - 17,70)	6,32	35,57
		18,94 (17,03 - 21,08)	5,27	46,27
		15,74 (13,55 - 18,29)	6,35	35,27
		12,67 (11,34 - 14,16)	7,89	19,57
		15,74 (14,34 - 17,26)	6,35	35,27
		14,95 (13,32 - 16,79)	6,68	31,90
	$\bar{X} \pm S$	15,52 $\pm$ 0,034	6,80 $\pm$ 1,81	34,55 $\pm$ 16,73
5,0 kGy	1 ^a	13,87 (11,58 - 16,61)	7,20	24,68
		11,82 (9,93 - 14,08)	8,46	11,50
	2 ^a	9,72 (8,34 - 11,32)	10,8	36,43
	3 ^a	14,71 (13,20 - 16,40)	6,79	50,40
	4 ^a	10,96 (9,55 - 12,58)	9,12	7,03
		10,03 (8,90 - 11,30)	9,97	-1,63
		14,14 (12,92 - 15,49)	7,07	27,93
		13,06 (12,01 - 14,21)	7,65	22,01
		17,62 (14,74 - 21,06)	5,67	42,20
		14,98 (12,95 - 17,33)	6,67	32,00
		13,77 (12,26 - 15,74)	7,26	25,99
		15,14 (13,48 - 16,99)	6,60	32,72
		12,24 (10,79 - 13,88)	8,16	16,81
		10,20 (9,16 - 11,37)	9,80	0,10
		15,15 (13,52 - 16,97)	6,60	32,72
	$\bar{X} \pm S$	13,16 $\pm$ 0,022	7,85 $\pm$ 1,48	24,05 $\pm$ 14,99
10,0 kGy	1 ^a	13,40 (11,51 - 15,59)	7,46	21,96
	2 ^a	9,26 (8,14 - 10,54)	10,9	35,84
	3 ^a	9,70 (8,55 - 11,01)	10,0	26,95
	$\bar{X} \pm S$	10,79 $\pm$ 0,022	9,45	28,25 $\pm$ 7,03
15,0 kGy	1 ^a	13,69 (11,17 - 15,76)	7,30	23,64
20,0 kGy	1 ^a	14,36 (12,20 - 16,89)	6,96	27,19

A média das CE50 e desvios padrões, calculados pelo programa computacional *Trimmed Spearman Karber*, nas doses de 0 kGy, 2,5 kGy e 5 kGy foram apresentadas na FIGURA 22.

FIGURA 22 – Médias dos valores de CE50_{48h} (*Daphnia similis*) em função das doses de radiação

Morais e colaboradores (2014, p. 5) constataram que o tratamento físico químico composto por adição de floculante e polímero proporcionou eficiência de 87,51% de remoção de toxicidade em uma mistura de efluente têxtil e doméstico. Embora a diminuição de toxicidade tenha sido satisfatória, esse tratamento envolve a decantação e, conseqüentemente, a geração de lodo que necessita de disposição e tratamentos adequados (TABELA 8).

Ferreira (2011, p. 115) obteve remoção integral de toxicidade em solução aquosa de corante reativo preto 5 utilizando a zeólita como adsorvente. Além do resultado satisfatório, o material utilizado foi uma alternativa de aproveitamento de cinzas residuárias de carvão em termoelétricas. No entanto, esse material também necessita de uma disposição e tratamento adequado (TABELA 8).

Vacchi (2012, p. 35) ao tratar com cloro uma solução aquosa contendo o corante Disperse Red obteve eficiência de 59,37% em diminuição da toxicidade para *D. similis*. Neste caso, a quantidade de cloro utilizada deve ser monitorada em função da possível reação com compostos orgânicos que formam os trihalometanos, considerados carcinogênicos (PIVELI; KATO, 2006, p. 194).

Com base na TABELA 8 foi possível observar que o efeito tóxico provocado por corantes em *D. similis* ocorre em concentrações diferentes dependendo de cada corante.

A *Daphnia similis* foi o organismo mais sensível em soluções com o corante *Disperse Red* entre os organismos *C. dubia*, *P. subcaptata*, *H. attenuata*

(VACCHI, 2012, p. 35), o que ressalta a importância desse organismo em avaliações ecotoxicológicas de corantes reativos.

Calvacanti (2010, p. 4) avaliou a toxicidade do sedimento e elutriato contaminados com azocorantes têxteis através de ensaios de toxicidade com *Daphnia similis* e com a espécie bentônica *Chironomus xanthus*. Esse último organismo apresentou maior sensibilidade nos ensaios, sendo a CE50 menor em 30 vezes quando exposto ao corante *Disperse Violet 93* e em 4 vezes para o C. I. *Reactive Orange 107*, ambos com o grupo cromóforo azo (TABELA 8).

Provavelmente, o lodo de uma estação de tratamento que recebe corantes têxteis pode ser ainda mais tóxico que a coluna d'água. O tratamento de efluentes e corantes têxteis por feixe de elétrons apresenta-se como uma das possíveis soluções neste caso, pois não geram lodo no final do processo.

O tratamento biológico realizado através da adsorção de corantes pelo fungo filamentoso *Aspergillus oryza*, utilizado na fermentação da soja foi considerado eficiente na diminuição de toxicidade em *D. similis* nos corantes *Direct Red 23* e *Violeta Direct 51*, sendo que a eficiência foi respectivamente de 97% e de 100% (CORSO et al 2012, p. 1492). Esses resultados comprovaram a eficiência do tratamento biológico no tratamento desses corantes. No efluente de uma indústria têxtil, além de corantes há diversas substâncias químicas que também devem ser avaliadas quanto a sua toxicidade e tratamento adequado.

TABELA 8 – Comparação dos resultados de outros autores quanto à toxicidade em *Daphnia similis* por produtos ou efluentes têxteis e alguns tratamentos.

Amostra	Tratamento	Bruto (CE50)	Tratado (CE50)	Autor
Ef. Padrão	2,5 kGy – 5 kGy	9,81%	15,52% - 13,16%	MORAIS (2015)
Ef. Têxtil + domést.	Físico químico	<1,56%	<12,5%	MORAIS et al (2014)
C. I. Black 5	Zeólita	$1,28 \cdot 10^{-2} \text{ g.L}^{-1}$	Não tóxica	FERREIRA (2011)
C.I. <i>Disperse Red</i> 1	Cloro $1,5 \text{ mg.L}^{-1}$ a 2 mg.L^{-1}	$1,3 \cdot 10^{-4} \text{ g.L}^{-1}$	$3,2 \cdot 10^{-4} \text{ g.L}^{-1}$	VACCHI (2012)
C.I. <i>Disperse Violet</i> 93	Sem tratamento	$2,73 \text{ g.L}^{-1}$	Não tratado	CAVALCANTI (2010)
C. I. <i>Reactive Orange</i> 107	Sem tratamento	$0,42 \text{ g.L}^{-1}$	Não tratado	CAVALCANTI (2010)

Amostra	Tratamento	Bruto (CE50)	Tratado (CE50)	Autor
<i>Direct Red 23</i>	<i>Aspergillus oryza</i>	0,9 g.L ⁻¹	6,4 g.L ⁻¹	CORSO et al (2012)
<i>Violeta Direct 51</i>	<i>Aspergillus oryza</i>	0,4 g.L ⁻¹	2,19 g.L ⁻¹	CORSO et al (2012)

5.3 Ensaio de Toxicidade Aguda com *Vibrio fischeri*

Foram realizados 66 ensaios com a *Vibrio fischeri* entre amostras brutas e irradiadas, além do controle. Assim como para a *Daphnia similis*, o número de ensaios foi maior para o controle e para os tratamentos com 2,5 e 5 kGy por terem sido as doses mais eficientes.

Os valores obtidos ao longo das quatro campanhas nos ensaios de toxicidade com efeito agudo para *Vibrio fischeri* em amostras brutas e tratadas estão representados por concentração de efeito (CE50%) calculado pelo método *Trimmed Spearman Karber* (TSK), médias ($\bar{X}$), desvio padrão (S), intervalos de confiança de 95% entre parênteses, unidade tóxica (UT) e eficiência (%) na TABELA 9.

Todos os tratamentos realizados elevaram a CE50 de maneira significativa. As doses de 2,5 kGy e 5 kGy foram aquelas que melhor reduziram a toxicidade, assim como foi para a *D. similis*. A dose que mais reduziu a toxicidade para a *V. fischeri* foi a dose 5 kGy com eficiência de 57,29%, seguida da dose de 2,5 kGy com 46,95%, sendo significativos na redução de toxicidade (TABELA 9).

TABELA 9 – Valores de CE50_{15min} (%), UT e eficiência com *V. fischeri* em amostras brutas e irradiadas

Doses	Campanha	CE50 _{15min} (%)	UT	Eficiência (%)
0kGy	1 ^a	5,25 (3,37 - 8,19)	19,04	-
		9,30 (2,97 - 29,05)	10,75	-
		12,97 (11,96 - 13,96)	7,71	-
		10,06 (9,02 - 11,21)	9,94	-
		3,46 (1,41 - 8,48)	28,9	-
	2 ^a	23,41 (16,68 - 32,85)	4,27	-
	3 ^a	20,60 (18,62 - 22,80)	4,85	-
	4 ^a	10,98 (10,86 - 11,09)	9,10	-
		9,37 (8,28 - 10,60)	10,67	-
		28,99 (19,68 - 42,71)	3,44	-
		15,34 (14,97 - 15,72)	6,51	-
		17,29 (15,45 - 19,34)	5,78	-
		15,30 (12,54 - 18,68)	6,53	-
		15,12 (8,54 - 26,74)	6,61	-
		15,04 (11,60 - 19,50)	6,64	-

Doses	Campanha	CE50 _{15min} (%)	UT	Eficiência (%)
0kGy	4 ^a	22,52 (18,44 - 22,83)	4,40	-
		14,64 (11,8 - 18,14)	6,83	-
		13,77 (12,30 - 15,41)	7,26	-
		14,16 (13,60 - 14,74)	7,06	-
	$\bar{X} \pm S$	14,61 $\pm$ 0,0621	8,96 $\pm$ 6,06	-
0,5kGy	1 ^a	9,25 (5,50 - 15,57)	10,81	-3,6
	2 ^a	21,48 (16,35 - 28,21)	4,65	-2,34
	3 ^a	22,86 (15,42 - 33,88)	4,37	9,89
		31,31 (29,03 - 33,77)	3,19	34,22
	$\bar{X} \pm S$	21,23 $\pm$ 0,090	5,75 $\pm$ 3,42	22,05 $\pm$ 17,20
1,0kGy	1 ^a	12,90 (7,67 a 21,72)	7,75	13,50
2,5kGy	1 ^a	11,37 (3,73 - 34,66)	8,79	42,39
		17,70 (13,33 - 23,50)	5,64	63,00
	2 ^a	30,42 (25,88 - 35,76)	3,28	23,18
		31,88 (27,86 - 36,48)	3,13	26,69
	3 ^a	40,50 (26,66 - 61,52)	2,46	49,27
		53,32 (44,10 - 64,47)	1,87	61,44
		49,70 (40,74 - 60,64)	2,01	58,55
	4 ^a	29,52 (22,43 - 38,84)	3,38	49,77
		18,55 (12,45 - 27,64)	5,39	19,91
		37,90 (25,66 - 55,99)	2,63	60,92
		34,22 (23,96 - 39,11)	2,92	56,61
		34,23 (25,71 - 45,56)	2,92	56,61
		42,11 (29,35 - 60,41)	2,37	64,78
		20,22 (16,04 - 25,49)	4,94	26,59
		40,13 (26,37 - 61,06)	2,49	63,00
		37,67 (29,26 - 48,49)	2,65	60,62
	$\bar{X} \pm S$	33,09 $\pm$ 0,116	3,55 $\pm$ 1,80	46,95 $\pm$ 15,99
5,0kGy	1 ^a	8,72 (3,33 - 22,84)	11,46	24,90
		32,19 (30,22 - 34,30)	3,10	79,68
	2 ^a	40,67 (40,26 - 41,09)	2,45	42,62
	3 ^a	24,06 (16,26 - 35,61)	4,15	14,43
		28,05 (17,49 - 44,97)	3,56	26,59
		41,91 (34,64 - 50,71)	2,38	50,92
	4 ^a	27,42 (20,53 - 36,62)	3,64	45,91
		30,49 (28,24 - 32,92)	3,27	51,41
		45,63 (38,79 - 53,68)	2,19	67,45
		63,28 (47,96 - 83,49)	1,58	76,52
		38,51 (26,17 - 56,68)	2,59	61,51
		47,23 (35,66 - 62,57)	2,11	68,64
		38,89 (28,99 - 52,16)	2,57	61,81
		66,97 (32,49 - 138,03)	1,49	77,86
		57,55 (53,58 - 61,81)	1,73	74,29
		60,67 (41,68 - 88,31)	1,64	75,63
		67,88 (53,82 - 85,61)	1,47	69,24
		52,59 (31,59 - 87,53)	1,90	71,76
		28,20 (15,78 - 50,40)	3,54	47,39
	$\bar{X} \pm S$	42,15% $\pm$ 0,162	2,99 $\pm$ 2,20	57,29$\pm$19,56
10,0kGy	1 ^a	11,19 (8,20 - 15,25)	8,93	41,48
	2 ^a	27,44 (24,07 - 31,27)	3,64	14,75
		26,77 (15,07 - 47,53)	3,73	12,64
	3 ^a	33,54 (26,86 - 41,88)	2,98	38,55
		30,69 (24,31 - 38,76)	3,25	32,90
	$\bar{X} \pm S$	25,93 $\pm$ 0,086	4,5$\pm$2,49	28,06$\pm$13,49
15,0kGy	1 ^a	11,12 (3,88 - 31,86)	8,99	-0,33

Doses	Campanha	CE50 _{15min} (%)	UT	Eficiência (%)
20,0 kGy	1ª	10,50 (7,26 - 15,20)	9,52	-5,88

Na FIGURA 23 foram representadas as médias das CE50 e desvios padrões nas doses de 0 kGy, 2,5 kGy e 5 kGy, ao longo das quatro campanhas.

Comparando-se os resultados da FIGURA 23 foi possível concluir que as doses de 2,5 kGy e 5 kGy foram aquelas que proporcionaram considerável aumento da CE50 após o tratamento com radiação. A eficiência desses tratamentos foi relevante na diminuição de efeito tóxico.

FIGURA 23 – Médias dos valores de CE50_{15min} (*Vibrio fischeri*) em função das doses de radiação

Na TABELA 10 foram comparados alguns ensaios ecotoxicológicos com diferentes efluentes e produtos têxteis, assim como a CE50 das amostras brutas e tratadas.

O efluente denominado padrão refere-se ao efluente do estudo atual. O tratamento biológico foi realizado neste mesmo efluente por Santos e colaboradores (2014) com o fungo basiomiceto *Luffa cylindrica* que apresentou redução de toxicidade próxima ao efluente tratado pela irradiação na dose de 2,5 kGy. Entretanto, não há dados em relação à remoção de cor proporcionada por esse tratamento.

O efluente de uma indústria química produtora de corantes foi estudado por Higa (2008, p. 4). Esse efluente teve toxicidade muito elevada diante de outros produtos e efluentes têxteis. Além disso, o tratamento não proporcionou remoção de toxicidade com doses de radiação inferiores a 20 kGy.

Essa mesma autora estudou um efluente têxtil que se mostrou muito menos tóxico ($CE50_{15min} = 23,44\%$) que o efluente da indústria química e com apenas 0,5 kGy foi possível a remoção de toxicidade para *V. fischeri* de até 97,42%, mostrando a viabilidade desse tratamento para a remoção de toxicidade em efluentes têxteis. Embora cada efluente tenha particularidades em seus processos produtivos, o tratamento de feixes de elétrons aplicado por Higa (2008, p. 4) mostrou-se eficiente na diminuição da toxicidade, assim como ocorreu no efluente do presente estudo.

A toxicidade dos corantes reativos Remazol Black 5 (RB5) e Remazol Orange 3R (RO3R) foram estudados por Pinheiro (2011, p. 77) que obteve respectivamente $CE50$ de $2,7 \cdot 10^{-2} \text{ g.L}^{-1}$ e $1,2 \cdot 10^{-1} \text{ g.L}^{-1}$ para a bactéria *V. fischeri*. Após o tratamento com as doses 2,5 kGy e 5 kGy, a $CE50$ passou a ser $2,5 \cdot 10^{-2} \text{ g.L}^{-1}$ e $4,2 \cdot 10^{-2} \text{ g.L}^{-1}$ para o corante RPB e de $2,94 \cdot 10^{-2} \text{ g.L}^{-1}$ e $6,8 \cdot 10^{-2} \text{ g.L}^{-1}$ para o corante R3AR. No trabalho citado foi possível observar que a dose de 5 kGy foi a mais eficiente para os dois corantes. Em relação ao trabalho atual, a dose de 5 kGy também apresentou melhor remoção de toxicidade para a *V. fischeri*.

Conforme os dados apresentados na TABELA 10, a indústria química de corantes produz efluentes mais tóxicos para a *V. fischeri* em relação à indústria têxtil, tanto no efluente gerado como no lodo de esgoto (HIGA, 2008, p. 41; PARK et al., 2005, p. 95).

A combinação de tratamentos em efluente têxtil foi estudada por Baptista (2001, p. 21) por meio de ajuste de pH, floculação e precipitação com sulfato de alumínio e tanque de lagoa aerada. A eficiência desse sistema foi próxima ao tratamento biológico com o fungo *Luffa cylindrica* na diminuição da toxicidade para *V. fischeri* (TABELA 10). Esses trabalhos comprovam a eficiência de tratamentos biológicos que podem ser utilizados separados ou combinados a outras tecnologias que promovam a redução da toxicidade.

TABELA 10 – Comparação dos resultados de outros autores quanto à toxicidade em *Vibrio fischeri* por produtos ou efluentes têxteis e alguns tratamentos.

Amostra	Tratamento	Bruto ($CE50$)	Tratado ($CE50$)	Autor
Ef. Padrão	2,5 kGy – 5 kGy	14,61%	33,09% - 42,15%	MORAIS (2015)
Ef. Padrão	(<i>Luffa cylindrica</i>)	20,60%	33,89%	SANTOS et al (2014)
Ef. Têxtil	F.Q. + Lagoa aerada	10,10%	23,42%	BAPTISTA (2001)

Amostra	Tratamento	Bruto (CE50)	Tratado (CE50)	Autor
Ef. Ind Quím.	20 kGy	0,15%	S/ redução	HIGA (2008)
Ef. Têxtil	0,5 kGy	23,44%	97,42%	HIGA (2008)
C.R. RPB	2,5 kGy – 5 kGy	$2,7 \cdot 10^{-2} \text{ g.L}^{-1}$	$2,5 \cdot 10^{-2} \text{ g.L}^{-1}$ – $4,2 \cdot 10^{-2} \text{ g.L}^{-1}$	PINHEIRO (2011)
C.R. R3AR	2,5 kGy – 5 kGy	$1,2 \cdot 10^{-1} \text{ g.L}^{-1}$	$2,94 \cdot 10^{-2} \text{ g.L}^{-1}$ – $6,8 \cdot 10^{-2} \text{ g.L}^{-1}$	PINHEIRO (2011)
Lodo Ind. Quím	Não tratada	21,84%	Não tratada	PARK et al (2005)
Lodo Ind. Têxtil	Não tratada	67,25%	Não tratada	PARK et al (2005)

5.4 Ensaios de toxicidade aguda com *Brachionus plicatilis*

Os valores obtidos nas 2^a e 3^a campanhas nos ensaios de toxicidade com efeito agudo para *Brachionus plicatilis* em amostras brutas e tratadas estão representadas por concentração de efeito (CE50%), médias ($\bar{X}$), desvio padrão (S), intervalos de confiança de 95% entre parênteses e eficiência (%) do tratamento na TABELA 11

Todos os tratamentos realizados elevaram a CE50%, sendo que as doses de 2,5 kGy e 5 kGy foram mais eficientes. Entre as duas doses citadas, a de 2,5 kGy foi a que mais atenuou a toxicidade, assim como ocorreu com a *D. similis*. Quanto a eficiência desses tratamentos, a dose de 2,5 kGy foi de 47,83% e a dose de 5 kGy ficou em 33,91% (TABELA 11).

TABELA 11 – Valores de CE50_{48h}, UT e eficiência com *B. plicatilis* em amostras brutas e irradiadas

Doses (kGy)	Campanha	CE50 _{48h} (%)	UT	Eficiência (%)
0 kGy	2 ^a	9,73 (6,40 - 14,79)	10,27	–
	3 ^a	7,73 (6,04 a 9,90)	12,93	–
	$\bar{X} \pm S$	8,73 $\pm$ 0,014	11,6 $\pm$ 1,88	–
0,5 kGy	2 ^a	13,78 (12,03 - 15,78)	7,25	29,40
	3 ^a	9,62 (7,58 - 12,21)	10,39	19,64
	$\bar{X} \pm S$	11,70 $\pm$ 0,029	8,82 $\pm$ 2,22	24,52 $\pm$ 6,9
2,5 kGy	2 ^a	17,14 (15,07 - 19,49)	5,83	43,23
	3 ^a	16,27 (12,82 - 20,64)	6,15	52,43
	$\bar{X} \pm S$	16,71 $\pm$ 0,006	5,99 $\pm$ 0,22	47,83 $\pm$ 6,5
5,0 kGy	2 ^a	11,72 (8,99 - 15,26)	8,53	16,94
	3 ^a	15,74 (12,18 - 20,36)	6,35	50,88
	$\bar{X} \pm S$	13,73 $\pm$ 0,028	7,44 $\pm$ 1,54	33,91 $\pm$ 23,99
10,0 kGy	2 ^a	15,91 (11,55 - 21,92)	6,28	38,85
	3 ^a	9,07 (7,27 - 11,34)	11,02	14,77
	$\bar{X} \pm S$	12,49 $\pm$ 0,048	8,65 $\pm$ 3,35	26,81 $\pm$ 17,02

Na FIGURA 24 foi representada a comparação entre as $CE_{50_{48h}}$ e os desvios padrões nas doses 0 kGy, 2,5 kGy e 5 kGy em ensaios com o *Brachionus plicatilis*.

Nota-se que houve aumento de aproximadamente 8% na concentração que causou efeito tóxico após o tratamento com a dose de 2,5 kGy e de 5% na dose de 5 kGy. As eficiências desses tratamentos foram significativas na redução de toxicidade (FIGURA 24).

FIGURA 24 – Médias dos valores de $CE_{50_{48h}}$ (*Brachionus plicatilis*) em função das doses radiação

O efluente padrão representou um efluente têxtil e foi considerado mais tóxico ao *Brachionus plicatilis* que a mistura de efluente têxtil e doméstico estudada por Moraes e colaboradores (MORAIS et al, 2014, p. 5), apresentado na TABELA 12. Essa mistura de efluentes recebeu o tratamento físico – químico com floculante e polímero. Esse tratamento caracterizou um tratamento convencional de efluentes e decorreu em um aumento de toxicidade.

Park e colaboradores (2005, p. 96) estudaram a toxicidade de *B. plicatilis* nos elutriados de lodos de estações de tratamento de esgotos que lançam seus efluentes no Mar Amarelo na Coreia do Sul. Os autores deste trabalho não verificaram toxicidade para o *B. plicatilis* exposto ao lodo proveniente do tratamento de efluente têxtil. Entretanto, a toxicidade foi elevada para o lodo originado pelo efluente de uma indústria de fabricação de corantes ($CE_{50_{48h}} = 2,9\%$). O efluente padrão mostrou-se tóxico em relação ao elutriado do efluente têxtil para esse organismo (TABELA 12). A diferença desses resultados pode ser atribuída a particularidades desses processos industriais quanto aos produtos

utilizados como os corantes, tratamento empregado aos efluentes entre outros itens o que caracteriza a necessidade de um tratamento adequado para cada efluente.

O potencial tóxico do corante *Disperse Red 1* foi estudado por Daniel e colaboradores (2014, p.3) que verificaram uma faixa ampla na ocorrência de $CE50_{48h}$ ($5,4 \cdot 10^{-2} \text{ g.L}^{-1}$ – $2,54 \cdot 10^{-1} \text{ g.L}^{-1}$) para *B. plicatilis*, comprovando a necessidade de maiores estudos para corantes dispersos com esse organismo (TABELA 12).

TABELA 12 – Comparação dos resultados de outros autores quanto à toxicidade em *Brachionus plicatilis* por produtos ou efluentes têxteis e alguns tratamentos.

Amostra	Tratamento	Bruto (CE50)	Tratado (CE50)	Autor
Ef. Padrão	2,5 kGy – 5 kGy	8,73%	16,71% - 13,73%	MORAIS (2015)
Ef. têxtil + doméstico	Físico – químico	50%	33,6%	MORAIS et al (2014)
Lodo Ind. Têxtil	Não tratado	Não tóxico	Não tratado	PARK et al (2005)
Ef. Ind. Corantes	Não tratado	2,9%	Não tratado	PARK et al (2005)
Disperse Red 1	Não tratado	$5,4 \cdot 10^{-2} \text{ g.L}^{-1}$ – $2,54 \cdot 10^{-1} \text{ g.L}^{-1}$	Não tratado	DANIEL et al (2014)

Considerando que *B. plicatilis* é um organismo representativo em diferentes sistemas aquáticos, cosmopolita e de importância em lodos de estações de tratamento, sendo ainda indicador ambiental de qualidade em um ecossistema, os trabalhos com esse metazoário no ramo têxtil são escassos.

Segundo Dahms (2011, p. 1), os rotíferos podem ser utilizados na avaliação de fármacos e seus metabólitos por possuir sensibilidade superior aos cladóceros e algas. Além disso, os rotíferos são também sensíveis aos androgênicos e substâncias anti-androgênicos, enquanto que os cladóceros normalmente são mais afetados pelos estrogênios. Conforme esse autor, a combinação de ensaios com os rotíferos e cladóceros permite uma melhor compreensão desses fatores toxicológicos.

5.5 Comparação entre os ensaios de toxicidade

Na TABELA 13, tem-se a média CE50 dos ensaios realizados durante todas as campanhas com os organismos-testes para facilitar a visualização e discussão desses resultados.

Analizando os resultados dos ensaios ecotoxicológicos empregados, observou-se uma semelhança quanto a sensibilidade entre os organismos *Daphnia similis* e *Brachionus plicatilis* tanto para o efluente bruto quanto aos tratamentos com irradiações nas doses de 2,5 kGy e 5,0 kGy (TABELA 13).

Entre as dose de 2,5 kGy e 5 kGy, a primeira dose foi a que mais proporcionou redução de toxicidade para *Daphnia similis*, assim como para o *Brachionus plicatilis*. Entretanto, para o rotífero a diferença entre os tratamentos por essas doses não foi estatisticamente comprovada (TABELA 13).

A proximidade dos resultados ecotoxicológicos assim com a sensibilidade desses organismos mostrou a necessidade de estender a aplicação e padronização de ensaios com o *B. plicatilis*, espécie que tolera diferenças de salinidade, permitindo a realização de ensaios em amostras de águas doces, salinas ou salobras (TABELA 13).

Os ensaios com a *Vibrio fischeri* demonstraram que a bactéria foi mais tolerante ao efluente bruto e aos tratamentos que proporcionaram maior redução da toxicidade quando comparada aos outros organismos-testes. Todas as doses representam uma diferença significativa quando comparadas a amostra bruta. Há um aumento gradual da CE50 na sequência das doses de 0,5 kGy, 2,5 kGy e 5 kGy e, em seguida, uma queda gradativa na ordem das doses de 10,0 kGy, 15 kGy e 20 kGy. Analisando esse perfil, pode-se afirmar que a dose de 5 kGy foi mais eficiente na redução de toxicidade no ensaio com essa bactéria.

A concentração de sais no efluente em estudo pode ter influenciado a toxicidade de maneira diferente entre organismos de água doce e salgada. Kang e colaboradores (2011, p. 370) também estudaram a toxicidade em um efluente salino, proveniente de uma mina de drenagem ácida, utilizando a espécie de água doce *Daphnia magna* e o copépodo marinho *Tigriopus japonicus*. Esses pesquisadores identificaram que a concentração salina deste efluente ($1,28 \cdot 10^{-1}$ g.L⁻¹) foi responsável pela toxicidade em *D. magna* (U.T. = 6,5), não sendo tóxico para o *T. japonicus*.

TABELA 13 – Comparação entre médias das CE50 das campanhas realizadas nas doses 0 kGy, 2,5 kGy e 5 kGy para os organismos – testes

Organismo - teste	0 kGy	2,5 kGy	5 kGy
<i>V. fischeri</i>	14,61% ($\pm 0,061$)	33,09 ($\pm 0,116$)	42,15% ($\pm 0,162$)
<i>D. similis</i>	9,81% ($\pm 0,023$)	15,52% ($\pm 0,034$)	13,16% ($\pm 0,022$)
<i>B. plicatilis</i>	8,73% ($\pm 0,014$)	16,71% ($\pm 0,006$)	13,73% ($\pm 0,028$)

5.6 Ensaios de toxicidade com algumas substâncias do efluente

Ao final do presente trabalho foram realizados alguns ensaios de toxicidade aguda com os organismos *Daphnia similis* e *Vibrio fischeri* expostos a algumas das substâncias químicas que compõem o efluente.

5.6.1 Toxicidade aguda em *D. similis* e *V. fischeri* expostos ao corante C. I. Blue 222

No presente trabalho foram realizados ensaios de toxicidade em soluções com corante *reativo Blue 222* diluído em água destilada. A CE50_{15min} para a *Vibrio fischeri* ficou em $5,93 \cdot 10^{-3}$ g.L⁻¹ e não apresentou toxicidade para *Daphnia similis* em concentrações de até $5 \cdot 10^{-2}$ g.L⁻¹ em 48 horas.

Segundo Pinheiro (2011, p. 6), ao menos 30% do corante utilizado no banho de tingimento não adere ao substrato, passando a ser incorporado no efluente. Essa quantidade de corante refere-se ao esgotamento do corante.

Neste efluente foi realizado o cálculo da porcentagem de esgotamento do corante através de uma curva de calibração feita com 10 diluições do corante em água na proporção de 0,125 g para 10 ml de água de abastecimento até 1,25 g de corante para 100 ml de água e leitura de absorbância realizada em 600 nm (FIGURA 25).

FIGURA 25 – Curva de calibração em espectrofotômetro com solução de corante C.I. Blue 222

A partir desta curva de calibração e da leitura individual de absorvância de cada etapa de lavagem foram calculados o volume de corante (g.L^{-1}) por banho e feita a comparação da CE50 dos organismos - testes (TABELAS 14 e 15).

Conforme as TABELAS 14 e 15, o corante representa a concentração de $0,45 \text{ g.L}^{-1}$ do efluente final, ultrapassando a CE50 encontrada para *V. fischeri* em 75 vezes e não foi tóxico para *D. similis* na concentração de até $3,75 \cdot 10^{-2} \text{ g.L}^{-1}$. O esgotamento do corante, ou seja, o quanto do corante foi absorvido pelo tecido encontra-se em 63,87%, enquanto que restante (36,13%) encontra-se no efluente final, corroborando o valor da literatura.

A concentração do corante após o tratamento do efluente final com irradiação não foi verificada, entretanto a bactéria *V. fischeri* que apresentou maior sensibilidade ao *C.I. Blue 222* ($\text{CE50}_{15\text{min}} = 5,93 \cdot 10^{-3} \text{ g.L}^{-1}$), foi o organismo mais representativo na redução de toxicidade em relação ao efluente bruto após o tratamento, sendo significativa em todas as doses de radiação (TABELAS 14 e 15). Analisando esses resultados foi possível observar que a irradiação por acelerador de elétrons foi eficiente na atenuação da toxicidade causada por esse corante à *V. fischeri*, além de diminuir a coloração do efluente em quase sua totalidade.

A sensibilidade da *V. fischeri* durante exposições ao corante também foi evidenciada por Park e colaboradores (2005, p. 96), em uma avaliação ecotoxicológica e química de substratos por meio de elutriatos em 11 fontes distintas de descarga de efluentes que foram lançados no Mar Amarelo na Coreia. Nesse estudo, a fonte mais tóxica foi atribuída ao efluente de uma indústria de corantes em que a CE50 para *V. fischeri* ficou em 21,84%, sendo mais tóxica que o efluente têxtil ($\text{CE50} = 67,25\%$).

TABELA 14 – Lavagens quanto à absorvância (nm) do corante *C.I. Blue 222* (g.L^{-1})

Lavagens	Absorvância (nm)	<i>Blue 222</i> (g.L^{-1})
Tingimento	0,2967	0,23275
Alvejamento	0,1210	0,089111
Alvejamento	0,0563	0,036216
Tratamento posterior	0,0307	0,015288
Tratamento posterior	0,0942	0,067201
Tratamento posterior	0,0256	0,011118
Efluente final		0,451684

TABELA 15 – Toxicidade aguda em *D. similis* e *V. fischeri* expostos ao corante *C. I. Blue 222*

Toxicidade – Corante <i>C. I. Blue 222</i>			
Organismo	Ensaio	CE50 (g.L ⁻¹)	Concentração do surfactante (g.L ⁻¹) no efluente final
<i>D. similis</i>	1	$> 3,75 \cdot 10^{-2}$	0,45
<i>V. fischeri</i>	1	$5,93 \cdot 10^{-3}$ ($4,66 \cdot 10^{-3}$ - $7,53 \cdot 10^{-3}$)	0,45

5.6.2 Toxicidade aguda em *D. similis* e *V. fischeri* expostos ao surfactante não iônico

O surfactante não iônico está entre os produtos utilizados na etapa de alveijamento. Esse produto foi um dos fatores responsáveis pela toxicidade no efluente, constatado a partir de ensaios realizados com a *Daphnia similis* e *Vibrio fischeri* em soluções de surfactante diluído em água destilada. Os resultados constam na TABELA 16.

Em análise a TABELA 16, foi possível concluir que a concentração de surfactante no efluente final permaneceu acima dos valores de CE50 encontradas nos ensaios com essa mesma substância isolada, sendo maior em 86 vezes para a *D. similis* e em até 223 vezes *V. fischeri*.

Os surfactantes dodecilsulfato de sódio (DSS) e ácido dodecil p-benzenosulfonato (LAS), pertencentes ao grupo aniônico foram irradiados por Romanelli (2004, p. 103). Neste trabalho, a radiação ionizante mostrou-se altamente eficiente na degradação e também na redução da toxicidade nas doses de 3 kGy e 6 kGy, respectivamente nos percentuais de redução 62,43% e 68,94% para *D. similis*, enquanto que para a *V. fischeri* a redução nessas mesmas doses representaram 34,23% e 36,29% nesta ordem. A concentração inicial de LAS de 100 mg/L foi reduzida após a aplicação de doses entre 3 e 12 kGy, à concentrações de $1,27 \cdot 10^{-2}$ g.L⁻¹ e $4,43 \cdot 10^{-3}$ g.L⁻¹, respectivamente. Apesar de os surfactantes do referido estudo e do efluente elaborado corresponderem a classes distintas, pode ter ocorrido degradação do surfactante não iônico pela radiação ionizante no estudo atual.

TABELA 16 – Toxicidade aguda em *D. similis* e *V. fischeri* expostos ao surfactante não aniônico

Toxicidade – Surfactante não iônico			
Organismo	Ensaio	CE50 (g.L ⁻¹)	Concentração do surfactante (g.L ⁻¹) no efluente final
<i>D. similis</i>	Ensaio 1	1,38.10 ⁻³ (1,06.10 ⁻³ – 1,78.10 ⁻³)	1,25.10 ⁻¹
	Ensaio 2	1,5.10 ⁻³ (1,42.10 ⁻³ – 1,69.10 ⁻³)	
	$\bar{X}$	1,44.10 ⁻³	
<i>V. fischeri</i>	Ensaio 1	5,6.10 ⁻⁴ (4,9.10 ⁻⁴ – 6,43.10 ⁻⁴)	1,25.10 ⁻¹

5.6.3 Toxicidade aguda em *D. similis* e *V. fischeri* expostos ao sequestrante de cálcio e magnésio

Dois ensaios foram realizados com o sequestrante diluído em água destilada e os resultados estão reunidos na TABELA 17.

O efluente final possui concentração estimada em 2,5.10⁻¹ g.L⁻¹ de sequestrante, o que contribuiu para a toxicidade por ser superior a CE50 da *D. similis* em 33 vezes e de 378 vezes para *V. fischeri*.

TABELA 17 – Toxicidade aguda em *D. similis* e *V. fischeri* expostos ao sequestrante

Toxicidade aguda – Sequestrante (Ca e Mg)			
Organismo	Ensaio	CE50 (g.L ⁻¹)	Concentração do surfactante (g.L ⁻¹) no efluente final
<i>D. similis</i>	1	7,5.10 ⁻³	2,5.10 ⁻¹
<i>V. fischeri</i>	1	6,6.10 ⁻⁴ (9.10 ⁻⁵ – 1,8.10 ⁻⁴)	2,5.10 ⁻¹

5.6.4 Avaliação dos ensaios de toxicidade aguda com substâncias isoladas ou em efluente têxtil

Os resultados de toxicidade obtidos com as soluções de substâncias isoladas corroboram com a hipótese de que o efluente possui outras substâncias mais tóxicas que o corante, o que não reduz a preocupação ambiental e necessidade de remoção da cor.

Os corantes quando descartados sem tratamento adequado no corpo d'água receptor podem causar modificações estéticas e alterar a solubilidade dos gases, além de serem tóxicos e genotóxicos para a biota (PINHEIRO, 2011, p. 5).

Além disso, interferem na penetração de luz na coluna d'água, diminuindo a fotossíntese.

Samuel, Osuala e Odeigah (2010, p. 21) verificaram o potencial genotóxico de efluentes têxteis utilizando o ensaio de aberração cromossômica através da exposição da raiz de *Allium cepa* ao efluente e notaram efeitos citogenotóxicos como a inibição do crescimento da raiz, diferenças no índice mitótico e taxa de aberrações cromossômicas.

Os nucleotídeos de guelras da carpa comercial *Cyprinus carpio* foram avaliados por Deepa e colaboradores (2011, p. 70) quanto aos danos causados após a exposição desses peixes a diferentes concentrações de um corante vermelho ácido. Esse corante causou danos no DNA, sendo proporcional ao aumento da concentração e foi considerado genotóxico para essa espécie desde a menor concentração ($6,25 \cdot 10^{-3} \text{ g.L}^{-1}$) utilizada.

Atividades mutagênicas também foram identificadas por Lima e colaboradores (2007, p. 53) em *Salmonellas*, durante a exposição desses organismos a descarga de um efluente têxtil que é lançado no Córrego Ribeirão dos Cristais, uma fonte de água potável no Brasil na época do estudo. Os autores desse trabalho alertam que as substâncias mutagênicas encontradas nas amostras, como as nitro-aromáticas e aminas aromáticas não são completamente removidas pelo tratamento de uma Estação de Tratamento de Água.

Os ensaios ecotoxicológicos, citogênicos, genotóxicos e mutagênicos realizados em efluentes têxteis foram essenciais para que países da Europa e América do Norte adotassem produtos mais ecológicos em seus processos industriais (CORDOVA-ROSA et al., 2001, p. 839).

A irradiação também pode ter influenciado negativamente na toxicidade em função do elétron aquoso que é uma das espécies redutoras presentes na solução aquosa durante a irradiação, sendo muito eficiente na descoloração, porém menos ativo na degradação dos produtos formados. A degradação de corantes inicia exclusivamente com o radical hidroxila OH que ataca os sítios ricos em elétrons de moléculas de corantes. No entanto, outros fatores influenciam na degradação de corantes: como a dose da radiação, oxigênio, pH, formação de peróxido de hidrogênio, adição de íons e a classe do corante (RAUF e ASHRAF, 2008, p. 6). Para diminuir essas interferências, principalmente na radiólise da

água durante a irradiação, a partir da 2ª campanha, o pH do efluente têxtil que inicialmente encontrava-se entre 10 e 11, foi ajustado para valores próximos de 7. O ajuste de pH foi feito com ácido clorídrico (HCl) na concentração de 1,0 M.

O peróxido de hidrogênio (H_2O_2) é uma das espécies que são formadas a partir da radiólise da água. Neste trabalho não foi possível mensurar o H_2O_2 residual nas amostras. Entretanto, Borrelly e colaboradores (2004, p. 453), ao utilizar as doses de radiação de 0,5 kGy a 30 kGy para águas naturais constataram presença de H_2O_2 residual e sugerem que esse fator pode estar associado a um efeito biológico negativo. Todavia, os autores estudaram amostras de água limpa e não em efluentes.

5.7. Parâmetros físico – químicos

A seguir são apresentadas algumas avaliações físico-químicas antes e após o tratamento proposto quanto a cor, pH, concentração de oxigênio dissolvido, condutividade e salinidade.

5.7.1 Redução da cor

A FIGURA 26 representa a média das leituras de cor realizadas em espectrofotômetro para as quatro campanhas realizadas em um faixa de 400 a 700 nm com absorvância máxima de 0,6929.

FIGURA 26 – Espectro de absorvância em função das doses de radiação

De acordo com a FIGURA 26, a descoloração do efluente têxtil foi diretamente proporcional ao aumento da dose de radiação. Sendo que desde a dose 0,5 kGy houve uma diminuição da cor correspondente a 62,28% em relação ao efluente bruto e na dose mais alta (20 kGy), essa remoção atingiu 97,42%. Considerando ainda as doses de maior interesse desse estudo, houve uma remoção de 90,44% da cor em 2,5 kGy e 92,80% em 5,0 kGy.

Esses resultados confirmam aqueles obtidos por Kim, Choi e Lee (2011, p. 3490) que alcançaram redução da cor de efluente têxtil após tratamento do mesmo com irradiação por feixe de elétrons. Pinheiro (2011, p. 5), também constatou que o uso da irradiação com feixes de elétrons com dose de 10 kGy em amostras contendo corantes azo reativos (Remazol Black 5 – RB5 e Remazol Orange 3R – RO3R) demonstraram eficiência de 97,64% para RB5 e de 96,8% para RO3R em redução de cor. Higa (2008, p. 62) também obteve descoloração de um efluente têxtil por feixe de elétrons, sendo que essa atenuação foi de 37,54% a 54,75%, entre as doses 0,5 kGy e 2,5 kGy .

Outros POAs também podem ser eficientes na descoloração, Rosa (2013, p. 13) estudou a viabilidade de reutilização contínua do efluente em novos processos de beneficiamento, após o tratamento com fotocatalise homogênea UV/H₂O₂ e constatou remoção de cor em diferentes corantes acima de 92% em dez tratamentos consecutivos, sendo que o tempo de cada tratamento variou de 60 a 120 minutos, dependendo do corante.

Bons resultados também podem ser alcançados por tratamentos combinados, como no trabalho realizado por Kiran, Asgher e Shahid (2012, p. 208) que utilizaram a oxidação por foto-fenton em período de 60 minutos, seguido de tratamento biológico com os fungos *P. ostreatus* e *P. chrysosporium* para descolorir e melhorar a mineralização do azo corante reativo *Blue 222*. No primeiro tratamento foi obtido aproximadamente 90% de descoloração e após o tratamento biológico com os referidos fungos, aumentou para 96,88% e 95,23%.

Duggirala e colaboradores (2012, p. 69) identificaram e isolaram culturas de bactérias responsáveis pela degradação do corante reativo *RB 250*, presentes em uma Estação de tratamento biológico em Naroda, localizada na Índia. Essas bactérias foram submetidas a aclimação em solução com o referido corante e, posteriormente, utilizadas no tratamento com diversas soluções de

corantes entre os quais, a solução contendo reativo *Blue 222* que sofreu uma descoloração de 75,40% promovida por esse tratamento, comprovando a eficácia para a degradação de grupos cromóforos em alguns tratamentos biológicos.

O tratamento com acelerador de elétrons para efluentes têxteis tem a vantagem de ser um processo rápido em que a irradiação ocorre imediatamente à exposição das amostras em frações de segundos. Além disso, a irradiação de efluentes ou substâncias pode estar associada a um tratamento biológico, cuja combinação de processos de tratamentos pode atingir muitos benefícios.

A turbidez e a coloração estão entre os impactos negativos causados por corantes em águas naturais que reduzem fotossíntese realizada por algas. Dessa maneira, a remoção de cor em efluentes têxteis é essencial para mitigar impactos ambientais na coluna d'água e manter a integridade da biota aquática. A elevação da turbidez é diretamente proporcional à atenuação da intensidade de um feixe de luz em um corpo receptor (PIVELI e KATO, 2006, p. 117).

Ainda com relação à eficiência da irradiação, a descoloração do efluente que foi contínua na sequência crescente das doses não apresentou uma relação direta com os ensaios da toxicidade em que a CE50 oscilou após os tratamentos com as doses de radiações utilizadas neste trabalho. Dessa forma, a toxicidade pode não estar diretamente relacionada à cor e sim aos demais produtos químicos presentes no efluente. Essa constatação também foi evidenciada no trabalho de Sharma, Sharma e Sharma (2007, p. 48) em que produtos químicos como os ácidos, sais e metais pesados no efluente têxtil foram considerados os maiores responsáveis pela toxicidade em ensaios com o peixe *Gambusia affinis* e a lentilha d'água *Lemna aequinoctialis*.

5.7.2 pH, OD, condutividade e salinidade

O tratamento com radiação ionizante com feixe de elétrons foi eficiente na descoloração, no entanto, quanto aos demais parâmetros físico-químicos avaliados, não houve diferenças, sendo que salinidade permaneceu inalterada. O pH, oxigênio dissolvido e condutividade mantiveram-se muito próximos entre as amostras brutas e tratadas ao longo das quatro campanhas, conforme TABELA 18.

Segundo Zagatto e Bertoletti (2008, p. 132), o oxigênio, condutividade, pH e dureza estão entre os fatores que mais influenciam na toxicidade.

O pH original do efluente apresentou valores sempre acima de 10,40 porém, após a primeira campanha foram ajustados para valores próximos de 7 com ácido clorídrico (HCl). O ajuste de pH foi necessário para que houvesse melhores condições de irradiação e também para o enquadramento no Decreto Estadual 8.468 de 1976 (SÃO PAULO, 1976a, p. 6), artigo 18 em que estabelece que efluentes devem ter o pH entre 5 e 9 antes de seu lançamento em águas interiores ou costeiras.

A concentração de oxigênio dissolvido nas amostras de efluente variou entre 6,60 a 8,39 mg.L⁻¹, sendo valores adequados para os ensaios ecotoxicológicos e contemplados pela qualidade exigida por normas de cultivos dos organismos que recomenda valores acima de 5 mg.L⁻¹. Este parâmetro também é regulado pelo CONAMA n° 357/2005 (BRASIL, 2005, p. 59) e 430/2011 (BRASIL, 2011, p. 1) a fim de garantir a preservação da biota aquática.

Na avaliação de toxicidade de efluentes têxteis, alguns autores constataram que muitos corantes foram considerados menos tóxicos do que outros componentes presentes no efluente, tais como os surfactantes, metais pesados, sais, ácidos e alcalinos. (GALASSI e BENFENATI, 2000, p. 150; Sharma, Sharma e Sharma, 2007, p. 48).

Segundo Goodfellow e colaboradores (2000, p. 179), com a condutividade superior a 2.000 µS/cm, ocorre desequilíbrio iônico e esse fator pode estar associado a toxicidade de efluentes têxteis. Ressalta-se que neste trabalho, a condutividade de amostras brutas e tratadas manteve-se superior em torno de cinco vezes ao valor citado. Moraes e colaboradores (2014, p. 5) constataram que a condutividade e salinidade foram indicativos de toxicidade em função do desequilíbrio iônico em um efluente têxtil.

A elevada condutividade do efluente em estudo está relacionada à quantidade de sal que foi inserida no processo de tingimento. Conforme Tigini e colaboradores (2011, p. 866), sais e corantes podem resultar em um efeito sinérgico de toxicidade no ecossistema dulcícola. Esse autor constatou que concentrações acima de 10 g.L⁻¹ causaram toxicidade a alga *Pseudokirchneriella subcapitata* que sofreu extrema pressão osmótica, o que conduziu a plasmólise

das células. Na atual pesquisa, durante o banho de tingimento foi adicionado 50 g.L⁻¹ de sal (cloreto de sódio), e, provavelmente constitui-se um fator tóxico aos organismos-testes, principalmente aos micro-crustáceos dulcícolas.

TABELA 18 – Variações nas análises físico-químicas nas doses 0 kGy, 2,5 kGy e 5,0 kGy entre as campanhas

Amostra	Campanha	pH	Oxigênio dissolvido (mg/L)	Condutividade (mS/cm)	Salinidade (g.L ⁻¹)
0 kGy	1ª	10,43	7,94	12,95	8
	2ª	6,86	7,50	10,29	6
	3ª	7,52	7,80	14,74	9
	4ª	7,15	8,34	12,52	8
2,5 kGy	1ª	10,42	6,60	12,70	8
	2ª	6,98	7,79	10,65	4
	3ª	7,64	7,75	14,69	9
	4ª	7,94	8,39	12,12	8
5,0 kGy	1ª	10,32	8,05	12,85	8
	2ª	6,11	8,29	10,68	4
	3ª	7,87	7,70	15,15	9
	4ª	7,66	8,37	12,50	8

Os autores Kline e Stekool (2000, p. 239) verificaram que as concentrações de cálcio e o sódio em um efluente têxtil são inversamente proporcionais. No efluente objeto de estudo há inserção de quantidade considerável de cloreto de sódio (NaCl) que, segundo a relação apresentada, diminui a concentração de cálcio. Além disso, durante o processo de alvejamento e tingimento, adicionou-se o sequestrante de cálcio, considerado interferente desses processos e impossibilitou a medição da dureza no efluente. O cálcio tem papel fundamental para crustáceos como a *Daphnia similis*, constituem a exocutícula, são depositados na parede do estômago e endurecem a endocutícula, sendo fundamentais para a realização das ecdises (HICKMAN; ROBERTS; LARSON, 2004, p. 375). Essa alteração na dureza pode deixar esses organismos vulneráveis a predação, além de interferir em seu desenvolvimento.

O tratamento do efluente padrão por acelerador de elétrons mostrou ser uma ferramenta viável por diminuir consideravelmente a toxicidade e, principalmente a cor, por reduzi-la em quase 100%. Porém, mesmo após o tratamento o efluente apresentou toxicidade remanescente e, em relação ao lançamento em corpos de água doce, somente poderia ser descartado em rios de classe quatro, conforme a legislação vigente. Segundo Bertoletti (2013, p. 13), embora todos os efluentes líquidos estejam sujeitos ao controle ecotoxicológico,

efluentes de complexidade química conhecida como os efluentes têxteis são prioritários nos monitoramentos. Essas exigências conferem dificuldades às empresas têxteis que necessitam de recursos financeiros e investimentos tecnológicos para garantir a qualidade final adequada de seus efluentes.

Uma forma de melhorar a qualidade do efluente final é a identificação de grupos de substâncias tóxicas por meio de manipulações na amostra que promovam a redução ou remoção da toxicidade decorrente da diminuição da concentração ou remoção de um agente tóxico (BADARÓ-PEDROSO e RACHID, 2002, p. 217) e substituí-las por outras ambientalmente mais seguras. Essa medida contempla o conceito de Produção mais limpa (P+L).

A P+L pode ser definida como a aplicação contínua de uma estratégia ambiental preventiva integrada aos processos, produtos e serviços para aumentar a eco-eficiência e reduzir os riscos ao homem e ao meio ambiente (CETESB; PNUMA; ORPALC, 2005, p. 93). Essa produção envolve a redução de impactos negativos e a economia de matérias-primas, como o reuso de água de processos produtivos.

5.8 Viabilidade do uso do efluente padrão como água de reuso após a Irradiação

Ao final da quarta campanha foram realizados ensaios preliminares para conferir a possibilidade de reutilização do efluente após a irradiação em novos processos de alvejamento e tingimento do algodão cru.

Esses ensaios foram realizados com o efluente bruto irradiado nas doses de 2,5 kGy e 5 kGy. Os tecidos de algodão cru foram alvejados e tingidos conforme os procedimentos estabelecidos durante o trabalho. As FIGURAS 27 e 28 ilustram essas etapas e a FIGURA 29 refere-se a comparação da intensidade tintorial.

O alvejamento realizado com água de abastecimento e efluente irradiado nas doses de 2,5 kGy e 5 kGy apresentaram diferenças na intensidade da cor branca, sendo que o algodão alvejado em efluente irradiado ficou com totalidade menos clara que aquela obtida com água de abastecimento. Entretanto, em relação ao tingimento feito logo após o alvejamento, não houve diferenças a olho nu nos tecidos tingidos com água de abastecimento e com efluentes irradiados nas doses de 2,5 kGy e 5 kGy. Considerando a leitura feita no pico de

600 nm para esses tingimentos, as diferenças quanto a intensidade tintorial no tecido de algodão comparados a água de abastecimento para os efluentes irradiados foram de 6,12% na dose de 2,5 kGy e 2,63% na dose de 5 kGy, sendo que os tecidos tingidos com efluente irradiado ficaram ligeiramente mais escuros.

FIGURA 27 – Tecidos alvejados (da esquerda para a direita: tecido de algodão cru, tecido alvejado em água de abastecimento e tecido alvejado em efluente irradiado na dose de 5 kGy).

FIGURA 28 – Tecidos tingidos (da esquerda para a direita: tecido de algodão tingido em água de abastecimento, tecido tingido em efluente irradiado na dose de 2,5 kGy e tecido tingido em efluente irradiado na dose de 5 kGy).

FIGURA 29 – Comparação entre os tingimentos realizados com água de abastecimento e efluente irradiado.

Com base nesses resultados, foi verificada a necessidade de mais estudos com o objetivo de implantar projetos de reuso de água nos processos têxteis. A quantificação das substâncias presentes no efluente também é essencial, para evitar a inserção daquelas que podem estar no efluente e ainda serem eficientes para um novo processo e dessa forma, proporcionar redução de custos para a indústria, economia de água, bem como diminuir danos ao meio ambiente.

5.9 Carta Controle e Coeficiente de Variação

Nas FIGURAS 30, 31 e 32 foram apresentadas as Cartas Controles referentes a variação da CE50 nos ensaios para cada organismo - teste durante o período da presente pesquisa.

Com base nas FIGURAS 30, 31 e 32, o Coeficiente de Variação (VC) para *Daphnia similis* foi de 23,77%, enquanto que a *Vibrio fischeri* ficou em 6,50% e o rotífero em 32,14%, todos os valores com exceção do *B. plicatilis* foram inferiores a 30% e encontram-se dentro da faixa adequada de sensibilidade, portanto, esses dados são considerados válidos conforme recomendações de Zagatto e Bertoletti (2008, p. 193) e Nipper (2002, p. 249). Segundo Moore e colaboradores (2000, p. 111), o coeficiente de variação (CV) deve ser aceito em até 40%, com constante investigação das variáveis pertencentes aos ensaios. De

acordo com essa referência, o conjunto de dados apresentados de ensaios com o *B. plicatilis* foi considerado aceitável.

FIGURA 30 – Carta controle (*D. similis*)

FIGURA 31 – Carta controle (*V. fischeri*)

FIGURA 32 – Carta controle (*B. plicatilis*)

5.10 Análise Estatística

A análise estatística foi composta por todos os ensaios realizados ao longo das quatro campanhas no efluente bruto (0 kGy) e nas amostras irradiadas nas doses de 2,5 kGy e 5 kGy, com exceção dos dados de ensaios com *V. fischeri* da 1ª campanha em função destes resultados terem sido bem diferentes das demais campanhas.

5.10.1 *Daphnia similis*

O modelo adotado para essa análise foi o modelo linear generalizado de regressão com distribuição binomial com efeito aleatório em função de uma variabilidade na amostra que não pode ser explicada pelas variáveis envolvidas. Este é um modelo de sobredispersão, pois foi capaz de incorporar a variabilidade extra apresentada pelos dados observados. As variáveis explicativas utilizadas no modelo são a concentração da amostra usada nos ensaios e a dose do tratamento. A estimativa da mortalidade, erro padrão, qui-quadrado (χ^2) e o valor-p foram descritos na TABELA 19.

Os valores de “-p” calculados pelo teste de Wald (DRAPER, 1998; PATRIOTA; FALBEL; MARTINS, 2014, p. 20) foram menores que 0,05 indicam que houve variação significativa entre as médias. Desse modo, o efluente têxtil tratado por feixe de elétrons diminuiu significativamente a probabilidade de morte, pois os valores “-p” são menores do que 0,0001. O tratamento com a dose de 2,5

kGy foi significativamente melhor comparado a dose 5 kGy, com valor “-p” de 0,02 (TABELA 19).

TABELA 19 - Comparação entre os tratamentos realizados quanto ao nível significância para *Daphnia similis*

Comparação	Estimativa	Erro Padrão	χ^2	Valor-p
CE50 _{0 kGy} – CE50 _{2,5 kGy}	-4,93	0,63	61,8	< 0,0001*
CE50 _{0 kGy} – CE50 _{5 kGy}	-3,33	0,57	34,6	< 0,0001*
CE50 _{2,5 kGy} – CE50 _{5 kGy}	1,59	0,71	5,1	0,0240

(*p $\approx 10^{-15}$)

5.10.2 *Vibrio fischeri*

Para essa análise foi proposto um modelo de regressão linear simples. Inicialmente foi ajustado um modelo com um intercepto diferente para cada campanha, no entanto foi identificado que apenas a 1ª campanha era significativamente diferente das outras, portanto, a comparação foi realizada entre as demais campanhas. A estimativa da mortalidade, erro padrão, qui-quadrado (χ^2) e o valor-p foram descritos na TABELA 20.

Usando o teste de Wald foi possível concluir que todas as doses apresentaram resultados significativamente diferentes. O tratamento do efluente com qualquer uma dessas doses de radiação ionizante aumenta a CE50, pois os valores-p são menores do que 0,001 (DRAPER, 1998; PATRIOTA; FALBEL; MARTINS, 2014, p. 22). O aumento na dose de radiação de 2,5 kGy para 5 kGy também aumentou a CE50 para a *Vibrio fischeri*, conforme valor-p 0,002. (TABELA 20).

TABELA 20 - Comparação entre os tratamentos realizados quanto ao nível significância para *Vibrio fischeri*

Comparação	Estimativa	Erro padrão	χ^2	Valor-p
CE50 _{0 kGy} – CE50 _{2,5 kGy}	-18,17	1,69	37,12	< 0,001*
CE50 _{0 kGy} – CE50 _{5 kGy}	-33,48	2,38	62,76	< 0,001*
CE50 _{2,5 kGy} – CE50 _{5 kGy}	-13,57	3,42	1,13	0,0023

(*p $\approx 10^{-15}$)

5.10.3 *Brachionus plicatilis*

Assim como visto com a *D. similis*, para o *B. plicatilis* também foi observado o efeito da sobredispersão e, portanto, foi utilizado o modelo linear generalizado com distribuição binomial e com efeito aleatório, especificado da mesma maneira que o modelo proposto para o organismo *Daphnia similis*. A estimativa da mortalidade, erro padrão, qui-quadrado (χ^2) e o valor-p foram descritos na TABELA 21.

Ao utilizar o método de Wald (DRAPER, 1998; PATRIOTA; FALBEL; MARTINS, 2014, p. 25), também foi possível concluir, ao nível de significância de 5%, que as irradiações nas doses 2,5 kGy e 5 kGy são estatisticamente eficazes para a redução da toxicidade do efluente, pois os valores-p obtidos são menores do que 0,0025. Por outro lado, não foi possível concluir qual dessas doses de tratamento foi mais eficaz (valor-p 0,13) TABELA 21.

TABELA 21 – Comparação entre os tratamentos realizados quanto ao nível significância para *Brachionus plicatilis*

Comparação	Estimativa	Erro Padrão	χ^2	Valor-p
CE50 _{0 kGy} – CE50 _{2,5 kGy}	-5,67	1,35	17,8	< 0,0001*
CE50 _{0 kGy} – CE50 _{5 kGy}	-3,41	1,12	9,2	0,0024
CE50 _{2,5 kGy} – CE50 _{5 kGy}	2,26	1,50	2,3	0,1305

(*p $\approx 10^{-12}$)

6 CONCLUSÃO

O efluente têxtil padrão em estudo apresentou elevada toxicidade (0 - 25%) para os três organismos-teste empregados (CE50 entre 8,73% a 14,61%).

O tratamento proposto não reduziu o cloreto de sódio do efluente, que é potencialmente tóxico aos organismos dulcícolas.

Quanto a eficiência da irradiação na toxicidade, 2,5 kGy resultou em 15,52% e 16,71% de redução para *Daphnia similis* e *Brachionus plicatilis*, respectivamente. Enquanto que para *Vibrio fischeri*, 2,5 kGy reduziu em 34% e 5 kGy conferiu 42,15% de eficiência.

A toxicidade do corante *C. I. Blue 222*, utilizado no efluente padrão, foi considerada menos tóxica (CE50= $>5.10^{-2}$ g.L⁻¹ para *D. similis* e CE50= $5.93.10^{-3}$ para *V. fischeri*) comparada a outros produtos utilizados, surfactante (CE50 = $1,42.10^{-3}$ g.L⁻¹ para *D. similis* e CE50 = $5,6.10^{-4}$ g.L⁻¹ para *V. fischeri*) e sequestrante (CE50 = $7,5.10^{-3}$ g.L⁻¹ para *D. similis* e CE50 = $6,6.10^{-4}$ g.L⁻¹ para *V. fischeri*).

Com relação a coloração do efluente final, inicialmente a absorvância máxima foi de 0,6929 e reduzida para 0,0499 com aplicação de 2,5 kGy, sendo essa remoção de cor superior a 90%. A remoção da cor pelo tratamento não estabeleceu uma relação direta com a toxicidade no efluente estudado.

O tratamento com acelerador de elétrons aplicado ao efluente têxtil proporcionou redução significativa de toxicidade para todos os organismos – testes na dose de 2,5 kGy (sendo todos os valores de $p < 0,0001$).

Propondo a possibilidade de reuso desse efluente, os alvejamentos e tingimentos realizados em tecidos com o efluente irradiado (2,5 kGy e 5 kGy) foram viáveis e obtiveram resultados semelhantes quanto à intensidade tintorial, comparado aos mesmos processos realizados com água de abastecimento.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Continuidade em estudos sobre a aplicação da radiação ionizante por feixe de elétrons em efluentes têxteis visando à reutilização de água em novos processos da indústria têxtil.

A contínua identificação de grupos de substâncias responsáveis por causar toxicidade em organismos aquáticos a fim de substituí-las por substâncias ambientalmente mais seguras.

Gestão de recursos hídricos e educação ambiental voltada ao incentivo de consumo de produtos de origem mais sustentáveis e de empresas que respeitam as legislações ambientais.

<i>Daphnia similis</i>					Campanha: 4 ^a		Ensaio 12		Início: 09/08/2014				Final: 11/08/2014	
Amostra: Bruta					Trat.: 0 kGy		Análises Físico – Químicas							
							pH		O.D. (mg.L ⁻¹)		Cond. (µS.cm ⁻¹)		Sal. (g.L ⁻¹)	
Conc.		Mortalidade		Total	Inicial	Final	Inicial	Final	Inicial	Final	Inicial	Final		
Controle		0	0	0	0	8,4	7,81	8,01	7,94	638	242	0	0	
4,09%		0	0	0	0	8,37	7,82	8,04	7,54	794	793	0	0	
5,726%		0	1	0	1	2	8,41	7,73	8	7,5	996	1012	0	0
8,17%		0	0	1	1	2	8,39	7,7	7,98	7,37	1328	1347	0	0
11,22%		4	0	2	0	6	8,4	7,66	8,02	7,11	1757	1788	0	0
15,714%		5	5	5	5	20	8,45	7,63	8,05	6,97	2350	2400	1	1
21,999%		5	5	5	5	20	8,48	7,71	8,07	6,76	3120	3200	2	2
CE50 _{48h} = 11,24% (10,25% - 12,34%)														

Ensaio de toxicidade aguda com *Vibrio fischeri* em amostra irradiada (5 kGy):

<i>Vibrio fischeri</i>	Campanha: 1 ^a	Ensaio: 41	Data: 31/10/2014	Amostra: Efluente bruto Tratamento: 5 kGy					
Bioluminescência emitida pela bactéria	Cont.	Concentrações (%)				Análises Físico - Químicas (Amostra 100%)			
		8,08	12,12	18,18	27,27	pH	O.D. (mg.L ⁻¹)	Conduct. (mS.cm ⁻¹)	Sal. (g.L ⁻¹)
I ₀	88	112	105	109	91	10,42	6,60	12,70	8
I ₁₅	119	64	46	22	1				
CE50 _{15min} = 8,72% (3,33% - 22,84%)									

<i>Vibrio fischeri</i>	Campanha: 1 ^a	Ensaio: 42	Data: 31/10/2014	Amostra: Efluente bruto Tratamento: 5 kGy					
Bioluminescência emitida pela bactéria	Cont.	Concentrações (%)				Análises Físico - Químicas (Amostra 100%)			
		8,08	12,12	18,18	27,27	pH	O.D. (mg.L ⁻¹)	Condu.t. (mS.cm ⁻¹)	Sal. (g.L ⁻¹)
I ₀	86	84	78	75	72	10,42	6,60	12,70	8
I ₁₅	108	90	77	65	49				
CE50 _{15min} = 32.19% (30.22% - 34.30%)									

<i>Vibrio fischeri</i>	Campanha: 1ª	Ensaio: 43	Data: 09/01/2014	Amostra: Efluente bruto Tratamento: 5 kGy					
Bioluminescência emitida pela bactéria	Cont.	Concentrações (%)				Análises Físico - Químicas (Amostra 100%)			
		10,23	20,47	40,95	81,90	pH	O.D. (mg.L ⁻¹)	Condut. (mS.cm ⁻¹)	Sal. (g.L ⁻¹)
I ₀	105	108	112	105	102	8,40	6,94	12,54	8
I ₁₅	154	127	110	77	49				
CE50 _{15min} = 40,67% (40,26% - 41,09%)									

<i>Vibrio fischeri</i>	Campanha: 2ª	Ensaio: 44	Data: 28/03/2014	Amostra: Efluente bruto Tratamento: 5 kGy						
Bioluminescência emitida pela bactéria	Cont	Concentrações (%)				Análises Físico - Químicas (Amostra 100%)				
		10,23	20,47	40,95	81,90	pH	OD (mg.L ⁻¹)	Condut (mS.cm ⁻¹)	Sal	
	I ₀	98	99	87	92	97	6,11	8,29	10,68	4
	I ₁₅	119	95	63	41	9				
CE50 _{15min} = 24.06% (16.26% - 35.61%)										

<i>Vibrio fischeri</i>	Campanha: 3ª	Ensaio: 45	Data: 13/05/2014	Amostra: Efluente bruto Tratamento: 5 kGy					
Bioluminescência emitida pela bactéria	Cont.	Concentrações (%)				Análises Físico - Químicas (Amostra 100%)			
		10,23	20,47	40,95	81,90	pH	O.D. (mg.L ⁻¹)	Conduct. (mS.cm ⁻¹)	Sal. (g.L ⁻¹)
I ₀	93	88	90	91	86	8,87	7,70	15,15	9
I ₁₅	134	89	89	59	21				
CE50 _{15min} = 28.05% (17.49% - 44.97%)									

<i>Vibrio fischeri</i>	Campanha: 3ª	Ensaio: 46	Data: 13/05/2014	Amostra: Efluente bruto Tratamento: 5 kGy					
Bioluminescência emitida pela bactéria	Cont.	Concentrações (%)				Análises Físico - Químicas (Amostra 100%)			
		10,23	20,47	40,95	81,90	pH	O.D. (mg.L ⁻¹)	Condut. (mS.cm ⁻¹)	Sal. (g.L ⁻¹)
I ₀	69	70	67	69	70	8,87	7,70	15,15	9
I ₁₅	92	81	76	68	57				
CE50 _{15min} = 41,91% (34,64% - 50,71%)									

APÊNDICE D – Leituras de absorvância das amostras

1ª Campanha:

1ª Campanha - Leitura de cor - Espectofotômetro								
Comprimento de onda (nm)	0 kGy	0,5 kGy	1 kGy	Absorvância (nm)				
				2,5 kGy	5 kGy	10 kGy	15 kGy	20 kGy
400	0,2479	0,1926	0,1928	0,155	0,1483	0,1361	0,1416	0,1422
420	0,2235	0,1699	0,169	0,1262	0,1132	0,099	0,1017	0,0991
440	0,2134	0,1537	0,1534	0,1045	0,088	0,0732	0,074	0,0691
460	0,2102	0,1405	0,1406	0,0952	0,0693	0,0552	0,0549	0,0492
480	0,2311	0,1322	0,1331	0,0732	0,0561	0,0432	0,0428	0,0373
500	0,2612	0,1288	0,1301	0,0632	0,0481	0,0365	0,0358	0,0313
520	0,3002	0,1304	0,1318	0,057	0,0451	0,0341	0,0334	0,0297
540	0,3548	0,1327	0,1342	0,0523	0,0419	0,0313	0,0306	0,0271
560	0,4046	0,1316	0,1337	0,0473	0,039	0,0288	0,0283	0,0245
580	0,4344	0,1237	0,1269	0,0409	0,0363	0,0269	0,0265	0,0222
600	0,4483	0,1045	0,1101	0,0334	0,0334	0,0249	0,0249	0,0198
620	0,4342	0,0883	0,095	0,0272	0,0304	0,0228	0,0231	0,0175
640	0,3567	0,0645	0,0718	0,0209	0,0262	0,0199	0,0203	0,0148
660	0,2102	0,0356	0,0471	0,0145	0,0215	0,0166	0,0173	0,0111
680	0,1043	0,0183	0,03	0,01	0,0179	0,0138	0,0143	0,0084
700	0,0615	0,0106	0,0156	0,0072	0,014	0,0106	0,0105	0,0072

2ª Campanha:

2ª Campanha - Leitura de cor - Espectofotômetro					
Comprimento de onda (nm)	0 kGy	0,5 kGy	Absorvância		
			2,5 kGy	5 kGy	10 kGy
400	0,3384	0,2697	0,1717	0,1566	0,1834
420	0,2988	0,2448	0,139	0,123	0,1404
440	0,2916	0,234	0,1161	0,09994	0,1108
460	0,289	0,2269	0,097	0,0821	0,0889
480	0,3126	0,2295	0,081	0,069	0,073
500	0,3452	0,2391	0,0686	0,0589	0,0613
520	0,4233	0,2586	0,0596	0,0514	0,0532
540	0,5488	0,2832	0,0532	0,0459	0,0473
560	0,6964	0,3025	0,0474	0,0416	0,0427
580	0,8268	0,3103	0,0413	0,0381	0,0388
600	0,8604	0,2945	0,0351	0,0344	0,0352
620	0,7994	0,2623	0,0288	0,0305	0,0313
640	0,5642	0,1908	0,0218	0,0254	0,0265
660	0,2509	0,099	0,0145	0,0195	0,0216
680	0,0858	0,0444	0,0098	0,0155	0,0182
700	0,0326	0,0225	0,007	0,013	0,0158

3ª Campanha:

3ª Campanha - Leitura de cor - Espectrofotômetro					
Comprimento de onda (nm)	Absorvância				
	0 kGy	0,5 kGy	2,5 kGy	5,0 kGy	10,0 kGy
400	0,2683	0,244	0,1994	0,2732	0,2349
420	0,2391	0,2218	0,1704	0,2286	0,1871
440	0,2344	0,2147	0,1471	0,196	0,1519
460	0,2341	0,2102	0,1278	0,1699	0,1258
480	0,2598	0,217	0,1118	0,1501	0,107
500	0,2944	0,23	0,0982	0,1354	0,0936
520	0,361	0,2586	0,0897	0,129	0,0862
540	0,4627	0,3019	0,0842	0,1302	0,0831
560	0,5781	0,3489	0,0802	0,1358	0,0828
580	0,6863	0,3864	0,0758	0,143	0,0835
600	0,7206	0,3854	0,0692	0,1425	0,0807
620	0,6849	0,355	0,0617	0,1364	0,0759
640	0,5084	0,262	0,0506	0,1162	0,0646
660	0,2326	0,1288	0,0347	0,0773	0,0452
680	0,0774	0,0515	0,0237	0,0509	0,0318
700	0,029	0,0252	0,0187	0,0403	0,0261

4ª Campanha:

4ª Campanha - Leitura de cor - Espectofotômetro			
Comprimento de onda (nm)	0 kGy	Absorvância 2,5 kGy	5,0 kGy
400	0,259	0,1368	0,1222
420	0,2303	0,1174	0,0985
440	0,2294	0,1035	0,0828
460	0,2323	0,0906	0,07
480	0,259	0,0797	0,0604
500	0,2912	0,0704	0,0534
520	0,3593	0,065	0,0505
540	0,4656	0,0638	0,0513
560	0,588	0,0645	0,0536
580	0,7029	0,0652	0,056
600	0,7426	0,0621	0,0549
620	0,7031	0,0558	0,0503
640	0,5136	0,0434	0,0392
660	0,2311	0,0275	0,0249
680	0,0757	0,0173	0,0164
700	0,0282	0,0128	0,0121

APÊNDICE E – Relatório de análise estatística

Daphnia similis

A proporção de mortes por concentração de efluente em todas as doses de radiação, onde a CE50% encontra-se na junção das coordenadas no eixo horizontal (concentração) com o ponto de valor 0,5 para o eixo vertical (proporção de mortes):

Proporção de mortalidade em função da concentração do efluente e dose do tratamento.

Os pontos dos tratamentos com maior dose de radiação estão deslocados para a direita, indicando que possivelmente a toxicidade do efluente diminuiu após o tratamento, uma vez que foi necessária uma concentração maior de efluente para causar a mesma proporção de mortes nos organismos.

Análise Inferencial (*Daphnia similis*)

Para esta análise foram consideradas apenas as observações feitas para o efluente bruto e para os tratamentos com doses 2,5 kGy e 5 kGy em decorrência de reunirem uma maior quantidade de dados disponíveis.

O modelo adotado para essa análise foi o modelo linear generalizado de regressão com distribuição binomial com efeito aleatório em função de uma variabilidade na amostra que não pode ser explicada pelas variáveis envolvidas. Este é um modelo de sobredispersão, pois é capaz de incorporar a variabilidade extra apresentada pelos dados observados. As variáveis explicativas utilizadas no modelo são a concentração da amostra usada nos ensaios bem como a dose do tratamento, conforme as equações:

$$y_{ij} | \gamma_{ij} \sim \text{Binomial}(20, \mu_{ij}), \quad \gamma_{ij} \sim \text{Normal}(0, \sigma^2)$$

com

$$\log \frac{\mu_{ij}}{1 - \mu_{ij}} = \alpha + \beta_i(\text{concentração})_{ij} + \gamma_{ij}$$

Onde o índice i assume um dos valores 0; 2,5; ou 5 e o j pode ser $1, 2, \dots, n_i$ em que n_i é o número de cubetas que usaram o efluente tratado com i kGy.

O parâmetro μ_{ij} é a probabilidade de um organismo que estiver na concentração j tratado com a dose i morrer. Por fim, γ_{ij} é uma variável aleatória que afeta a probabilidade de morrer de um organismo que estiver na concentração j em que foi usado o tratamento com i kGy. O modelo propõe que quando não há adição de efluente, ou seja, quando a concentração é zero, não importa o tratamento a probabilidade do organismo morrer é a mesma e está relacionada ao parâmetro α . A outra suposição é que, dependendo do tratamento utilizado no efluente (0 kGy, 2,5 kGy e 5 kGy), a variação na probabilidade de morte com o aumento da concentração é diferente e está relacionada ao parâmetro β_i .

Quantil-Quantil dos resíduos do modelo com efeitos aleatórios

Os pontos do gráfico apresentaram o comportamento esperado, estando em sua grande maioria dentro da banda de confiança. Além disso, como diagnóstico de ajuste do modelo utilizado, o gráfico dos resíduos pelos valores ajustados, deve conter a maior parte dos pontos entre -2 e 2, o que acontece neste caso indicando que o modelo está bem ajustado:

Valores Ajustados pelos Componentes do desvio

Estimativas dos parâmetros do modelo (* p $\approx 10^{-15}$)				
Parâmetro	Estimativa	Erro Padrão	Estat. Z	Valor-p
α	-5,79	0,25	-23,35	< 0,0001*
β_0	0,55	0,03	20,00	< 0,0001*
$\beta_{2,5}$	0,37	0,02	17,92	< 0,0001*
β_5	0,42	0,02	18,97	< 0,0001*

A interpretação do modelo pode ser feita a partir da exponenciação dos parâmetros, onde:

$e^{-5,79} = 0,003$ é a chance de um organismo que não foi submetido ao efluente morrer.

$e^{0,55} = 1,733$ indica que para cada 1 ponto percentual de aumento na concentração do efluente bruto a chance do organismo morrer aumenta em aproximadamente 73%.

$e^{0,37} = 1,448$ indica que para cada 1 ponto percentual de aumento na concentração do efluente tratado com 2,5kGy a chance do organismo morrer aumenta aproximadamente 45%.

$e^{0,42} = 1,522$ indica que para cada 1 ponto percentual de aumento na concentração do efluente tratado com 5kGy a chance do organismo morrer aumenta aproximadamente 52%.

A partir das estimativas do modelo construiu-se uma equação para a proporção esperada de organismos mortos para cada tratamento. Essas equações podem ser obtidas isolando o parâmetro μ_{ij} na fórmula do modelo. Assim obteve-se:

Sem tratamento (Efluente bruto):

$$\mu_{0j} = \frac{e^{-5,79+0,55*(concentração)_{0j}}}{1 + e^{-5,79+0,55*(concentração)_{0j}}}$$

Tratamento com 2,5 kGy:

$$\mu_{2,5j} = \frac{e^{-5,79+0,37*(concentração)_{2,5j}}}{1 + e^{-5,79+0,37*(concentração)_{2,5j}}}$$

Tratamento com 5 kGy:

$$\mu_{5j} = \frac{e^{-5,79+0,42*(concentração)_{5j}}}{1 + e^{-5,79+0,42*(concentração)_{5j}}}$$

Como não foi prevista a probabilidade para um organismo específico, utilizou-se o valor esperado do termo γ_{ij} como zero. A seguir foram apresentadas as probabilidades estimadas de morte e seus intervalos com 95% de confiança para cada tratamento e concentração:

Probabilidades de morte para cada tratamento e concentração (*D. similis*).

A CE50% e os intervalos de confiança apresentados foram obtidos por meio do método Delta (Oehlert, 1992), esses valores foram muito próximos ou mesmo coincidentes aos calculados pelo método TSK:

Tratamento (kGy)	CE50 (%)	Limite Inferior (%)	Limite Superior (%)
0,0	10,61	9,93	11,23
2,5	15,52	14,47	16,56
5,0	13,91	13,01	14,83

CE50 e intervalos com 95% de confiança

Os intervalos de confiança sugerem que tratar o efluente por radiação ionizante gera um aumento estatisticamente significativo na CE50. Por outro lado, sugerem que entre as doses de 2,5kGy e 5kGy não há um efeito significativo na CE50. Entretanto, o teste de Wald (DRAPER, 1998) por considerar a covariância dos parâmetros pode ser a maneira mais indicada para obter essas conclusões.

A partir do teste de Wald, obteve-se 5% de significância. Desse modo, tratar o efluente diminui significativamente a probabilidade de morte, pois os valores -p são menores do que 0,0001. O tratamento com a dose de 2,5 kGy foi significativamente melhor comparado a dose 5 kGy, com valor-p de 0,02:

Comparação	Estimativa	Erro Padrão	χ^2	Valor-p
CE50 ₀ – CE50 _{2,5}	-4,93	0,63	61,8	< 0,0001*
CE50 ₀ – CE50 ₅	-3,33	0,57	34,6	< 0,0001*
CE50 _{2,5} – CE50 ₅	1,59	0,71	5,1	0,0240

Valores-p das comparações dos tratamentos (* p $\approx 10^{-15}$) para *D. similis*

Vibrio fischeri

As observações feitas durante o ensaio com a *Vibrio Fischeri* tem característica distintas, pois o indicador de efeito não é o número de sobreviventes e sim a variação da intensidade de luz emitida pelas bactérias, sendo possível que a leitura final após a exposição de organismos ao efluente seja maior que a leitura inicial. Esse fator pode estar relacionado tanto ao controle quanto à exposição ao efluente tóxico. Por isso não foi possível analisar os dados considerando a proporção de mortes e nem mesmo a proporção de redução da luminosidade.

Portanto, considerou-se a seguinte transformação nas medidas que visa relativizar cada uma pelo seu grupo controle. Em um ensaio e , dos organismos do grupo controle, calcula-se a razão dos brancos (R_e), que é taxa de crescimento. Para tal, denota-se que a leitura inicial é a leitura antes de submeter os organismos ao efluente é chamada LI e analogamente a leitura final é chamada LF. O índice representa a concentração do efluente, portanto:

$$R_e = \frac{LF_{\text{Controle}}}{LI_{\text{Controle}}}$$

Em seguida, para cada concentração k usada no ensaio, é calculado o coeficiente γ que é uma medida do quanto a luminosidade variou para aquela concentração em relação à concentração controle. Seu cálculo pode ser realizado usando a fórmula abaixo:

$$\gamma = \frac{LI_k * R_e}{LF_k} - 1$$

É possível verificar que quando o valor de γ é 0, a variação da luminosidade ao expor as bactérias ao efluente em concentração k foi igual ao ocorrido com o grupo controle. Analogamente, quando $\gamma = 1$ tem-se que a luminosidade emitida após a exposição ao efluente com concentração k foi metade da emitida pelo controle, ou seja, a CE50. O passo seguinte foi converter o coeficiente γ para o percentual de inibição, segundo o cálculo abaixo:

$$\text{inibição} = \frac{\gamma}{1 + \gamma}$$

Esse percentual é mais intuitivo uma vez que, como dito anteriormente, quando $\gamma = 1$ temos a CE50. Logo pela fórmula o percentual de inibição é 50%, assim pode-se entender a inibição como a proporção de mortes.

A proporção de inibição por concentração do efluente em todas as doses de radiação. A CE50% encontra-se na junção das coordenadas no eixo horizontal (concentração) com o ponto de valor 0,5 para o eixo vertical (proporção de mortes), enquanto o formato triangular indica que a observação pertence à primeira campanha.

Inibição pelo logaritmo da concentração.

Os pontos da 1ª campanha (em formato triangular) possuem valores distantes de inibição das demais observações. Essa diferença pode ter ocorrido em função do ajuste de pH, anterior a irradiação das amostras que somente foi realizado a partir da segunda campanha. Comparando os tratamentos, foi possível verificar que os pontos do efluente tratado com maior intensidade de radiação ionizante permaneceram deslocados para a direita indicando que houve maior redução de toxicidade, portanto o tratamento mostrou-se eficiente.

Para essa análise foi proposto um modelo de regressão linear simples da seguinte forma:

$$y_{ijk} = \alpha_i + \beta_j * [\log(\text{concentração})]_{ijk} + e_{ijk}$$

O i sendo 0 ou 1: 0 quando a observação foi realizada nas campanhas 2, 3 ou 4 e 1 quando foi realizada na primeira campanha. O índice j assume os valores 0, 2,5 e 5 dependendo do tratamento aplicado no efluente. Já k assume os valores 1,2,3,..., n_{ij} em que n_{ij} é o número total de observações feitas para cada combinação de i e j . A resposta y_{ijk} é a inibição observada para a k -ésima observação feita nas campanhas i e submetida ao efluente com tratamento j , e e_{ijk} tem distribuição Normal com média zero e variância σ^2 .

Inicialmente foi ajustado um modelo com um intercepto diferente para cada campanha, no entanto foi identificado que apenas a 1ª campanha era significativamente diferente das outras, como foi indicado na análise descritiva. Por isso, o índice i pode assumir apenas dois valores, um quando a observação foi feita na 1ª campanha e 0 caso tenha sido feita em qualquer uma das demais. O modelo foi ajustado:

qqplot dos resíduos do modelo ajustado

Todos os pontos estão dentro da banda de confiança, indicando que a distribuição normal é adequada aos dados. O Gráfico 7 também indica um ajuste adequado, pois a maior parte dos pontos está dentro do intervalo -2 e 2 distribuídos de forma aleatória:

Dispersão dos valores ajustados pelos resíduos studentizados

As estimativas dos parâmetros do modelo proposto são as seguintes:

	Estimativa	Erro Padrão	Estat t	Valor-p
α_0	-0,31	0,0368	-8,4579	< 0,0001*
α_1	-0,08	0,0389	-1,9838	0,0425
β_0	0,29	0,0137	20,9490	< 0,0001*
$\beta_{2,5}$	0,23	0,0118	19,2778	< 0,0001*
β_5	0,21	0,0113	18,3352	< 0,0001*

Estimativas dos parâmetros (* p $\approx 10^{-15}$)

Os parâmetros podem ser interpretados da seguinte forma:

$\hat{\alpha}_0 = -0,31$ é a inibição esperada para uma observação da campanha 2, 3 ou 4 que não foi submetida a nenhum efluente.

$\alpha_1 = -0,08$ é a inibição esperada para uma observação da campanha 1 que não foi submetida a nenhum efluente.

$\hat{\beta}_0 = 0,29$ é o acréscimo esperado na inibição com o aumento de uma unidade do log da concentração de efluente bruto.

$\hat{\beta}_{2,5} = 0,23$ é o acréscimo esperado na inibição com o aumento de uma unidade do log da concentração de efluente tratado a 2,5kGy.

$\hat{\beta}_5 = 0,21$ é o acréscimo esperado na inibição com o aumento de uma unidade do log da concentração de efluente tratado a 5kGy.

A 1ª Campanha foi comparada em relação às demais, conforme as estimativas realizadas, onde a abcissa dos pontos das curvas com ordenada 0,5 refere-se a CE50. As estimativas e intervalos de confiança foram ajustados no modelo por meio do método Delta:

Inibição esperada e intervalos de confiança pelas concentrações, tratamentos e campanhas

As estimativas referem-se as campanhas 2, 3 e 4, pois o comportamento dos dados da campanha 1 foram diferentes das demais.

Estimativas pontuais e intervalares (95% de confiança) para a CE50 (*V. fischeri*).

Tratamento (kGy)	CE50 (%)	Limite Inferior (%)	Limite Superior (%)
0,0	16,85	15,05	19,01
2,5	35,70	31,01	41,73
5,0	49,92	42,73	59,54

Usando testes de Wald é possível concluir que todas as doses apresentaram resultados significativamente diferentes. No caso, tratar o efluente com qualquer uma dessas doses de radiação ionizante aumenta a CE50, pois os valores-p são menores do que 0,001. Para a *Vibrio Fischeri*, aumentar a dose de 2,5 kGy para 5 kGy também aumenta a CE50, este teste teve valor-p 0,002:

Comparação	Estimativa	Erro padrão	χ^2	Valor-p
CE50 ₀ – CE50 _{2,5}	-18,71	1,69	37,12	< 0,001*
CE50 ₀ – CE50 ₅	-33,48	2,38	62,76	< 0,001*
CE50 _{2,5} – CE50 ₅	-13,57	3,42	1,13	0,0023

Valores-p das comparações dos tratamentos (* p $\approx 10^{-15}$) para *V. fischeri*

Houve aumento significativo de aproximadamente 18 pontos percentuais, ao nível de confiança de 95%, na CE50 quando o efluente foi tratado com 2,5kGy em relação ao efluente bruto. Também, evidenciou-se aumento de 14 pontos percentuais quando o efluente foi tratado com 5kGy em relação ao tratado com 2,5kGy.

Brachinonous plicatilis

O estudo realizado foi semelhante ao realizado com a *Daphnia similis*:

Proporção de mortes por concentração do efluente e por dose do tratamento.

Os pontos submetidos ao efluente tratado parecem estar deslocados para a direita, indicando que o tratamento reduziu efetivamente a toxicidade do efluente. Também é possível observar que os pontos submetidos ao efluente tratado com 2,5 kGy parecem estar mais a direita do que os submetidos ao tratado com 5 kGy ou 10 kGy, indicando que este tratamento parece ter sido mais eficiente.

Assim como visto com a *D. Similis*, para o *B. plicatilis* também foi observado o efeito da sobredispersão e, portanto, foi utilizado o modelo linear generalizado com distribuição binomial e com efeito aleatório, especificado da mesma maneira que o modelo proposto para o organismo *Daphnia Similis*. As equações a seguir especificam o modelo:

$$y_{ij}|Y_{ij} \sim \text{Binomial}(10, \mu_{ij}), \quad Y_{ij} \sim \text{Normal}(0, \sigma^2)$$

e

$$\log \frac{\mu_{ij}}{1-\mu_{ij}} = \alpha + \beta_i(\text{concentração})_{ij} + Y_{ij},$$

em que y_{ij} é o número de organismos mortos submetidos ao tratamento i na cubeta j . O parâmetro μ_{ij} é a probabilidade de um organismo submetido ao tratamento i e que está na cubeta j morrer. Este parâmetro está ligado ao preditor linear por meio da ligação logito. Tem-se no modelo especificado, um intercepto α igual para todas as observações somado ao termo aleatório diferente para cada uma das concentrações utilizadas no estudo. Os efeitos dos tratamentos estão expressos pelos parâmetros β_i , isto é, dependendo do tratamento o aumento da concentração afeta diferentemente a probabilidade de morte de um organismo.

Assim como nos outros organismos, essa análise se restringiu ao efluente bruto e tratado com 2,5 kGy e 5 kGy, pois são tratamentos com os maiores números de observações, além de serem o principal objetivo do estudo. Portanto o índice j no modelo assume apenas os valores dessas irradiações.

O ajuste desse modelo foi adequado, pois todos os pontos inseridos no gráfico permaneceram dentro da banda de confiança:

Qqplot dos resíduos do modelo ajustado e banda de confiança

Os valores foram ajustados pelos resíduos do modelo a fim de garantir a inexistência de pontos aberrantes que poderiam interferir nas estimativas dos parâmetros:

Dispersão dos valores ajustados pelos resíduos

Considerando que apenas um ponto está fora do intervalo esperado, foi possível concluir que o ajuste do modelo foi adequado. A estimativa dos parâmetros foi apresentada na Tabela 10, em que a estimativa de σ^2 , a variância de y_{ij} , é 0,56:

Estimativas dos parâmetros do modelo ajustado * ($p \approx 10^{-15}$)

	Estimativa	Erro Padrão	Estat z	Valor-p
α_0	-4,29	0,4871	-8,8129	< 0,0001*
β_0	0,42	0,0495	8,5672	< 0,0001*
$\beta_{2,5}$	0,27	0,0367	7,4064	< 0,0001*
β_5	0,32	0,0405	7,8319	< 0,0001*

A interpretação do modelo pode ser feita a partir da exponenciação dos parâmetros, onde:

$e^{-4,29} = 0,01$ é a chance de um organismo que não foi submetido ao efluente morrer.

$e^{0,42} = 1,53$ indica que para cada 1 ponto percentual de aumento na concentração do efluente bruto a chance do organismo morrer aumenta em aproximadamente 53%.

$e^{0,27} = 1,31$ indica que para cada 1 ponto percentual de aumento na concentração do efluente tratado com 2,5 kGy a chance do organismo morrer aumenta aproximadamente 31%.

$e^{0,32} = 1,37$ indica que para cada 1 ponto percentual de aumento na concentração do efluente tratado com 5 kGy a chance do organismo morrer aumenta aproximadamente 37%.

A partir do modelo ajustado foram construídas as curvas da proporção esperada de organismos mortos por tratamento e por concentração do efluente:

Probabilidades de morte para cada tratamento e concentração (*B. plicatilis*).

Pelo método Delta foi possível obter intervalos de confiança para a CE50. O tratamento com radiação, em ambas as doses foram significativos quando comparados ao efluente bruto. Porém, esses mesmos tratamentos não são significativos entre si:

CE50 e intervalos com 95% de confiança para cada tratamento

Tratamento (kGy)	CE50 (%)	Limite Inferior (%)	Limite Superior (%)
0	10,11	9,29	11,87
2,5	15,82	13,20	17,82
5	13,51	12,09	15,75

Ao utilizar o método de Wald (DRAPER, 1998), também foi possível concluir, ao nível de significância de 5%, que as irradiações (2,5 kGy e 5 kGy) são estatisticamente eficazes para a redução da toxicidade do efluente, pois os valores-p obtidos são menores do que 0,0025. Por outro lado, não foi possível concluir qual dessas doses de tratamento foi mais eficaz (valor-p 0,13):

Valores-p das comparações dos tratamentos (* $p \approx 10^{-12}$)

Comparação	Estimativa	Erro Padrão	χ^2	Valor-p
$CE50_0 - CE50_{2,5}$	-5,67	1,35	17,8	< 0,0001*
$CE50_0 - CE50_5$	-3,41	1,12	9,2	0,0024
$CE50_{2,5} - CE50_5$	2,26	1,50	2,3	0,1305

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABREU, M.C.S. **Modelo de avaliação da estratégia ambiental: uma ferramenta para a tomada de decisão**. 2001. Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Santa Catarina, Santa Catarina.

ALCÂNTARA, M.R.; DALTIM, D. A química do processamento têxtil. **Química Nova**, São Paulo, v. 19, n. 3, p. 320-330, maio/jun. 1996.

AL-KDASI, Adel; SAED, Azni Idris Katayon; GUAN, Chuah Teong. Treatment of textile wastewater by advanced oxidation processes – a review. **Global Nest: the Int. J.**, Greece, v. 6, n. 3, p. 222–230, nov. 2004.

ALMEIDA, L.M. Crustacea. In: RIBEIRO-COSTA, C.S.; ROCHA, R.M. (Coord.). **Invertebrados: manual de aulas práticas**. Ribeirão Preto: Holos, 2002. p. 148–151. (Serie Manuais Práticos em Biologia, 3).

AMERICAN SOCIETY TESTING FOR TESTING MATERIALS (ASTM 1410-91: 1998). **Standard guide for acute toxicity test with the rotifer Brachionus**. 1998.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Ecotoxicologia Aquática – Preservação e preparo de amostras (ensaio de toxicidade)**. Rio de Janeiro: ABNT, 2007.(NBR 15469).

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Ecotoxicologia aquática – Toxicidade crônica – Método de ensaio com algas (Chlorophyceae)**. Rio de Janeiro: ABNT, 2011. (NBR 12648).

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Ecotoxicologia aquática – Toxicidade aguda - Método de ensaio com Daphnia spp (Crustacea, Cladocera)**.Rio de Janeiro: ABNT, 2009. (NBR 12713)

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Ecotoxicologia aquática — determinação do efeito inibitório de amostras aquosas sobre a emissão de luz de vibrio fischeri (ensaio de bactéria luminescente)**. Rio de Janeiro: ABNT, 2012.(NBR 15411)

BADARÓ-PEDROSO, C.; LAVORANTE, B.R.B.O, BRETAS E.; MONTEIRO, E. A.S.; BELLOMO, A.A.; GUERRA H.P.; SANTOS, J.M.; SILVA, T.F. Aplicação da fase I do estudo de avaliação e identificação da toxicidade com uma amostra de efluente industrial e amostra de água superficial do Porto de Suape, PE, utilizando-se o ensaio agudo com o rotífero estuarino *Brachionus rotundiformes*. SIMPÓSIO DE BIOLOGIA MARINHA, 14., 2011, Santos. **Anais eletrônicos ...** Santos: Universidade Santa Cecília, 2011. Disponível em: <<http://sites.unisanta.br/simposiobiomar/trabalhos2011/163.pdf>>. Acesso em: 18 jan. 2015.

BADARÓ-PEDROSO, C.; RACHID, B.R.F. TIE – Técnicas para identificação de agentes tóxicos em amostras líquidas In: NASCIMENTO, I.A.; SOUSA, E.C.P.N.; NIPPER, M. (Ed.). **Métodos em ecotoxicologia marinha: aplicações no Brasil**. São Paulo: Artes Gráficas, 2002. Cap. 19, p. 217–232.

BADARÓ-PEDROSO, C.; REYNIER, M.V.; MELO, S.L.R. Garantia de qualidade e precauções com segurança e saúde em laboratórios de ecotoxicologia aquática In: NASCIMENTO, I.A.; SOUSA, E.C.P.N.; NIPPER, M. (Ed.). **Métodos em ecotoxicologia marinha: aplicações no Brasil**. São Paulo: Artes Gráficas, 2002. Cap. 3, p. 25–43.

BAPTISTA, I.E. Avaliação da toxicidade de efluentes gerados em uma indústria têxtil catarinense. 2001. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Santa Catarina, Santa Catarina, 2001. **Repositório Institucional da UFSC**, Florianópolis. Disponível em: <<http://repositorio.ufsc.br/xmlui/handle/123456789/82020>>. Acesso em: 02 out. 2014.

BARNES, R.D.; RUPPERT E.E. **Zoologia dos invertebrados**. 6. ed. Rio de Janeiro: Roca, 1996.

BASTIAN, E.Y.O.; ROCCO, J.L.S. Guia técnico ambiental da indústria têxtil. Governo do Estado de São Paulo - Série P + L. Colaboração de Eduardo San Martín *et al.* São Paulo: CETESB, SINDITÊXTIL, 2009. **SindiTêxtil**, São Paulo. Disponível em: <http://www.sinditextilsp.org.br/guia_p%2Bl.pdf>. Acesso em: 04 set. 2014.

BERTOLETTI, E. **Manual controle ecotoxicológico**. 2.ed. ampliada e revisada. Revisão Técnica Rosalina Pereira de Almeida Araujo. São Paulo: CETESB, 2013.

BOEGER, W.A.P. Rotífera. In: RIBEIRO-COSTA, Cibele S.; ROCA, Rosana Moreira da (Coord.). **Invertebrados: manual de aulas práticas**. Ribeirão Preto: Holos, 2002. p. 62–65. (Série Manuais Práticos em Biologia, 3).

BORRELY, S.I. **Redução da toxicidade aguda de efluentes industriais e domésticos tratados por irradiação com feixes de elétrons, avaliada com as espécies *Vibrio fischeri*, *Daphnia similis*, *Poecilia reticulata***. 2001. Tese (Doutorado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.

BORRELY, S.I.; GONÇALVES A.A.; OIKAWA H.; DUARTE, C., ROCHA F.R. Electron beam accelerator for detoxification of effluents. When radiation processing can enhance the acute toxicity? *Radiation Physics and Chemistry*, v. 71, n. 1/2, p. 455-458, Sep./Oct. 2004. **ScienceDirect**. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0969806X04000945>>. Acesso em: 01 nov. 2014.

BRASIL. Lei Federal nº 9.433, de 8 de janeiro de 1997. Institui a Política Nacional de Recursos Hídricos, cria o Sistema Nacional de Gerenciamento de Recursos Hídricos, regulamenta o inciso XIX do art. 21 da Constituição Federal, e altera o art. 1º da Lei nº 8.001, de 13 de março de 1990, que modificou a Lei nº 7.990, de 28 de dezembro de 1989. **Presidência da República, Casa Civil, Subchefia para Assuntos Jurídicos**, Brasília, DF. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/leis/l9433.htm 08/01/1997>. Acesso em: 14 jan. 2015.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. CONAMA. Lei Federal nº 430, de 13 de maio de 2011. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamentos de efluentes, complementa e altera a Resolução nº 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional de Meio Ambiente – CONAMA. **Ministério do Meio Ambiente**, Brasília, DF. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646>>. Acesso em: 14 jan. 2015.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. CONAMA. Resolução nº 357, de 17 de março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos d'água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. **Ministério do Meio Ambiente**, Brasília, DF. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=459>>. Acesso em: 14 jan. 2015.

CARVALHO, A.R.; OLIVEIRA, M.V.C.; **Princípios básicos do saneamento do meio**. 6. ed. São Paulo: SENAC, 2010.

CAVALCANTI, V.A. Avaliação da toxicidade de sedimentos e água contaminados com azocorantes têxteis utilizando *Chironomus xanthus* e *Daphnia similis*. 2010. Dissertação (Mestrado) – Fundação Oswaldo Cruz (Fiocruz), Rio de Janeiro, 2010. **Arca**: Repositório Institucional da FIOCRUZ. Disponível em: <http://www.arca.fiocruz.br/bitstream/icict/2369/1/ENSP_Disserta%C3%A7%C3%A3o_Cavalcanti_Valesca_Alves.pdf>. Acesso em: 04 dez. 2014.

CETESB. Companhia de Tecnologia Ambiental do Estado de São Paulo 2014. Áreas contaminadas e reabilitadas no Estado de São Paulo – Atividades, Dezembro 2013. **CETESB**, São Paulo. Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br/userfiles/file/areas-contaminadas/2013/mapa-atividades.pdf>>. Acesso em: 05 maio 2014.

CETESB. Companhia de Tecnologia Ambiental do Estado de São Paulo. 2010. Relatório de Qualidade de Águas Superficiais no Estado de São Paulo. **CETESB**, São Paulo. Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br/agua/aguas-superficiais/35-publicacoes/-relatorios>>. Acesso em: 10 set 2014.

CETESB. Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. Norma Técnica: Determinação da dureza total em águas – método titulométrico do EDTA: método de ensaio. maio 1992. **CETESB**, São Paulo. Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br/userfiles/file/servicos/normas/pdf/L5124.pdf>>. Acesso em: 10 out. 2014

CETESB; PNUMA; ORPALC. Coordenação de Diego Masera, Cristina Montenegro, Lineu José Bossoi, Alaôr Lineu Ferreira e Otávio Okano. A produção mais limpa e o consumo sustentável na América Latina e Caribe. São Paulo: CETESB, 2005. **CETESB**, São Paulo. Disponível em: <http://www.cetesb.sp.gov.br/Tecnologia/producao_limpa/documentos/pl_portugues.pdf>. Acesso em: 02 mar. 2015.

CORDOVA-ROSA, E.V.; SIMIONATTO, E.L.; SIERRA, M.M.S.; BERTOLI, S.L.; RADETSKI, C.M. Toxicity-based criteria for the evaluation of textile wastewater treatment efficiency. *Environ. Toxicol. Chem.*, v. 20, n. 4, p. 839–845, Apr. 2001. **NCBI**. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/11345461>>. Acesso em: 27 fev. 2015.

CORSO, C.R.; ALMEIDA, E.J.R.; SANTOS, G.C.; MORÃO, L.G.; FABRIS, G.S.L.; MITTER, E.K. Bioremediation of direct dyes in simulated textile effluents by a paramorphogenic form of *Aspergillus oryzae*. *Water Science & Technology*, v. 65, n. 8, p. 1490–1495, 2012. **NCBI**. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/22466598>>. Acesso em: 26 nov. 2014.

COSTA, M.; LIMA, A.; ROSA, J.M. Fibras têxteis no Brasil e perfil atual das principais fibras utilizadas no setor de vestuário. Colóquio de Moda, 9., 2013, Fortaleza. **Anais eletrônicos**, ... Curitiba, 2013. Disponível em: <http://www.coloquiomoda.com.br/anais/anais/9-Coloquio-de-Moda_2013/POSTER/EIXO-8-SUSTENTABILIDADE_POSTER/Fibras-texteis-no-Brasil-propriedades-e-perfil-atual-das-principais-fibras-utilizadas-no-setor-do-vestuario.pdf>. Acesso em: 12 jan. 2014.

COVAS, Bruno. Água, um bem de todos. In: ROCHA, G.A.; ASSIS, N.M.N.V.; MANCINI, R.M.O.M; MELO, T.S.; BUCHIANERI, V.; BARBOSA, W.E.S. **Recursos hídricos**. São Paulo: SMA, CEA, 2011. (Cadernos de Educação Ambiental, 14).

DAHMS, H-U.; HAGIWARA, A.; LEE, J-S. Ecotoxicology, ecophysiology, and mechanistic studies with rotifers. *Aquat. Toxicol.* v. 101, n. 1, p. 1-12, Jan. 2011. **ScienceDirect**. Disponível em:

<<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0166445X10003735>>. Acesso em: 19 dez. 2014. DOI:10.1016/j.aquatox.2010.09.006.

DANIEL, G., MORAIS, A.V., RODRIGUES, B.A. Toxicidade aguda do cobre e do azo corante Disperse red 1 em diferentes salinidades utilizando-se os ensaios com Rotíferos *Brachionus plicatilis* e *Brachionus Rotundiformes*. In: SIMPÓSIO DE BIOLOGIA MARINHA, 17., 21–25 jul. 2014, Santos. **Resumos...** São Paulo: UNISANTA, 2014. Disponível em:

<<http://sites.unisanta.br/simposiobiomar/2014/trabalhos2014/291.pdf>>. Acesso em: 19 set. 2014.

DEEPA, V.; SATHYA, T.N.; MURTHY, P.B.; REDDY, P.N. Genotoxicity evaluation of commercially available acid red dye by comet assay in Fish (*Cyprinus carpio*). *J. Braz. Soc. Ecotoxicol.*, v. 6, n 1, 69–72, 2011. Short Communication. **Portal de Periódicos da UNIVALI**, Itajaí. Disponível em:

<<http://siaiweb06.univali.br/seer/index.php/eec/article/view/3584/2159>>. Acesso em: 01 mar. 2015.

DINIZ FILHO, A. Panorama do setor têxtil e de confecções. Brasília, DF: ABIT, 2011. (apresentação em pdf). **Abit Têxtil e Confecção**, São Paulo. Disponível em: <http://abit.org.br/abitonline/2011/06_07/apresentacao.pdf>. Acesso em: 04 dez. 2014.

DRAPER, N.R.; SMITH, H. **Applied Regression Analysis**. New York: John Wiley, 1998.

DUARTE, C.L. **Aplicação do Processo Avançado de Oxidação por feixe de elétrons na degradação de compostos orgânicos presentes em efluentes industriais**. 1999. Tese (Doutorado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.

DUGGIRALA, S.M.; PATEL S.D.; RAKESH S.; NIKHILL, B. Isolation and Identification of Bacterial Culture for Azo Dye Degrading Capability. *International Journal of Research in Chemistry and Environment*, v. 2, n. 4, p. 69–79, Oct. 2012. **ResearchGate**. ISSN 2248-9669. Disponível em:

<http://www.researchgate.net/publication/257418746_Isolation_and_Identification_of_Bacterial_Culture_for_Azo_Dye_Degrading_Capability>. Acesso em: 24 fev. 2015.

FRANCO, M.S. **Estudo da Otimização do Processo H_2O_2 /UV para o Descoramento de um Efluente de Indústria Têxtil**. 2010. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Química de São Carlos – Universidade de São Paulo, São Paulo.

GALASSI, S.; BENFENATI, E. Fractionation and toxicity evaluation of waste water. *Journal of Chromatography A*, v. 889, n. 1–2, p. 149–154, 2000.

ScienceDirect. Disponível em:

<sciencedirect.com/science/article/pii/S0021967300006348>. Acesso em: 22 fev. 2015.

GIROTO, J.P. **Estudo da Degradação Fotoquímica de soluções aquosas de polietilenoglicol, poliacrilamida e polivinilpirrolidona**. 2007. Tese (Doutorado) – Universidade São Paulo, São Paulo.

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. **Environ. Toxicol. Chem.**, New York, v. 19, n. 1, p. 175–182, 2000.

GRINEVICIUS, V.A.S. **Avaliação da remediação de efluentes de uma Indústria Têxtil utilizando bioindicadores e biomarcadores**. 2006. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), SC.

GUARATINI, C.C.I.; ZANONI, M.V. Corantes têxteis. **Revista Química Nova**, São Paulo, v. 23, n. 1, p. 72–78, 2000.

HAMILTON, M.A.; RUSSO, R.C.; THURSTON, R.V. Trimmed Spearman Karber Method for estimating median lethal concentrations on toxicity bioassays. *Environ. Sci. Technol.*, v. 11, n. 7, p. 714–719, 1977. **ACS PUBLICATION**. <Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/es60130a004>>. DOI:10.1021/es60130a004.

HAN, B.; KIM, S.M.; SALIMOV, R.A.; KUKSANOV, N.K. High Power accelerator for environmental application. In: INTERNATIONAL TOPICAL MEETING IN NUCLEAR APPLICATIONS AND UTILIZATION OF ACCELERATORS (ACCAPP'07). 8., 2007, Pocatello, Idaho, Jul. 29 – Aug. 2. **Anais ...LaGrange Park, Illinois: American Nuclear Society**, 2007. p. 1038 – 1041.

HASSEMER, M.E.N.; SENS, M.L. Tratamento do Efluente de uma Indústria Têxtil. Processo Físico – Químico com Ozônio e Coagulação/Floculação. **Eng. Sanit. Ambient.**, Rio de Janeiro, v. 7, n. 1, jan./mar. 2002 e n. 2, p. 30–36, abr./jun. 2002.

HICKMAN, C.P.J.; ROBERTS, L.S.; LARSON, A. Animais pseudocelomados – filo Rotífera. In: HICKMAN, C.P.J.; ROBERTS, L.S.; LARSON, A. **Princípios integrados de zoologia**. Tradução de Antonio Carlos Marques et al. Revisão técnica de Antonio Carlos Marques, Astride de Matos Peixoto Kleinert, Elizabeth Höfling 11. ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 2004. Cap. 15, p. 287– 290.

HIGA, M.C. **Aplicação de ensaios de toxicidade na avaliação da eficiência da radiação ionizante e da adsorção em zeólitas para o tratamento de efluentes coloridos**. 2008. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.

HOFFMAN, D.J.; RATTNER, B.A.; BURTON JR, G.A., CAIRNS JR, A.B. **Handbook of Ecotoxicology**. 2. ed. Boca Roton: Lewis, 2003.

INMETRO, 2007. Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial. Sistema Internacional de Unidades. Tradução da 7. ed. do original francês “Le Système International d’ Unités”, elaborado pelo Bureau International dês Poids ET Mesures – BIPM.. 8. ed. (revisada). Rio de Janeiro: INMETRO, 2007. **Inmetro**. Disponível em:
<<http://www.inmetro.gov.br/inovacao/publicacoes/Si.pdf>>. Acesso em: 07 jan. 2015.

KANG, S-W.; SEO, J.; HAN, J.; LEE, J-S.; JUNG, J. A comparative study of toxicity identification using daphnia magna and Tigriopus japonicas: implications of establishing effluent discharge limits in Korea. Marine pollution Buletin, v. 63, n. 5–12, p. 370–375, 2011. **ScienceDirect**. Disponível em:
<<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0025326X10005138>>. Acesso em: 27 fev. 2015. DOI:10.1016/j.marpolbul.2010.11.024

KIM, Y.J.K; CHOI, J.S.; LEE, M.J . Application of an Electron Accelerator for the Treatment of Wastewater from Textile Dyeing Industries. **J. Korean Phys. Soc.**, Seoul, KR, v. 59, n. 6, p. 3489–3493, Dec. 2011.DOI: 10.3938/jkps.59.3489

KIRAN, S.; ALI, S.; ASGHER, M.; SHAHID, S.A.Photo-fenton process: optimization and decolourization and mineralization of reactive blue 222 dye. Journal of Environmental Science and Water Resources, v. 1, n. 11, p. 267-275, Dec. 2012. **Wudpecker Journals**. Disponível em:
<<http://www.wudpeckerresearchjournals.org/JESWR/pdf/2012/December/Kiran%20et%20al.pdf>>. Acesso em: 24 fev. 2015.

KLINE, E.R.; STEKOLL, M. The role of calcium and sodium in toxicity of an effluent to *Mysid shrimp* (*Mysidopsis bahia*). **Environmental Toxicology and Chemistry, Annual Review**, v. 19, n. 1, p. 234–241, Jan. 2000.

KNIE, L.W; LOPES, E.W.B. **Testes Ecotoxicológicos: métodos, técnicas e aplicações**. Florianópolis, SC: Fundação do Meio Ambiente (FATMA)/Cooperação Técnica Alemã (GTZ), 2004.

LAS CASAS, A. **Tratamento de efluentes industriais utilizando a radiação ionizante de acelerador de elétrons e por adsorção com carvão ativado: estudo comparativo**. 2004. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN, São Paulo, 2004.

LIMA, R.O.A.; BAZO, A.P.; SALVADORI, D.M.F.; RECH, C.L.; OLIVEIRA, D.P.; UMBUZEIRO, G.A. Mutagenic and carcinogenic potencial of textile azo dye processing plant effluente that impacts a drink water source. *Mutation Research: Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis*, v. 626, p. 53–60, 2007. **ScienceDirect**. Disponível em: <http://ac.els-cdn.com/S1383571806002531/1-s2.0-S1383571806002531-main.pdf?_tid=66de0802-a0b6-11e4-b01f-00000aabb0f27&acdnat=1421766779_ad69ad979180c269ef5f201f790024cf>. Acesso em: 20 jan. 2015.

MACHADO, Ê.L.; LOPES D.A.R.; KIST, L.T.; HOELTZ, J.M.; JACHETTI D.M. Remediação mais limpa na indústria de tingimento têxtil. CONGRESSO INTERAMERICANO DE INGENIERIA SANITARIA Y AMBIENTAL, 30. Punta Del Este. **Anais eletrônicos ...**v. 1, p. 1–6, 2006. Washington, DC: BVSDE, 2006. Disponível em: <http://www.bvsde.paho.org/bvsaidis/uruguay30/BR10549_Machado.pdf>. Acesso em: 09 abr. 2014.

MADEIRA, L. **Estudo da aplicação de processos oxidativos avançados no tratamento de efluentes têxteis visando o seu reúso**. 2011. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Piauí, Teresina, Piauí.

MAGALHÃES, D.P.; FERRÃO-FILHO, A. A ecotoxicologia como ferramenta no biomonitoramento de ecossistemas aquáticos. *Oecol. Bras.*, v. 12, n. 3, p. 355–381, 2008. **Programa em Pós-Graduação em Ecologia – UFRJ**, Rio de Janeiro, Disponível em: <<http://www.ppgecologia.biologia.ufrj.br/oecologia/index.php/oecologiabrasiliensis/article/view/240>>. Acesso em: 12 fev. 2015.

MATÕES-SANTOS, J.; BADARO-PEDROSO, C.; SEVERINO-RODRIGUES, E.; BELLOMO, A. A.; FRANCISQUINI-DA-SILVA, T.; GUERRA, H. P.; MONTEIRO, E. S. Ecotoxicidade do sulfato de cobre aos rotíferos *Brachionus rotundiformes* e *B. plicatilis*, e tolerância à salinidade em ensaios com duração de 48h. In: SEMINÁRIO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA DO INSTITUTO DE PESCA (SICIP), 6., São Paulo, SP, 2011. **Resumos ...** São Paulo: Instituto de Pesca, 2011. 1 CD–ROM. ISSN: 1983-4144.

MOORE, D.R.J.; WARREN-HICKS, W.; PARKHURST, B.R.; TEED, R.S.; BAIRD, R.B.; BERGER, R.; DENTON, D.L.; PLETL, J.J. Intra- and intertreatment variability in reference toxicant tests: implications for whole effluent toxicity testing programs. *Environ. Toxicol. Chem.*, v. 19, n. 1, p. 105–112, Jan. 2000. **Wiley OnLine Library**. Disponível em: <<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/etc.5620190112/epdf>>. Acesso em: 15 mar. 2015. DOI: 10.1002/etc.5620190112.

MORAIS, A.V.; ROSA, J.M.; BADARO-PEDROSO, C.; BORRELY, S.I. Contribuição da condutividade à toxicidade de um efluente têxtil avaliado por meio de ensaios ecotoxicológicos com invertebrados de água doce e estuarino. In: CONGRESSO NACIONAL DE MEIO AMBIENTE DE POÇOS DE CALDAS, 9., 21-23 maio 2014, Minas Gerais. **Artigo completo 8.** ... Minas Gerais. Disponível em: <<http://meioambientepocos.com.br/portal/anais/2014/index.php>>. Acesso em: 11 jul. 2014. ISSN: 2317-9686.

NIPPER, M. Testes estatísticos para a análise de resultados de testes de toxicidade com amostras líquidas e sedimentos. In: NASCIMENTO, I.A.; SOUSA, E.C.P.N.; NIPPER, M. (Ed.). **Métodos em ecotoxicologia marinha: aplicações no Brasil.** São Paulo: Artes Gráficas, 2002. Cap. 21, p. 245–259.

NITZAN, B.Y. 2007. A technique for producing class a sewage sludge using an electron beam. In: INTERNATIONAL TOPICAL MEETING IN NUCLEAR APPLICATIONS AND UTILIZATION OF ACCELERATORS (ACCAPP`07). 8., 2007, Pocatello, Idaho, Jul. 29 – Aug. 2. **Anais ...** LaGrange Park, Illinois: American Nuclear Society, 2007. p. 708-710.

NOUAILHETAS, Y. Comissão Nacional de Energia Nuclear (CNEN). Radiações ionizantes e a vida: apostila educativa. Colaboração de Carlos Eduardo Bonacossa de Almeida e Sonia Pestana. **Comissão Nacional de Energia Nuclear (CNEN)**, Rio de Janeiro, s.d. Disponível em: <www.cnen.gov.br/ensino/apostilas/rad_ion.pdf>. Acesso em: 23 out. 2014.

OLIVEIRA, F.R. **Tingimento de poliamida 6.6 com corantes ácidos, reactivos e directos após modificação superficial com sescarga Plasmática de Dupla Barreira Dielétrica (DBD).** 2009. Dissertação (Mestrado) – Universidade do Minho, Portugal.

PARK, G.S.; CHUNG, C.S.; LEE, S.H.; HONG, G.H.; KIM, S.H.; PARK, S.Y. YOON S.J.; LEE, S.M. Ecotoxicological evaluation of Sewage Sludge Using Bioluminescent Marine Bacteria and Rotifer. *Ocean Science Journal*, v. 40, n. 2, p. 91–100, 2005. **Springer Link.** Disponível em: <<http://link.springer.com/article/10.1007/BF03028589>>. Acesso em: 02 mar. 2015. DOI:10.1007/BF0302858

PATRIOTA, A.G., FALBEL, D.V.F., MARTINS, F. **Relatório de análise estatística sobre o projeto “Avaliação da toxicidade e do tratamento de um efluente têxtil por irradiação ionizante”.** São Paulo: IME – USP, 2014. (RAE – CEA – 14P15).

PINHEIRO, A.S. **Avaliação da toxicidade e genotoxicidade dos corantes Azo Reativos Remazol Preto B e Remazol Alaranjado 3R e da eficácia da radiação com feixe de elétrons na redução da cor e efeitos tóxicos.** 2011. Tese (Doutorado) – Universidade São Paulo, São Paulo.

PIVELI, R.P.; KATO, M.T. **Qualidade das águas e poluição: aspectos físico-químicos**. São Paulo: ABES, 2006.

RAND, G.M.; WELLS, P.G.; MACCARTY, L.S. **Introduction to aquatic toxicology: fundamentals of aquatic toxicology: effects, environmental fate and risk assessment**. Washington, DC: Taylor e Francis, 1995.

RAUF, M.A; ASHRAF, S.S. Radiation induced degradation of dyes – an overview. **J. Hazard. Mater.**, v. 166, n. 1, p. 6-16, Jul. 2008. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2008.11.043.

REACTIVE Blue 222. **Dye/World Dye Variety**. Disponível em: <<http://www.worlddyevariety.com/reactive-dyes/reactive-blue-222.html>>. Acesso em: 12 ago. 2014.

RIZZO, L. Biossays as a tool for evaluating advanced oxidation processes in water and wastewater treatment. *Water Research*, v. 45, n. 15, p. 4311–4340, Oct. 2011. **ScienceDirect**. Disponível em: <http://ac.els-cdn.com/S0043135411003083/1-s2.0-S0043135411003083-main.pdf?_tid=5146e354-a42d-11e4-bdf600000aabb0f6c&acdnat=1422147714_a323bdbf0a57497bc479fc439afeacac>. Acesso em: 24 jan. 2015.

ROCHA, G.A.; ASSIS, N.M.N.V; MANCINI, R.M.O.M; MELO, T.S.; BUCHIANERI, V.; BARBOSA, W.E.S. **Recursos hídricos**. São Paulo: SMA, CEA, 2011. (Cadernos de Educação Ambiental, 14).

RODRIGUES, B.A.; TASHIRO, F.L.; PORTELA, T.A.; BADARÓ-PEDROSO, C.; SEVERINO-RODRIGUES, E. Testes de toxicidade aguda com o rotífero estuarino *Brachionus rotundiformes*. SEMINÁRIO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA DO INSTITUTO DE PESCA (SICIP), 5., Santos, SP. **Resumos** ... 2010.p. 16. Santos: SICIP, 2010a.

RODRIGUES, E.S. **Gestão ambiental nos terminais de armazenagem de produtos químicos a granel no porto de santos**. 2010. Tese (Doutorado) – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010b.

ROMANELLI, M.F. **Avaliação da Toxicidade Aguda e Crônica dos Surfactantes DDS e LAS submetidos à irradiação com feixe de elétrons**. 2004. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2004.

ROSA, J.M. **Reutilização de efluente têxtil tratado via fotocatalise homogênea uv/h_2O_2 no tingimento de tecidos 100% algodão**. 2013. Tese (Doutorado) – Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, 2013.

RUAS, D.B. ***Aplicação do processo oxidativo avançado h₂o₂/uv como pós-tratamento de reator anaeróbico em efluente de indústrias de celulose kraft branqueada***. 2008. Dissertação (Mestrado) – Universidade de São Paulo, São Carlos.

RUBINGER, C.F. ***Seleção de Métodos Biológicos para a Avaliação Toxicológica de Efluentes Industriais***. 2009. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte.

RUBY, E.G.; URBANOSWIKI, M.; CAMBELL, J.; DUNN, A.; FAINI, M.; GUNSALES, R.; LOSTRON, P.; LUPP, C.; MCCANN, J.; WILILIKAN, D.; SCHAEFER, A.; STABB, E.; STEVENS, A.; VISICK, K.; WHISTLER, C.; GREENBERG, E.P. Complete genome sequence of *Vibrio fischeri*: a symbiotic bacterium with pathogenic congeners. Proc Natl Acad Sci U S A., v. 102, n. 8, p. 3004–3009, Dec. 2004. **PNAS**. Disponível em: <<http://www.pnas.org/content/102/8/3004.full>>. Acesso em: 23 jan. 2015. DOI: 10.1073/pnas.0409900102

SABESP desenvolve projeto para captar água a 70 km da capital. **SABESP**, Notícias, 11 fev. 2015. Disponível em: <<http://site.sabesp.com.br/site/imprensa/noticias-detalle.aspx?secaold=65&id=6445>>. Acesso em: 13 fev. 2015.

SALEM, V. ***Tingimento têxtil: fibras, conceitos e tecnologias***. São Paulo: Blucher; Golden Tecnologia, 2010.

SAMUEL, O.B., OSUALA, F.I., ODEIGAH, P.G.C. Cytogenotoxicity evaluation of two industrial effluents using Allium cepa assay. Afr. Journal of Environ. Sci. Technol., v. 4, n. 1, p. 21-27, Jan. 2010. ISSN 1991-673X. 2010. **Acad. J.** Disponível em: <<http://www.ajol.info/index.php/ajest/article/view/56305>>. Acesso em: 18 fev. 2015.

SANTOS, G.O.F.; MORAIS, A.V.; ROSA, J.M.; BORRELY, S.I.; OLIVEIRA, L. H.S.; MATHEUS, D.R. Evaluation of decoloration and toxicity of textile effluent treated by *Basidiomycetes* immobilized in *Luffa cylindrica*. In: INTERNATIONAL BIOTECHNOLOGY SYMPOSIUM AN EXHIBITION, INDUSTRIAL & ENVIRONMENTAL BIOTECHNOLOGY. 16., 2014, Fortaleza, Ceará. **Anais ...**Santo André: UFABC, 2014.

SÃO PAULO (Estado). Secretaria do Meio Ambiente (SMA). Decreto Estadual nº 8.468, de 1976. Dispõe sobre a prevenção e o controle da poluição do meio ambiente. **CETESB**, São Paulo, 1976a. Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br/Institucional/documentos/Dec8468.pdf>>. Acesso em: 14 jan. 2015.

SÃO PAULO (Estado). Secretaria do Meio Ambiente (SMA). Lei nº 997, de 31 de maio de 1976. Dispõe sobre o controle da poluição e do meio ambiente. **CETESB**, São Paulo, 1976b. Disponível em: <http://www.cetesb.sp.gov.br/Institucional/documentos/lei_997_1976.pdf>. Acesso em: 14 jan. 2015.

SÃO PAULO (Estado). Secretaria do Meio Ambiente (SMA). Resolução SMA nº 3, de 22 de fevereiro de 2000. Implementa o controle ecotoxicológico de efluentes líquidos no Estado de São Paulo. Data da legislação: 22/02/2000 – Publicação DOU de 22/02/2000, pág. 14, São Paulo, SP. Secretaria do Meio Ambiente, 2000. **Sistema Ambiental Paulista**. Disponível em: <<http://www.ambiente.sp.gov.br/wp-content/uploads/cea/Res.SMA03-00.pdf>>. Acesso em: 14 jan. 2015.

SDC; AATCC. Essential Colorant(s). Society of Dyers and Colourists, American Society of Textile Chemists and Colourists. **Society of Dyers and Colourists**. Disponível em: <<http://www.colour-index.com/registering-a-dye>>. Acesso em: 19 jan. 2015.

SHARMA, K.P.; SHARMA, S.; SHARMA, S. A comparative study on characterization of textile wastewater (untreated and treated) toxicity by chemical and biological test. *Chemosphere*, v. 69, n. 1, p. 48–54, Aug. 2007. **ScienceDirect**. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0045653507005929>>. Acesso em: 20 fev. 2015.

SILVA, A.C. **Degradação de corante em meio salino por ozonização**. 2006. Tese (Doutorado) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

SILVA, V.H.O. **Avaliação da toxicidade e da degradação do fármaco cloridrato de fluoxetina, em solução aquosa e em mistura com esgoto doméstico, empregando irradiação com feixe de elétrons**. 2014. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.

SOARES, W.A.A. **Estudo da distribuição de metais em águas, sedimento e organismos aquáticos de rios e reservatórios pertencentes à rede de monitoramento da qualidade dos sedimentos do Estado de São Paulo, Brasil**. 2012. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.

SOUSA, E.C.P.M. Toxicologia marinha: histórico. In: NASCIMENTO, I.A.; SOUSA, E.C.P.N.; NIPPER, M. (Ed.). **Métodos em ecotoxicologia marinha: aplicações no Brasil**. São Paulo: Artes Gráficas, 2002. Cap. 1, p. 9–14.

TIGINI, V.; GIANSAANTI, P.; MANGIAVILLANO, A.; PANNOCCHIA, A.; VARESE, G.C. Evaluation of toxicity, genotoxicity and environmental risk of simulated textile and tannery wastewater with a battery of biotests. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, v. 74, n. 4, p. 866–873, May 2011. **ScienceDirect**. Disponível em: <http://ac.els-cdn.com/S0147651310003842/1-s2.0-S0147651310003842-main.pdf?_tid=e5ee2f3c-bd1c-11e4-b387-00000aabb0f26&acdnat=1424889434_4fff152421710038c953d014d59b1ecf>. Acesso em: 25 fev. 2015.

TOLEDO, R.A.S. Visão do mercado têxtil. **Química Têxtil**, n. 72, p. 8-10, 2003.

VACCHI, F. I. **Eco/genotoxicidade do corante comercial CI Disperse Red 1 e seus subprodutos clorados**. 2012. Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, 2012.

VIJAYARAGHAVAN, J.; BASHA, S.J.S.; JEGAN, J. A review on efficacious methods to decolorize reactive azo dye. *J. Urban Environ. Eng. (JUEE)*, v.7, n. 1, 30–47, 2013. **JUEE**. Disponível em: <<http://periodicos.ufpb.br/ojs/index.php/juee/article/download/12733/9547>>. Acesso em: 9 fev. 2014. DOI: 10.4090/ juee.2013.v7n1.030047.

WANG, T.; WAITE, T.D.; KURUCZ, C.; COOPER, W.J. Oxidation Reduction and Biodegradability Improvement of Paper Mill Effluent by Irradiation. **Water Research**, v. 28, n. 1, p. 237-241, Jan. 1994. ISSN: 0043-1354.

ZAGATTO, E.B.; BERTOLETTI, E. **Ecotoxicologia aquática – princípios e aplicações**. 2. ed. São Paulo: Rima, 2008.