



# UFAL

INSTITUTO DE QUÍMICA E BIOTECNOLOGIA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO  
EM QUÍMICA E BIOTECNOLOGIA

**JUAN MANUEL PÉREZ RAMOS**

**DESENVOLVIMENTO DE SISTEMAS MODULARES COMPOSTOS POR  
PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS E AVALIAÇÃO ECOTOXICOLÓGICA  
DE EFLUENTE GERADO PELA INDÚSTRIA DE COCO**

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS**

**Campus A. C. Simões**

**Tabuleiro dos Martins**

**57072-970 - Maceió – AL**

JUAN MANUEL PÉREZ RAMOS

DESENVOLVIMENTO DE SISTEMAS MODULARES COMPOSTOS POR PROCESSOS  
OXIDATIVOS AVANÇADOS E AVALIAÇÃO ECOTOXICOLÓGICA DE EFLUENTE  
GERADO PELA INDÚSTRIA DE COCO

Tese de doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação  
em Química e Biotecnologia da Universidade Federal de  
Alagoas como requisito para obtenção do grau de Doutor em  
Ciências. Área de Concentração: Físico – Química.  
Subárea: Eletroquímica fundamental e aplicada

Orientador: Prof. Dr. Josealdo Tonholo

Coorientadora: Profa. Dra. Carmem Lúcia de Paiva e Silva  
Zanta

MACEIÓ, AL  
2022

**Catálogo na fonte**  
**Universidade Federal de Alagoas**  
**Biblioteca Central**  
**Divisão de Tratamento Técnico**  
Bibliotecária: Taciana Sousa dos Santos – CRB-4 – 2062

R175d Pérez Ramos, Juan Manuel.

Desenvolvimento de sistemas modulares compostos por processos oxidativos avançados e avaliação ecotoxicológica de efluente gerado pela indústria de coco / Juan Manuel Pérez Ramos. – 2022.

105 f. : il. color.

Orientador: Josealdo Tonholo.

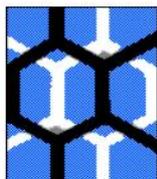
Coorientadora: Carmen Lúcia de Paiva e Silva Zanta.

Tese (Doutorado em Química e Biotecnologia) – Universidade Federal de Alagoas. Instituto de Química e Biotecnologia. Programa de Pós-Graduação em Química e Biotecnologia. Maceió, 2022.

Bibliografia: f. 92-105.

1. Tratamento de efluentes industriais. 2. Processos oxidativos avançados. 3. Reação de Fenton. 4. Eletrooxidação. 5. Reação Foto-Fenton. 6. Eletro-Fenton. 7. Ecotoxicidade. I. Título.

CDU: 66.094.3 : 628.3



UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS  
INSTITUTO DE QUÍMICA E BIOTECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA E  
BIOTECNOLOGIA



BR 104 Km14, Campus A. C. Simões  
Cidade Universitária, Tabuleiro dos Martins  
57072-970, Maceió-AL, Brasil  
Fone: (82) 3214-1144  
Email: ppgqb.ufal@gmail.com

## FOLHA DE APROVAÇÃO

Membros da Comissão Julgadora da Defesa de Tese do Doutoranda Juan Manuel Pérez Ramos, intitulada: “Desenvolvimento de sistemas modulares compostos por processos oxidativos avançados e avaliação ecotoxicológica de efluente gerado pela indústria de coco”, apresentada, em sessão aberta, ao Programa de Pós-Graduação em Química e Biotecnologia da Universidade Federal de Alagoas no dia 16 de dezembro de 2022, às 8h, por meio de videoconferência.

Maceió, 16 de dezembro de 2022.

### Comissão Examinadora:

Documento assinado digitalmente  
 CENIRA MONTEIRO DE CARVALHO  
Data: 06/01/2023 11:04:27-0300  
Verifique em <https://verificador.iti.br>

Dra. CENIRA MONTEIRO DE CARVALHO, IFAL  
Examinador(a) Externo(a) à Instituição

Documento assinado digitalmente  
 JOAO INACIO SOLETTI  
Data: 13/01/2023 08:54:39-0300  
Verifique em <https://verificador.iti.br>

Dr. JOAO INACIO SOLETTI, UFAL  
Examinador(a) Externo(a) ao Programa

Documento assinado digitalmente  
 CARMEM LUCIA DE PAIVA E SILVA ZANTA  
Data: 26/12/2022 21:19:55-0300  
Verifique em <https://verificador.iti.br>

Dra. CARMEM LUCIA DE PAIVA E SILVA ZANTA, UFAL  
Examinador(a) Interno(a)

Documento assinado digitalmente  
 CINTYA D ANGELES DO ESPIRITO SANTO B  
Data: 05/01/2023 22:27:47-0300  
Verifique em <https://verificador.iti.br>

Dra. CINTYA D'ANGELES DO ESPIRITO SANTO BARBOSA, UFAL  
Examinador(a) Interno(a)

Documento assinado digitalmente  
 DANIELA SANTOS ANUNCIACAO  
Data: 05/01/2023 10:13:51-0300  
Verifique em <https://verificador.iti.br>

Dra. DANIELA SANTOS ANUNCIACAO, UFAL  
Examinador(a) Interno(a)

ASSINADO DIGITALMENTE  
JOSEALDO TONHOLO  
A conformidade com a assinatura pode ser verificada em:  
<http://serpro.gov.br/assinador-digital> 

Dr. JOSEALDO TONHOLO, UFAL  
Presidente

## **AGRADECIMENTOS**

Primeiramente agradeço a Deus por tudo. Agradecimento que pode parecer vago, mas foi a única forma que encontrei de expressar o tanto que preciso agradecer. Até agora estes anos foram um período de muitas mudanças divinamente providenciadas e sem a ajuda e direção de Deus eu nunca teria conquistado essa vitória.

À minha família, aos meus queridos pais Lucy e Juan, junto com minha irmã Yeinmy e sobrinha Valerie que, mesmo estando fisicamente distantes, sempre me apoiam, me sustentam e me iluminam. As minhas tias Zoraida e Nancy por todo amor e carinho em todos os momentos da minha vida, e a Rodrigo Pacheco e Katherine Nuñez pelo apoio econômico e financeiro durante minha graduação, sempre cooperarem e motivarem de forma incondicional.

Ao meu orientador Prof. Dr. Josealdo Tonholo, Prof. Dra. Carmem Lúcia de Paiva e Silva Zanta, Dra. Cenira Monteiro de Carvalho pelo apoio, motivação e total confiança no meu trabalho e principalmente por abrir as portas do laboratório e me guiar durante esses anos.

A Aldy Santos, outros colegas, professores do PPGQB e grupo LEAp pela contribuição.

Finalmente, gostaria de agradecer a Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Alagoas (FAPEAL) por permitir e financiar minha estadia no Brasil.

## RESUMO

A indústria alimentícia é hoje uma das atividades que mais cresce em todo o planeta, devido à grande demanda por alimentos, o que acaba gerando uma grande quantidade de resíduos que podem contaminar a água e o meio ambiente. Visando minimizar o possível impacto ambiental é necessário utilizar algumas técnicas de tratamento de efluentes que sejam eficientes e economicamente viáveis. Em muitos casos tem-se a necessidade de utilizar mais de uma técnica associadas para a obtenção da qualidade de efluente desejado. Dentre essas técnicas atualmente estudadas, os Processos Oxidativos Avançados (POAs) têm recebido considerável atenção, devido à alta eficiência e baixo custo operacional. Durante o desenvolvimento deste estudo, diferentes combinações de processos oxidativos avançados foram avaliadas para a descontaminação de efluentes da indústria do beneficiamento de coco, com o objetivo de desenvolver um sistema modular com possibilidade de escalonamento para aplicação em estudos futuros. As técnicas utilizadas nesse estudo foram: Fenton, eletro-oxidação, foto-Fenton, eletro-Fenton, associadas ou não. Entre as técnicas estudadas os resultados com maior porcentagem de redução da DQO e turbidez foram os resultados dos processos híbridos eletro-Fenton e foto-eletro-Fenton (95%), sendo este último o melhor resultado nos testes de ecotoxicidade. Em geral, todas as combinações avaliadas tiveram resultados positivos: o tratamento  $H_2O_2/UV$  foi menos eficaz na remoção de DQO (45%), seguido pelos tratamentos foto-Fenton e eletroquímico+fotoFenton com resultados intermediários (entre 76-78 %); nos tratamentos foto-eletro-Fenton, foto-eletro-Fenton + eletroquímico, eletro-Fenton, eletroquímico + Fenton e Fenton + eletroquímico, apresentaram maior remoção de DQO (84%-95,53%). Para o tratamento foto-eletro-Fenton e o eletro-Fenton onde foram obtidas maiores porcentagens de remoção para DQO (95%+), foram realizados ensaios ecotoxicológicos. Os resultados ecotoxicológicos obtidos para o tratamento eletroFenton não mostraram toxicidade relevante para as espécies testadas, porém, foi observada uma leve inibição do crescimento radicular em sementes de tomate e cebola. A influência da concentração de  $H_2O_2$  como possível causa da leve toxicidade do efluente tratamento por foto-eletro-Fenton foi avaliada. Adicionalmente, discutiu-se a viabilidade econômica de escalar o processo para o nível industrial, sugerindo o uso de painéis solares e/ou outras técnicas de energia renovável; bem como a exploração de outros processos (físicos ou biológicos) para melhorar o processo.

**Palavras-chave:** Reação de Fenton, tratamento eletroquímico, foto-Fenton, foto-eletro-Fenton,  $UV/H_2O_2$  e associados.

## ABSTRACT

The food industry is now one of the fastest growing activities on the planet, due to the great demand for food, which ends up generating a large amount of waste that can contaminate water and the environment. In order to minimize the possible environmental impact, it is necessary to use some effluent treatment techniques that are efficient and economically viable. In many cases, there is a need to use more than one associated technique to obtain the desired effluent quality. Among these techniques currently studied, Advanced Oxidative Processes (AOPs) have received considerable attention, due to their high efficiency and low operating cost. During the development of this study, different combinations of advanced oxidative processes were evaluated for the decontamination of effluents from the coconut processing industry, with the objective of developing a modular system with the possibility of scaling up for application in future studies. The techniques used in this study were: Fenton, electro-oxidation, photo-Fenton, electro-Fenton, associated or not. Among the techniques studied, the results with the highest percentage of COD reduction and turbidity were the results of the electro-Fenton and photo-electro-Fenton hybrid processes (95%), the latter being the best result in the ecotoxicity tests. In general, all combinations evaluated had positive results: H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV treatment was less effective in removing COD (45%), followed by photo-Fenton and electrochemical + photoFenton treatments with intermediate results (between 76-78%); in the photo-electro-Fenton, photo-electro-Fenton + electrochemical, electro-Fenton, electrochemical + Fenton and Fenton + electrochemical treatments, showed higher COD removal (84%-95.53%). For the photo-electro-Fenton and the electro-Fenton treatments, where higher percentages of removal for COD (95%+) were obtained, ecotoxicological tests were carried out. The ecotoxicological results obtained for the electroFenton treatment did not show relevant toxicity for the tested species, however, a slight inhibition of root growth was observed in tomato and onion seeds. The influence of the H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> concentration as a possible cause of the light toxicity of the photo-electro-Fenton treatment effluent was evaluated. Additionally, the economic feasibility of scaling the process to the industrial level was discussed, suggesting the use of solar panels and/or other renewable energy techniques; as well as exploring other processes (physical or biological) to improve the process.

**Keywords:** Fenton reaction, electrochemical treatment, photo-Fenton, photo-electro-Fenton, UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and associated.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Principais países produtores de coco no mundo em 2018 .....	18
Figura 2 – Fluxograma de funcionamento da indústria de coco.....	20
Figura 3 - Organograma das classes de tratamento de efluentes .....	21
Figura 4 - Mecanismo de oxidação direta e indireta .....	29
Figura 5 - Parâmetros necessários para um estudo ecotoxicológicos.....	37
Figura 6 - Distribuição dos artigos e patentes ao longo dos últimos 10 anos.....	38
Figura 7 - Países com maior número de publicações na área de tratamento de efluentes .....	40
Figura 8 - Distribuição por áreas de estudo em POAs .....	41
Figura 9 – Montagem dos sistemas modulares compostos por processos oxidativos avançados.....	47
Figura 10 - Esquema geral da construção e desenvolvimento dos sistemas modulares .....	49
Figura 11- Esquema do teste <i>Lactuca Sativa</i> (Alface) .....	54
Figura 12 - Esquema do teste de fitotoxicidade aguda com <i>Allium cepa L.</i> (Cebola). .....	55
Figura 13- Esquema do teste <i>Artemia sp.</i> (Microscrustáceo).....	56
Figura 14- Esquema do teste de fitotoxicidade aguda com <i>Solanum lycopersicum</i> (Tomate)....	57
Figura 15 – Influência da concentração de $Fe^{2+}$ na remoção de DQO em função do tempo. Inserção- Remoção da DQO em função da concentração de $Fe^{2+}$ .....	58
Figura 16– Influência da concentração de $H_2O_2$ na remoção de DQO em função do tempo. Inserção- Remoção da DQO em função da concentração de $H_2O_2$ .....	59
Figura 17– Influência da concentração de $Fe^{2+}$ na redução de Turbidez em função do tempo. Inserção- Remoção da Turbidez em função da concentração de $Fe^{2+}$ .....	61
Figura 18– Influência da concentração de $H_2O_2$ na redução de Turbidez em função do tempo. Inserção- Remoção da Turbidez em função da concentração de $H_2O_2$ .....	61
Figura 19 – Curva de calibração utilizada para determinação do $H_2O_2$ residual na reação de Fenton .....	63
Figura 20– Concentração de $H_2O_2$ pós-tratamento a reação de Fenton [ $H_2O_2$ / $Fe^{2+}$ :80mM/0.50mM] em função do tempo.....	64
Figura 21– Redução DQO durante o tratamento eletroquímico, utilizando $Na_2SO_4$ como eletrólito suporte em diferentes densidades de corrente. ....	65

Figura 22– Redução Turbidez durante o tratamento eletroquímico, utilizando Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> como eletrólito suporte em diferentes densidades de corrente .....	65
Figura 23– Redução DQO durante o tratamento eletroquímico, utilizando NaCl como eletrólito suporte em diferentes densidades de corrente. ....	67
Figura 24– Redução turbidez durante o tratamento eletroquímico, utilizando NaCl como eletrólito suporte em diferentes densidades de corrente. ....	68
Figura 25- Remoção de DQO e turbidez em função do tempo de reação durante o tratamento do efluente de coco por um processo associado: Tratamento Fenton seguido do tratamento eletroquímico. [Fe <sup>2+</sup> ]:0,5mM, [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]:80 mM, DSA/DSA com NaCl 0.1mol/L e densidade de corrente 20 mAcm <sup>-2</sup> .....	70
Figura 26 - Remoção de DQO e turbidez em função do tempo de reação durante o tratamento do efluente de coco por um processo associado: Tratamento eletroquímico seguido do tratamento por via Fenton. [Fe <sup>2+</sup> ]:0,5mM, [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]:80 mM, DSA/DSA com NaCl 0.1mol/L e densidade de corrente 20 mAcm <sup>-2</sup> . ....	70
Figura 27 - Remoção de DQO e turbidez em função do tempo de reação durante o tratamento do efluente de coco por um processo associado: Tratamento eletro-Fenton. [Fe <sup>2+</sup> ]:0,5mM, [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]:80 mM, sistema de eletrodos DSA/DSA com NaCl 0.1mol/L e densidade de corrente 20 mAcm <sup>-2</sup> . ....	71
Figura 28 - Efeito da radiação UV e do peróxido de hidrogênio na remoção de DQO no tratamento de efluente gerado pela indústria de coco.....	72
Figura 29– UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> . Efeito da concentração inicial de peróxido de hidrogênio como agente oxidante na remoção de DQO no tratamento de efluente gerado pela indústria de coco. ....	73
Figura 30 – Redução da DQO e Turbidez em função do tempo para reação de UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> para tempos de residência de de 0.186 ± 0.016h e 0.326 ± 0.023 h.....	74
Figura 31- Remoção de DQO e turbidez em função do tempo para reação de foto-Fenton ....	75
Figura 32- Remoção de DQO e turbidez em função do tempo de reação durante o tratamento do efluente de coco por um processo associado: Tratamento foto-Fenton seguido do tratamento eletroquímico. ....	76
Figura 33- Remoção de DQO e turbidez em função do tempo de reação durante o tratamento do efluente de coco por um processo associado: Tratamento eletroquímico seguido do tratamento por via foto-Fenton. ....	77
Figura 34 – Efeitos do pH inicial na eficiência do tratamento foto-eletro-Fenton na remoção de DQO.....	78
Figura 35– Remoção de DQO e turbidez em função do tempo de reação durante o tratamento do efluente de coco por foto-eletro-Fenton. ....	79

Figura 36 – Estudo comparativo das tecnologias utilizadas quanto ao percentual de remoção de DQO.....	80
Figura 37-Índice de crescimento relativo (ICR) e índice de germinação (IG) das sementes de <i>Lactuca sativa</i> em função da concentração de efluente contendo leite de coco. Efluente Bruto, Tratamento Eletro-Fenton(T1) e Foto-Eletro-Fenton(T2) no ensaio de ecotoxicidade .....	84
Figura 38 - Representação gráfica do estudo ecotoxicológicos com <i>Lactuca Sativa</i> . em função da concentração de efluente contendo leite de coco. Amostra em branco (H <sub>2</sub> O), Efluente Bruto, Tratamento Eletro-Fenton(T <sub>1</sub> ) e Foto-Eletro-Fenton(T <sub>2</sub> ). .....	85
Figura 39 - Mortalidade para análise de toxicidade com <i>Artemia</i> sp. expostas a concentrações diferentes de efluente contendo leite de coco. Efluente bruto (Log CL50=0.5013; R=0.82) e tratamento foto-eletro-Fenton (Log CL50=0.9132; R=0.62). .....	87
Figura 40-Decaimento do comprimento das raízes em função da exposição as diferentes concentrações de leite de coco. Tratamento eletroFenton e Foto-eletroFenton. ....	88
Figura 41 - Índice de crescimento relativo (ICR) e índice de germinação (IG) das sementes de <i>Solanum lycopersicum</i> em função da concentração de efluente contendo leite de coco. Efluente Bruto, Tratamento Eletro-Fenton(T <sub>1</sub> ) e Foto-Eletro-Fenton(T <sub>2</sub> ) no ensaio de ecotoxicidade..	85

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Padrões de qualidade do efluente industrial segundo a Resolução 430/2011 do CONAMA .....	16
Tabela 2- Vantagens e desvantagens na utilização de POAs para o tratamento de efluentes ..	23
Tabela 3 - Sistemas típicos de processos oxidativos avançados (POAs) .....	24
Tabela 4 - Potencial redox de alguns oxidantes .....	24
Tabela 5- Potencial de oxidação e sobrepotencial de desprendimentos de oxigênio para eletrodos utilizados em processos de eletroxidação. ....	32
Tabela 6– Alguns organismos usados na avaliação ecotoxicológica .....	38
Tabela 7- Número de documentos de patentes e artigos recuperados nas bases do INPI, Derwent, Scielo e Scopus .....	37
Tabela 8– Aplicação de diversos POAs no tratamento de diferentes tipos de efluentes.....	42
Tabela 9- Reagentes utilizados nos experimentos .....	48
Tabela 10 – Equipamentos e acessórios utilizados na metodologia aplicada.....	48
Tabela 11– Vantagens e desvantagens dos diversos POAs avaliados.....	81
Tabela 12– Custo de energia do tratamento eletroquímico no efluente gerado pela indústria de coco.....	84

## LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

<b>ABNT</b>	Associação Brasileira de Normas Técnicas
<b>ADE</b>	Âodos Dimensionalmente Estáveis
<b>ANOVA</b>	<i>Analysis of Variance</i>
<b>CONAMA</b>	Conselho Nacional de Meio Ambiente
<b>CRA</b>	Comprimento da Radícula na Amostra
<b>CRC</b>	Comprimento da Radícula no Controle
<b>DSA</b>	<i>Dimensionally Stable Anodes</i>
<b>DQO</b>	Demanda Química de Oxigênio
<b>NBR</b>	Norma Brasileira
<b>MO<sub>x</sub></b>	Oxido metálico
<b>MO<sub>x</sub>+1</b>	Superóxido
<b>LEAp</b>	Laboratório de Eletroquímica Aplicada
<b>PA</b>	Para Analise
<b>POAs</b>	Processos Oxidativos Avançados
<b>RDO</b>	Reação de Desprendimento de Oxigênio
<b>SGA</b>	Número de Sementes Germinadas da Amostra
<b>SGC</b>	Número de Sementes Germinadas no Controle.
<b>US</b>	Ultrassom

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>12</b>
<b>2. OBJETIVOS .....</b>	<b>15</b>
2.1 Geral .....	15
2.2 Específicos .....	15
<b>3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>16</b>
3.1 Aplicações de processos de oxidação avançados (POAs) para ter um mundo mais sustentável .....	16
3.2 A indústria de processamento de coco .....	18
3.3 Tratamento de efluentes industriais .....	21
3.4 Processos Oxidativos Avançados (POAs) .....	22
3.5 Avaliação ecotoxicológica.....	36
3.6 Estado da arte na aplicação de POAs para o tratamento de efluentes na indústria de processamento de coco .....	38
<b>4. MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>47</b>
4.1 Reagentes e equipamentos .....	48
4.2 Sistemas modulares .....	49
4.3 Reação de Fenton.....	50
4.4 Reação Eletroquímica .....	50
4.5 Aplicação dos sistemas de tratamento associados e eletro-Fenton.....	52
4.6 UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	52
4.7 Reação foto-Fenton e foto-eletro-Fenton .....	52
4.8 Métodos Analíticos .....	53
4.9 Teste de ecotoxicidade .....	53
4.9.1 <i>Lactuca sativa</i> - Alface .....	53
4.9.2 <i>Allium cepa</i> L. – Cebola .....	55
4.9.3 <i>Artemia</i> sp. - Microcrustáceo.....	56
4.9.4 <i>Solanum lycopersicum</i> -Tomate .....	57
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>58</b>
5.1 Reação de Fenton.....	58
5.1.1 Determinação do peróxido de hidrogênio residual.....	62
5.2 Tratamento Eletroquímico .....	65

<b>5.3 Tratamentos sequenciais (Fenton + eletroquímico, eletroquímico + Fenton e eletro-Fenton).....</b>	<b>69</b>
<b>5.4 Tratamento UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.....</b>	<b>72</b>
<b>5.5 Tratamento foto-Fenton, foto-eletro-Fenton e associados.....</b>	<b>75</b>
5.5.1 Tratamento foto-Fenton.....	75
5.5.2 Tratamentos sequenciais (foto-Fenton + eletroquímico, eletroquímico + foto-Fenton).....	76
5.5.3 Tratamento foto-eletro-Fenton.....	77
<b>5.6 Estudo comparativo das tecnologias utilizadas.....</b>	<b>80</b>
<b>5.7 Avaliação econômica.....</b>	<b>83</b>
<b>5.8 Ensaio Ecotoxicológicos.....</b>	<b>85</b>
<b>6. CONCLUSÃO.....</b>	<b>88</b>
<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>90</b>

## 1. INTRODUÇÃO

Para garantir a disponibilidade e gestão sustentável da água e do saneamento para todos, quatro anos após a assinatura da Agenda 2030 para o Desenvolvimento Sustentáveis, os países tomaram medidas para integrar os objetivos e metas em seus planos nacionais de desenvolvimento e alinhar os regulamentos e instituições que os apoiam. A maioria dos países do mundo reconheceu a importância de coordenar melhor o uso dos recursos hídricos e implementar planos integrados para sua gestão. No entanto, os esforços precisam ser redobrados para melhorar o acesso aos serviços de água e saneamento, aumentar o tratamento de águas residuais, melhorar a eficiência do uso da água, expandir a cooperação operacional em bacias hidrográficas transfronteiriças e proteger e restaurar ecossistemas (ONU, 2022).

Nas últimas décadas, a poluição global aumentou muito, causando sérios problemas relacionados a água, tornando-se uma grande ameaça à saúde e ao desenvolvimento humano, ambiental e econômico. Por este motivo, começam a ser implementadas regulamentações rigorosas quanto a qualidade e tratamento de água, de forma que seja necessário o desenvolvimento de processos melhores e mais eficientes de redução e eliminação de poluentes. Nas indústrias alimentícias, as características dos resíduos gerados no processamento de alimentos variam de acordo com o alimento processado e com o grau de industrialização, necessitando de tratamentos específicos (UNESCO, 2017).

Na indústria de processamento de coco por exemplo, são fabricados produtos de grande importância para o consumo humano, devido a sua variedade e propriedades nutricionais, no entanto, geram uma grande quantidade de resíduos como a casca de coco, aparas, brotos, rejeitos de polpa, coco seco derramado e um grande volume de água residuária com elevado teor de óleos, graxas e carga orgânica. Esses resíduos quando descartados de forma não adequada geram sérios problemas ambientais, fazendo-se necessário um tratamento adequado para esses resíduos (GOMES et al., 2014).

Para o tratamento de resíduos líquidos, os processos usuais de purificação são processos biológicos, físicos ou químicos comuns, muitas vezes utilizados em série até obter a qualidade desejada. Apesar de seu uso regular, em alguns casos, esses métodos não são eficazes para adequação do efluente não atendendo o grau de pureza exigido pela legislação para descarte ou

para reutilização no processo. Portanto, tem-se a necessidade do desenvolvimento de novas tecnologias e processos emergentes de remediação de água.

Dentre os novos processos de tratamento de efluentes, os Processos de Oxidativos Avançada (POAs) têm sido considerados promissores usados tanto individualmente ou em conjunto com processos convencionais (ALCALÁ-DELGADO et al., 2018; BUSTILLO-LECOMPTE; COLINA-MARQUEZ; REHMANN, 2020; RIBEIRO et al., 2020). De acordo com El Nemr e colaboradores (2018) os POAs são baseados em processos físico-químicos e são processos de tratamento de água que envolvem a geração e o uso *in situ* de radicais hidroxila ( $\cdot\text{OH}$ ) ou outras espécies de grande poder oxidante (como  $\text{H}_2\text{O}_2$  ou  $\text{O}_2^-$ ), em certa quantidade para cumprir seu objetivo, a temperatura e pressão próximas aos ambientes.

Assim, o seu principal objetivo é purificar a água tornando inofensivos os poluentes existentes, eliminando, na maioria dos casos, os efeitos nocivos dos produtos intermediários e conseguindo a mineralização completa dos referidos poluentes em  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  e sais ou ácidos inorgânicos. Os POAs são considerações processos verdes, pois geram como resíduo apenas  $\text{H}_2\text{O}$ , no entanto, a degradação de compostos complexos por POAs pode gerar compostos intermediário, não degradáveis tanto ou mais tóxicos que os compostos iniciais (RIZZO, 2011).

Para avaliar este cenário há necessidade de estudos complementares envolvendo a avaliação da toxicidade dos efluentes tratados seus impactos sobre diversos organismos como bioindicadores. Estes estudos avaliam a integração dos efeitos de todos os contaminantes presentes sobre o meio ambiente, avaliando as causas do despejo das mais complexas misturas de poluentes de um modo abrangente e realístico. Os estudos toxicológicos não isenta a necessidade de análises físico-químicas, vem apenas complementar a avaliação do efluente tratado (CASTAÑEDA-JUÁREZ et al., 2019).

No tratamento de efluente, na maioria das vezes é necessário a utilizar mais de um processos para atingir a qualidade desejada. Desta forma, o objetivo deste trabalho é desenvolver sistemas modulares compostos por processos oxidativos avançados de maneira isolada ou associada para o tratamento do resíduo líquido de uma indústria de beneficiamento de coco. Além dos parâmetros físico-químicos, será avaliada a toxicidade do efluente tratado visando a adequação do resíduo para o descarte ou reuso pós-tratamento. Espera-se, ao fim do estudo, ter um sistema modular composto por sistemas primários, secundários e reatores de

características foto-eletróquímicas, que seja capaz de tratar diferentes tipos de efluentes, a fim de que possa ser futuramente aplicado e transferido na indústria, levando em consideração diferentes aspectos a nível operacional, como custos, vantagens e desvantagens.

## **2. OBJETIVOS**

### **2.1 Geral**

Desenvolver um sistema modular composto de POAs visando o tratamento de efluente sintético gerado pela indústria de beneficiamento de coco.

### **2.2 Específicos**

- Medir a eficiência dos POAs na remoção de DQO e turbidez do efluente sintético da indústria de beneficiamento de coco, visando à adequação para descarte e possível reuso;
- Avaliar a influência das condições experimentais no tratamento de efluentes oriundos da indústria de beneficiamento de coco;
- Estimar a possibilidade da combinação de técnicas de tratamento em favor da eficiência do processo;
- Quantificar os níveis de ecotoxicidade do efluente pós-tratamento com diferentes organismos vegetais e animal.

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 Aplicações de processos de oxidação avançados (POAs)

Atualmente, o crescimento populacional aliado ao desenvolvimento da atividade industrial tem causado um aumento considerável no volume de resíduos gerado, demandando o tratamento eficiente desses resíduos (UNITED NATIONS EDUCATIONAL, SCIENTIFIC AND CULTURAL ORGANIZATION, 2017). Os efluentes, tanto urbanos quanto industriais, apresentam uma composição físico-química muito variada que condiciona o processo a ser realizado para o seu tratamento. As restrições legais em matéria ambiental e, especificamente, no que diz respeito a descargas poluentes e tratamento de águas residuais são cada vez mais severas, o que obriga a maior parte das indústrias a instalar unidades de tratamento de águas e efluentes.

No Brasil, o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) estabelece limites de concentrações para constituintes químicos presentes nos efluentes, e qualquer outro agregado físico presente no mesmo, onde, a qualidade do efluente tratado deve estar diretamente ligada ao seu corpo receptor, independentemente de onde esse efluente seja formado, antes de chegar ao destino final, esse efluente precisa passar por um tratamento específico que garanta a legitimidade da qualidade dele após o tratamento. O CONAMA juntamente com o Conselho Nacional de Recursos Hídricos (CNRH) e a Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) dá as diretrizes básicas para o estabelecimento de padrões de qualidade para o lançamento de águas residuárias em corpos de água. A Tabela 1 apresenta o que NBR 13969:1997 (Confirmada em 2008) e a Resolução nº 430/2011 define como padrões de qualidade de água, para indústrias de alimentos.

Tabela 1 – Padrões de qualidade do efluente industrial segundo a Resolução 430/2011 do CONAMA

(continua)

<b>Características</b>	<b>Unidades</b>	<b>Varição Max. permitida</b>
pH	-	5 - 9
Sólidos sedimentáveis	mL/L	1,0
Temperatura	°C	40
Arsênio Total	mg/L	0,5
Bário	mg/L	5,0
Boro Total	mg/L	5,0

Tabela 1 – Padrões de qualidade do efluente industrial segundo a Resolução 430/2011 do CONAMA

(continuação)

<b>Características</b>	<b>Unidades</b>	<b>Variação Max. permitida</b>
Chumbo	mg/L	0,5
Cianetos	mg/L	0,2
Cobre	mg/L	1,0
Cromo total	mg/L	0,5
Estanho	mg/L	4,0
Ferro total	mg/L	15,0
Mg <sup>+2</sup> solúvel	mg/L	1,0
Fluoretos	mg/L	10,0
Merúrio total	mg/L	0,01
Nitrogênio amoniacal	mg/L	20,0
Níquel total	mg/L	2,0
Sulfetos	mg/L	1,0
Zinco total	mg/L	5,0
Clorofórmio	mg/L	1,0
Dicloroetano / Tricloroetano	mg/L	1,0
Óleos minerais, vegetais e animais	mg/L	20,0

(conclusão)

Fonte: Adaptado de (Resolução 430/2011 do CONAMA).

Nos últimos anos, as atenções se voltaram para a eliminação de compostos químicos, principalmente de natureza orgânica, que são resistentes à degradação fotolítica, biológica e química, devido à alta complexidade de suas estruturas químicas. Esses poluentes, mesmo em concentrações muito baixas, podem representar um sério problema para os ecossistemas, bem como para os seres humanos. Esses poluentes são chamados de poluentes emergentes (JONES; DE VOOGT, 1999; LIBER et al., 2019) e seu efeito no meio ambiente não depende apenas da concentração em que estão presentes, mas também de outros fatores como persistência, capacidade de bioacumulação, tempo de exposição e mecanismos de transformação e eliminação. Nessa classe de poluentes inclui produtos farmacêuticos e de higiene pessoal, pesticidas, medicamentos ou hormônios, entre outros. A presença desses no meio ambiente é derivada tanto das atividades industriais (indústria química, usinas, incineradoras etc.), quanto de fontes domésticas, transportes, aterros sanitários, atividades agropecuárias, resíduos hospitalares, entre outras.

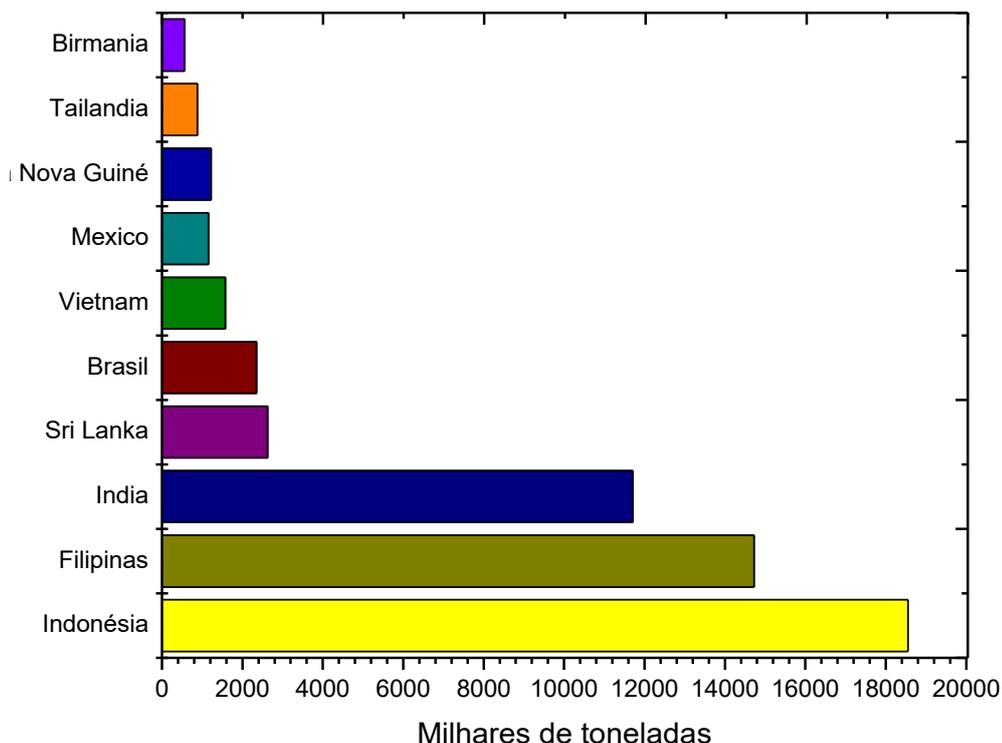
Os processos convencionais de tratamento existentes nas estações de tratamento de água e esgoto urbano não são capazes de eliminar este tipo de poluentes, por isso passam a jusante,

contribuindo para agravar o problema ambiental, causando profundas mudanças ecológicas como: ecologia da sucessão, o desenvolvimento de doenças em seres vivos, ou a proliferação das bactérias multirresistentes (BOU et al., 2000). Por isso, é necessário desenvolver novos processos de tratamento que possibilitem a eliminação efetiva desse tipo de poluente. Nesse contexto, os processos de oxidação avançada (POAs) vêm sendo postulados como uma alternativa eficaz para a eliminação desse tipo de poluentes (OTURAN; AARON, 2014).

### 3.2 A indústria de processamento de coco

A diversidade de subprodutos do coco presentes no mercado explica-se pelas múltiplas possibilidades que esta cultura apresenta para satisfazer as mais variadas necessidades humanas, tanto do ponto de vista alimentar como não alimentar. No mercado internacional, os maiores produtores mundiais de coco são liderados por países asiáticos como Indonésia, Filipinas, Índia e Sri Lanka onde a industrialização de subprodutos e ao desenvolvimento de sua capacidade exportadora são claves no desenvolvimento da economia. Na mesma proporção do Sri Lanka e da Tailândia estão o México e o Brasil (Figura 1), que além do consumo nacional per capita doméstico, apresentam consumo flutuante derivado da indústria do turismo (FAO, 2018).

Figura 1 - Principais países produtores de coco no mundo em 2018



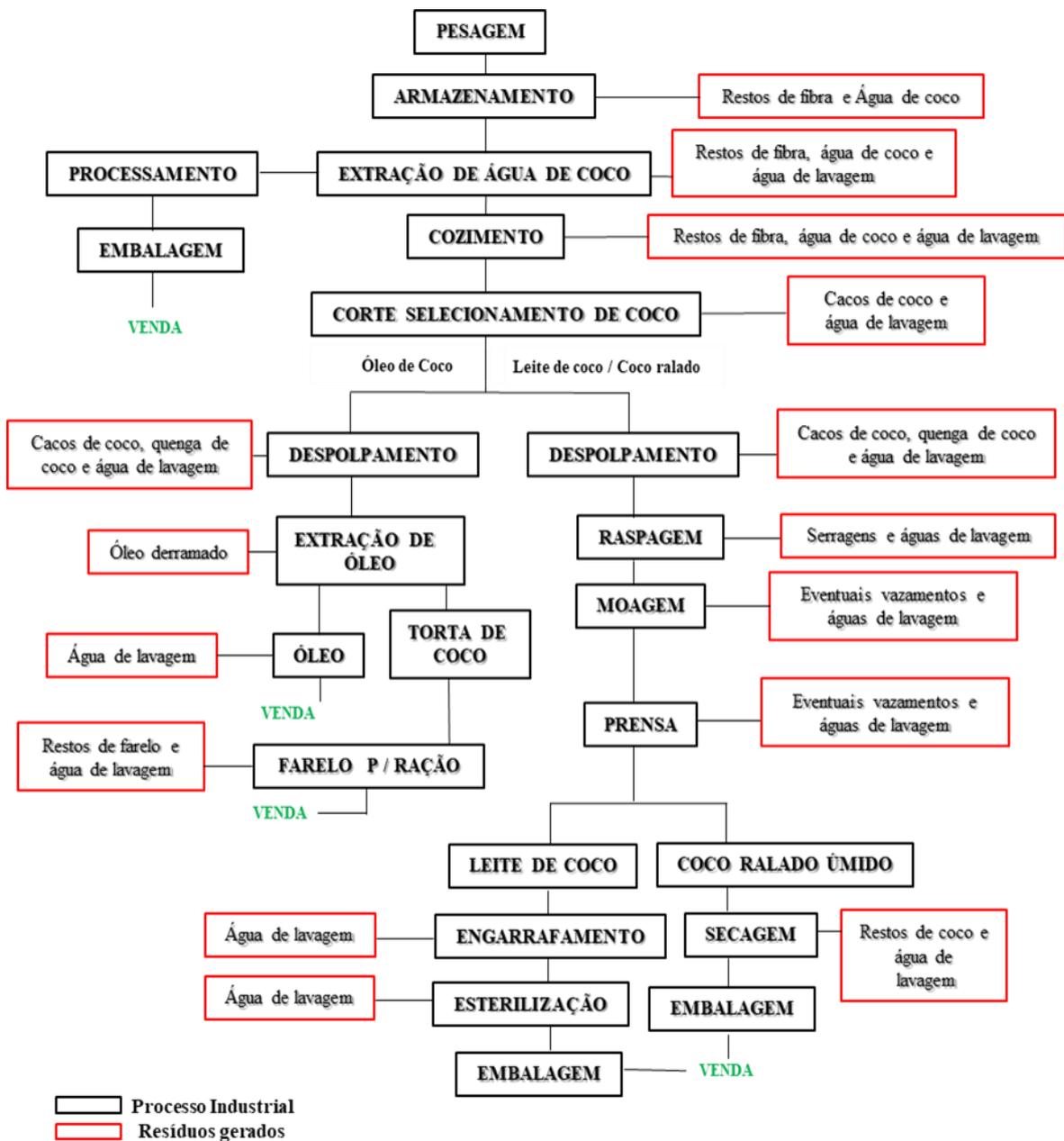
Fonte: Adaptado de (FAO, 2018)

O consumo de produtos derivados do coco apresenta um crescimento muito mais rápido do que a produção dessa fruta tropical. Nos últimos anos, várias empresas no mundo se aventuraram na produção de produtos derivados do coco, por exemplo: óleo, snacks de coco desidratado, produtos cosméticos como sabonetes ou cremes, etc., agregando-se à tendência de consumo mundial com propriedades antivirais, antibacterianas e antiprotzoárias (ADARSHTRADER, 2021). O alto teor de ácido láurico por exemplo, permite seu uso na indústria cosmética e na fabricação de sabonetes; assim como o ácido cáprico também reconhecido por sua propriedade antimicrobiana. Alguns estudos indicam que a gordura natural do coco normaliza os lipídios do corpo humano, protege contra os danos do álcool no fígado e melhora a resposta anti-inflamatórias do sistema imunológico (CRESPILHO; SANTANA; REZENDE, 2004).

No Brasil, a produção de coco seco é destinada basicamente à produção de produtos naturais e / ou industrializados (coco moído e leite de coco), com foco na produção de água de coco. A ordem de produção do coco verde brasileiro vem se consolidando, não só pelo aumento da área de plantio e de variedades aptas para a produção de água, mas também pelo aumento do consumo de água de coco, principalmente devido a busca de hábitos mais saudáveis pela população. Assim, nos últimos anos, esse segmento de mercado tem crescido significativamente e as perspectivas de comercialização de água de coco no mercado externo nacional e brasileiro são boas (MARTINS; JESUS JÚNIOR, 2014).

Em Alagoas a produção anual para o ano 2020 foi superior a 97 milhões, ocupando o 7º lugar em produção nacional. Sua área cultivada é superior a 20 mil hectares com um rendimento médio de 662 kg/há, sendo em sua maioria pequenos agricultores (IBGE, 2020). Embora, cerca de 4 milhões de toneladas de subprodutos e resíduos originários da exploração do coqueiro são produzidas. Deste total, 1,85 milhões de toneladas são de casca e 1,65 milhões são de folhas secas que, na maioria das vezes, são descartadas como lixo nas propriedades, eliminando-se sem um uso específico; matérias-primas finitas e renováveis de alto valor (MARTINS; JESUS JÚNIOR, 2014; SILVA MARTINS et al., 2016). Com uma grande e significativa quantidade de resíduos líquidos (Figura 2), tem-se pouca informação sobre a composição deste efluente, possivelmente devido à complexidade da sua composição com um grande teor de óleos e graxas, turbidez, sólidos suspensos e carga orgânica.

Figura 2 – Fluxograma de funcionamento da indústria de coco



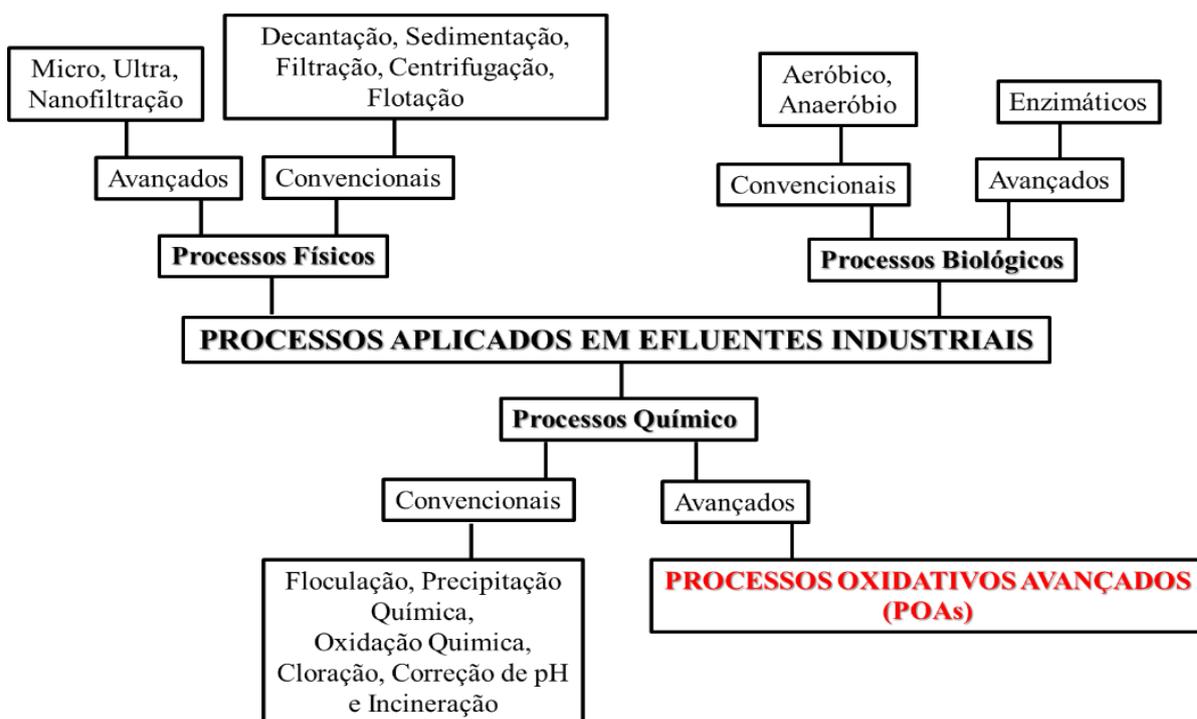
Fonte: Adaptado de (SOLETTI; CARVALHO; NETO, 2015; MARTINS; JESUS JÚNIOR, 2014)

Geralmente, os resíduos sólidos são reaproveitados na unidade industrial como combustível para alimentação dos sistemas de geração de vapor que abastecem a fábrica. Quanto aos resíduos líquidos, um volume considerável de óleo é extraído depois de uma caixa de retenção de graxa (tratamento primário-físico); onde após esta operação, o efluente final ainda apresenta uma concentração muito elevada de óleos e gorduras, sendo necessário bombeá-lo para uma unidade de tratamento de efluentes para remoção dos poluentes. (SOLETTI; CARVALHO; NETO, 2015).

### 3.3 Tratamento de efluentes industriais

Existem muitos métodos empregados no tratamento de efluentes, principalmente quando estes contêm compostos orgânicos. Dentre eles, o mais difundido é o tratamento biológico, o qual utiliza microrganismos sejam anaeróbicos ou aeróbicos capazes de degradar a matéria orgânica. Apesar da vantagem de tratamento de grandes volumes de efluente, com custo baixo, os sistemas demandam uma área física grande, ocorre exalação de odores durante o processo e geração de grandes quantidades de lodo. Por outro lado, não é útil no caso da presença de compostos recalcitrantes a degradação biológica (PAN et al., 2021; PIRVU et al., 2018). A Figura 3 esquematiza, de maneira geral, os principais métodos de tratamento de efluentes industriais.

Figura 3 - Organograma das classes de tratamento de efluentes



Fonte: Adaptado de (JIMÉNEZ et al., 2018).

Atualmente, sistemas de tratamento baseados em plantas aquáticas, implantados em pântanos, estão sendo empregados no tratamento de efluentes (LIU et al., 2021). Se trata de um método sustentável, sendo uma alternativa aos métodos convencionais utilizados nas estações de tratamento de esgoto para a remoção de contaminantes como sólidos suspensos e metais pesados. Nesse sistema, processos químicos, físicos e biológicos podem ocorrer

simultaneamente e ajuda na remoção. Outro tratamento bastante utilizado nas estações de tratamento de esgoto é o físico-químico, em que se destacam os métodos de filtração, adsorção, coagulação e flotação. Caracterizam-se pela separação do poluente da água, no entanto ocorre a formação de grandes quantidades de lodo, sem a efetiva degradação do poluente, que precisa subsequentemente ser tratado (HOMLOK et al., 2021). Os tratamentos químicos vêm apresentando uma enorme aplicabilidade em sistemas ambientais. A incineração se constitui como um dos procedimentos mais clássicos para a degradação de resíduos. No entanto, sua utilização pode levar a formação de compostos ainda mais tóxicos. Outra possibilidade é a utilização de compostos químicos altamente oxidantes, entretanto, na maioria dos casos, eles não promovem a total mineralização dos poluentes e possivelmente pode ocorrer também a formação de compostos mais tóxicos principalmente quando se utiliza cloro ativo (JIMÉNEZ et al., 2018).

### **3.4 Processos Oxidativos Avançados (POAs)**

Devido à necessidade de um tratamento mais eficiente dos efluentes industriais, para atender aos limites de uma legislação ambiental, novas tecnologias têm sido desenvolvidas nas últimas décadas. Dentre as tecnologias mais promissoras, encontram-se os denominados processos oxidativos avançados baseados na geração de radicais hidroxila ( $\bullet\text{OH}$ ), espécies altamente oxidantes e não seletivas que podem promover a degradação de vários compostos poluentes em poucos minutos (TANVEER et al., 2022; HILLES et al., 2019; RAMOS et al., 2019; BRILLAS; MARTÍNEZ-HUITLE, 2015). Além disso, os radicais  $\bullet\text{OH}$  podem modificar a estrutura química de compostos orgânicos recalcitrantes tornando-os compostos mais simples, com um maior potencial de serem assimilados e metabolizados por microrganismos e conseqüentemente, maior biodegradabilidade (MANDAL, 2018; JIMÉNEZ et al., 2018).

Segundo Moreira e colaboradores (2017) os radicais hidroxila gerados pelos POAs são principalmente aplicáveis em efluentes contendo compostos biorefratários. Esses compostos são ou podem ser convertidos em produtos menos tóxicos e podem, assim, ser tratados biologicamente. A eficácia dos POAs depende da taxa de geração dos radicais livres e do contato desses com os compostos refratários presentes nos efluentes. Para efetiva oxidação dos compostos orgânicos recalcitrantes, os radicais  $\bullet\text{OH}$  devem ser gerados continuamente *in situ* devido a sua elevada instabilidade. Algumas das vantagens e desvantagens do uso dos POAs no tratamento de efluentes estão apresentadas na Tabela 2.

Tabela 2- Vantagens e desvantagens na utilização de POAs para o tratamento de efluentes

<b>Desvantagens</b>	<b>Vantagens</b>
Necessitam, em alguns processos, de grandes tempos de residência.	Possuem potencial para transformar compostos refratários em constituintes biodegradáveis.
É necessário mão de obra treinada de bom nível técnico	Proporciona a mineralização completa de alguns contaminantes. Usualmente não há geração de lodo
Podem formar subprodutos de reação indesejáveis	Não transferem de fase os poluentes (como ocorre nas técnicas de carvão ativado e membranas), mas sim transformam quimicamente os compostos
Os custos podem ser elevados em alguns casos	Consumem menos energia que outros métodos (por exemplo, comparando com a incineração)

Fonte: Adaptado de (SILLANPÄÄ; NCIBI; MATILAINEN, 2018; JIMÉNEZ et al., 2018).

Os POAs podem ser divididos em dois grupos, os que envolvem reações heterogêneas, na presença de catalisadores sólidos metálicos (catalisadores à base de dióxido de titânio ou ferro, por exemplo), e os que envolvem reações homogêneas, como os processos que utilizam  $H_2O_2$ , radiação visível ou UV e  $O_3$ , irradiados ou não (ALMAGUER; CRUZ; DA FONSECA, 2021; FAN et al., 2021; JIMÉNEZ et al., 2018). A variabilidade dos POAs reside no fato de que os radicais hidroxila pode ser gerados a partir de diferentes fontes. Várias combinações fotoquímicas, químicas e eletroquímicas têm sido investigadas para gerar radicais hidroxila para tratamento de efluentes industriais (ISMAIL; SAKAI, 2022).

O desenvolvimento desse tipo de processos, bem como sua otimização para aumentar a eficiência da degradação de poluentes orgânicos, tornou-se um tema de grande interesse. Além disso, os POAs podem ser desenvolvidos sozinhos ou acoplados a outros processos físico-químicos e biológicos para aumentar a biodegradabilidade e diminuir a toxicidade da água, melhorando assim a eficiência do tratamento. É uma família de tecnologias que inclui todos os processos catalíticos e não catalíticos que utilizam a alta capacidade oxidante do radical hidroxila, e que diferem entre si na forma como o referido radical é gerado. Os POAs podem ser classificados em processos fotoquímicos e não fotoquímicos (XIAO et al., 2018).

Os processos mais comuns são Fenton ( $H_2O_2$  e  $Fe^{2+}$ ), que pode ser irradiado ou eletrizado (Foto-Fenton e Eletro-Fenton), a fotocatalise heterogênea (com  $TiO_2$  ou outros catalisadores) com luz solar ou UV, a ozonização (que pode ser combinada com  $H_2O_2$ , radiação

UV e catalisadores) e a peroxidação (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), que pode ser também irradiada (JIMÉNEZ et al., 2018). Alguns exemplos de sistemas homogêneos e heterogêneos de POAs, submetidos ou não a irradiação, estão apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 - Sistemas típicos de processos oxidativos avançados (POAs)

Sistema Homogêneo		Sistema Heterogêneo	
Com Irradiação	Sem Irradiação	Com Irradiação	Sem Irradiação
US*			
UV**			
O <sub>3</sub> /UV	O <sub>3</sub> / H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>		
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV	O <sub>3</sub> / •OH	TiO <sub>2</sub> /O <sub>2</sub> /UV	
Feixe de elétrons	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> / Fe <sup>2+</sup>	TiO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV	Eletro-Fenton
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /US	(Fenton)		
UV/US			
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV/Fe <sup>2+</sup> (Foto-Fenton)			

\*US: Ultrasson , \*\*UV: Ultravioleta

Fonte: JIMÉNEZ et al., 2018

O uso do radical hidroxila como agente oxidante, possui um alto potencial oxidativo quando comparado a outros agentes oxidantes como se pode verificar na Tabela 4. Além do potencial de oxidação, as constantes das reações entre os radicais •OH e os poluentes orgânicos também são muito elevadas (10<sup>8</sup> a 10<sup>10</sup> M<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>) (MUDDMANN et al., 2021; JIMÉNEZ et al., 2018), garantindo a eficácia dos POAs tanto na capacidade de oxidação quanto do ponto de vista cinético.

Tabela 4 - Potencial redox de alguns oxidantes

Espécie	Reação	Volts (V)
Flúor	$F^{2+} + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons 2HF$	3,05
Radical Hidroxila	$\bullet OH_{(g)} + H^+ + e^- \rightarrow H_2O$	2,81
Oxigênio Atômico	$O_{(g)} + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons H_2O$	2,42
Ozônio	$O_3 + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons O_2 + H_2O$	2,07
Peróxido de hidrogênio	$H_2O_2 + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons 2 H_2O$	1,77
Permanganato	$MnO_4^- + 4H^+ + 3e \rightleftharpoons MnO_2 + 2H_2O$	1,68
Cloro	$Cl_{2(g)} + 2e \rightleftharpoons 2Cl^-$	1,36
Dióxido de cloro	$ClO_2 + H^+ + e \rightleftharpoons HClO_2$	1,28
Iodo	$I_2 + 2e \rightleftharpoons 2I^-$	0,53

Fonte: JIMÉNEZ et al., 2018

Entre as reações químicas importantes que ocorrem na água estão as do radical hidroxila livre •OH, que é um produto reativo da decomposição da água que apresenta fortes propriedades oxidantes. As reações do radical hidroxila são importantes em sistemas químicos e biológicos.

Em sistemas químicos, essas reações podem ser etapas fundamentais na hidroxilação e oxidação de sistemas aquoso-orgânicos, na oxidação de íons inorgânicos e complexos iônicos e no início da polimerização. Conforme Mahdi e colaboradores (2021) e Deng (2015), os radicais hidroxila  $\cdot\text{OH}$  podem reagir com os compostos orgânicos por adição de radicais, abstração de hidrogênio, e transferência de elétrons e reações radical-radical.

**Abstração de átomo de hidrogênio:** Os radicais hidroxila formados são capazes de oxidar compostos orgânicos por abstração de hidrogênio, gerando radicais orgânicos (Equação 1) e posteriormente ocorre adição de oxigênio molecular formando radicais peróxido (Equação 2), intermediários que iniciam reações térmicas em cadeia levando à degradação até  $\text{CO}_2$ , água e sais inorgânicos. A reação por abstração de hidrogênio ocorre geralmente com hidrocarbonetos alifáticos:



**Transferência eletrônica:** Reações de transferência eletrônica ocorrem quando a adição eletrolítica e abstração de hidrogênio são desfavorecidas, como no caso de hidrocarbonetos clorados (Equação 3).



**Reações radical-radical:** Também podem ocorrer, no entanto, são indesejáveis do ponto de vista de oxidação dos compostos orgânicos, pois consomem radicais  $\cdot\text{OH}$ , prejudicando a eficiência do processo de fotodegradação, equações 4 e 5.



A predominância de uma ou outra reação dependerá de vários fatores, entre eles a presença e concentração do substrato orgânico, bem como sua biodegradabilidade.

**Adição eletrofílica:** Adição eletrofílica de radical hidroxila a compostos orgânicos que contêm ligações duplas, que resulta na formação de radicais orgânicos, como mostrado na Equação 6. Ocorre, geralmente, com hidrocarbonetos insaturados ou aromáticos:



Os processos oxidativos avançados (POAs) sofrem a influência de vários fatores, como a concentração do contaminante orgânico e do oxidante utilizado, a presença e concentração de oxidantes auxiliares, características da fonte luminosa, do sistema de operação, dos parâmetros e da geometria hidrodinâmica do reator, pH, temperatura, e presença de ânions (JIMÉNEZ et al., 2018).

#### 3.4.1 Reação de Fenton

O tratamento por Fenton consiste na decomposição de  $\text{H}_2\text{O}_2$  em radicais hidroxilas em meio ácido catalisada por  $\text{Fe}^{2+}$ , conforme Equação 7 a seguir, onde  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$  representam as espécies hidratadas,  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$  e  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ , respectivamente (DUTTA et al., 2019; AMORIM et al., 2013).



De acordo com El-Ghenymy e colaboradores (2015), esta reação depende do pH do meio reacional e as melhores degradações de matéria orgânica acontecem em pH próximo a 3,0. A queda na eficiência do processo em pH acima desse valor é explicada pela formação e precipitado de ferro na forma de  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , prejudicando a produção de  $\cdot\text{OH}$ . Por outro lado, em meio mais ácido, ocorre a formação de diferentes espécies complexadas de ferro em solução, que reagem mais lentamente com o peróxido, além da formação do íon estável  $\text{H}_3\text{O}_2^+$ , que reduz a possibilidade de produção de radicais hidroxila.

Enquanto o peróxido de hidrogênio disponível no sistema, as espécies de ferro serão continuamente cicladas entre  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$ , a menos que reações adicionais resultem na formação de óxidos e hidróxidos de ferro com baixa solubilidade (CUI et al., 2014), o que depende do pH do meio, ou que o ferro se complexa com algum composto e fique indisponível para a

reação. Dentre as várias reações entre o ferro e o peróxido de hidrogênio que ocorrem no sistema reacional, destacam-se (Equações 8 a 11):



No final do ciclo de reações, quando a quantidade de substratos diminui no meio, os radicais formados podem reagir com o  $\text{Fe}^{2+}$ , conforme as Equações 12 e 13.



É importante salientar que diversos mecanismos paralelos às reações descritas acima ocorrem simultaneamente, sendo muitos deles prejudiciais aos processos de oxidação por sequestrarem radicais hidroxila ( $\bullet\text{OH}$ ), reduzindo a capacidade efetiva do tratamento. Para cada sistema de POAs existem condições ótimas de operação que devem ser estudadas e definidas previamente. As principais variáveis na condução dos processos oxidativos avançados são a dosagem de reagentes, o pH do meio e a temperatura, o tempo de reação, a velocidade de agitação e o comprimento de onda, quando o sistema utiliza radiação (BRILLAS, 2020).

O processo de degradação de contaminantes com Fenton vem sendo estudado nos últimos anos por sua simplicidade e pelos bons resultados que vem alcançando. Além disso, esse processo é um dos menos onerosos dentre os POAs. Dentre as desvantagens relacionadas ao uso do processo de Fenton para tratar efluentes estão a necessidade de se ajustar o pH da reação para valores próximos a três e depois neutralizar o efluente, a geração de lodo químico que deve ser adequadamente disposto e a possibilidade de formação de compostos intermediários desconhecidos no processo (LÓPEZ-VELÁZQUEZ et al., 2021).

No processo de Fenton, a dosagem ótima de reagentes é fundamental para a eficácia e para melhorar a relação custo-benefício do tratamento, e varia de acordo com o tipo e característica do efluente. Enquanto a quantidade de peróxido é importante no sentido de obter a melhor eficiência de degradação, a concentração de ferro exerce influência sobre a cinética da reação. Entretanto, a presença desses reagentes em excesso pode ser prejudicial, pois ambos podem capturar radicais hidroxila (BRILLAS, 2020; RAMOS et al., 2019; JIMÉNEZ et al., 2018).

#### 3.4.2 Os processos oxidativos Eletroquímico (POAEs)

O processo eletroquímico fundamenta-se na aplicação de um potencial capaz de reduzir ou oxidar a molécula de interesse. Neste processo os radicais hidroxila ( $\bullet\text{OH}$ ) são produzidos eletronicamente em uma reação anódica, diretamente da água que está sendo tratada, sem a necessidade de adição de substâncias químicas. Neste caso o elétron é o principal reagente, evitando o uso de outros compostos químicos que podem ser tóxicos. Surgem então, novos processos que são chamados processos avançados de oxidação eletroquímica (POAEs) que podem evitar algumas das desvantagens dos POAs (BRILLAS; GARCIA, 2020).

Deste modo, o tratamento eletroquímico é um processo de degradação de substâncias orgânicas que apresenta vantagens em relação aos tratamentos convencionais. Dentre as vantagens está a não necessidade de adição de compostos oxidantes, pois o elétron age como um reagente limpo. Outra vantagem do tratamento eletroquímico é o controle dos parâmetros de potencial e corrente, possibilitando assim a automação de plantas piloto de tratamento de efluentes (RAMOS et al., 2019; CHARDON et al., 2017; LAN et al., 2017).

Assim, de acordo com Martinez-Huitle (2015), entre as características que tornam atrativo o tratamento eletroquímico, destacam-se: facilidade de automação, compatibilidade ambiental, baixo custo efetivo, versatilidade e eficiência de energia. Podem ocupar uma área física consideravelmente menor, podem ser utilizados como tratamentos prévios ou isolados, e podem decompor totalmente os poluentes orgânicos substituindo, em alguns casos, os processos biológicos.

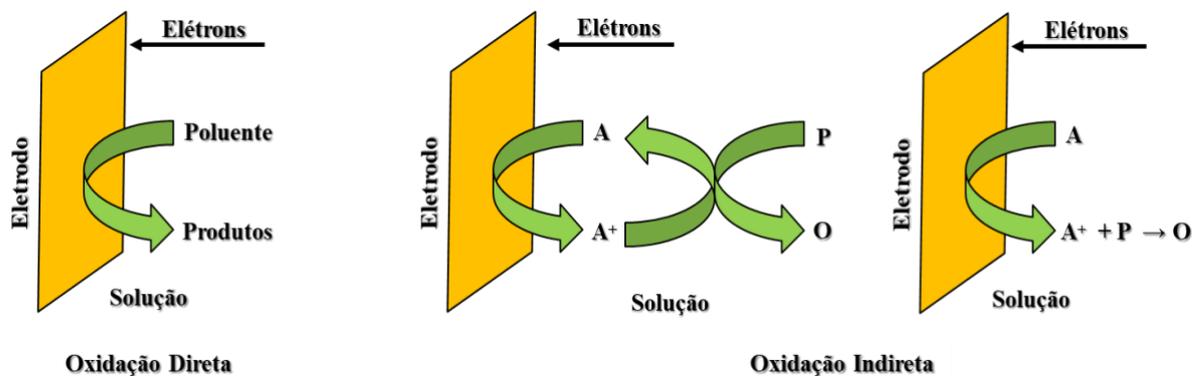
As vantagens do emprego da tecnologia eletroquímica nos processos de tratamento de compostos orgânicos são numerosas. No entanto, apresenta o inconveniente de que a

transferência de carga (elétrons) é um processo heterogêneo que ocorre sobre superfícies (eletrodos). Isto implica que o processo eletroquímico seja especialmente sensível devido a existência de limitações na transferência da espécie a oxidar ou reduzir na superfície eletródica e as características desta superfície, tais como propriedades eletrocatalíticas, seletividade até uma determinada reação, estabilidade física ou química, entre outros (MARTÍNEZ-HUITLE; BRILLAS, 2009).

Com base nos mecanismos propostos por Feng e Johnson (1990) e Comminellis (1994) o processo de tratamento eletroquímico envolvendo oxidação pode ser dividido em duas formas: oxidação direta ou transferência direta de elétrons do contaminante para o ânodo, onde os compostos orgânicos são adsorvidos e oxidados na superfície do eletrodo por meio de transferência direta de elétrons que não é tão eficaz e gera alta concentração de moléculas por degradação oxidativa e a oxidação indireta, mediada por radicais hidroxila ( $\bullet\text{OH}$ ) ou por espécies eletrogeradas altamente reativas, produzidas pela descarga de água ou íons presentes no ânodo (por exemplo,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\bullet\text{OH}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ , etc.).

O poder oxidante destas espécies provoca uma mineralização total ou parcial, dependendo do tempo de aplicação da corrente e/ou potencial, e do material do ânodo. Neste tipo de oxidação as espécies oxidantes de oxigênio, do tipo  $\bullet\text{OH}$  são produzidas em sítios ativos do material do ânodo, estes radicais podem reagir com os poluentes orgânicos, ou serem decompostos. Na Figura 4 pode-se observar o esquema de oxidação direta e indireta.

Figura 4 - Mecanismo de oxidação direta e indireta



Fonte: Adaptado de (RAJESHWAR; IBANEZ, 1997).

Materiais eletrodicos específicos como os Ânodos Dimensionalmente Estáveis (ADE), patenteado pela Diamond Shamrock Technologies S.A., também chamados de Dimensionally Stable Anodes DSA®, tem apresentado resultados promissores, pois, apresentam uma elevada estabilidade química, mecânica e atividade catalítica para a degradação de vários compostos orgânicos (ABDALRHMAN; EL-DIN, 2020).

Eles são constituídos por um suporte metálico (frequentemente titânio) sobre o qual é depositada uma mistura de óxidos de metal de transição. Estas, podem ser formadas por óxidos electrocataliticamente ativos como RuO<sub>2</sub>, IrO<sub>2</sub> e Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, e um ou mais óxidos semicondutores adicionados para melhorar a seletividade e a estabilidade como por exemplo, TiO<sub>2</sub>, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, ZrO<sub>2</sub> (OLVERA-VARGAS et al., 2021; ABDALRHMAN; EL-DIN, 2020; BRILLAS; GARCIA, 2020).

O mecanismo de oxidação de substratos orgânicos está relacionado à intermediação do catalisador e dos estados de óxidos superiores envolvidos, os quais apresentam uma dependência do pH do meio reacional. A mudança do mecanismo de oxidação em função do pH da solução é consistente com a propriedade dos eletrodos de óxidos em ter sua superfície coberta por grupos •OH que dissociam-se resultando em espécies carregadas positivamente ou negativamente, dependendo do pH da solução (OLVERA-VARGAS et al., 2021).

Os sítios ativos superficiais carregados se ligam a grupos OH<sup>-</sup> ou H<sup>+</sup> do meio, formando espécies hidratadas. Sua composição depende da capacidade de coordenação do metal no lattice e do pH da solução. Estas espécies hidratadas são os intermediários responsáveis pela reação entre o eletrodo e as espécies em solução (RAMOS et al., 2019). De acordo com Zanta e colaboradores (2010), na primeira etapa (Equação 14), H<sub>2</sub>O em meio ácido ou OH<sup>-</sup> (meio básico) é oxidada(o) na superfície dos eletrodos formando o radical hidroxila adsorvido:



A etapa seguinte do mecanismo depende da natureza do óxido. Para óxidos cujos cátions não apresentam estados de oxidação elevados (p. ex. SnO<sub>2</sub> e PbO<sub>2</sub>), o sítio MO<sub>x</sub>(OH) é a espécie catalítica tanto para a Reação de Desprendimento de Oxigênio (RDO) quanto para a oxidação de substratos orgânicos, podendo as reações serem representadas por:



Ou



onde, a Equação 15 descreve a reação de desprendimento de oxigênio (RDO) e a Equação 16 a oxidação do substrato orgânico (representado por R). Quando o óxido possui cátions com estados de oxidação elevados (p. ex.  $\text{RuO}_2$  e  $\text{IrO}_2$ ), a equação 14 é seguida pela seguinte reação:



passando a espécie  $\text{MO}_{x+1}$  a intermediar a RDO e a oxidação de substratos orgânicos. As equações correspondentes são representadas genericamente por:



ou



O radical hidroxila ( $\bullet\text{OH}$ ) tem maior poder de oxidação que o óxido em alto estado de oxidação ( $\text{MO}_{x+1}$ ). Deste modo, quando a oxidação de substratos orgânicos é executada em eletrodos de  $\text{SnO}_2$  ou  $\text{PbO}_2$ , observa-se a degradação total do substrato à  $\text{CO}_2$  (Equação 16), tornando este tipo de óxido de interesse no tratamento e purificação de águas residuais. Por outro lado, quando a oxidação do substrato é executada em eletrodos de  $\text{RuO}_2$  e  $\text{IrO}_2$  (ambos são capazes de atingir estados de oxidação elevados), observa-se a oxidação parcial do substrato (Equação 19), tornando estes óxidos interessantes (BRILLAS; MARTÍNEZ-HUITLE, 2015).

Os eletrodos que possuem estados de oxidação superiores e o processo de oxidação que ocorre através da espécie  $\text{MO}_{x+1}$  são chamados de eletrodos ativos, já os eletrodos onde a oxidação é medida pelo radical hidroxila adsorvido (espécie  $\text{MO}_x(\bullet\text{OH})$ ) são chamados de eletrodos não ativos. Embora os mecanismos envolvidos estejam bem definidos, existe a possibilidade de que para um mesmo tipo de eletrodo o processo ocorra através de ambas as

espécies ( $MO_{x+1}$  e  $MO_x(\bullet OH)$ ), as reações envolvidas dependem fortemente das condições experimentais (BRILLAS; MARTÍNEZ-HUITLE, 2015; ZANTA et al., 2010).

### 3.4.2.1 Reações paralelas durante a oxidação eletroquímica

#### Reações de desprendimento de Oxigênio (RDO) e Cloro (RDCI)

A oxidação eletroquímica pode ocorrer em potenciais abaixo da reação de evolução de oxigênio, porém, a velocidade da reação geralmente apresenta uma cinética baixa, que depende da atividade eletrocatalítica do ânodo. O problema da oxidação eletroquímica que ocorre em valores de potenciais baixos menores que a RDO apresenta uma diminuição da atividade catalítica, devido ao efeito de envenenamento, que ocorre devido a formação de um filme polimérico na superfície do ânodo (RODRIGUES DE OLIVEIRA et al., 2012).

Olvera-Vargas e colaboradores (2021) apresentaram que os compostos orgânicos presentes em meio aquoso podem ser oxidados via eletroquímica sem que ocorra a incrustação do eletrodo, desde que a eletrólise seja realizada em potenciais anódicos altos na região da descarga da água, onde há a participação de intermediários da evolução de oxigênio (RDO). Entretanto, a eletroxidação da matéria orgânica compete com a RDO, diminuindo a eficiência do processo. Assim, vários pesquisadores têm despertado o interesse em desenvolver materiais semicondutores immobilizados em eletrodos (Tabela 5), com a finalidade de minimizar essa competição.

Tabela 5- Potencial de oxidação e sobrepotencial de desprendimentos de oxigênio para eletrodos utilizados em processos de eletroxidação.

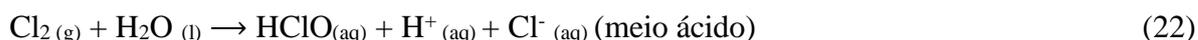
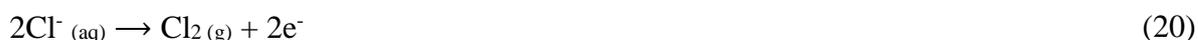
<b>Eletrodo</b>	<b>Potencial de Oxidação (V vs. EPH)</b>	<b>Sobrepotencial de desprendimento de oxigênio (V vs. EPH)</b>
RuO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub> (DAS-Cl <sub>2</sub> )	1,4-1,7	0,18
IrO <sub>2</sub> -Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (DAS-O <sub>2</sub> )	1,5-1,8	0,25
Ti/PbO <sub>2</sub>	1,8-2,0	0,50
Ti/SnO <sub>2</sub> -Sb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1,9-2,2	0,70
DDB	2,2-2,6	1,2

Fonte: Adaptado de (SUBBA RAO; VENKATARANGAIAH, 2014).

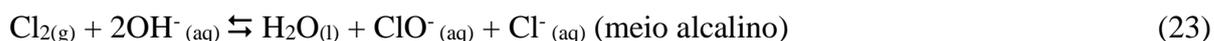
Segundo Subba Rao e Venkatarangaiah (2014), quanto maiores os potenciais de oxidação e de desprendimento de oxigênio, mais fraca será a interação do radical hidroxila o a

superfície do anodo de diversos materiais eletródicos, em meio ácido. Além das reações de oxidação descritas anteriormente, a oxidação eletroquímica da matéria orgânica na presença de íon cloreto se inicia com a etapa da descarga de água, formando o radical hidroxila adsorvido sobre o ânodo como pode-se observar na equação 14.

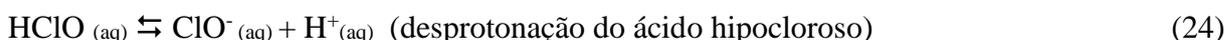
O íon cloreto sofre oxidação direta no ânodo, produzindo cloro solúvel (equação 20); quando a quantidade de cloro solúvel é alta há a formação de bolhas de gás cloro. Este pode reagir com o íon cloreto e formar o íon tricloreto ou ser hidrolisado formando o ácido hipocloroso e íons cloreto (Equação 21 e 22) (BRILLAS; MARTÍNEZ-HUITLE, 2015).



Uma vez gerado o ácido hipocloroso, ele pode se dissociar, originando o ânion hipoclorito, de acordo com a equação 23:



A desprotonação do ácido hipocloroso produzindo hipoclorito pode ser observada na equação 24:

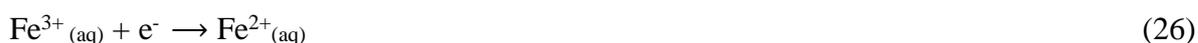


As espécies de cloro ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{HClO}$  e  $\text{ClO}^-$ ) são dependentes do pH. O cloro predomina em meio ácido ( $\text{pH} < 3$ ), os íons hipoclorito se encontram presentes em meio alcalino  $\text{pH} > 7.5$  e o ácido hipocloroso em  $\text{pH} < 7.5$  ( $K_a = 2.95 \times 10^{-8}$ ) (BRILLAS; MARTÍNEZ-HUITLE, 2015). Segundo Ramos e colaboradores (2019) constataram que apesar das espécies oxidantes de cloro muitas vezes auxiliarem na oxidação de compostos orgânicos, um grande problema desse processo é a formação de compostos organoclorados, muitas vezes mais tóxicos e nocivos à saúde humana.

### 3.4.3 Reação de eletro-Fenton

A reação de eletro-Fenton baseia-se na eletrogeração de peróxido de hidrogênio no cátodo acompanhada da adição de íons de ferro no meio reacional, como um dos processos de oxidação eletroquímica avançada muito promissor. Uma das vantagens apresentadas por este processo reside na possibilidade de uso de uma ampla faixa de pH, o que reduz o gasto de reagentes relacionado ao ajuste desse parâmetro, além que também possibilita uma considerável geração de radicais hidroxila tendo em vista a continuidade da catálise a partir do  $\text{Fe}^{2+}$  em solução (OLVERA-VARGAS et al., 2021; GANZENKO et al., 2020; ALIPOUR; AZARI, 2020; MARTÍNEZ-HUITLE; PANIZZA, 2018).

O mecanismo reacional consiste no uso de cátodos carbonáceos como o grafite, eletrodos de difusão gasosa, feltro de carbono, DDB e nanotubos de carbono que irão converter o  $\text{O}_{2(g)}$ , o qual pode ser bombeado até a superfície catódica, em peróxido de hidrogênio (Equação 25). Este irá reagir com os íons ferrosos adicionados no meio, produzindo íons férricos e hidroxila juntamente com  $\bullet\text{OH}$ . Havendo ainda a regeneração do  $\text{Fe}^{2+}$  por meio da redução do  $\text{Fe}^{3+}$  na superfície do cátodo (Equação 26), tornando o processo mais eficiente quando comparado com o Fenton convencional (GANZENKO et al., 2020; DUARTE et al., 2018; RIDRUEJO et al., 2018).



### 3.4.4 Reação de foto-Fenton

O processo foto-Fenton é um método bastante conhecido e pode ser aplicado no tratamento de vários poluentes. A fonte de radiação com comprimentos de até 400nm podem ser associadas ao processo Fenton ocorrendo a regeneração das espécies  $\text{Fe}^{2+}$  fechando o ciclo catalítico, produzindo dois radicais hidroxila da foto-ativação de cada mol de  $\text{H}_2\text{O}_2$  decomposto inicialmente (Equação 27 e 28).





O processo foto-Fenton depende de muitas variáveis: pode ser feito em condições ácidas e neutras, a temperatura envolvida na reação, a fonte de radiação e as concentrações de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e  $\text{Fe}^{2+}$ . Para minimizar a formação de radical hidroxila com lâmpadas de potências UV e desde modo evitar as reações paralelas indesejáveis, a mesma concentração de radicais hidroxila pode ser obtida utilizando uma concentração menor de íon ferroso e conseqüentemente menor quantidade de lodo é gerado (RODRIGUES-SILVA et al., 2022; BRILLAS, 2020).

#### 3.4.5 Reação foto-eletro-Fenton

O método foto-eletro-Fenton envolve a irradiação simultânea do efluente com luz ultravioleta enquanto é degradado pelo eletro-Fenton em uma célula de um único compartimento. Na presença de radiação UV, os complexos aquosos de  $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$  se decompõem, levando à formação de íons  $\text{Fe}^{2+}$  e radicais hidroxila, aceleração a ativação do  $\text{H}_2\text{O}_2$  principalmente da reação de Fenton (BRILLAS, 2020). Como consequência, a mineralização de poluentes orgânicos no processo foto-eletro-Fenton pode ser intensificada pela produção de mais  $\bullet\text{OH}$  e a aceleração adicional da reação de Fenton. Recentemente, os processos eletroquímicos têm despertado grande interesse por fornecerem meios eficazes de resolver problemas ambientais associados a diversos processos industriais, como a contaminação de efluentes por corantes sintéticos dentre outros (MURRIETA et al., 2020).

#### 3.4.6 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$

Segundo Jaen-Gil e colaboradores (2020), o  $\text{H}_2\text{O}_2$ , juntamente com a radiação ultravioleta se torna uma técnica promissora na degradação de poluentes, tendo sido aplicado no tratamento de efluentes da indústria têxtil. A geração de  $\bullet\text{OH}$  ocorre pela fotólise do  $\text{H}_2\text{O}_2$ , com a produção de dois radicais por molécula de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , conforme a Equação 28. Todavia, se o  $\text{H}_2\text{O}_2$  estiver em excesso no meio reacional, pode capturar os radicais  $\bullet\text{OH}$  formados, comprometendo a eficiência do processo (ARAUJO; YOKOYAMA; TEIXEIRA, 2006). Um dos mecanismos propostos para tais reações é mostrado pelas Equações 29-31.





A máxima absorvância do peróxido de hidrogênio ocorre em, aproximadamente 220nm. Por isso, quanto lâmpadas de baixa-pressão de vapor de mercúrio são utilizadas com essa técnica, grandes quantidades de  $\text{H}_2\text{O}_2$  são necessárias para a formação de concentrações de radicais hidroxilas. Assim, para superar esta limitação da baixa absorvidade com lâmpadas de 254nm, pesquisadores utilizam as lâmpadas de média-pressão de vapor de mercúrio, ou outros tipos de lâmpadas de alta- intensidade.

### 3.5 Avaliação ecotoxicológica

A ecotoxicologia, por definição é a junção da ecologia e da toxicologia. Ela tem sido muito utilizada dada a necessidade de obtenção de informações a respeito dos efeitos dos agentes tóxicos no ambiente. Sua aplicação é feita quando se deseja mensurar a proporção dos problemas causados por produtos químicos, resultantes de processos industriais das mais diversas atividades antrópicas (LIU et al., 2021).

Os ensaios ecotoxicológicos são utilizados para determinar tais efeitos, sendo que para isso são simuladas as reações que os agentes tóxicos causariam estando presentes no meio ambiente: na água, no solo ou em sedimentos e desta forma em contato com organismos que nele vivem. A realização de ensaios ecotoxicológicos é imprescindível para avaliar o sucesso do tratamento de efluentes, uma vez que ele irá acusar sobre a biodisponibilidade das substâncias que ainda persistiram após o tratamento e quais os efeitos destas nos organismos quando submetidos à exposição (POMPÊO et al., 2015; RIZZO, 2011; COSTA et al., 2008).

Zagatto e Bertoletti (2008) apresentam um esquema representativo do conjunto de parâmetros necessários para um estudo ecotoxicológico (Figura 5), à avaliação integrada do destino e efeitos das substâncias tóxicas no meio ambiente.

Figura 5 - Parâmetros necessários para um estudo ecotoxicológicos



Fonte: Adaptado de (ZAGATTO; BERTOLETTI, 2008)

A degradação de complexos orgânicos por POAs pode gerar compostos intermediário tanto ou mais tóxicos que os compostos iniciais. Para avaliar este cenário há necessidade de estudos envolvendo a avaliação da toxicidade e seus impactos sobre diversos organismos como bioindicadores. Estes estudos avaliam a integração dos efeitos de todos os contaminantes presentes sobre o meio ambiente, avaliando as causas do despejo das mais complexas misturas de poluentes de um modo abrangente e realístico. Entretanto esta metodologia não isenta a necessidade de análises físico-químicas (LIU et al., 2020; POMPÊO et al., 2015; RIZZO, 2011).

Os testes ecotoxicológicos são realizados com uma série de organismos de distintas espécies (Tabela 6), com metodologias padronizadas por órgãos ou institutos ambientais, levando em consideração a importância ecológica, a facilidade de manutenção em laboratório, estabilidade, e sua relação como membro de uma família que pertença à cadeia alimentar do homem. Dentre os principais grupos de organismos, utilizados em ensaios laboratoriais, destacam-se: vegetais, microcrustáceos, equinóides, oligoquetos, peixes e bactérias, representando os mais diversos ecossistemas e níveis tróficos (POMPÊO et al., 2015; RIZZO, 2011; COSTA et al., 2008; ZAGATTO; BERTOLETTI, 2008).

Tabela 6– Alguns organismos usados na avaliação ecotoxicológica

<b>Organismo</b>	<b>Tipo de teste</b>	<b>Referência</b>
<i>Lactuca sativa</i> (Alface)	<b>Teste de germinação:</b> Para ensaios de toxicidade com a planta, consideram-se as vantagens do teste de germinação, pois são de baixo custo e simplicidade. Sendo que os problemas de toxicidade em uma planta surgem quando constituintes (íons tóxicos) do solo ou da água são absorvidos e acumulados em seus tecidos em concentrações suficientes altas para provocar danos e reduzir seus rendimentos.	SOBRERO; RONCO, 2004
<i>Solanum lycopersicum</i> (Tomate)		VIDIGAL et al., 2006
<i>Allium cepa</i> L. (Cebola)	<b>Fitotoxicidade:</b> Se observam a inibição do crescimento das raízes, peso das raízes, ganho de peso dos bulbos (cebola) comparando a exposição entre uma substância poluente a o grupo controle. Fácil execução/qualidade ambiental. A seleção deste organismo vegetal deve-se a uma série de vantagens dentre as quais estão: fácil cultivo, baixo custo, disponibilidade durante todo o ano e possibilidade de ser usado tanto em teste de toxicidade aguda quanto crônica, em condições laboratoriais e em campo.	FISKESJÖ, 1985
<i>Artemia</i> sp. (Microcrustáceo)	<b>Teste de toxicidade aguda:</b> Devido sua fácil eclosão, sensibilidade elevada e boa reprodutividade em laboratório. O teste de toxicidade aguda com <i>Artemia</i> sp., consiste em expor organismo teste, representativos do ambiente, a várias concentrações das substâncias analisadas ou a fatores ambientais, durante um curto período. O efeito agudo trata-se de uma resposta rápida dos organismos expostos, para avaliar concentração letal ou dose letal (CL <sub>50</sub> ) onde se avalia a morte de 50% dos organismos bioindicadores, quando são expostos aos efluentes em estudo durante um tempo definido.	ABNT NBR 16530

Fonte: Autor, 2022

### 3.6 Estado da arte na aplicação de POAs para o tratamento de efluentes na indústria de processamento de coco

Os processos convencionais de descontaminação da água que são utilizados são tratamentos biológicos, físicos e químicos comuns. Os tratamentos biológicos baseiam-se na degradação da matéria orgânica na água por microrganismos, os físicos dependem de processos que não envolvem reações químicas, como filtração ou sedimentação, e produtos químicos comuns envolvem reações químicas com reagentes adicionados à água. São processos simples, bem estudados e baratos, mas têm a grande desvantagem de não purificar a água tanto quanto

necessário para o cumprimento das regras. Por esta razão, tem sido necessário desenvolver novos processos que consigam eliminar ou reduzir os contaminantes de forma mais eficaz. No contexto da remediação de águas servidas em indústria de processamento de coco, apresenta-se um panorama geral de artigos científicos e patentes relacionados a esta temática nos últimos dez anos.

Inicialmente, foram realizadas buscas em bases de dados de patentes nacional e internacional para traçar o panorama tecnológico referente ao escopo desse trabalho. A base nacional utilizada foi a do Instituto Nacional de Propriedade Industrial (INPI) e a base internacional foi a *Derwent Innovations Index* da Thomson Reuters Scientific (DERWENT), sendo esta acessada através do Portal de Periódicos da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), com utilização da Rede CAFe; para o levantamento em bases científicas, foram realizadas buscas de artigos relacionados ao tema nas bases de dados internacional Scopus e em âmbito nacional, na base Scielo.

As palavras-chave utilizadas para as buscas descritas são apresentadas na Tabela 7, onde estão especificados os termos utilizados em português, inglês e espanhol, com uso das truncagens necessárias. Os operadores “*and*”, “*\**” e “*or*”, que definem ao sistema de busca como a combinação entre os termos ou expressões de uma pesquisa, foram utilizados para limitar as buscas aos termos usados conjuntamente e para incluir os termos equivalentes, respectivamente, sempre atentos aos verbetes em português, inglês e espanhol. Todas as buscas nas bases de patentes foram realizadas no campo de pesquisa avançada, com a seleção da opção de busca no resumo e considerando apenas os documentos encontrados referentes aos últimos dez anos. As buscas foram realizadas no período de Julho/2019 até Março/2022.

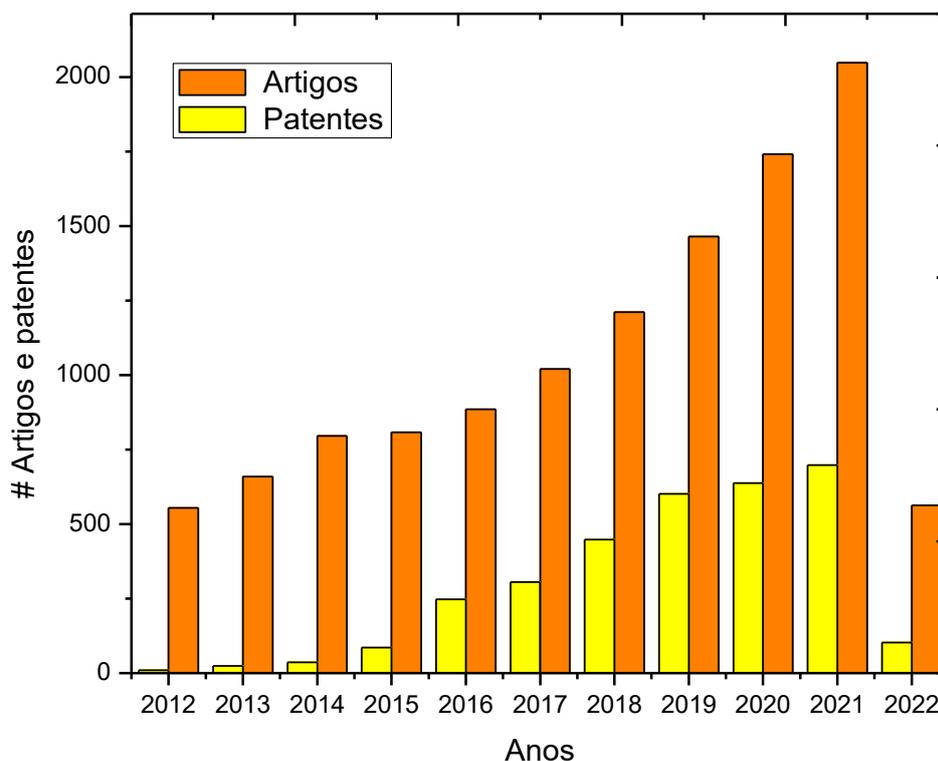
Tabela 7- Número de documentos de patentes e artigos recuperados nas bases do INPI, Derwent, Scielo e Scopus

<b>Palavras-chaves</b>	<b>INPI</b>	<b>Derwent</b>	<b>Scielo</b>	<b>Scopus</b>
(Advanced oxidation process) <i>or</i> (AOPs)	2	123	12	16311
(Fenton)	3	18317	166	24703
(Fenton) <i>and</i> (Electrochemical treatment)	17	2152	203	10245
(PhotoFenton) <i>and</i> (UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )	3	1063	18	20
(UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )	1	147	24	89
(eletroquímica <i>or</i> electroch* <i>or</i> electroq*) <i>and</i> (tratam* <i>or</i> treat* <i>or</i> remediation)	0	2451	345	68
(proces* <i>and</i> oxidativo <i>and</i> avan*) <i>or</i> (advanced <i>and</i> oxidat* <i>and</i> process) <i>and</i> Fenton	20	13	16	437
((proces* <i>and</i> oxidativo <i>and</i> avan*) <i>or</i> (advanced <i>and</i> oxidat* <i>and</i> process))	0	1	4	221
Fenton <i>and</i> (efflue* <i>or</i> efluen* <i>or</i> esgoto <i>or</i> sewage <i>or</i> alcantarill*) <i>and</i> UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1	68	22	326
(tratam* <i>or</i> treat* <i>or</i> remediation) <i>and</i> ((proces* <i>and</i> oxidativo <i>and</i> avan*) <i>or</i> (advanced <i>and</i> oxidat* <i>and</i> process)) <i>and</i> Fenton	9	4	8	152
(proces* <i>and</i> oxidativo <i>and</i> avan*) <i>or</i> (advanced <i>and</i> oxidat* <i>and</i> process) <i>and</i> Fenton <i>and</i> Fenton <i>and</i> (efflue* <i>or</i> efluen* <i>or</i> esgoto) <i>and</i> (Electrochemical treatment)	16	7	36	671
((dimen* <i>and</i> stable <i>and</i> anode) <i>and</i> (advanced <i>and</i> oxidat* <i>and</i> process)) <i>and</i> Fenton <i>and</i> coconut industry	3	0	0	1
((Nano) <i>and</i> (Fenton) <i>or</i> (UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ) <i>or</i> (photo-Fenton) <i>and</i> (AOPs))	0	257	0	2354
((Nano) <i>and</i> (Fenton) <i>or</i> (UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ) <i>or</i> (photo-Fenton) <i>and</i> (AOPs) <i>and</i> (Electrochemical treatment))	0	350	0	2874
((Nano) <i>and</i> (Fenton) <i>or</i> (UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ) <i>or</i> (photo-Fenton) <i>and</i> (AOPs) <i>and</i> (Electrochemical treatment) <i>and</i> (coconut industry))	0	0	0	0
(tratam* <i>or</i> treat* <i>or</i> remediation) <i>and</i> (Fenton) <i>and</i> (Electrochemical treatment) <i>and</i> (PhotoFenton) <i>and</i> (UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )	0	0	0	0
(photo-Fenton) <i>and</i> (AOPs) <i>and</i> (Electrochemical treatment))	1	10	5	30
(coconut industry)	30	91230	21	1693
(Advanced oxidation process) <i>or</i> (AOPs) <i>and</i> (coconut industry) <i>and</i> (Fenton) <i>and</i> (Electrochemical treatment)	0	0	0	1

Fonte: Autor, 2022

O número de resultados obtidos com a realização das buscas, inicialmente, com os termos “processos oxidativos avançados”, “Fenton” e “tratamento eletroquímico” (tanto em inglês, quanto em português e espanhol) fornecem informações interessantes acerca da relevância tecnológica e científica desses processos para o tratamento de resíduos líquidos. É possível notar um número expressivo de artigos e patentes depositadas relacionados, principalmente ao termo “Fenton”, com 18317 registros encontrados na base de patentes Derwent e 24703 documentos na base de dados Scopus. A inserção do termo “((proces\* and oxidativo and avan\*) or (advanced and oxidat\* and process) and Fenton and Fenton and (efflu\* or efluen\* or esgoto) and (Electrochemical treatment))” na busca possibilitou refinar os resultados, que indicam o desenvolvimento de tecnologias e pesquisas científicas acerca de remediação e eletrodos relacionados aos processos oxidativos avançados ou a referida reação, sendo recuperados 7 documentos de patentes na base Derwent e 671 artigos na base de dados Scopus. Um fator interessante de ser observado é a tendência constante no número de artigos relacionados na base de dados Scopus e Scielo e um comportamento crescente de patentes nas bases do INPI e do Derwent conforme ilustrado na Figura 6. Tal comportamento pode indicar uma expectativa de mercado para as novas tecnologias que estão sendo desenvolvidas neste campo.

Figura 6 - Distribuição dos artigos e patentes ao longo dos últimos 10 anos



Fonte: Autor, 2022

Os dados obtidos forneceram informações interessantes acerca da relevância tecnológica e científica desses processos para o tratamento de águas além disso, observar apenas 1 artigo que avalia a capacidade de oxidação de diferentes eletrodos usando leite de coco como efluente modelo usando o termo “(Advanced oxidation process) *or* (AOPs) *and* (coconut industry) *and* (Fenton) *and* (Electrochemical treatment)”. Um número significativo de artigos e patentes depositados está relacionado a palavra-chave "(indústria do coco)", com 91.230 registros encontrados na base de patentes Derwent e 1.693 documentos na base Scopus que relacionam processos sustentáveis condicionados com características ecológicas e uso de resíduos sólidos para mitigar processos poluentes em nível industrial.

Algo interessante que deve ser destacado são os nanomateriais que vêm ganhando importância nos últimos anos e estão sendo uma tendência nas pesquisas atuais para tratamento de água e efluentes, devido às suas propriedades. Durante o processo de ativação, os POAs geram radicais hidroxila reativos que degradam compostos orgânicos na presença de oxigênio dissolvido. Nas últimas décadas, as pesquisas têm sido baseadas no uso de catalisadores muito pequenos (micro) no POAs para a degradação de compostos orgânicos, mas de alguns anos até agora a pesquisa está começando em nanomateriais e nano fotocatalisadores para POAs no tratamento de águas residuais.

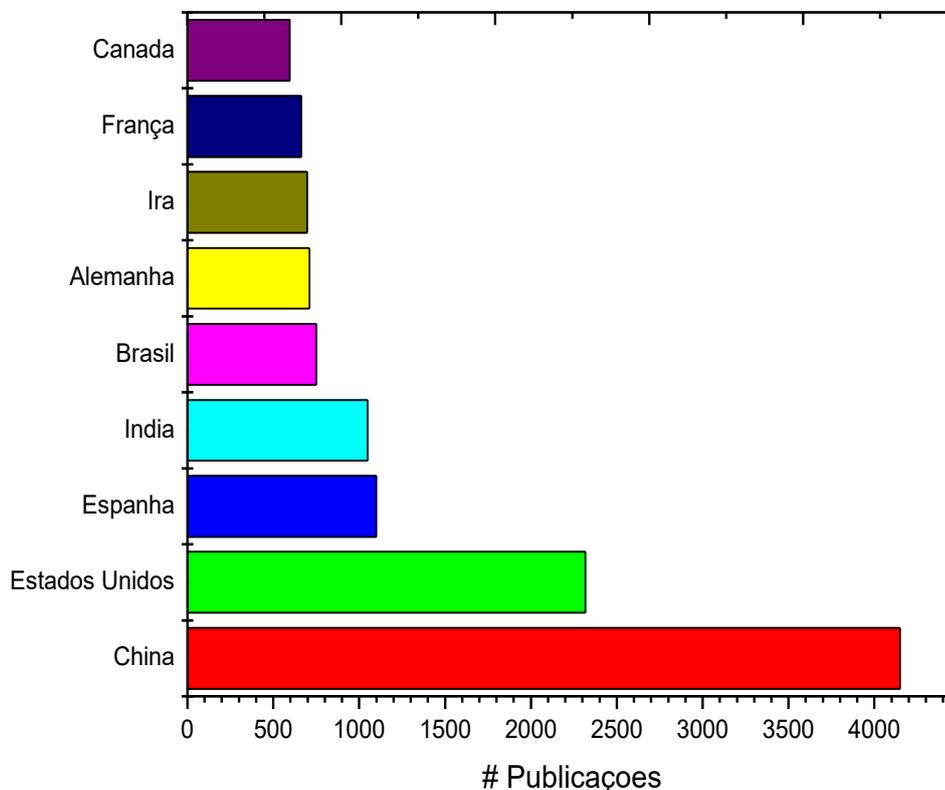
A maioria dos POAs com nanomateriais ainda está sob investigação em plantas piloto, mas pode ser vista como uma perspectiva futura de implementação em nível industrial. Sabe-se que para esta implementação seria necessário apenas resolver os problemas do fator de eficiência (que precisa ser otimizado) e combinar diferentes processos para eliminar inconvenientes relacionados às técnicas individuais, para alcançar a máxima eficiência com o mínimo de energia e, portanto, menor custo. Aplicações de nanomateriais em POAs individuais, como fotocatalise, ou híbridos, como ozonização fotocatalítica, foram usadas para a degradação de compostos aromáticos, corantes, compostos farmacêuticos ou pesticidas.

No caso específico do uso de POAs com nanomateriais, foi observado um efeito sinérgico significativo, razão pela qual melhores resultados foram obtidos em diferentes investigações. Como no caso de experimentos catalíticos que mostram que a remoção completa do fenol é alcançada quando são usados nanotubos de carbono. Além disso, nos últimos tempos, o nanocristal de TiO<sub>2</sub> tem sido utilizado como fotocatalisador para a degradação de poluentes

orgânicos. E agora estão tentando usar o nanofotocatalisador de TiO<sub>2</sub> dopado com outros elementos metálicos ou não metálicos e formando compósitos com materiais carbonáceos.

A análise dos dados encontrados no site da base de Scielo e Scopus demonstrou que os POAs têm um aspecto de alta relevância no campo de pesquisa científica em países como China que possui mais de 4100 publicações nos últimos dez anos, seguido de Estados Unidos e Espanha com 2318 e 1099 respectivamente e apenas 751 artigos de origem brasileira descritos no Figura 7.

Figura 7 - Países com maior número de publicações na área de tratamento de efluentes

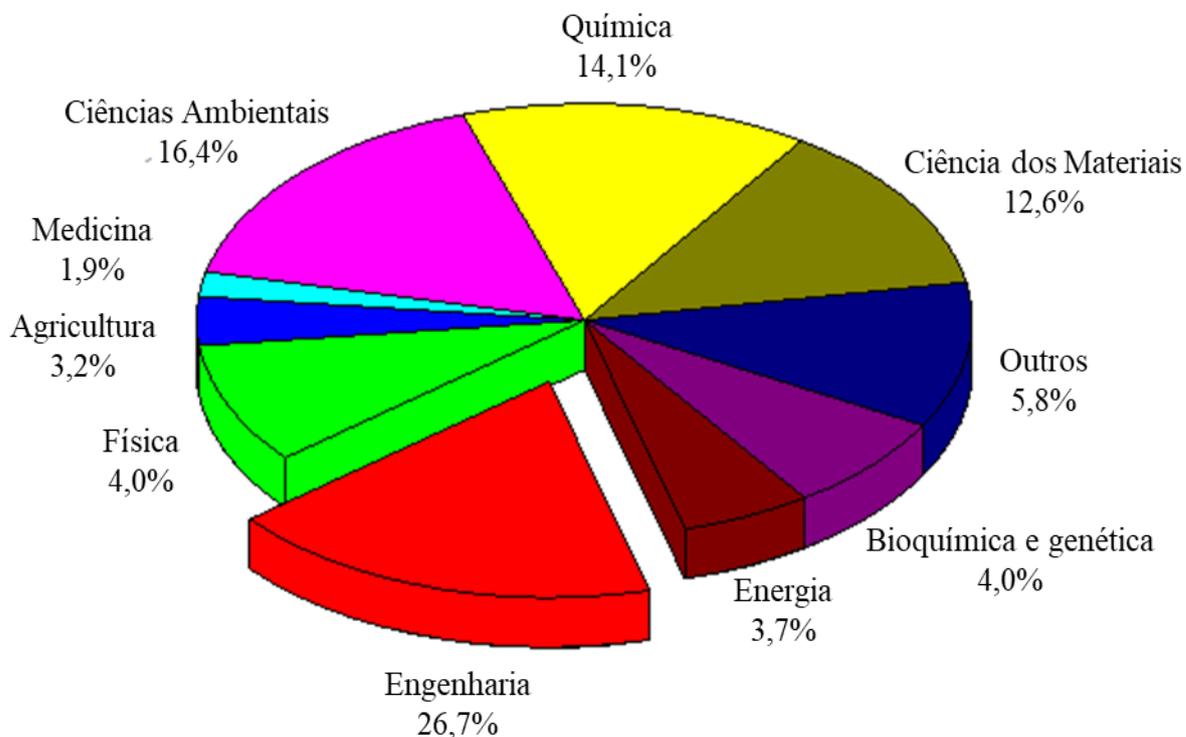


Fonte: Autor, 2022

As participações dos países destacados mostraram uma ampla faixa de aplicações em áreas da engenharia principalmente (Figura 8), destacando-se a utilização de POAs com ozônio, peróxido de hidrogênio e radiação ultravioleta para o tratamento de efluentes industriais contendo compostos recalcitrantes representando uma oportunidade para aumentar o grau de biodegradabilidade e obter reduções significativas na cor e outras características próprias de cada efluente onde, a utilização de processos biológicos seriados em alguns momentos, seria benéfico para completar e / ou melhorar a degradação dos compostos remanescentes, além de

permitir o cumprimento dos padrões de qualidade de legislações ambientais cada vez mais exigentes.

Figura 8 - Distribuição por áreas de estudo em POAs



Fonte: Autor, 2022

Um fator interessante de ser observado é que apesar do alto número de artigos e patentes retornados nas pesquisas, apenas uma pequena parcela corresponde a associação de processos oxidativos que são tecnologias que dão uma ampla oportunidade dentro do tratamento da água, pois mostram vantagens em relação aos tratamentos convencionais, alcançando altas remoções ou a mineralização de contaminantes resistentes à biodegradação. Tais métodos são mais prevalentes nas tentativas de prover tratamento de águas residuais e na controvérsia sobre a poluição da água no contexto global. O foco principal na aplicação de tratamentos de oxidação avançado, atualmente, é a otimização da operação em cada uma das tecnologias, buscando as condições de redução do consumo de energia e custos, de modo que uma tendência dentro do tratamento de águas residuais através de POAs é o acoplamento de dois ou mais tecnologias.

Assim, a Tabela 8 mostra a aplicação de diversos POAs no tratamento de efluentes segundo os resultados obtidos com a realização das buscas das palavras-chaves.

Tabela 8– Aplicação de diversos POAs no tratamento de diferentes tipos de efluentes

(continua)

POAs	Aplicação	Condições experimentais	Resultados	Autor
Fenton	Água residual do processamento minerais de sulfeto	DQO inicial = 276 mg L <sup>-1</sup> e 130 mgL <sup>-1</sup> pH= 2-4, t= 5 min razão molar H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Fe <sup>2+</sup> = 5	DQO= 101mg L <sup>-1</sup> 30mgL <sup>-1</sup>	MENG et al., 2019
Fenton e Photo-Fenton-like	Águas residuais agroalimentares	DQO = 100g L <sup>-1</sup> TOC = 2604 mg L <sup>-1</sup> DBO = 34.000 mg L <sup>-1</sup> Turbidez = 171 NTU pH=3, t=120min H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> = 1000, 3000 e 5000 mg L <sup>-1</sup> Fe <sub>tot</sub> (águas residuais próprias) = 9 mgL <sup>-1</sup>	Fenton-like DQO = 1575 mgL <sup>-1</sup> Turbidez = 92.4NTU Photo-Fenton-like DQO = 1035 mg L <sup>-1</sup> Turbidez = 37.3 NTU	LEIFELD et al., 2018
Photo-Fenton-like	Água residual da moagem de azeitonas. Agente quelante: polifenóis presentes na água residual das azeitonas	Fe 0,1mM, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 50mgL <sup>-1</sup> . Área irradiada = 3,08m <sup>2</sup> Volume total = 39L pH=7,8-8,2, t=120min Energia = 20-50kJ L <sup>-1</sup> 200 µgL <sup>-1</sup> de terbutrina, Pentaclorofenol e diclofenaco	90% de degradação dos 3 micropoluentes terbutrina, pentaclorofenol e diclofenaco.	RUIZ-DELGADO et al., 2019
Fenton heterogêneo	Águas residuais de curtume	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /COD (m/m) = 0,5 Nanopartículas Fe <sub>0</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (m/m) = 0,75 pH = 3 H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /COD (m/m) = 0,75 Nanopartículas Fe <sub>0</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (m/m) = 0,15 pH = 2,5	Cr(VI)= 100% TOC = 70% COD =73% Fenóis = 88% TOC = 81,15% DQO = 87,44% Fenóis = 94,04%	VILARDI; DI PALMA; VERDONE, 2018
Eletro-Fenton	Águas Residuais com Metronidazol	Metronidazol = 1000 mgL <sup>-1</sup> COD = 26.789 Eletrodos de ferro pH 3,00, t = 2,5h, J = 30 mAcm <sup>-2</sup> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> =75 mmolL <sup>-1</sup>	DQO = 62% BI= Aumento de 0,17-0,45 Metronidazol =>95%	XIA et al., 2018

(continua)

Tabela 8 – Aplicação de diversos POAs no tratamento de efluentes.

(continuação)				
POAs	Aplicação	Condições experimentais	Resultados	Autor
Fenton homogêneo	Indústria farmacêutica	Inicial: DQO = 4000-10000 mgL <sup>-1</sup>	1:2	SHETTY; VERMA, 2015
		DST = 8486 mgL <sup>-1</sup>	91% Fenol	
		Razões molares (1:1 a 1:3)	64% DST	
		COD-7350 mgL <sup>-1</sup>	99% PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	
		FeSO <sub>4</sub> : 900 mgL <sup>-1</sup> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1:3	
		COD-3675 mgL <sup>-1</sup>	96% Fenol	
		FeSO <sub>4</sub> , 900 mgL <sup>-1</sup> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	32% DST	
		COD-2178 mgL <sup>-1</sup>	72% PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	
		FeSO <sub>4</sub> : 800 mgL <sup>-1</sup> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>		
Fenton homogêneo	Indústria farmacêutica	FeSO <sub>4</sub> -7H <sub>2</sub> O 1:1, T = 25°C Inicial: 442.08 mgL <sup>-1</sup> (CBZ), IB = 0.29, TOC = 43595 mgL <sup>-1</sup>	96.88% CBZ (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> = 3.0gL <sup>-1</sup> 10 min pH 2) 50.10% CBZ (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> = 11.6 gL <sup>-1</sup> , pH 3.5)	DWIVEDI et al., 2018
Eleto-Fenton	Indústria farmacêutica	Célula de 1L com 280 cm <sup>2</sup> de cátodo de carbono e ânodo de platina, sob agitação e 450 mLmin <sup>-1</sup> O <sub>2</sub> , 0,5 mM Fe <sup>2+</sup> . pH 3, 18°C 500mA, 0,05M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . Inicial: BI 0,17; TOC: 188,7 mgL <sup>-1</sup>	EF: 7,5% TOC em 100 min Acoplado: 81,4% TOC em 100min BI em 100 min: 0,35	MANSOUR et al., 2015
UV- Fenton (Solar)	Mineralização de produtos farmacêuticos em escala semi-industrial	pH 2.7, 30 Wm <sup>-2</sup> , FeSO <sub>4</sub> 7H <sub>2</sub> O H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Fe: 30, 60, 90. 125 y 150	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Fe: 30-42% COT 60-51% COT 90-65% COT 125-79% COT 150-74% COT	FOTEINIS et al., 2018
EletoFenton /Biológico	Mineralização de produtos farmacêuticos em escala semi-industrial	EF: célula de 1,4L CDC de 475 cm <sup>2</sup> e ânodo de 193cm <sup>2</sup> DDB, sob agitação e aeração, 230 mL de eletrólito suporte e 0,2 mM Fe <sup>2+</sup> . pH 2,9, 0,05 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> e 2000 - 500 mA BI inicial: 0,03 BI às 2h: 0,61	EF: 90% de cafeína e 5-Fluoroacil, 60% DQO a 200 mA em 2h EF-B: 90% COD em 3d de TB	GANZENKO et al., 2018
Biológico/ EletoFenton			99% DQO a 4 h de EF a 500 mA	

(continua)

Tabela 8 – Aplicação de diversos POAs no tratamento de efluentes.

(continuação)				
POAs	Aplicação	Condições experimentais	Resultados	Autor
Fenton/ Sono-Fenton	Indústria Têxtil Turca	pH = 3 - 4,5 0,1 gL <sup>-1</sup> Fe <sup>2+</sup> , 1,40 gL <sup>-1</sup> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 45 minutos Ultrassom: 35kHz	pH 3= 70 % DQO SonoFenton 77% DQO pH 4.5 = 67 % DQO Sono-Fenton 70% DQO	GUEIFI et al., 2019
Sono- Fenton / UV	Indústria Têxtil	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> : 6mM Compósito MNPs@C obtido por co-precipitação 180 minutos Corante: Vermelho 16	Fenton: 41.6 % Sono-Fenton: 100 %	BABAEI et al., 2017
Eletro-Fenton	Indústria Têxtil	Reator de 1,5 L, ânodo Ti/RuO <sub>2</sub> , cátodo de alumínio, agitação contínua. pH 3. Tempo de retenção: 142 min, 1,10 A, Fe: 0,55 mM	84.16 % DQO 94 % Color	KAUR; KUSHWAHA; SANGAL, 2018
Eletrocoagulação / Photo-Fenton	Indústria têxtil Colombiana	Reator de 150 mL, Fe <sup>2+</sup> : 1 mM, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> : 2mLL <sup>-1</sup> (1,96mM), pH 3 UV 365nm, 140rpm agitação BI inicial: 0,212	Eletrocoagulaçã o / Fenton: 74% DQO em 90 min, IB 0,68 Eletrocoagulaçã o / PhotoFenton: 87% DQO em 90 min, BI 0,74	GILPAVAS; DOBROSZ- GÓMEZ; GÓMEZGAR CÍA, 2017
EletroFenton	Indústria agropecuária	Degradação do lindano J=50-1000 mAcm <sup>-2</sup> , Fe <sup>2+</sup> = 0,05 mM Lindano = 5-10 mgL <sup>-1</sup> , H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> eletrogerado	80% COT	DOMINGUEZ et al., 2018
Photo-Fenton	Indústria agropecuária	Herbicida 2,4 D = 30 mgL <sup>-1</sup> ; pH=5, Fe = 3 mgL <sup>-1</sup> , 47,5 mgL <sup>-1</sup> oxalato 10,92 mol H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> mol 2,4-D, t= 180 min 31,6Wm <sup>-2</sup>	63,8% degradação de herbicida	CONTE et al., 2019
Eletro-Fenton / Photo- EletroFenton	Indústria agropecuária	Herbicida Metribuzina 0,523 mM pH = 3, 0,5 mM de Fe <sup>2+</sup> , t = 420 min de eletrólise J= 100 mA cm <sup>-2</sup> , Lâmpada UVA= 4W	COT= 100%	LI et al., 2018

(continua)

Tabela 8 – Aplicação de diversos POAs no tratamento de efluentes.

(continuação)				
POAs	Aplicação	Condições experimentais	Resultados	Autor
EletroFenton/Biológico	Indústria agropecuária	Eletro-Fenton Heterogêneo pH=2, Tempo= 90 min Catalisador = 50 mgL <sup>-1</sup> Volt = 5V Área do eletrodo: 25cm <sup>2</sup> Mistura completa eróbica pH=8 T = 37°C Agitação = 110 rpm Incubação = 120 horas	PF:82 DQO PB:82 DQO Total:97 DQO	BAIJU et al., 2018
		Nanopartículas de WO <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub> Método de preparação anodização na presença de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Célula de quartzo não dividida com Pt como contra-eletrodo. Eletrólito = H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,1 M, C <sub>0</sub> = 20mgL <sup>-1</sup> , radiação de 360 nm, E = 1,0 V vs Ag/AgCl.	100% de degradação em 180 min. 87,41% de mineralização em 22 horas.	FERNÁNDEZ-DOMENE et al., 2018

(conclusão)

Fonte: Autor, 2022

A combinação de vários POAs como UV/O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, processos foto-Fenton combinados com cavitação ultrassônica e outros POAs não-fotoquímicos têm sido estudados nos últimos anos, pois, melhores resultados são alcançados. Da mesma forma, a combinação de POAs individuais, pode ser aplicada para aumentar a eficiência de mineralização de compostos orgânicos, bem como eliminar os inconvenientes associados às técnicas individuais.

Com isso, a eliminação de diferentes tipos de contaminantes tóxicos dos efluentes, incluindo compostos aromáticos, corantes, compostos farmacêuticos e agrotóxicos, vem sendo realizada por meio desses processos, como a combinação de foto-Fenton com nanocatalisador, combinação de UV/O<sub>3</sub> com nano-fotocatalisador, degradação sonocatalítica, processos catalíticos ultrassônicos de Fenton ou POAs envolvendo nanomateriais.

O uso da nanotecnologia para tratamento de água está ganhando bastante força em todo o mundo. As propriedades únicas destes e seus efeitos em conjunto com os POAs apresentam grandes vantagens e oportunidades para abrir um novo nicho no setor de tratamento de água

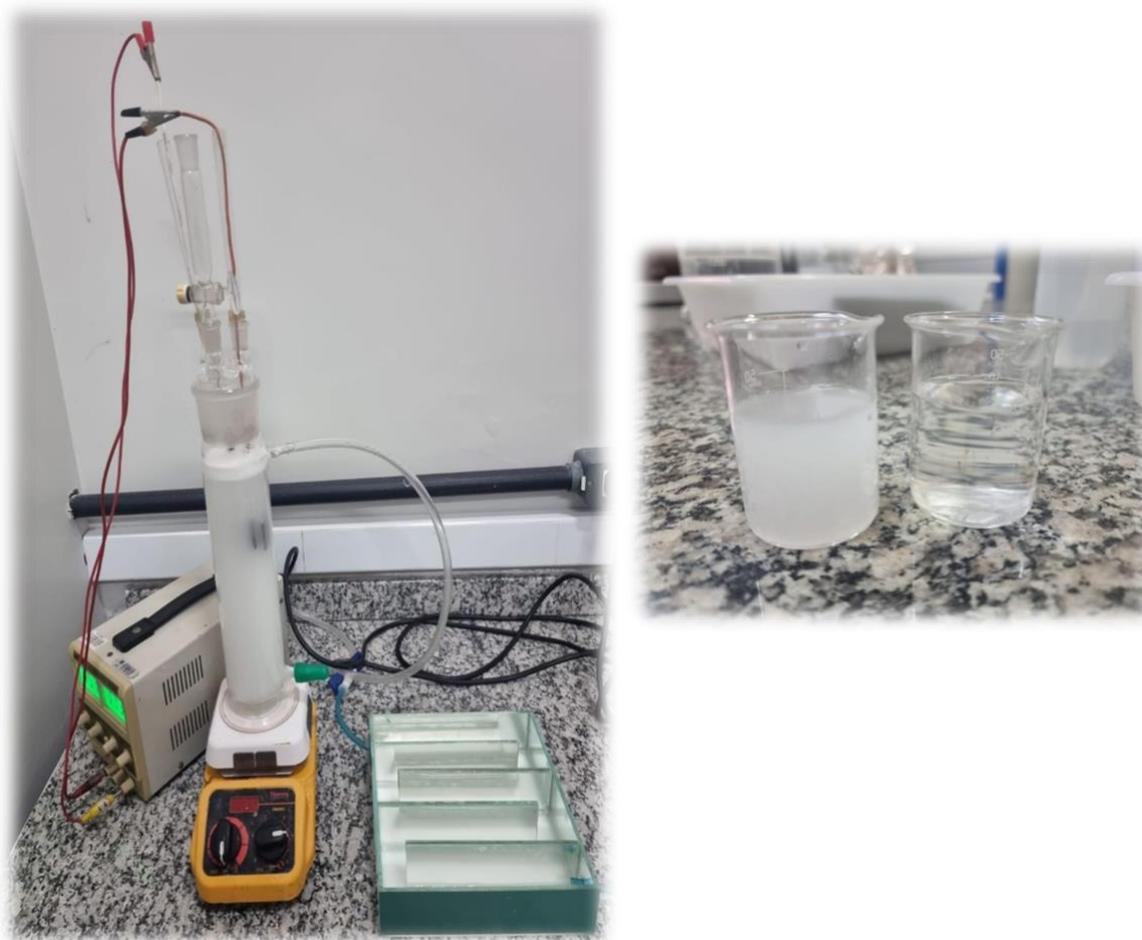
por meio de nível superior, apesar de ainda estarem em fase de laboratório ou planta piloto. Nos casos em que POAs com nanomateriais são combinados para formar um sistema híbrido, as desvantagens das tecnologias individuais são eliminadas, alcançando a máxima eficiência com o mínimo de entrada de energia. Por outro lado, há boas perspectivas futuras para processos assistidos por ultrassom em escala comercial e planta piloto, pois podem aumentar a produção de radicais hidroxila.

Além disso, um parâmetro muito importante a ser levado em consideração para futuras investigações é o aumento da quantidade de radicais hidroxila produzidos, pois são estes que realizam a descontaminação da água. Constatou-se também que, nas tecnologias fotoquímicas, as últimas tendências apontam para a modificação da fonte de radiação, sendo um novo avanço a mudança para lâmpadas LED ou mesmo painéis fotovoltaicos acoplados para fornecimento de energia. Assim, os dados demonstraram que há um certo número de publicações relacionados ao uso das técnicas isoladas, porém pouco ainda foi feito com relação ao uso destas mesmas de forma associada. Tais questões motivaram a realização do presente estudo, onde mediante o desenvolvimento de módulos de tratamento com POAs medir a eficiência na remoção de alguns parâmetros físico-químicos de diferentes tipos de efluentes, visando à adequação para descarte e possível reuso.

#### 4. MATERIAIS E MÉTODOS

Os POAs, Fenton, eletroquímico, eletro-Fenton, foto-Fenton, foto-electro-Fenton, UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e associados, foram aplicados aproximadamente 15 L de efluente sintético da indústria de coco, simulando o efluente real (1% v/v, relação leite de coco/água e 0,2g/L de coco ralado) com a finalidade de se obter uma boa condição na remoção de DQO e Turbidez. Os experimentos foram realizados no Laboratório de Eletroquímica Aplicada (LEAp) do Instituto de Química e Biotecnologia da Universidade Federal de Alagoas (UFAL).

Figura 9 – Montagem dos sistemas modulares compostos por processos oxidativos avançados



Fonte: Autor, 2022

Com o objetivo de verificar o potencial dos módulos de tratamento assim como na degradação do efluente gerado pela indústria de coco, e definir as variáveis a serem investigadas, foi desenvolvido um estudo preliminar avaliando a redução de DQO do efluente, o que permitiu a definição das concentrações a serem utilizados nos estudos posteriores conforme os valores limites segundo a legislação brasileira.

#### 4.1 Reagentes e equipamentos

Para a realização dos experimentos foram utilizados reagentes dos quais, são classificados dentro da classe de reagentes analíticos PA, visando assim uma melhor confiabilidade nos resultados. Os reagentes utilizados durante o processo de tratamento são mostrados na Tabela 9.

Tabela 9- Reagentes utilizados nos experimentos

Reagentes	Fórmula Química	Marca	Concentração	Massa Molar (g/mol)
Sulfato ferroso heptahidratado	FeSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O	Dinâmica	99% P.A.	278.01
Peróxido de hidrogênio	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Cinética	34-37% P.A.	34.01
Metavanadato de amônio	NH <sub>4</sub> VO <sub>3</sub>	Vetec	95-100% P.A.	116.98
Hidróxido de sódio	NaOH	Vetec	98% P.A.	40.00
Sulfato de mercúrio	HgSO <sub>4</sub>	Vetec	98% P.A.	296.65
Sulfato de prata	Ag <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Vetec	99% P.A.	311.80
Sulfato de sódio	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Vetec	99% P.A.	142.04
Dicromato de potássio	K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	Vetec	99% P.A.	294.18
Ácido sulfúrico	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Synth	98% P.A.	98.08
Cloreto de Sódio	NaCl	Dinâmica	99% P.A.	58.44

Fonte: Autor, 2022

Os equipamentos e respectivos acessórios utilizados neste trabalho são mostrados na Tabela 10.

Tabela 10 – Equipamentos e acessórios utilizados na metodologia aplicada

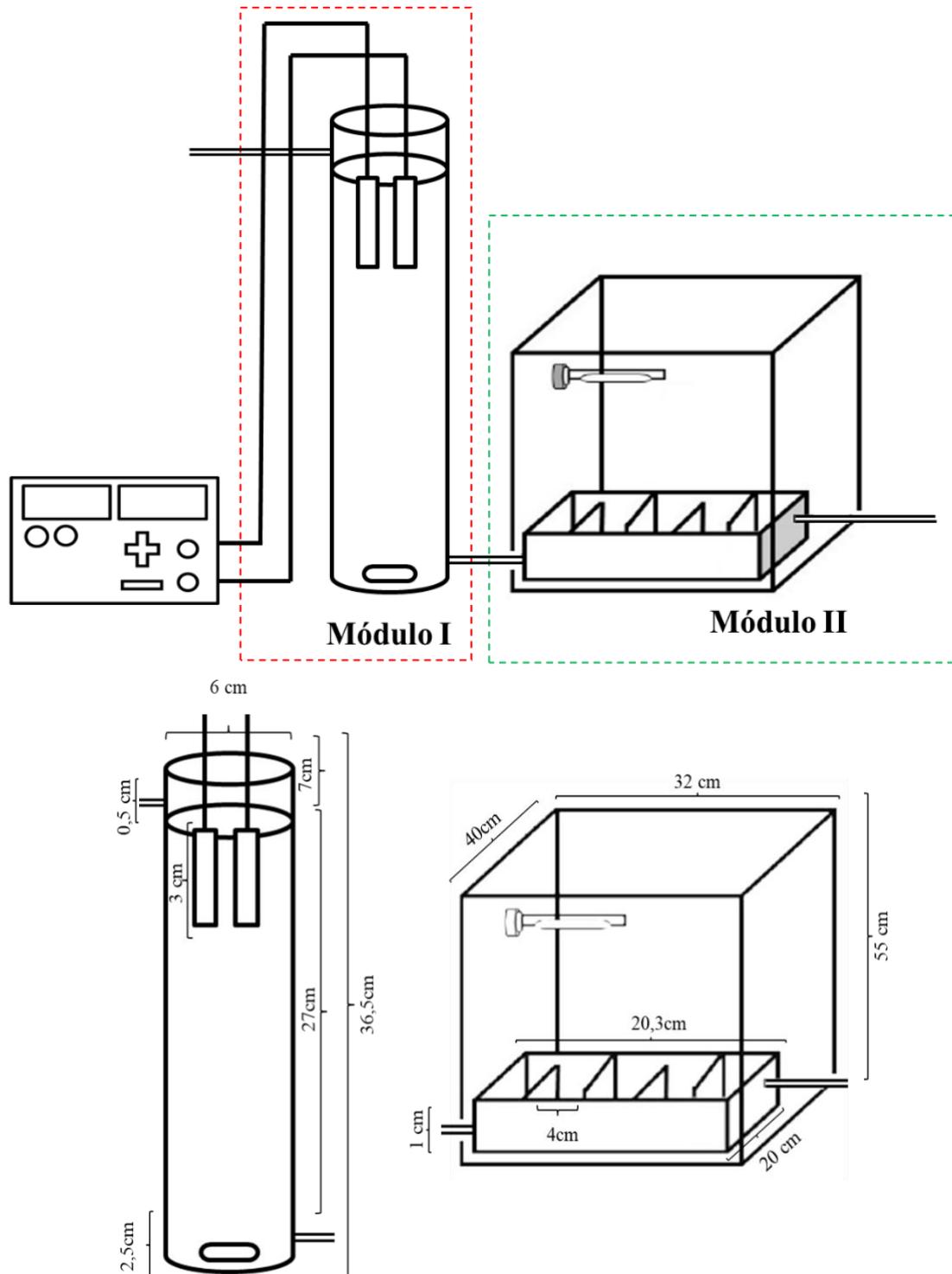
Equipamentos/Acessório	Modelo	Marca
Espectrofotômetro UV- Vis	UV-1800	Shimadzu
Balança analítica	AE 240	Mettler
Digestor Demanda Química de Oxigênio	AL 32	PoliControl
Analizador de Demanda Química de Oxigenio	AguaColor	PoliControl
Medidor de pH	HI 8314	Hanna
Banho Ultra-som	USC – 2850A	Unique
Fonte geradora de corrente	POL-16	Power Supply
Bomba Peristáltica	77200-60	Masterflex
Termômetro	SH-113	Hidrautech
Agitador magnético	PC-310	Corning
Estufa de secagem e esterilização	317 B 232	Quimis
Turbidímetro	AP2000 iR	PoliControl

Fonte: Autor, 2022

## 4.2 Sistemas modulares

O esquema da Figura 10 apresenta o sistema modular adotada na presente pesquisa, proporcionando uma visão geral das etapas do trabalho.

Figura 10 - Esquema geral da construção e desenvolvimento dos sistemas modulares



Fonte: Autor, 2022

Conforme é apresentado na Figura 10, foram realizados no módulo I os ensaios de Fenton, eletroquímico, eletro-Fenton e associado (Fenton + eletroquímico; eletroquímico + Fenton) além dos ensaios foto-Fenton, foto-electro-Fenton e UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, no módulo II em regime de batelada de maneira isolada, cujas condições são detalhadas em tópicos posteriores. O percentual de remoção de DQO foi adotado como fator de resposta para determinação da melhor condição em todos os tratamentos. O consumo energético, no tratamento eletroquímico foi uma variável de interesse para a determinação de um melhor custo-benefício. Após definida a melhor condição para cada processo foram feitas análises de turbidez e toxicidade para cada tratamento.

### **4.3 Reação de Fenton**

O tratamento químico foi realizado num reator em batelada contendo 1L do efluente em agitação magnética constante em pH controlado torno de  $3,0 \pm 0,1$ , variando as concentrações de Fe<sup>2+</sup> e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. O ajuste do pH foi feito com o auxílio das soluções de ácido sulfúrico (0,1 mol/L) e de hidróxido de sódio (0,1 mol/L). Após o ajuste do pH foram adicionados o sulfato ferroso e em seguida o peróxido de hidrogênio, dando início ao período reacional que ocorreu durante 60 minutos, este tempo foi previamente avaliado e estabelecido de forma que possibilitasse um monitoramento mais gradual da degradação do efluente.

Usando a metodologia de acordo com Gomes e colaboradores (2014), neste estudo variou-se a concentração dos reagentes de Fenton em 0,10 mM, 0,20 mM, 0,30 mM, 0,50 mM e 0,70 mM de Fe<sup>2+</sup> e 15 mM, 30 mM, 50 mM, 80 mM e 120 mM de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Durante a reação, as amostras foram coletadas nos tempos pré-determinados em 0, 5, 15, 30, 45 e 60 minutos e submetidas a meio básico com intuito de precipitar o hidróxido de ferro e parar a reação para posteriormente análises. Na condição mais adequada da reação de Fenton, enquanto manteve-se a concentração constante de Fe<sup>2+</sup> em 0,50 mM, variou-se a concentração do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, já mantendo-se a concentração constante de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> em 80 mM, variou-se a concentração do Fe<sup>2+</sup>. Este estudo foi feito para determinar a melhor concentração de Fe<sup>2+</sup> e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

### **4.4 Reação Eletroquímica**

No tratamento eletroquímico, o objetivo foi analisar como o eletrólito suporte e densidade de corrente interferem na oxidação dos compostos presentes no efluente da indústria

de coco, e como esses parâmetros afetam no consumo energético do processo, definindo o melhor eletrólito suporte a ser usado, aliando a eficiência do tratamento ao custo operacional. A partir da tela comercial de ADE de uso industrial, foram montados os eletrodos utilizados nas eletrólises. Telas de 0,5 mm de espessura foram cortadas nas dimensões de 3 cm x 3 cm, para obter uma área de 9 cm<sup>2</sup>, como são dois lados tem-se uma área total de 18 cm<sup>2</sup>. O ADE estudado foi adquirido na DeNora do Brasil e apresenta a seguinte composição: 34% de óxido de rutênio (RuO<sub>2</sub>) e 66% de óxido de titânio (TiO<sub>2</sub>), cuja representação é Ti/Ru<sub>0,34</sub>Ti<sub>0,66</sub>O<sub>2</sub>. Após o corte, os eletrodos de ADE foram soldados a frio a fios de cobre para depois ser revestida com parafilm e/ou fita de isolamento.

As reações eletroquímicas de oxidação avançada foram conduzidas no modulo I contendo 1L do efluente sintético em batelada. Nele, os eletrodos ADE foram dispostos paralelamente com distância média de 1,5 cm entre eles, conectados a uma fonte de alimentação de corrente contínua durante 60 min sobre agitação mecânica, sem controle de temperatura, onde variou-se a densidade de corrente aplicada (10 mA/cm<sup>2</sup>, 20 mA/cm<sup>2</sup> e 40 mA/cm<sup>2</sup>), e como eletrólito suporte foi utilizada uma solução de cloreto de sódio (NaCl) e Sulfato de sódio (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), fixando a concentração de 0,1 mol/L para cada eletrólito. O pH foi mantido livre. As amostras foram coletadas nos tempos pré-determinados em 0, 5, 15, 30, 45 e 60 minutos, e destinadas para análises. Durante as eletrólises realizadas, o potencial dos eletrodos ( $E_{cell}$ ) e o consumo energético (kWh dm<sup>-3</sup>) associado aos ensaios, em função do tempo necessário para a máxima eficiência alcançada, foram calculados através da Equação 32.

$$CE = \frac{E_{cell} I t}{V_s} \quad (32)$$

Onde:  $E_{cell}$  é diferença de potencial dos eletrodos (V);  $I$  é a corrente aplicada (A);  $t$  tempo necessário para atingir a máxima eficiência (h) e  $V_s$  volume da solução (dm<sup>-3</sup>). Uma vez determinado o consumo de energia (CE) em kWh dm<sup>-3</sup>, foi possível saber o custo monetário para degradar uma unidade de volume de efluente tratado dado pela equação 33 (GIRALDO et al., 2015).

$$Custo(R\$/dm^{-3}) = CE * Taxa \quad (33)$$

#### **4.5 Aplicação dos sistemas de tratamento associados e eletro-Fenton**

Após determinar as melhores condições para cada uma das reações de Fenton e eletroquímico foi feito um novo estudo associando as tecnologias (módulo I), a fim de avaliar a possibilidade de combinação de técnicas em favor da eficiência dos sistemas associados: (1) reação de Fenton seguida processo eletroquímico; (2) processo eletroquímico seguido da reação de Fenton e finalmente as duas tecnologias simultâneas (eletro-Fenton). Durante a reações, as amostras foram coletadas nos tempos pré-determinados em 0, 10, 20, 30, 40, 50 e 60 minutos e submetidas para análises química e toxicológica.

#### **4.6 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>**

As reações degradativas foram realizadas num reator em fluxo contínuo contendo 1L do efluente sobre agitação magnética constante durante 60 minutos. Irradiou-se o meio reacional com uma lâmpada UV contendo vapor de mercúrio em batelada. Neste estudo variou-se a concentração do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Durante a reação, as amostras foram coletadas nos tempos pré-determinados em 0, 5, 15, 30, 45 e 60 minutos para posteriormente análises. Após determinar a porcentagem de degradação para DQO e Turbidez foi avaliada a influência do tempo de residência no reator de leito foto-irradiado, sendo utilizados tempos de  $0.186 \pm 0.016h$  e  $0.326 \pm 0.027$ .

#### **4.7 Reação foto-Fenton e foto-eletro-Fenton**

Os ensaios foto-Fenton e foto-eletro-Fenton foram realizados a partir do uso da melhor condição do processo Fenton e eletroquímico, procedendo-se ao uso de uma câmara UV contendo uma lâmpada de vapor de mercúrio, sem a camada de proteção. A reação de foto-Fenton foi realizada em fluxo contínuo. O reator utilizado para a reação é caracterizado por possuir um fundo espelhado e 4 lamelas horizontais que possibilitam o melhor aproveitamento da luz. Durante a reação, as amostras foram coletadas por triplicata em tempos pré-determinados durante 60 minutos, e destinadas para análises. A reação por via foto-eletro-Fenton, semelhante a reação eletroquímica foi conduzida durante 60 minutos sobre agitação contínua com controle de temperatura, densidade de corrente aplicada de  $20 \text{ mA/cm}^2$ , eletrólito suporte solução de Cloreto de sódio (NaCl), fixando a concentração de  $0,1 \text{ mol/L}$  e variação de pH entre 2,0 e 8,0. Durante a reação, amostras foram coletadas nos tempos de 0, 10, 20, 30, 40, 50 e 60 minutos, e destinadas para análises.

## **4.8 Métodos Analíticos**

### **4.8.1 Demanda Química de Oxigênio (DQO) e turbidez (NTU)**

As análises da DQO foram realizadas, durante diferentes intervalos da reação, através do método colorimétrico de refluxo fechado (APHA, 2005). De acordo com este método, no tubo de digestão foram adicionados 2,5 mL da amostra, 1,5 mL da solução digestora e 3,5 mL da solução catalisadora. Em seguida os tubos de digestão foram fechados e invertidos cuidadosamente, para homogeneização da solução e logo após levados para digestão em um bloco digestor por 2 horas à temperatura de 150 °C. Após a digestão as amostras foram resfriadas e avaliadas no fotocolorímetro digital para análise de DQO, o qual determina a quantidade de matéria expressa em unidades equivalentes a mg O<sub>2</sub>/L.

A determinação da Turbidez tornou-se uma prática comum no monitoramento de afluentes e efluentes. Para sua aferição foi utilizada a técnica de nefelometria, a qual consiste na passagem de um feixe luminoso através de uma cubeta cilíndrica, estando o detector a 90° em relação ao feixe. Nas análises foram coletadas 20 mL das amostras, as quais foram inseridas em uma cubeta e analisadas em um turbidímetro, sendo expressa em unidades nefelométricas de turbidez (*Nephelometric Turbidity Unit*).

## **4.9 Teste de ecotoxicidade**

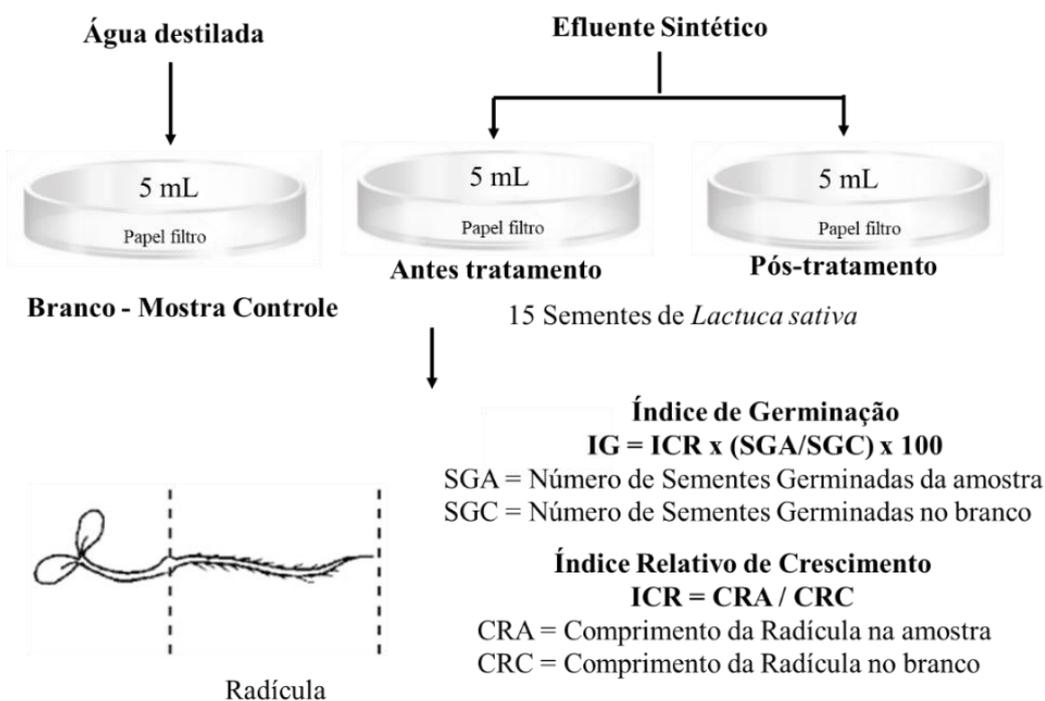
### **4.9.1 *Lactuca sativa* - Alface**

O teste de toxicidade foi conduzido segundo a metodologia descrita por Sobrero e Ronco (2004), com algumas modificações. Neste foram utilizadas sementes de alface (*Lactuca sativa* L.) cv. Grandes Lagos Americana, sendo selecionadas aquelas que se apresentavam quebradas ou danificadas. Foram realizados ensaios preliminares que antecederam os definitivos, para avaliação da fitotoxicidade desconhecida, porém ambos passaram pelos mesmos procedimentos. Para a prática dos ensaios, foram realizadas diluições com água destilada das amostras do efluente tratado e não tratado (bruto) para verificação da fitotoxicidade. As diluições testadas foram de 100%, 50%, 25%, 12,5% e 0% (controle água destilada), sendo preparados 50 mL de cada solução.

O experimento foi conduzido em placas de Petri de vidro com 100 mm de diâmetro e altura de 15 mm, que previamente foram lavadas com água destilada, esterilizadas com álcool

etélico 70°INPM e secas em estufa a 100° C por uma hora. Após a secagem, as placas foram cobertas com dois papéis de filtro qualitativo (80g, 9cm de diâmetro), para reter o efluente. Com o auxílio de uma pipeta, adicionou-se 5 mL de cada concentração do efluente (tratado e bruto) para manter o papel umedecido. Logo após colocar a solução no papel de filtro foram distribuídas 15 sementes de alface, espaçadamente. Foram realizadas três réplicas para cada concentração do: efluente tratado, efluente bruto e controle (água destilada) como pode se observar na Figura 11.

Figura 11- Esquema do teste *Lactuca Sativa* (Alface)



Fonte: Autor, 2018

Após a distribuição das sementes as placas foram tampadas para evitar a evaporação e colocadas em uma caixa térmica, na ausência de luz e temperatura controlada ( $25 \pm 1^\circ \text{C}$ ). Após cinco dias de incubação foi realizada a análise em relação à germinação das sementes, obtendo assim o índice de germinação (IG) (Equação 34), e o crescimento da raiz (mm), com auxílio de um paquímetro digital, no qual se obteve o índice de crescimento radicular (ICR) (Equação 35).

$$\% \text{ IG} = \text{ICR} * (\text{SGA}/\text{SGC}) * 100 \quad (34)$$

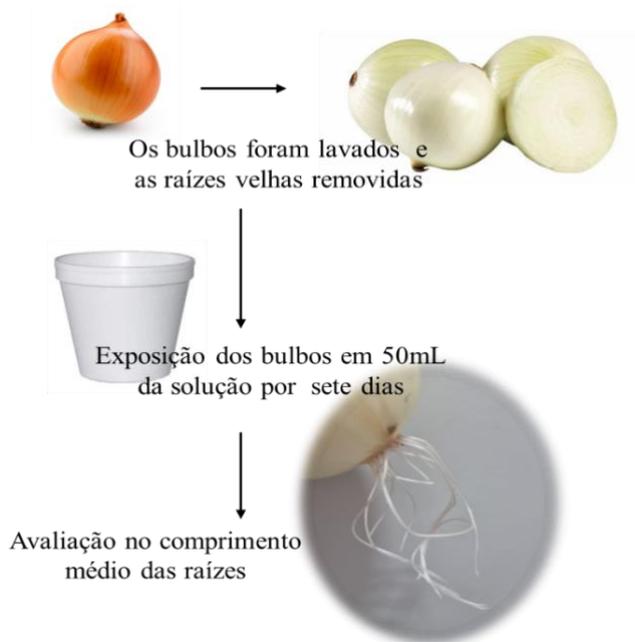
$$\text{ICR} = \text{CRA}/\text{CRC} \quad (35)$$

Onde, CRA é o Comprimento da Radícula na Amostra, CRC é o Comprimento da Radícula no Controle, SGA é o número de Sementes Germinadas da Amostra e SGC é o número de Sementes Germinadas no Controle. O delineamento experimental foi inteiramente casualizado (DIC), com três repetições, para verificação dos efeitos biológicos. Os dados foram analisados estatisticamente com o programa GraphPad Prism 6.0, para a análise de a variância (ANOVA) e as médias foram comparadas pelo teste Tukey, com um nível de confiança de 95%. Os resultados obtidos foram comparados entre si (tratado e bruto), nas mesmas concentrações e com o controle, obedecendo ao critério de validação, no qual 80% das sementes devem germinar e ter um índice maior que 1,2 mm de estímulo de alongamento radicular (YOUNG et al., 2012).

#### 4.9.2 *Allium cepa* L. – Cebola

O teste de fitotoxicidade foi conduzido conforme descrito por Perez Ramos (2018) e Restrepo e colaboradores (2011) com algumas modificações. Os bulbos de aproximadamente  $108,28 \pm 2,90$ g foram adquiridos no comércio e mantidos em local livre de umidade e ao abrigo da luz. As raízes velhas e secas foram removidas cuidadosamente, tentando não mudar a área radicular. Na sequência foram preparados 1L de cada solução teste com efluente tratado e não tratado, diluindo as amostras de acordo com uma série de concentrações, 100%, 50%, 25%, 12,5% e controle 0% (água) por triplicata (Figura 12). Os bulbos foram colocados em copos de isopor com capacidade de 50 mL, à temperatura ambiente, durante sete dias. Ao final dos sete dias os bulbos foram retirados das soluções para sua avaliação no comprimento médio das raízes.

Figura 12 - Esquema do teste de fitotoxicidade aguda com *Allium cepa* L. (Cebola).

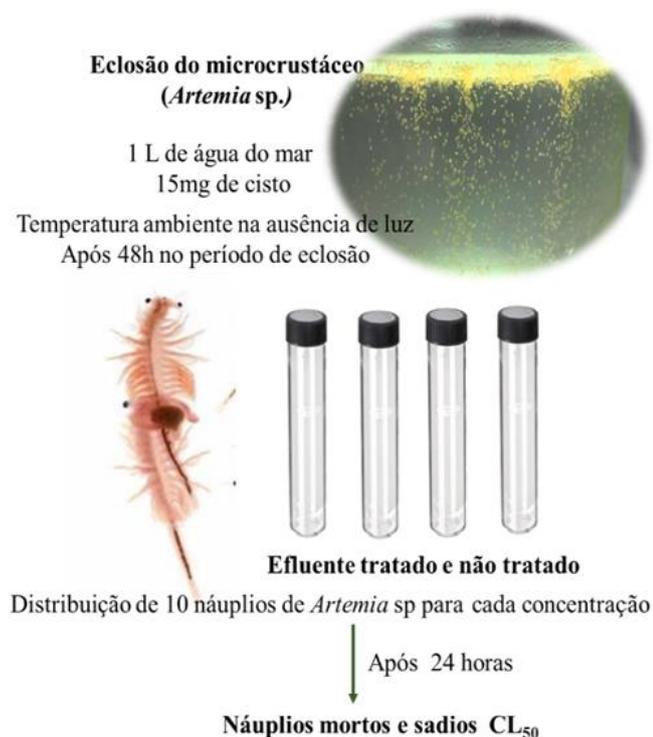


#### 4.9.3 *Artemia* sp. - Microcrustáceo

O ensaio biológico foi realizado conforme a metodologia da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) NBR 16530 (2016). Para isso foi obtido a eclosão de cisto do microcrustáceo (*Artemia* sp.) em laboratório, utilizando 1L de água do mar para 15mg de cisto, em temperatura ambiente, pH 7 e na ausência de luz. Após o período de eclosão, 24 h, os microcrustáceos foram expostos a 10 mL do efluente (tratado e não tratado). Os tratamentos foram diluídos nas concentrações de: 100%; 50%; 25%; 12,5%; 6,25%; 3,1% e 0% sendo este último, o controle, apenas com água do mar.

O tempo de exposição do organismo-teste nos tratamentos foi igual ao período de eclosão, 24 horas. Após este período, foram distribuídos 10 náuplios de *Artemia* sp por repetição de cada concentração sendo quatro repetições, totalizando 40 indivíduos por concentração. Decorrido o tempo de ensaio proposto (24 horas), foram contados os náuplios mortos e sadios (Figura 13). O resultado foi expresso em  $\log^{10}$  da concentração da amostra que causa a morte em 50% dos organismos-teste de *Artemia*, após o período de 24 h (CL<sub>50</sub>-24 h). Para obtenção dos valores de CL<sub>50</sub> foi utilizada a análise PROBIT, através do software *Graphpad Prism 6.0*.

Figura 13- Esquema do teste *Artemia* sp. (Microcrustáceo)



#### 4.9.4 *Solanum lycopersicum* -Tomate

Foram utilizadas sementes de tomate cereja vermelho. Para a prática dos ensaios, foram realizadas diluições com água destilada das amostras do efluente tratado e não tratado para verificação da fitotoxicidade e a sua interação com o solo. As concentrações testadas foram de 100%, 50%, 25%, 12,5% e 0% (controle água destilada) em 20 gramas de substrato (terra vegetal) por quadruplicata. Durante o teste, bandejas de poliestireno, contendo tubetes foram preenchidas com terra vegetal e 3 sementes de tomate distribuídas, por célula, a um centímetro de profundidade com irrigação diária de 2mL durante 14 dias. O ensaio foi ser mantido em temperatura ambiente com fotoperíodo de 12 h (Figura 14). Após o intervalo de tempo de crescimento das espécies cultivadas, determinou-se o total de sementes germinadas, além de serem feitas as medidas correspondentes ao crescimento radicular e parte aérea da planta através do paquímetro digital.

Figura 14- Esquema do teste de fitotoxicidade aguda com *Solanum lycopersicum* (Tomate)



Fonte: Autor, 2022

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Reação de Fenton

Conforme as Figuras 15 e 16, pode-se observar como as concentrações de  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{H}_2\text{O}_2$  afetam a eficiência da redução da demanda química de oxigênio (DQO) do efluente durante o tratamento. Em ambas as situações, a DQO diminuiu após 10 minutos de reação aproximadamente um 30% e permaneceu quase constante depois dos 35min. A redução total da carga orgânica nem sempre é atingida devido à formação de compostos intermediários resistentes ao processo de oxidação. No caso da reação de Fenton, alguns intermediários formados reagem com ferro abstraindo o ferro livre da solução diminuindo a eficiência da reação de Fenton ou até mesmo finalizando o processo (MENG et al., 2019). Segundo Pacheco-Alvarez e colaboradores (2022) junto com Gulkaya e colaboradores (2006), a relação concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2 / \text{Fe}^{2+}$  é importante para a melhora da reação, sendo que o principal objetivo é saber a quantidade de ferro necessária a ser adicionada para a máxima produção do radical hidroxila onde a taxa pode variar muito de acordo com o tipo de produto orgânico a ser tratado.

Figura 15 – Influência da concentração de  $\text{Fe}^{2+}$  na remoção de DQO em função do tempo.  $[\text{H}_2\text{O}_2]=0.50\text{mM}$   $\text{pH} = 3,0$  Inserção- Remoção da DQO em função da concentração de  $\text{Fe}^{2+}$

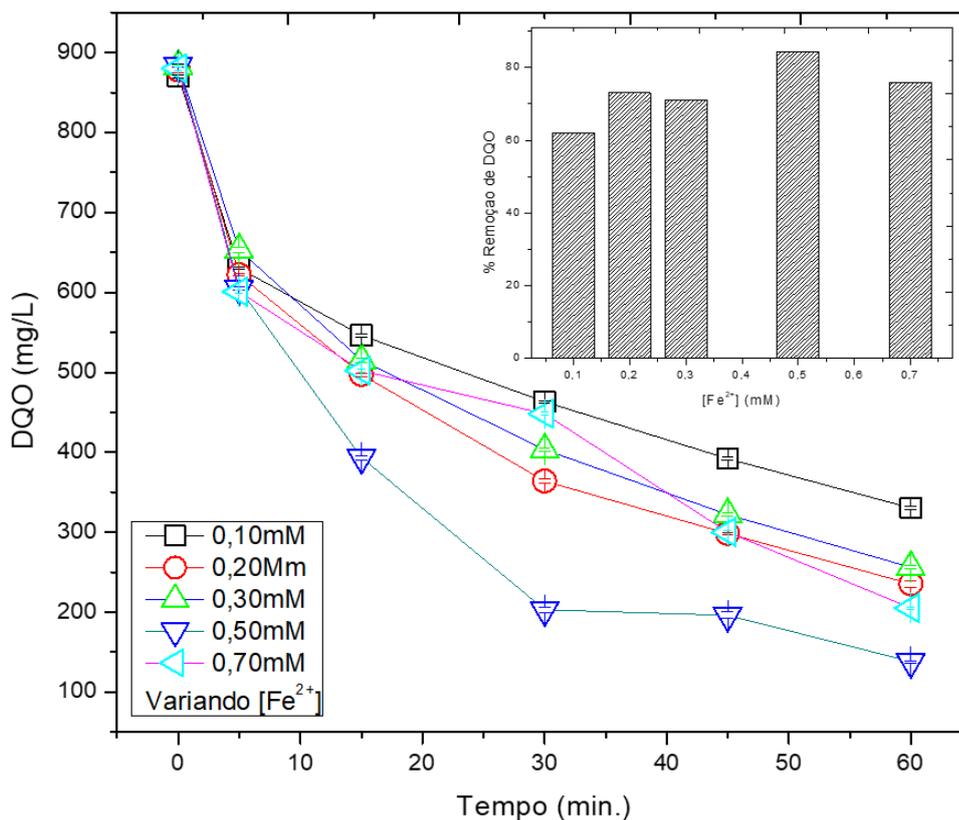
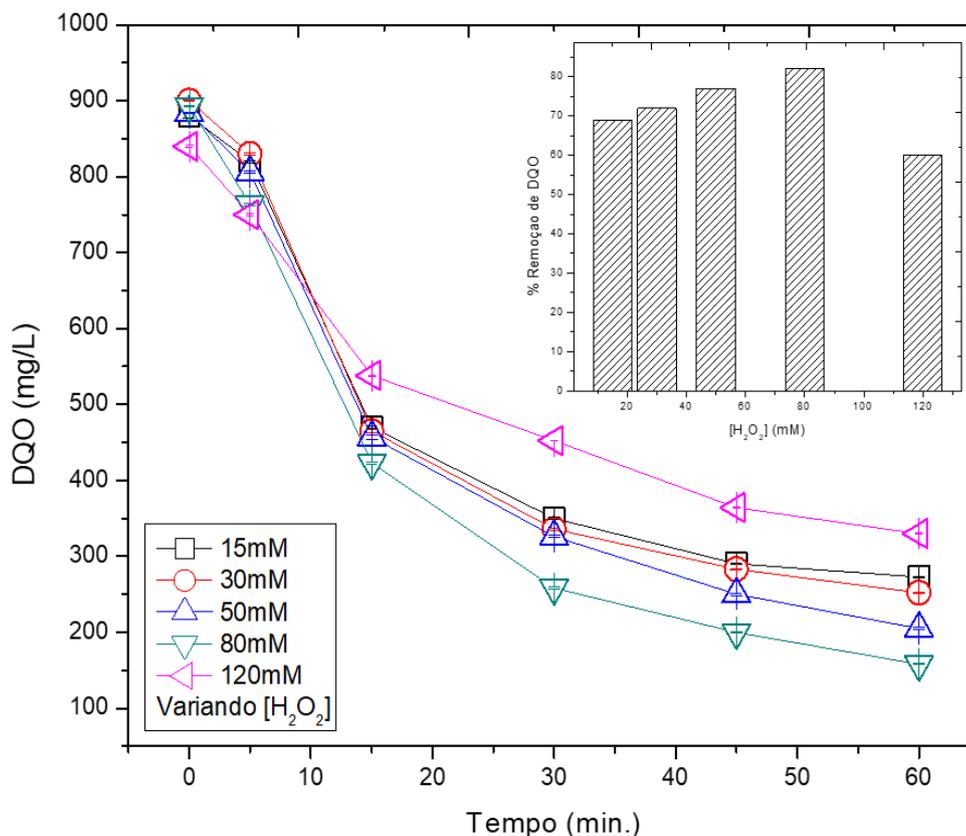


Figura 16– Influência da concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> na remoção de DQO em função do tempo. Inserção- Remoção da DQO em função da concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>



Fonte: Autor, 2022

Segundo Çalik e colaboradores (2022), o processo Fenton pode apresentar diferentes funções de tratamento, dependendo da relação H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> / Fe<sup>2+</sup>. Quando a quantidade de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> excede a de Fe<sup>2+</sup>, o tratamento tende a ter efeito oxidante. Do contrário, o tratamento assume caráter de coagulação química com a formação de complexos hidróxido-férricos.

Para Du e colaboradores (2006) a influência dos intermediários na oxidação de fenol, observaram que a oxidação de compostos orgânicos através da reação de Fenton ocorre em três fases: no início da reação chamada também etapa lenta ou período de indução onde ocorre a geração de compostos intermediários redutores de ferro; em seguida tem-se a etapa rápida, onde a carga orgânica é quase rapidamente oxidada, devido ao efeito catalítico dos intermediários e na terceira etapa, onde a reação de oxidação do substrato cessa e geralmente todo o peróxido é consumido ou existe a formação de ácidos alifáticos que não conseguem reduzir de Fe<sup>3+</sup> para Fe<sup>2+</sup>, minimizando o efeito catalítico dos intermediários na reação.

Além dos ácidos alifáticos serem mais difíceis de serem oxidados, alguns ácidos podem complexar o ferro como, por exemplo, o ácido oxálico que forma o complexo oxalato férrico, removendo o ferro livre da solução e diminuindo a eficiência da reação. No caso deste efluente, a etapa de oxidação dos compostos iniciais é muito rápida sendo, em seguida, limitada pela presença dos compostos intermediários. A análise de como a concentração de  $H_2O_2$  variou durante o tratamento Fenton nos permitiu verificar que 80 mM  $H_2O_2$  proporcionou a máxima eficiência onde concentrações mais altas de  $H_2O_2$  reduziram os rendimentos da reação. Outros autores detectaram um comportamento semelhante quando usaram a reação de Fenton para tratar p-nitroanilina, catecol, surfactantes e leite de coco (GHORBANIAN et al., 2019; SUN et al., 2018; ZANTA et al., 2010; GOMES et al., 2014) eles atribuíram esse comportamento à concentração crítica de  $H_2O_2$ .

Em geral, a concentração de  $H_2O_2$  limita a taxa na qual os compostos orgânicos são degradados, devido à produção do radical hidroxila (SAYIN et al., 2022). Esse comportamento foi associado ao fenômeno chamado de concentração crítica do peróxido de hidrogênio. Geralmente, abaixo da concentração crítica, a velocidade de degradação de diferentes compostos orgânicos cresce com o aumento da concentração de  $H_2O_2$ , devido à maior produção dos radicais hidroxilas. Acima da concentração crítica, a velocidade de degradação de compostos orgânicos diminui com o aumento da concentração de peróxido, devido à reação dos radicais hidroxilas com o peróxido formando  $HO_2^{\bullet}$ . O radical hidroperoxil, além de capturar o radical hidroxila, apresenta menor capacidade de oxidação que  $\bullet OH$ , diminuindo a eficiência do processo (GHASEMI et al., 2020).

O mesmo comportamento foi observado para a variação da concentração de ferro, onde o máximo de redução da DQO foi obtido em 0,5 mM, onde a mesma consideração do peróxido pode ser associada à concentração de ferro, uma vez que o aumento da concentração do catalisador aumenta a quantidade de radical hidroxila e, conseqüentemente, a concentração do radical hidroperoxil. A redução da turbidez apresenta máximos de eficiência nas mesmas concentrações que a redução da DQO, ou seja, em 0,5 mM de  $Fe^{2+}$  e 80 mM de  $H_2O_2$ , onde a variação da turbidez da solução, ao contrário da DQO, decai progressivamente até o final da reação conforme a Figura 17 e 18. No entanto, a metodologia estudada mostrou-se ser bem mais eficiente para a redução da DQO que em relação à Turbidez da solução. Para as melhores condições, obteve-se uma redução superior ao 80% em DQO e de 62% de Turbidez.

Figura 17– Influência da concentração de  $\text{Fe}^{2+}$  na redução de Turbidez em função do tempo. Inserção- Remoção da Turbidez em função da concentração de  $\text{Fe}^{2+}$

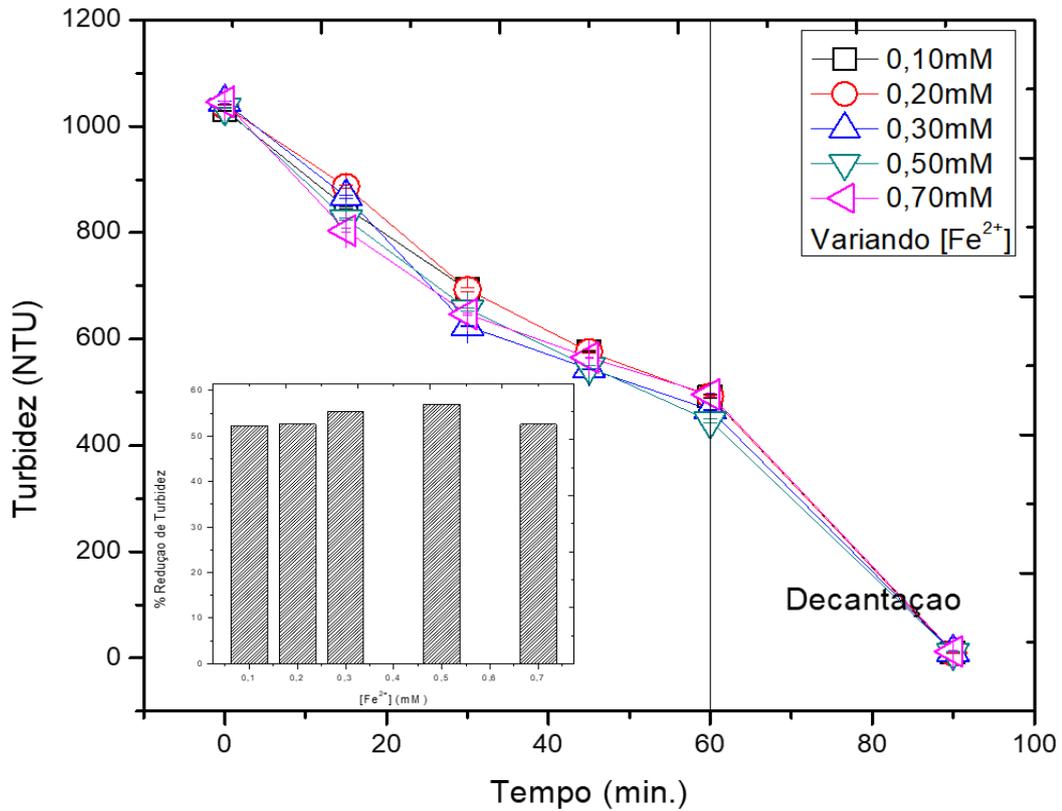
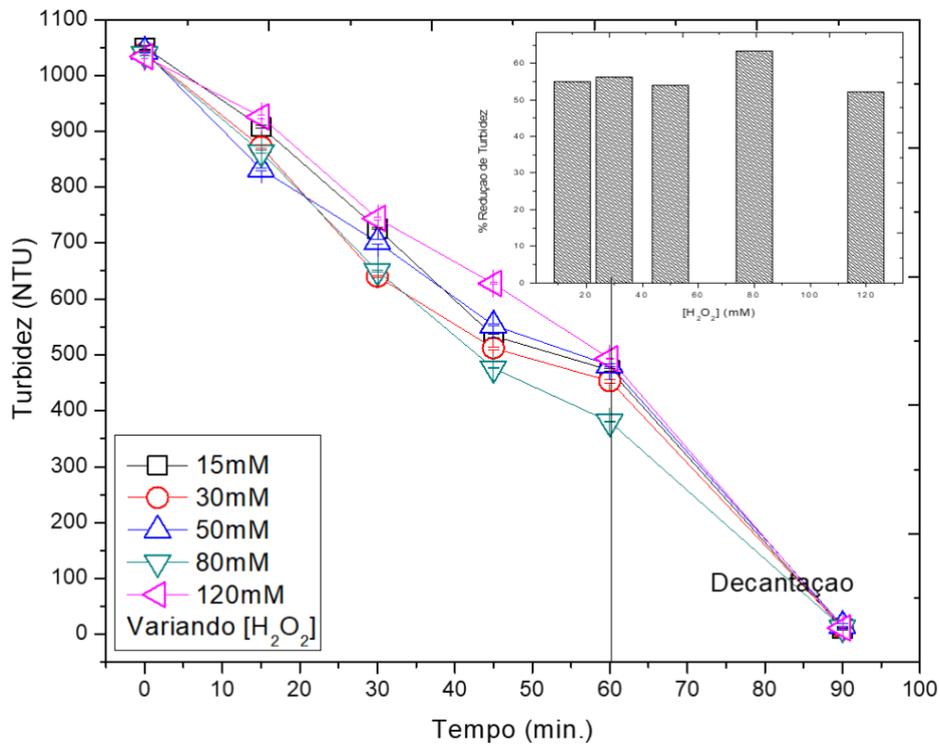


Figura 18– Influência da concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  na redução de Turbidez em função do tempo. Inserção- Remoção da Turbidez em função da concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$



Fonte: Autor, 2022

Isso se deve ao fato de que nas análises de DQO, as amostras são neutralizadas com NaOH (0,1 mol/L) para parar a reação de Fenton e são deixadas em repouso por um período de 12 horas para a eliminação do peróxido residual e decantação do hidróxido de ferro. O hidróxido de ferro é amplamente empregado como agente coagulante, podendo contribuir para o tratamento do efluente. De fato, outra vantagem na utilização do reagente de Fenton decorre da possibilidade de se ter a pré-oxidação das substâncias estranhas também chamadas como xenobióticos por Fenton e como ambos os íons  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$  são coagulantes, o processo poder ser associado à flotação e decantação (VILARDI; DI PALMA; VERDONE, 2018).

Objetivando avaliar a contribuição da coagulação do ferro no tratamento do efluente, realizou-se análise da turbidez da solução após a reação de Fenton e neutralização/sedimentação do hidróxido de ferro, onde verificou-se que, após a sedimentação, atingiu-se a redução de 99% da Turbidez da solução. Na análise de Turbidez, a redução foi de 60% aproximadamente no tempo de 1 hora, isto é, com o hidróxido de ferro não decantado, após a decantação, a redução passou a ser de 99%, destacando-se como o melhor rendimento no tratamento deste efluente. Um dos fatores que influenciou neste resultado foi a precipitação do hidróxido de ferro, o qual é gerado a partir da utilização do hidróxido de sódio para parar a reação, onde o hidróxido de ferro, acaba arrastando boa parte da carga orgânica junto. No entanto, a floculação é um processo físico-químico onde tem-se apenas a transferência de fase dos poluentes da solução para o lodo, os compostos solúveis, que na maioria das vezes são mais tóxicos, permanecem em solução sendo resistentes a esse tratamento, se acumulando no meio, exemplo desses compostos como os fármacos, hormônios e desreguladores endócrinos (DWIVEDI et al., 2018; DE JULIO et al., 2006).

### 5.1.1 Determinação do peróxido de hidrogênio residual

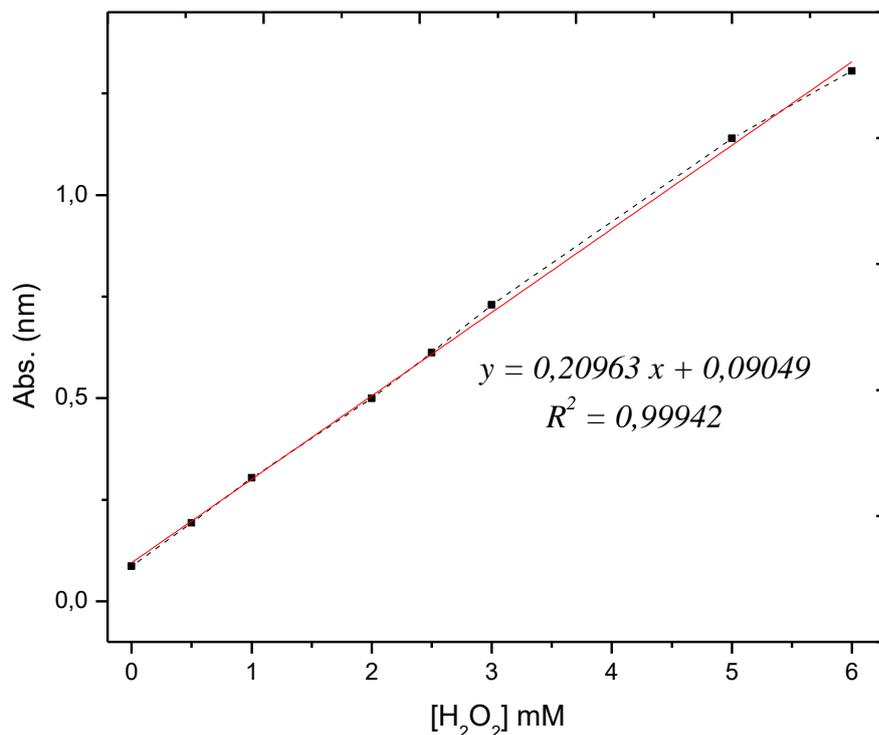
A determinação do peróxido de hidrogênio residual foi feita indiretamente a partir da reação do peróxido de hidrogênio com metavanadato de amônio em meio ácido, que tem como um dos produtos o cátion peroxovanádio de cor vermelho-alaranjado, segundo a Equação 36:



O cátion peroxovanádio ( $\text{VO}_2^{3+}$ ) possui um pico de absorção em 450nm. Esta propriedade é utilizada para se quantificar o peróxido de hidrogênio indiretamente a partir da

medida da absorvância do produto formado na amostra (NOGUEIRA; OLIVEIRA; PATERLINI, 2005). É possível então calcular a concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> nas amostras entrando com o valor da absorvância na curva de calibração da absorvância de VO<sub>2</sub><sup>3+</sup> formado em função da concentração de peróxido de hidrogênio, conforme a Figura 19.

Figura 19 – Curva de calibração utilizada para determinação do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> residual na reação de Fenton



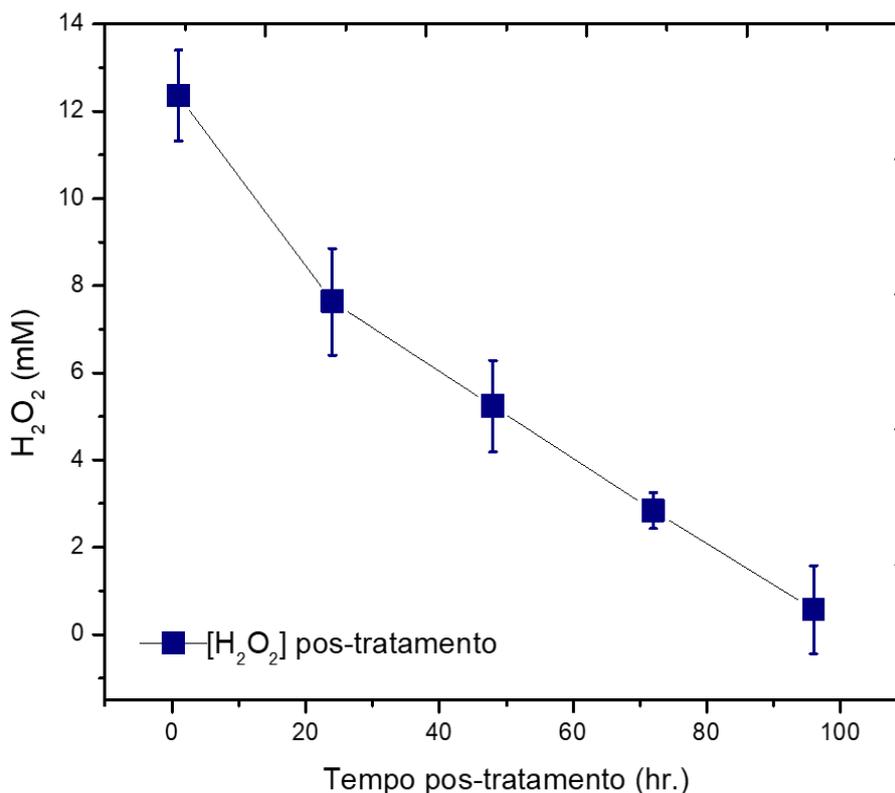
Fonte: Autor, 2022

O coeficiente de determinação ( $R^2$ ) igual a 0,99942 e sua fórmula a curva pode ser vista na equação 37. A determinação de teor de peróxido de hidrogênio residual foi feita em todas as amostras colhidas para acompanhamento dos ensaios por via Fenton.

$$[H_2O_2](mM) = \frac{\text{Absorbância} - 0,09049}{0,20963} \quad (37)$$

O tratamento de efluentes via Fenton classifica-se importante a determinação do peróxido de hidrogênio residual, visto que durante a reação este reagente alimenta a formação do radical hidroxila para a decomposição da matéria orgânica. Porém, o excesso de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> não decomposto cataliticamente durante o processo Fenton pode mascarar a análise de DQO no efluente pós-tratamento (DELLA-FLORA et al., 2021; SUBTIL; MIERZWA; HESPANHOL, 2009; NOGUEIRA; OLIVEIRA; PATERLINI, 2005). A Figura 20 ilustra o seguimento da concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> após a reação de Fenton durante os quatro dias posteriores.

Figura 20– Concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> pós-tratamento a reação de Fenton [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> / Fe<sup>2+</sup>: 80mM/0,50mM] em função do tempo.



Fonte: Autor, 2020

Segundo Fang e colaboradores (2015) o excesso de peróxido de hidrogênio no sistema promove uma formação desproporcional do radical hidroxila e com isso uma relação inadequada de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> / Fe<sup>2+</sup> onde o substrato desfavorece a eficiência do reagente de Fenton. Além disso, o seu excesso pode atuar como sequestrador de radical hidroxila, formando o radical hidroperoxila (HO<sub>2</sub>•) o qual possui potencial padrão de redução menor que o potencial padrão de redução do radical hidroxila, diminuindo a eficiência na reação.

O efeito prejudicial do excesso de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> na degradação de compostos orgânicos foi observado em alguns estudos da literatura na degradação de herbicidas em efluentes o que demanda uma atenção especial para a utilização da concentração adequada do reagente (RODRIGUES-SILVA et al., 2022; CUERVO LUMBAQUE et al., 2019; WANG et al., 2019). De acordo com o monitoramento, foi possível observar a existência de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> residual na faixa de 12,36mM, após uma hora de reação. Estudos anteriores comprovaram a elevada toxicidade do peróxido de hidrogênio para vários organismos testes (RAMOS et al., 2020; RAMOS et al., 2019; MICHELETTO et al., 2019; YOUNG et al., 2012).

## 5.2 Tratamento Eletroquímico

As Figuras 21 e 22 ilustram o efeito da densidade de corrente utilizando sulfato de sódio como eletrólito suporte, nas reações eletroquímicas de oxidação avançada.

Figura 21– Redução DQO durante o tratamento eletroquímico, utilizando  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  como eletrólito suporte em diferentes densidades de corrente.

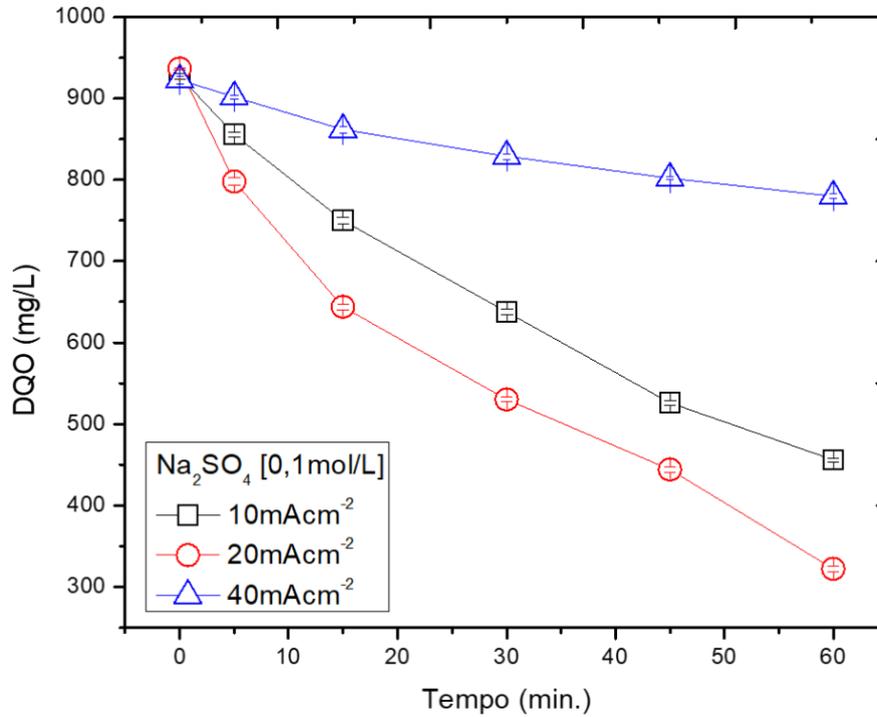
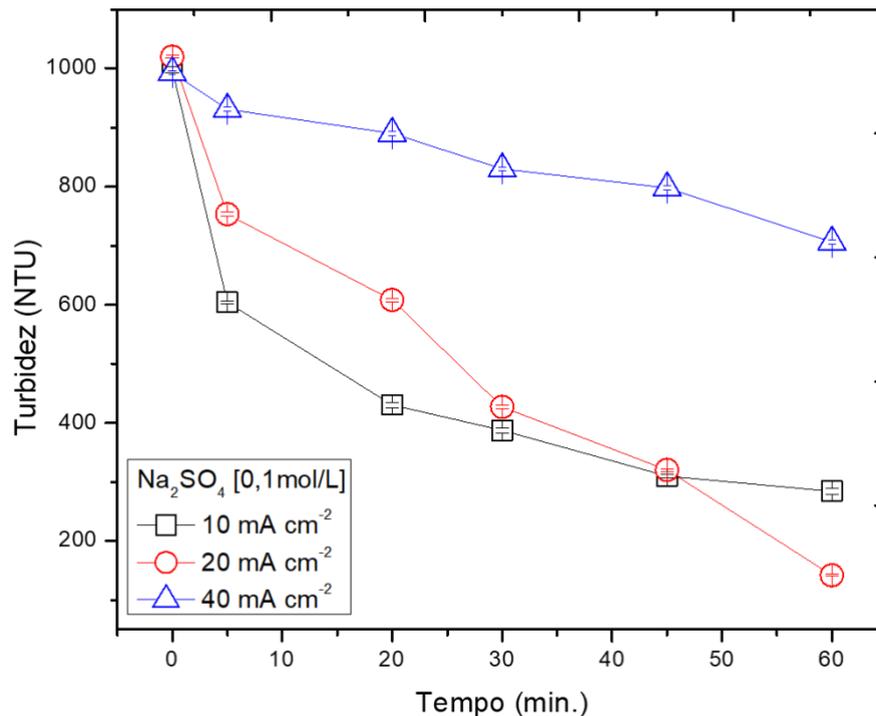


Figura 22– Redução Turbidez durante o tratamento eletroquímico, utilizando  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  como eletrólito suporte em diferentes densidades de corrente



Fonte: Autor, 2022

Durante o tratamento eletroquímico vários processos podem ocorrer simultaneamente no interior da célula eletroquímica, tais como, flotação, cloração, oxidação, dentre outros. Usando inicialmente Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> como eletrólito envolvido no tratamento, existe a possibilidade de formar outros agentes oxidantes como (SO<sub>4</sub><sup>-</sup>)<sup>•</sup> e S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> (Equação 38 e 39) que contribuem na degradação dos compostos orgânicos presentes no efluente (RAMOS et al., 2019; BAIJU et al., 2018; MALIK; SAHA, 2003).



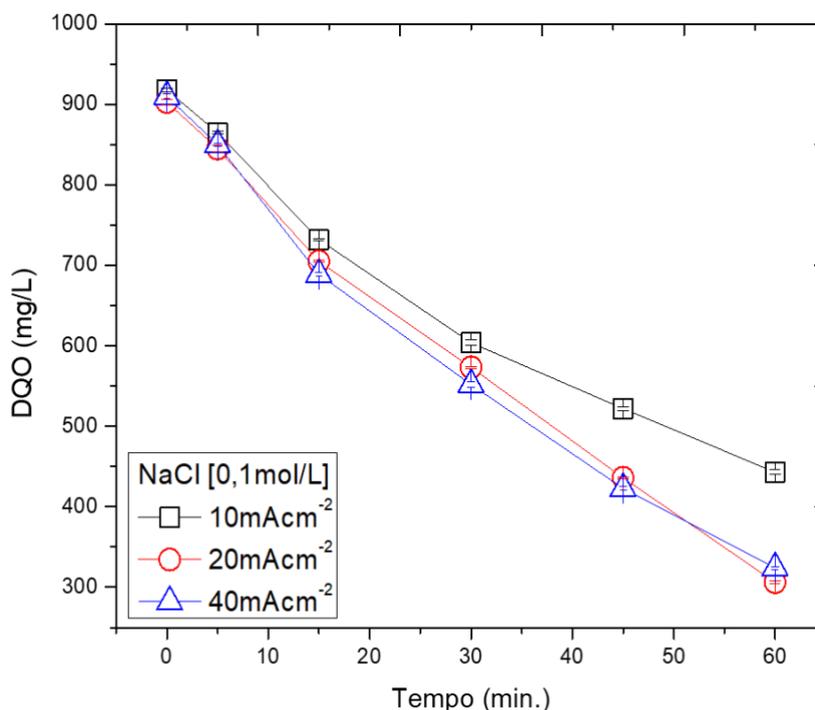
Segundo Priyadarshini e colaboradores (2022) afirmaram que existem fatores que influenciam o tamanho das bolhas (gases de oxigênio e hidrogênio), tais como a temperatura, densidade de corrente e curvatura da superfície do eletrodo, mas os maiores efeitos ocorrem pelo material do eletrodo e pH do meio. As densidades de corrente de 10 e 20 mA/cm<sup>2</sup>, apresentaram comportamento semelhante durante os 60 minutos de reação. Já com 40 mA/cm<sup>2</sup> a eficiência na redução de tais parâmetros foi inferior. Os resultados da DQO mostram que os percentuais de remoção foram de 50,81%, 65,64% e 15,49%; e os de turbidez foram de 71,54%, 86,08% e 28,90% para as densidades de corrente de 10 mA/cm<sup>2</sup>, 20 mA/cm<sup>2</sup> e 40 mA/cm<sup>2</sup> respectivamente, após 1 hora de eletrólise. Pode-se então, observar que o aumento da densidade de corrente de 20 para 40 mA/cm<sup>2</sup> resultou no efeito inibidor para o tratamento, e de 10 para 20 mA/cm<sup>2</sup> aumentou a eficiência do processo.

Estes resultados estão de acordo com os observados por Gomes e colaboradores (2014) onde a quantidade de gás gerado na densidade de 40mA/cm<sup>2</sup> foi maior que nas menores densidades de corrente o que promoveu uma maior agitação da solução dificultando a acumulação das partículas na superfície da solução fenômeno donde o aumento da densidade de corrente pode provocar uma ampliação do tamanho das bolhas, possivelmente pela coalescência, ação pelas quais as partículas gasosas se juntam para formar partículas gasosas maiores. Portanto o efluente tratado com 20 mA/cm<sup>2</sup> apresentou os melhores índices de remoção (XIE et al., 2022; FITCH; BALDERAS-HERNANDEZ; IBANEZ, 2022).

Para Hassani e colaboradores (2022) uma das razões para este resultado é a grande quantidade de material de granulação fina, que acaba por impedir que o material se adsorva na

superfície do eletrodo ( $\text{MOx}$  ou  $\text{MOx}(\bullet\text{OH})$ ) e assim seja oxidado. Nas condições utilizadas, a oxidação dos poluentes ocorre simultaneamente ao RDO e, portanto, os gases produzidos contribuem para o tratamento de efluentes por flotação do material conjugado. A eficiência da flotação depende do tamanho das bolhas e da mistura delas com o efluente, geralmente, bolhas com menores tamanhos promovem maiores áreas superficiais de contato, resultando em uma melhor eficiência no processo de separação. Neste caso, houve bolhas com tamanhos maiores e em maiores quantidades causando uma turbulência maior no meio reduzindo a eficiência do processo (CHAPARINIA et al., 2022; GOMES et al., 2014). Na Figura 23, é apresentado o efeito da densidade de corrente sobre a degradação dos compostos orgânicos na presença de NaCl. Os resultados mostraram que foram atingidas as remoções de 51,74%, 66,11% e 64,40% nas densidades de  $10 \text{ mA/cm}^2$ ,  $20 \text{ mA/cm}^2$  e  $40 \text{ mA/cm}^2$ , respectivamente, para a DQO e após 60 minutos de eletrólise.

Figura 23– Redução DQO durante o tratamento eletroquímico, utilizando NaCl como eletrólito suporte em diferentes densidades de corrente.



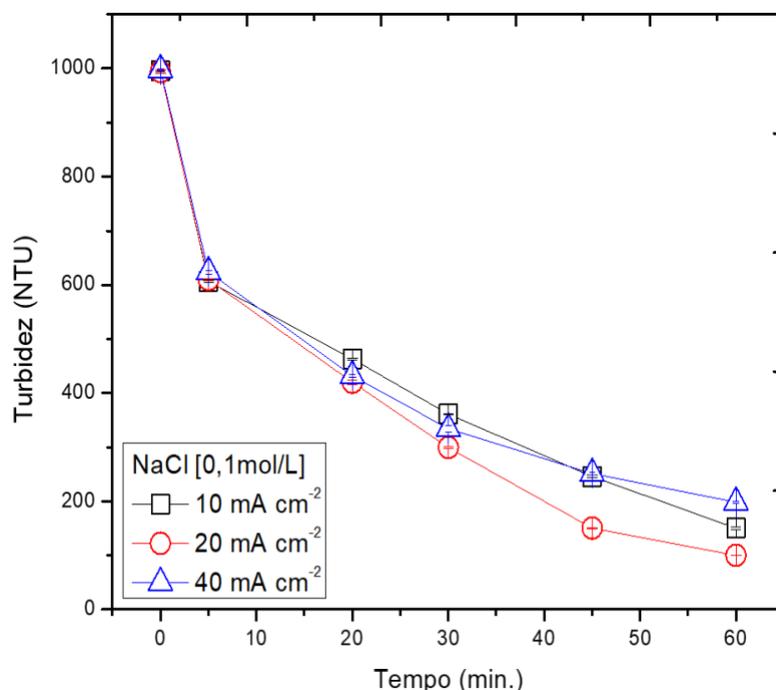
Fonte: Autor, 2020

A presença de íons cloreto inibe a reação de evolução de oxigênio, causando um aumento no potencial do anodo e, portanto, uma maior reatividade de espécies de oxiclora adsorvido a superfície do eletrodo, onde a oxidação de compostos orgânicos, na presença de íons cloreto, depende principalmente da concentração, pH da solução, temperatura e natureza

da superfície do eletrodo (DOMINGUES et al., 2021). Conforme Goyal e Srivastava (2017) os oxicloretos são intermediários nas reações de evolução do cloro, em vez de radicais hidroxila, a presença de íons cloreto inibe a reação de evolução do oxigênio, o que leva a um aumento do potencial anódico e, conseqüentemente, a uma maior reatividade das espécies de oxicloro adsorvidas na superfície do eletrodo. Assim, segundo os resultados de Gomes e colaboradores (2014) verificou-se que a presença de íons cloreto na solução também teve um efeito significativo na taxa de decomposição devido à formação de compostos de cloro oxidado, principalmente quando foram utilizados eletrodos de  $Ti/Ru_{0,34}Ti_{0,66}O_2$  (ANDRADE et al., 2007).

Na Figura 24 observou-se que durante o tratamento eletroquímico utilizando NaCl como eletrólito suporte não houve diferença significativa nos percentuais de remoções de turbidez em função da densidade de corrente, obtendo uma redução máxima do 89,94% aplicando uma densidade de corrente de  $20\text{mA}/\text{cm}^2$ , além de uma redução de 80,16% e 84,93% com  $40\text{mA}/\text{cm}^2$  e  $10\text{mA}/\text{cm}^2$  respectivamente. Aqui foi observado que a maior redução ocorreu nos primeiros minutos, com um decaimento progressivo até o final da reação.

Figura 24– Redução turbidez durante o tratamento eletroquímico, utilizando NaCl como eletrólito suporte em diferentes densidades de corrente.



Fonte: Autor, 2022

O aumento da densidade de corrente mostrou efeito inibitório na redução da turbidez da solução para reações com sulfato de sódio. A 10 e 20 mA/cm<sup>2</sup>, a diminuição da turbidez foi

quase a mesma, enquanto a diminuição foi menor a 40 mA/cm<sup>2</sup>. No processo eletroquímico, tratamento de efluentes contendo sólidos em suspensão, a eficiência do processo está intimamente relacionada ao processo de flotação, ou seja, a elevação de partículas para a superfície da solução por meio de gases. Neste caso, em densidades de corrente muito altas são geradas grandes quantidades de gás que podem mover a agitação da solução, dificultando o acúmulo de substâncias na superfície, fazendo com que a matéria flutuante retorne ao corpo da solução. A diferença de comportamento entre os eletrólitos pode estar relacionada à competição entre a quantidade e o tipo de gás produzido. Em um ambiente contendo cloreto, o gás produzido preferencialmente é o cloro, enquanto em um ambiente contendo sulfato, o gás produzido é hidrogênio e oxigênio (XIE et al., 2022; FITCH; BALDERAS-HERNANDEZ; IBANEZ, 2022; GOMES et al., 2014).

### **5.3 Tratamentos sequenciais (Fenton + eletroquímico, eletroquímico + Fenton e eletro-Fenton)**

Após encontrar as melhores condições para a reação de Fenton, variando as concentrações de Fe<sup>+2</sup> e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, e para a reação eletroquímica, foi feito o estudo da associação destas tecnologias. Na reação de Fenton seguido do tratamento eletroquímico (Figura 25) obteve-se uma redução nos primeiros 30 minutos de DQO e turbidez de 72,91% e 34,17% respectivamente, onde a aplicação do tratamento eletroquímico ao efluente tratado pós reação de Fenton obteve-se uma remoção adicional de 11,92% para DQO e 53,21% para turbidez, para um total de 84,83% e 87,38% respectivamente. A remoção adicional para DQO pós o tratamento Fenton é um comportamento que pode ser associado a que os compostos oriundos da reação de Fenton são dificilmente degradáveis, sendo produtos geralmente constituídos por ácidos alifáticos, onde os eletrodos ADEs têm dificuldade em oxidar (OLVERA-VARGAS et al., 2021).

Iniciando-se o tratamento pela reação de Fenton, a turbidez foi parcialmente reduzida durante os primeiros 30 minutos devido à agitação constante durante a reação, o que levou a dissolução e desestabilização do material particulado com uma posterior melhora durante o período de eletroflotação. Quando se realizou a oxidação eletroquímica primeiro, obtivemos uma diminuição de 48,68 % e 60,46% de DQO e de turbidez, respectivamente, durante os primeiros 30 minutos, onde após a aplicação da reação de Fenton ao efluente tratado eletroquimicamente, removeu um DQO adicional de 11,78% e 20,11% de turbidez (Figura 26). Este procedimento

é particularmente interessante, uma vez que, inicialmente o processo eletroquímico remove a maior parte do material orgânico particulado através da eletroflotação, em seguida, a reação de Fenton degrada o material solúvel.

Figura 25- Remoção de DQO e turbidez em função do tempo de reação durante o tratamento do efluente de coco por um processo associado: Tratamento Fenton seguido do tratamento eletroquímico.  $[Fe^{2+}]$ :0,5mM,  $[H_2O_2]$ :80 mM, ADE/ADE com NaCl 0,1mol/L e densidade de corrente 20 mAcm<sup>-2</sup>

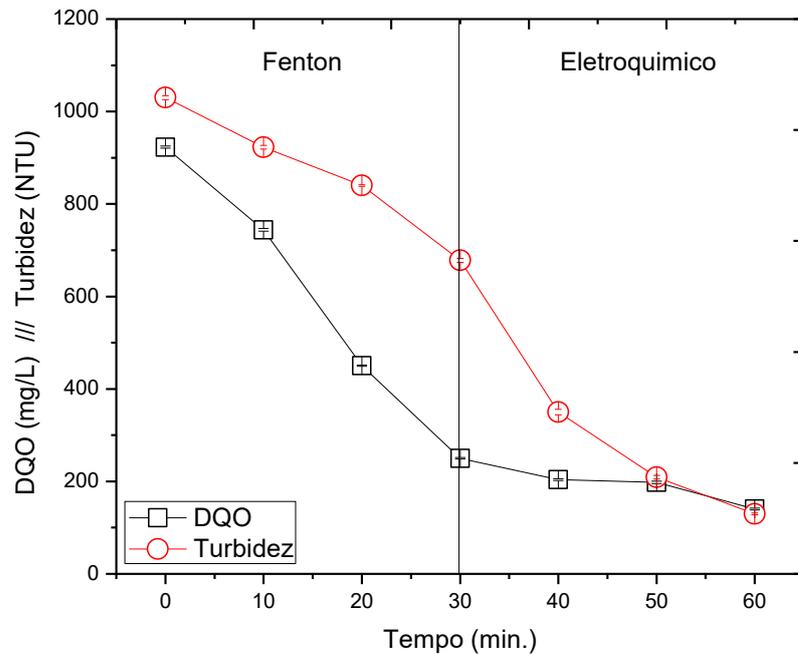
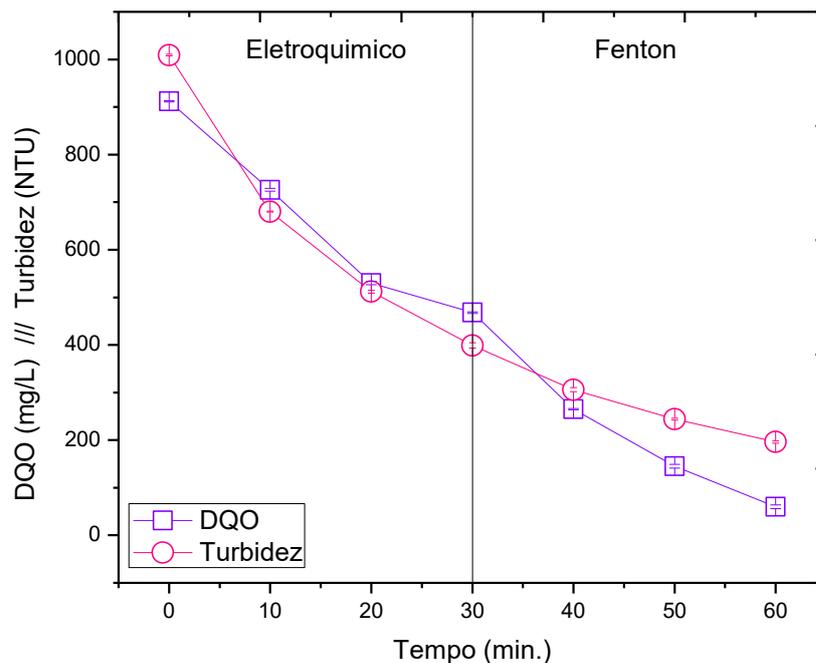


Figura 26 - Remoção de DQO e turbidez em função do tempo de reação durante o tratamento do efluente de coco por um processo associado: Tratamento eletroquímico seguido do tratamento por via Fenton.  $[Fe^{2+}]$ :0,5mM,  $[H_2O_2]$ :80 mM, ADE/ADE com NaCl 0,1mol/L e densidade de corrente 20 mAcm<sup>-2</sup>.

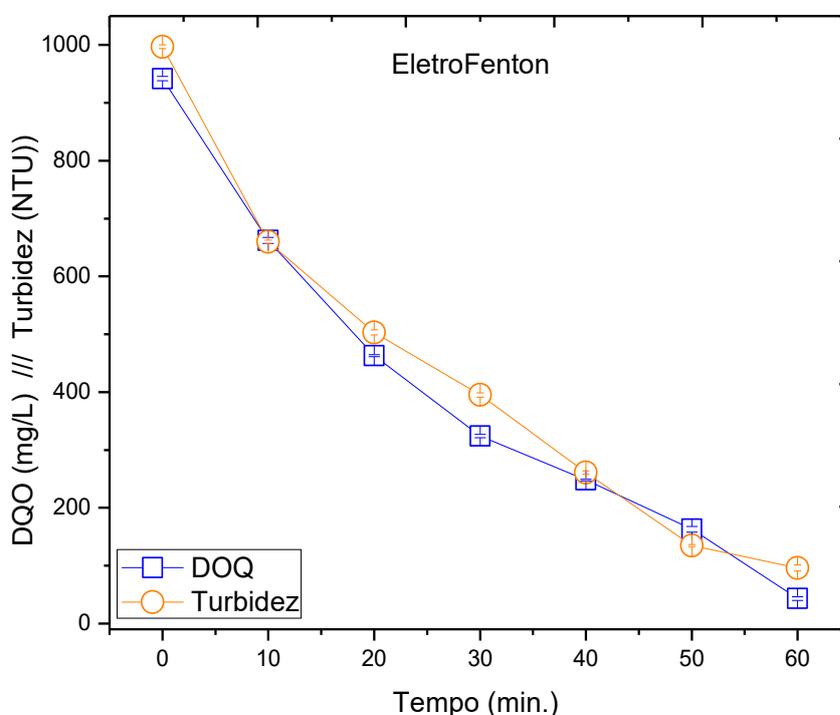


Fonte: Autor, 2022

A reação eletroquímica pode ser associada à reação de Fenton para gerar os reagentes de Fenton ou para catalisar a reação, regenerando  $\text{Fe}^{2+}$  através da redução do  $\text{Fe}^{3+}$ . Neste estudo a eficiência da tecnologia eletroquímica na regeneração do  $\text{Fe}^{2+}$  foi avaliada através da reação de Fenton simultânea a eletroquímica empregando-se o módulo de tratamento I (MA et al., 2021).

O tratamento eletro-Fenton (Figura 27) mostrou de forma geral resultados interessantes na remoção de DQO e turbidez como valores de 95,44% e 90,37% respectivamente, degradação que se pode associar a formação de um agente oxidante *in-situ* que migra da superfície do eletrodo e reage no seio da solução (CHEN et al., 2020; DROGUETT et al., 2020; ALIZADEH FARD; BARKDOLL, 2018). Nesse processo, os radicais hidroxila ( $\bullet\text{OH}$ ) são gerados na reação de Fenton eletroquimicamente assistida através de reagente de Fenton em meio homogêneo. Segundo Long e colaboradores (2019) a eficácia de remoção é maior em um processo Eletro-Fenton pelo fato de evitar problemas, tais como limitações de transferência de massa e envenenamento da superfície do eletrodo.

Figura 27 - Remoção de DQO e turbidez em função do tempo de reação durante o tratamento do efluente de coco por um processo associado: Tratamento eletro-Fenton.  $[\text{Fe}^{2+}]$ :0,5mM,  $[\text{H}_2\text{O}_2]$ :80 mM, sistema de eletrodos ADE/ADE com NaCl 0,1mol/L e densidade de corrente 20  $\text{mAcm}^{-2}$ .



Fonte: Autor, 2022

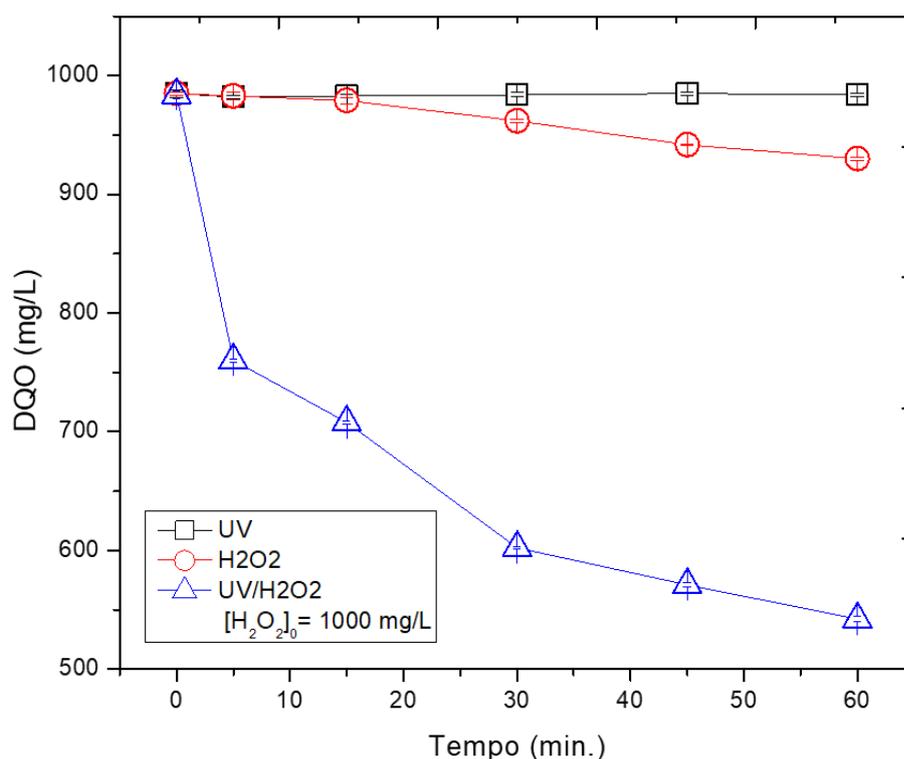
Embora as reduções dos parâmetros analisados tenham sido muito próximas, a reação de Fenton gera uma grande quantidade de lodo ( $\text{FeOx}$ ) que exige um descarte adequado, e no

processo eletroquímico tem-se flotação do material particulado para a superfície da solução. Nesse caso, parte da eficiência do tratamento se deve à transferência de fase do composto poluente. Deve-se considerar ainda a demanda por reagentes no caso da reação de Fenton, independente do uso consecutivo ou simultâneo ao da eletroquímica (RACHIDI et al., 2021; CAMPOS et al., 2020; ULUCAN; KURT, 2015).

#### 5.4 Tratamento UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Conforme a Figura 28, que mostra a diminuição da DQO em função do tempo para experimentos realizados apenas com radiação UV, peróxido de hidrogênio sem radiação UV e radiação UV mais peróxido de hidrogênio, pode-se observar que não houve a redução da DQO quando a irradiação foi aplicada na ausência de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e radiação UV. Os resultados revelam que ocorre uma diminuição considerável de DQO quando a amostra é irradiada com UV na presença de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Essa redução se deve à formação de radicais hidroxila, que são poderosos agentes oxidantes. O pH da solução diminuiu ao final do processo e tornou-se levemente ácido devido à produção de ácidos orgânicos e inorgânicos (RODRIGUEZ-PEÑA et al., 2020; BEHFAR; DAVARNEJAD, 2019; COLONNA; CARONNA; MARCANDALLI, 1999).

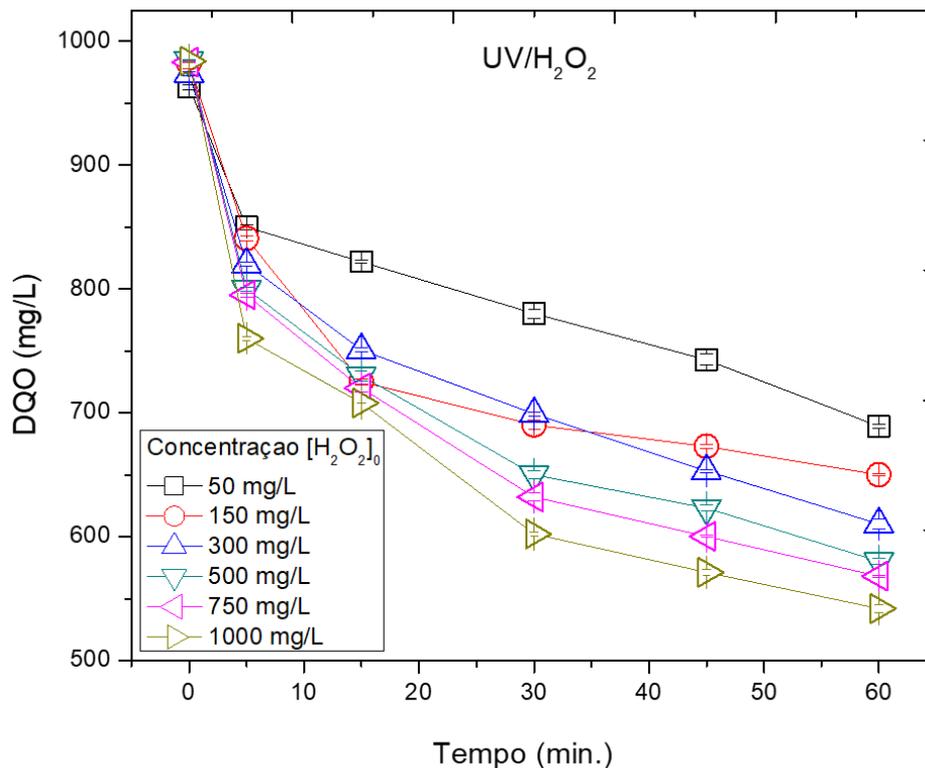
Figura 28 - Efeito da radiação UV e do peróxido de hidrogênio na remoção de DQO no tratamento de efluente gerado pela indústria de coco.



Fonte: Autor, 2020

A irradiação UV no efluente gerado pela indústria de coco foi realizada com diferentes concentrações de  $H_2O_2$ . Os resultados são mostrados na Figura 29. Como pode ser visto, a eficiência de remoção aumenta com o aumento da concentração de  $H_2O_2$ , mas permanece quase constante acima de 500 mg/L com porcentagem de degradação de DQO superior ao 41% em batelada. Essa ocorrência pode ser explicada pelos dois efeitos opostos, o primeiro com o aumento da concentração de  $H_2O_2$  onde a maiores radicais hidroxila disponíveis a taxa de remoção aumenta; e o segundo, acima de 500 mg/L o radical hidroxila reage de forma eficiente com  $H_2O_2$  e produz  $\bullet OH_2$  e uma vez que os radicais  $\bullet OH_2$  não são tão reativos quanto  $\bullet OH$ , o aumento de radicais  $\bullet OH_2$  leva a uma contribuição insignificante na remoção da carga orgânica do efluente (BAR-NIV et al., 2022; LEE et al., 2022; SHI et al., 2022).

Figura 29– UV/ $H_2O_2$ . Efeito da concentração inicial de peróxido de hidrogênio como agente oxidante na remoção de DQO no tratamento de efluente gerado pela indústria de coco.

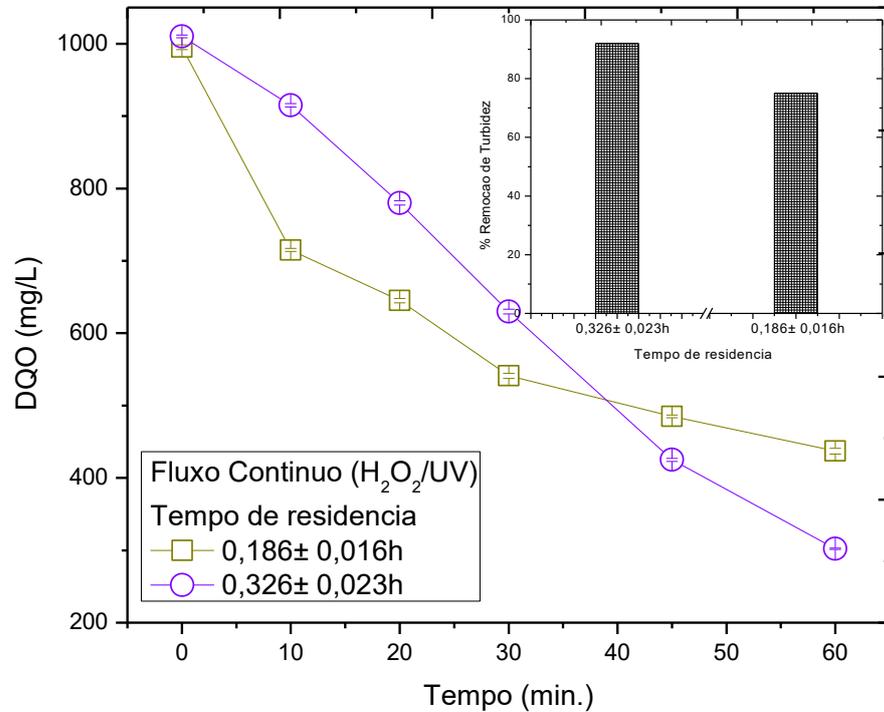


Fonte: Autor, 2022

A partir dos resultados obtidos em batelada, determinou-se o tempo de residência (Figura 30) de  $0,186 \pm 0,016h$  e  $0,326 \pm 0,023h$  obtendo uma melhoria na taxa de redução de DQO de 56,08% e 70,10% respectivamente, e uma redução na Turbidez superior ao 60%. Este resultado pode devido ao menor fluxo durante o processo existe uma maior redução de DQO, fenômeno que está associado a um maior tempo de retenção, favorecendo um maior contato

nos componentes do reator. Com uma vazão menor a uma possível formação de uma região, mas limpa dentro da superfície do reator (FOGLER, 1992).

Figura 30 – Reducao da DQO e Turbidez em função do tempo para reacao de UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> para tempos de residencia de de 0.186 ± 0.016h e 0.326 ± 0.023 h



$\tau = 0,186 \pm 0,016h$



$\tau = 0,326 \pm 0,023h$

Fonte: Autor, 2022

Em comparação com estudos desenvolvidos por outros autores, que investigaram o processo UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> em diferentes efluentes brutos ou previamente polidos por tratamento biológico; ou que estudaram o emprego do sistema UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> como uma técnica de tratamento de efluentes gerados em várias indústrias, previamente submetidos a um tratamento físico-químico; ou que estudaram a degradação de efluentes de indústria petroquímica em um sistema UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> com um reator operado de forma contínua, confirma-se a necessidade de estudos de tratabilidade para cada caso específico, uma vez que vários fatores podem afetar o desempenho do sistema (MALVESTITI; DANTAS, 2022; LI et al., 2021; YARCE-CASTAÑO et al., 2021).

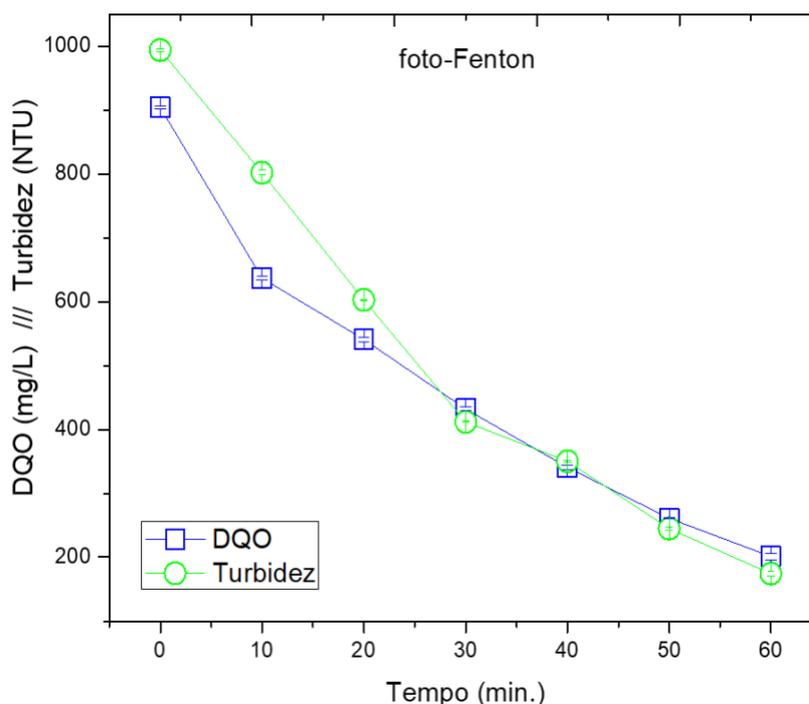
Outro aspecto a ser considerado é que os processos de oxidação fotoquímica são utilizados, na maioria dos casos, como processo preliminar ou complementar em sistemas de tratamento de efluentes. Assim, o tipo de pré-tratamento adotado também influencia o desempenho do processo de oxidação, o que deverá ser mais bem avaliado em estudos complementares (ZHANG et al., 2022; AUGSBURGER et al., 2021; CERRETA et al., 2019; LIU et al., 2019).

## 5.5 Tratamento foto-Fenton, foto-eleto-Fenton e associados

### 5.5.1 Tratamento foto-Fenton

A partir dos resultados com as melhores condições para reação de Fenton procedeu-se a adição da fotocatalise durante a passagem do efluente no reator de leito, visto que, com base nos dados de toxicidade há a necessidade de processos que reduzam a concentração de  $H_2O_2$  residual após o tratamento. O uso desta tecnologia demonstrou ser muito vantajosa tendo em vista uma taxa na remoção da concentração de  $H_2O_2$  aproximadamente de 2,6mM após uma hora finalizado o tratamento, concentração menor ao valor que foi calculado no tratamento por via Fenton, além de apresentar valores para DQO e turbidez de 77,77% e 82,49% respectivamente (Figura 31).

Figura 31- Remoção de DQO e turbidez em função do tempo para reação de foto-Fenton



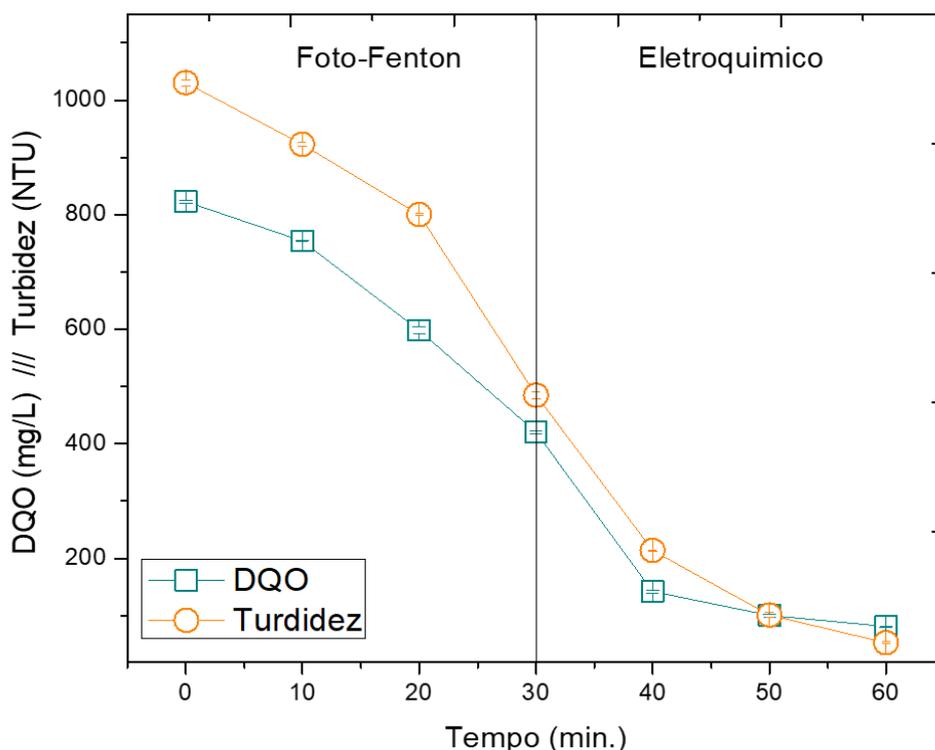
Fonte: Autor, 2022

Segundo Bugueño-Carrasco e colaboradores (2020) o uso da fotocatalise possibilita uma melhora na remoção de DQO e turbidez de alguns efluentes, onde em conjunto com variáveis operacionais associados ao maior tempo de retenção pode favorecer um maior contato entre o efluente e a fonte de radiação. Esses resultados mostraram que a oxidação fotoquímica aumentou a remoção de matéria orgânica, embora os resultados devam ser melhorados para obter uma efluente mais limpo antes do descarte.

### 5.5.2 Tratamentos sequenciais (foto-Fenton + eletroquímico, eletroquímico + foto-Fenton)

Durante o tratamento foto-Fenton seguido do tratamento eletroquímico (Figura 32) obteve-se uma remoção de DQO e turbidez de 90,16% e 94,85% respectivamente.

Figura 32- Remoção de DQO e turbidez em função do tempo de reação durante o tratamento do efluente de coco por um processo associado: Tratamento foto-Fenton seguido do tratamento eletroquímico.



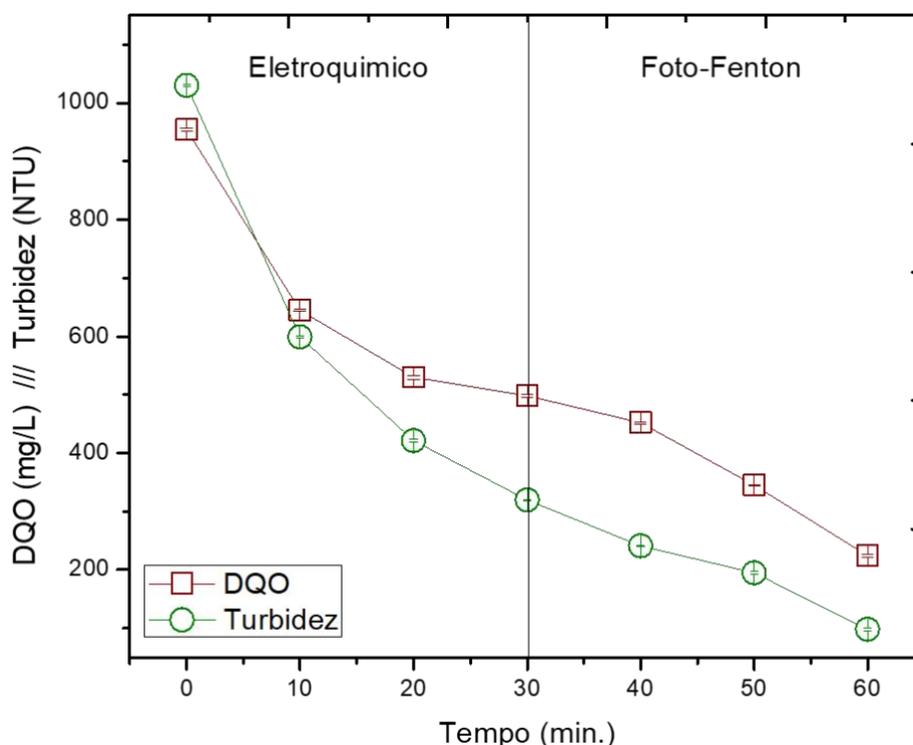
Fonte: Autor, 2022

Segundo Salazar e colaboradores (2019) comparado ao sistema Fenton, o processo foto-Fenton permite a formação de uma maior quantidade de radicais  $\bullet\text{OH}$  e a regeneração de  $\text{Fe}^{2+}$  além de aproveitar a capacidade fotolítica dos complexos de ferro formados, como os ferrioxalatos. No entanto, o processo foto-Fenton, como o processo Fenton tem a desvantagem

da produção de lodo. O reator utilizado caracterizado por possuir um fundo espelhado e 4 lamelas horizontais, possibilitou uma ampliação no tempo de residência do efluente e a formação de uma região mais límpida no final do reator além de ajudar em uma remoção mais rápida de DQO e turbidez durante o tratamento.

O tratamento eletroquímico seguido do foto-Fenton (Figura 33) demonstrou ser também favorável a remoção de turbidez e DQO com valores de 75,73% e 76,52% respectivamente. Este procedimento é interessante, uma vez que, inicialmente o processo eletroquímico remove a maior parte do material orgânico particulado através da eletroflotação, em seguida, a reação de foto-Fenton degrada o material solúvel.

Figura 33- Remoção de DQO e turbidez em função do tempo de reação durante o tratamento do efluente de coco por um processo associado: Tratamento eletroquímico seguido do tratamento por via foto-Fenton.



Fonte: Autor, 2022

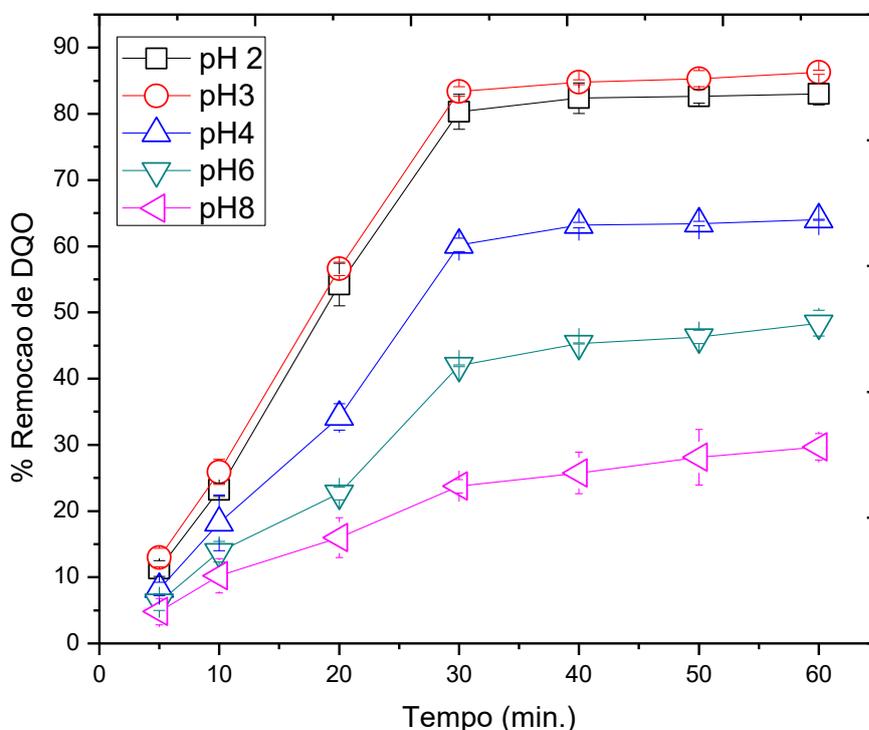
### 5.5.3 Tratamento foto-eleto-Fenton

Em um processo de foto-eleto-Fenton, muitas reações úteis e interferentes, que têm efeitos na eficiência do tratamento, podem ocorrer. É possível manter as reações úteis dominantes no reator de foto-eleto-Fenton, controlando os parâmetros operacionais, como pH

inicial, concentração inicial de  $H_2O_2$ , corrente aplicada etc. Para uma oxidação de Fenton eficaz, o pH da solução deve ser ajustado para valores baixos.

De acordo com El-Ghenmy e colaboradores (2015) a faixa de pH ideal para tratamento de águas residuais deve ser entre pH 2 e 4. Espera-se que uma alta concentração do agente oxidante principal,  $\bullet OH$ , seja produzida a partir da reação de Fenton dentro desta faixa, produzindo assim uma rápida mineralização do poluente. No tratamento com foto-eleto-Fenton o radical  $\bullet OH$  também pode ser produzido no intervalo de pH 2–5 e da reação. A fim de determinar o pH inicial do processo, as amostras foram tratadas em diferentes pH na faixa de 2 - 8, usando uma corrente constante de  $20 \text{ mA/cm}^2$  e uma concentração de  $H_2O_2$  de 80 mM. Na Figura 34 observa-se que as eficiências de remoção de DQO diminuem com o aumento do pH inicial. Além de notar-se que após os 30 minutos, as eficiências diminuíram ligeiramente, resultado que pode ser explicado pela lenta dissolução de coágulos orgânicos com flocos de  $Fe(OH)_n$  (NIVYA; MINIMOL PIEUS, 2016). Resultados semelhantes foram também relatados em um trabalho anterior de Lin e Chang (2000).

Figura 34 – Efeitos do pH inicial na eficiência do tratamento foto-eleto-Fenton na remoção de DQO



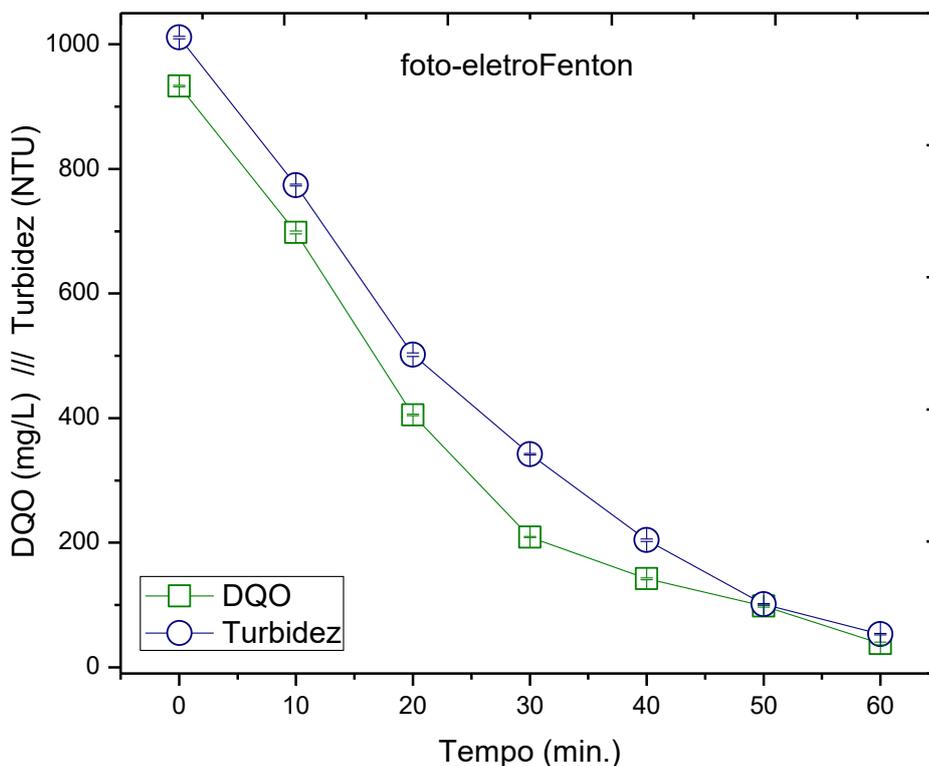
Fonte: Autor, 2022

O pH do meio é um dos principais fatores influentes na eficiência do tratamento, afetando principalmente a especiação do ferro e solução e a estabilidade do  $H_2O_2$  (MOREIRA

et al., 2015; NIDHEESH; GANDHIMATHI, 2012; MARTÍNEZ-HUITLE; FERRO, 2006). Em geral, estudos reportam uma melhor eficiência destes processos quando utilizados valores de pH em faixas variando de 2 a 4 (MOREIRA et al., 2017). Valores de pH baixos estão associados a produção de maiores quantidades de complexo hidróxido Fe(III) fotoativos em solução; redução ou ausência da precipitação de ferro; ausência de carbonatos e bicarbonatos, que atuam como sequestradores de  $\bullet\text{OH}$ ; e não auto-decomposição de  $\text{H}_2\text{O}_2$  em água e hidrogênio, que normalmente ocorre em valores de pH superiores a 5 (PENG, 2017).

A Figura 35 apresenta a remoção de DQO e turbidez em função do tempo com valores de 86,28% e 94,76% respectivamente, além de mostrar um comportamento mais rápido na remoção de carga orgânica durante os primeiros minutos em comparação com outros tratamentos. Este resultado pode ser associado além da geometria aplicada no reator, a uma melhora do tratamento eletro-Fenton, que é fotoassistido por luz ultravioleta para realizar a fotoexcitação dos complexos  $\text{Fe}^{3+}$  formados na reação de Fenton para produzir  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\bullet\text{OH}$ , aumentando assim a eficiência do processo. O íon  $\text{Fe}^{2+}$  fotogerado pode subsequentemente catalisar a reação de Fenton, formando  $\text{Fe}^{3+}$  e fechando o ciclo (GANIYU; ZHOU; MARTÍNEZ-HUITLE, 2018).

Figura 35– Remoção de DQO e turbidez em função do tempo de reação durante o tratamento do efluente de coco por foto-eleto-Fenton.

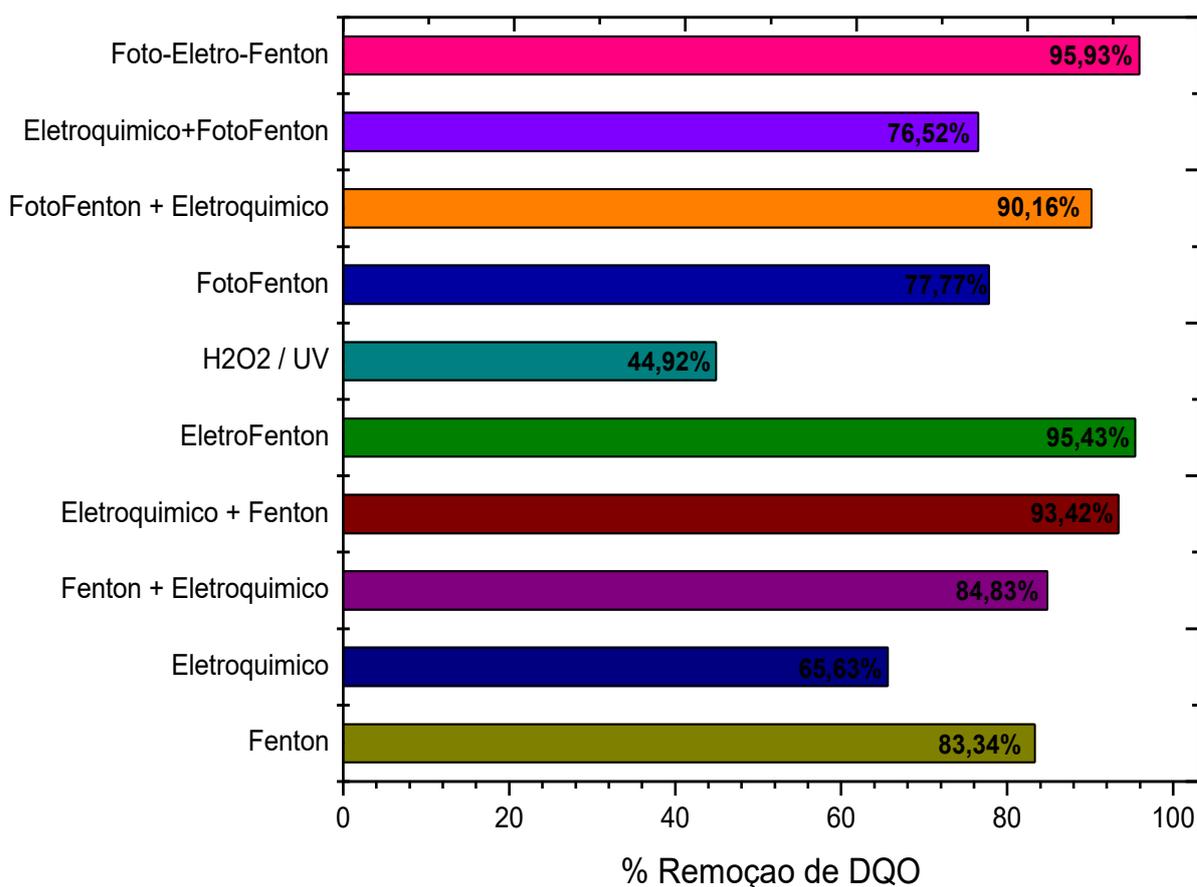


Fonte: Autor, 2022

## 5.6 Estudo comparativo das tecnologias utilizadas

A Figura 36 apresenta um comparativo da eficiência dos diferentes processos investigados no percentual de remoção de DQO com um padrão de redução tanto em batelada como fluxo. A associação das técnicas apresentou melhores resultados em comparação as tecnologias isoladas o que se pode relacionar na contribuição na redução tanto da matéria orgânica como a redução dos compostos sequestradores de  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\bullet\text{OH}$  em alguns processos. Isto demonstra que a determinação do melhor tratamento a ser aplicado é determinado pelas características do efluente e pelos parâmetros que necessitam de adequação, além da geometria e condições externas.

Figura 36 – Estudo comparativo das tecnologias utilizadas quanto ao percentual de remoção de DQO



Fonte: Autor, 2022

Por fim, foi feita uma comparação, Tabela 11, dos diferentes métodos avaliados (POAs), para que se obtenha uma visão global de todos eles e se possa esclarecer a direção a seguir em pesquisas futuras.

Tabela 11– Vantagens e desvantagens dos diversos POAs avaliados

(continua)

POAs	Vantagens	Desvantagens
Fenton clássico	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Poucos reagentes, baratos e fáceis manipular</li> <li>- Condições ambientais</li> <li>- Radicais altamente oxidantes</li> <li>- Nenhuma fonte de energia necessária para produzir radicais</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Às vezes você não chega ao mineralização completa</li> <li>- Precisa de um bom controle de pH e retire o ferro depois do tratamento</li> <li>- Podem ser formados complexos de ferro.</li> </ul>
EletroFenton	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Geração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> no local, evita seu armazenamento e transporte.</li> <li>- Fontes limpas de energia</li> <li>- Sem reagentes tóxicos</li> <li>- É possível reduzir ainda mais o custo dos reagentes</li> <li>- Novo avanço: Nanomateriais</li> <li>- Operação fácil</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Os materiais dos eletrodos são caros.</li> <li>- A velocidade é reduzida</li> <li>- Formação de lama</li> <li>- Condições ácidas de operação (pH abaixo de 3)</li> <li>- Requer neutralização do pH</li> </ul>
Fenton heterogêneo	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Expande a faixa de pH</li> <li>- Reduz os problemas de separação do ferro após o tratamento</li> <li>- Aumenta a atividade catalítica</li> <li>- Minimiza a lixiviação</li> <li>- Novo avanço: minérios de óxido de ferro, ZVI e materiais de suporte.</li> <li>- A maioria dos catalisadores são reutilizáveis na natureza</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Cinética lenta</li> <li>- Características do catalisador</li> <li>- Filtração de íons de ferro na reação, perde atividade</li> <li>- Contaminantes de íons metálicos secundários.</li> <li>- A formação de lodo de hidróxido férrico em valores de pH acima de 4,0 e sua remoção</li> <li>- Limitação da faixa de pH operacional</li> </ul>
Eletro-oxidação.	<ul style="list-style-type: none"> <li>- OH é gerado diretamente, por isso é eficiente e ecológico</li> <li>- Pode ser usado para desinfecção e remoção de DQO.</li> <li>- A formação de baixo lodo e grandes porcentagens de degradação da matéria orgânica.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- É alimentado por energia elétrica</li> <li>- Consome muita energia</li> <li>- Exigência de grande espaço e despesa.</li> </ul>
UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Com UV-C mais OH é gerado.</li> <li>- É bom para desinfecção de diferentes processos.</li> <li>- Tratamento Simultâneo</li> <li>- Eliminação de Resíduos</li> <li>- Remoção eficaz de 1,4-dioxano</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Altos custos e baixa eficiência</li> <li>- Remoção do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> após o tratamento</li> </ul>

(continuação)

Tabela 11 – Vantagens e desvantagens dos diversos POAs avaliados

(continua)

POAs	Vantagens	Desvantagens
Foto-Fenton	<ul style="list-style-type: none"> <li>-A mineralização completa ocorre</li> <li>-Não gera subprodutos</li> <li>-Em alguns processos, são alcançados tempos mais curtos e maior capacidade de reação</li> <li>- Uma taxa de degradação muito maior da oxidação do Photo-Fento em comparação com a oxidação do Fenton e baixos custos.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Variações de pH</li> <li>-Precipitação de ferro</li> <li>-Alto custo para acidificação e neutralização</li> <li>-Alto custo de energia</li> </ul>

(conclusão)

Fonte: Autor, 2022

A razão  $Fe^{2+}/H_2O_2$  é importante para o tratamento de Fenton para tratamento de efluentes, a razão avaliada ( $0,50 \text{ Mm } Fe^{2+}/80 \text{ mM } H_2O_2$ ) em aproximadamente 90 minutos para o efluente escolhido, segundo Terán e colaboradores (2015) a dose molar ideal de  $Fe^{2+}/H_2O_2$  foi de 1:5, pois descoloriu a água contaminada (a um pH inicial de 3,5) até atingir valores semelhantes aos da água pura, neste caso é o íon ferroso que, quando tendo seu papel como catalisador e reagente limitante, sua concentração deve ser a melhor em relação ao peróxido de hidrogênio para a produção de radicais hidroxila.

Esta proporção é obviamente superior à do presente estudo, o que pode indicar não só que o custo dos reagentes pode ser menor, mas que pode sempre depender do tipo de efluente utilizado. Após a análise de todas as combinações testadas, o tratamento com foto-eletro-Fenton apresentou junto com o tratamento eletro-Fenton foram os melhores resultados com redução de 95,93% e 95,43% na DQO respectivamente. De acordo com Shokri e Fard (2022) o processo eletro-Fenton tornou-se um dos métodos de tratamento de efluentes mais interessantes e eficazes devido ao reaproveitamento de catalisadores em diferentes operações e sua operação em uma ampla faixa de pH. É por isso que, ao escaloná-lo, você pode obter uma operação ecologicamente correta, além de reutilização, fácil separação e notável eficiência do processo. No entanto, os processos de eletroFenton em nível industrial podem apresentar certos desafios, como aglomeração de catalisadores, dissolução de catalisadores em meios ácidos agressivos e degradação catalítica.

Para Casado e colaboradores (2006), a degradação eletroFenton de ácidos aromáticos diluídos resultou em mineralização parcial após eletrólise em um reator de fluxo piloto. O significado deste estudo relacionado é que simplesmente iluminando essas soluções parciais de eletrólitos com luz solar na concentração adequada de íons  $H^+$  e íons de ferro, ele foi capaz de purificar quase completamente as águas residuais em questão de minutos. É importante notar que a luz de reação aumentará o pH da solução e o pH das amostras iluminadas pode ser controlado para um desempenho ideal para economizar energia no processo.

Os resultados apresentados mostram que esses ácidos podem ser totalmente mineralizados pelo processo eletroFenton conforme mencionado em seu estudo, neste caso o que eles fizeram foi irradiar uma fina camada da amostra eletrolisada por 1 hora ou menos, variável notável para avaliar sua possível escala em nível industrial. Tentar dimensionar esses processos em um nível macro com essa abordagem significa que o processo só é possível durante as horas diárias de luz solar, portanto, o planejamento deve ser feito com a localização da planta em mente. Segundo Brillas (2020) os sistemas autônomos alimentados por painéis fotovoltaicos, ou seja, sistemas fotovoltaicos foto-eleto-Fenton possam ser construídos e testados para evitar o consumo de energia externa, o que pode ser de grande interesse em aplicações industriais. No entanto, a área que os painéis solares fotovoltaicos irão ocupar será muito maior do que a área da própria central, pelo que a questão de implementação será meramente de espaço (a área superficial das placas que recebem a luz).

## **5.7 Avaliação econômica**

Este aspecto é um dos mais importantes na hora de escolher uma tecnologia de remediação de água, principalmente na hora de colocá-la em prática, não só em laboratório ou em planta piloto, mas também em nível industrial. A viabilidade de aplicação de qualquer método de tratamento de água residual é o custo de tratamento e a facilidade de aplicação da tecnologia. De acordo com Brillas e Martinez-Huitl (2015), a análise de custo desempenha um papel importante na avaliação das técnicas de tratamento de efluentes onde o custo do processo de consumo energético (CE) está relacionado ao consumo de energia elétrica durante o processo. Para o tratamento via Fenton os custos nesses processos são afetados por fatores que devem ser controlados, como o  $H_2O_2$  (a fonte e a dosagem), o catalisador (a fonte, sua modificação ou preparação, sua atividade e sua estabilidade), o tipo de efluente (a natureza orgânica, o nível de capacidade de remoção e a concentração do contaminante), a combinação

do processo Fenton com outras tecnologias de tratamento de água e o aporte energético. Dependendo, posteriormente, de cada processo e de cada caso em particular, os custos podem diminuir ao encontrar métodos para reduzir alguns dos parâmetros mencionados acima. Descobriu-se também que a combinação de vários POAs consegue reduzir custos além de melhorar a descontaminação da água, pois melhora a eficiência energética do processo e a eficiência da mineralização, conseguindo precisar de menos reagentes para o processo, em comparação com o processo clássico Fenton.

No tratamento eletroquímico, os custos são a maior desvantagem, que estão associados ao consumo de energia elétrica e do material do eletrodo, uma vez que as últimas tendências têm sido o uso de eletrodos, devido à sua alta eficiência para o processo. Além disso, os parâmetros hidrodinâmicos devem ser levados em consideração, uma vez que a energia utilizada para bombear a água representa a maior parte do consumo de energia. Ocorre, sobretudo, com baixas densidades de corrente, utilizadas para obter uma maior eficiência de formação de  $\text{OH}\cdot$ , prolongando a duração do tratamento e os requisitos de energia de bombeamento. O custo de energia e consumo por unidade de volume de efluente tratado em  $\text{KWhdm}^{-3}$  para as reações eletroquímicas em diferentes eletrólitos suporte e densidades de corrente são apresentados na Tabela 12.

Tabela 12– Custo de energia do tratamento eletroquímico no efluente gerado pela indústria de coco.

<b>Eletrólito Suporte</b>	<b>Densidade de Corrente (<math>\text{mAcm}^{-2}</math>)</b>	<b>Média do potencial (Volts)</b>	<b>Consumo Energético (<math>\text{KWh dm}^{-3}</math>)</b>	<b>Custo Final/Reação Química (<math>\text{R\\$/dm}^3</math>)</b>
<b><math>\text{Na}_2\text{SO}_4</math></b>	10	3.20	0.576	0.4032
	20	4.38	1.576	1.1037
	40	6.43	4.629	3.2407
<b><math>\text{NaCl}</math></b>	10	3.98	0.716	0.5014
	20	4.95	1.782	1.2474
	40	8.70	6.264	4.3848

\*Taxa do kWh do local expedido R\$0.70 (Equatorial, AL 2020)

Fonte: Autor, 2022

Assim, o potencial da célula apresentou a seguinte sequência em função dos eletrólitos:  $\text{NaCl} > \text{Na}_2\text{SO}_4$ , possivelmente devido a condutividade dos eletrólitos onde a maior resistência ôhmica, menor condutividade e maior potencial anódico, variável que reflete diretamente no consumo energético do processo. Os resultados alcançados no tratamento com os eletrodos de  $\text{Ti/Ru}_{0,34}\text{Ti}_{0,66}\text{O}_2$  durante 60 minutos, com os diferentes eletrólitos suporte e as correspondentes

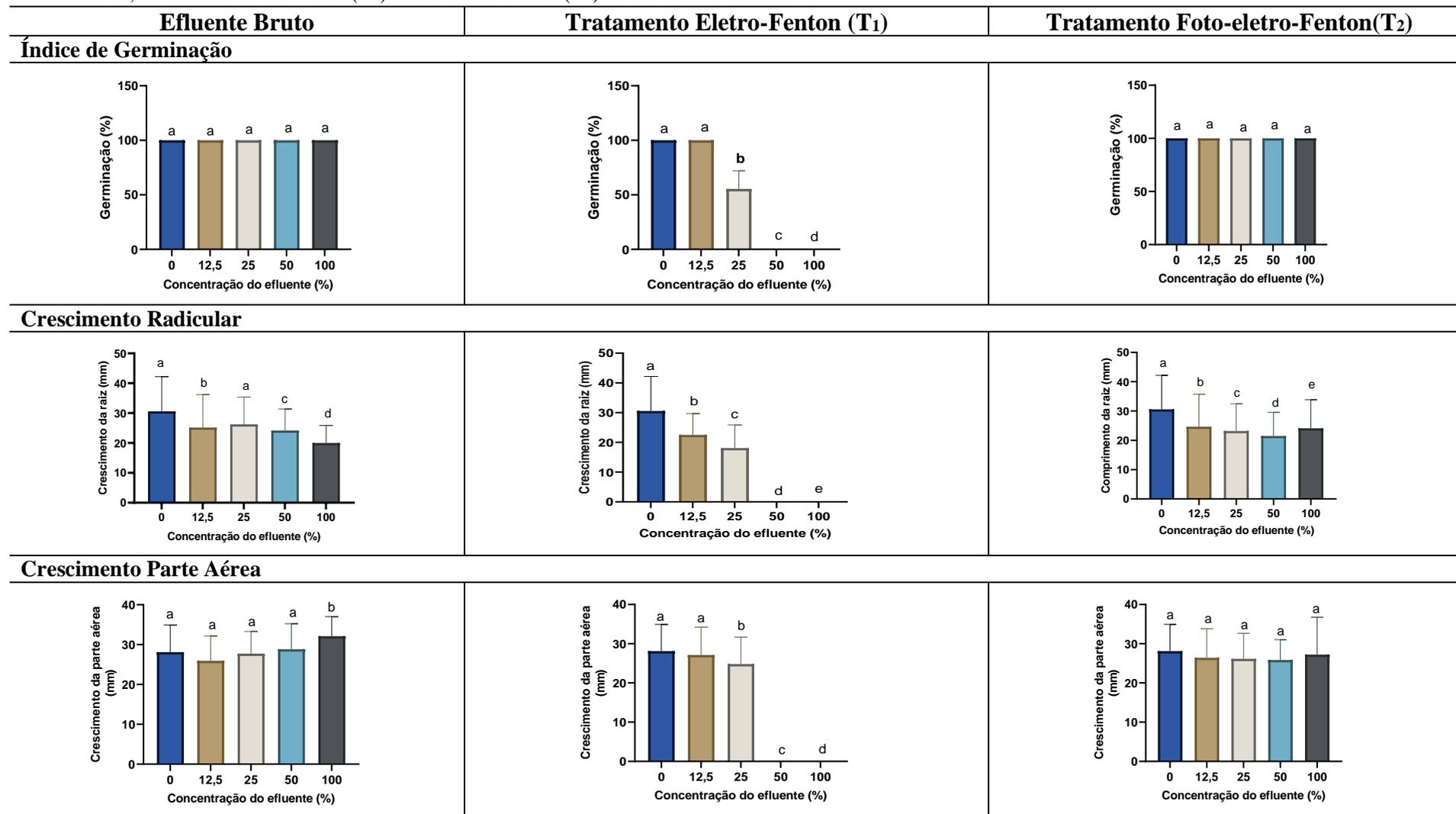
variações de corrente a 25°C, apresentaram valores equivalentes a um custo mínimo de R\$0,4032/dm<sup>3</sup> para 10mA cm<sup>-2</sup> e máximo de R\$4,3848/dm<sup>3</sup> para 40 mA cm<sup>-2</sup>. No entanto, deve-se notar enquanto o cloreto de sódio como eletrólito suporte apresentou maior CE para as três variações de densidade de corrente, ficando assim “inviável” sua aplicação devido ao alto custo, além da possibilidade de geração de compostos clorados como intermediários aumentando consideravelmente a toxicidade do efluente. Por outro lado, no processo fotocatalítico, geralmente necessita de lâmpadas UV, o que implica uma grande quantidade de energia e, portanto, os custos são aumentados. Um método de redução de custos é com o uso da energia solar, que também pode ser considerada uma tecnologia ambientalmente sustentável. Mas nem sempre isso é possível, pois a energia solar é variável dependendo da época do ano, do local, da época, levando em conta a baixa radiação do planeta. Apesar disso, verificou-se que, em combinação com outros POAs, melhora a eficiência energética.

## 5.8 Ensaios Ecotoxicológicos

De acordo com os resultados anteriores onde se avaliaram diferentes processos de oxidação avançada, foram realizadas análises ecotoxicológicas em diferentes organismos como *Lactuca sativa* (Alface), *Artemia sp.* (Microcrustáceo), *Allium cepa* L. (Cebola) e *Solanum lycopersicum* (Tomate) para o tratamento via Eletro-Fenton (T<sub>1</sub>) e Foto-eletro-Fenton (T<sub>2</sub>), uma vez que atingiram as maiores taxas de remoção de DQO ( $\geq 95\%$ ).

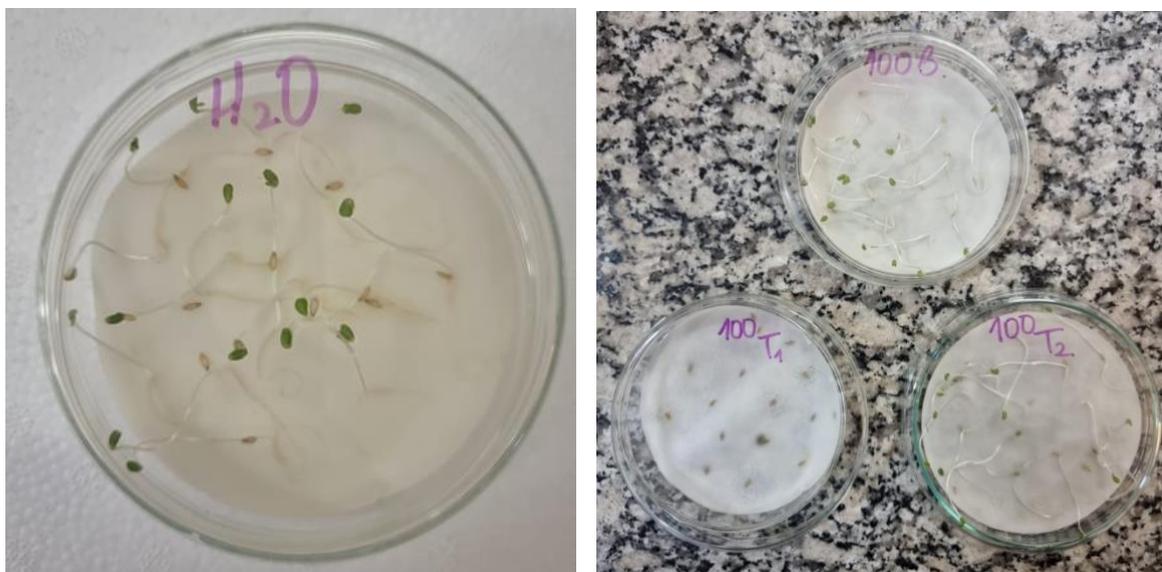
Através dos bioensaios realizados pode-se constatar o efeito que o efluente composto por leite de coco (1% v/v) apresentou, após o tratamento com reação de Eletro-Fenton e Foto-eletro-Fenton, sobre o índice de germinação (IG) e o índice relativo de crescimento (ICR) sementes de alface. A Figura 37 mostra que não houve variação significativa no índice de germinação, crescimento radicular e crescimento na parte aérea com valores superiores a 95% e 30mm respectivamente, para o efluente bruto e tratamento foto-Eletro-Fenton. Comportamento diferente que se refletiu no tratamento eletro-Fenton onde apresentou altos índices de toxicidade para 100 e 50% do efluente já que não houve crescimento radicular e na parte aérea. Isso está associado a presença provavelmente de resíduos de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> assim como à formação de subprodutos clorados tóxicos com elevada concentração de cloro livre influenciando negativamente no crescimento da radícula pós tratamento com melhoras e maiores taxas de germinação e crescimento relativo quando as diluições de 25 e 12,5% foram aplicadas (Figura 38).

Figura 37-Índice de crescimento relativo (ICR) e índice de germinação (IG) das sementes de *Lactuca sativa* em função da concentração de efluente contendo leite de coco. Efluente Bruto, Tratamento Eletro-Fenton(T1) e Foto-Eletro-Fenton(T2) no ensaio de ecotoxicidade



Fonte: Autor 2022

Figura 38 - Representação gráfica do estudo ecotoxicológicos com *Lactuca Sativa*. em função da concentração de efluente contendo leite de coco. Amostra em branco ( $H_2O$ ), Efluente Bruto, Tratamento Eletro-Fenton( $T_1$ ) e Foto-Eletro-Fenton( $T_2$ ).



Fonte: Autor 2022

Estudos similares foram feitos por Utzig e colaboradores (2019) onde avaliou a degradação de um agrotóxico organofosforado amplamente utilizado na agricultura conhecido por causar efeitos neurológicos e imunológicos, além de interferir na reprodução e desenvolvimento dos organismos onde fornece informações sobre a redução do contaminante original com diluições e tratamento oxidativo avançado.

Seguindo os critérios de Poi de Neiff e Ramos (2002) os efluentes são considerados tóxicos quando as porcentagens de germinação estão entre 75 e 90% em relação ao controle e abaixo de 75%, muito tóxico. Segundo Oliveira (2013), o tratamento de efluentes por POAs reduz a toxicidade das águas residuais. Estudos realizados por Garcia e Brillas (2016) na degradação fotocatalítica de efluentes têxteis reais em sistemas  $TiO_2$  e  $TiO_2/H_2O_2$  verificaram a redução de toxicidade do efluente tratado comparados ao efluente bruto mediante a germinação e crescimento da *L. sativa*. Observaram também que a toxicidade nas amostras irradiadas durante 6 h na presença de  $TiO_2 / H_2O_2$  foi menor do que a observada para as amostras irradiadas com apenas  $TiO_2$ , fato que indica que quanto mais intensa oxidação menos produtos tóxicos são gerados.

De acordo com Palácio (2009) também observou elevada toxicidade de águas residuais de tinturaria têxtil após 30 min de processo eletrocoagulação. O processo de eletrocoagulação

não é adequado para ser usado em um único tratamento de efluentes, o que sugere que este processo eletroquímico pode ser utilizado como parte de um sistema de tratamento de efluentes completo. Para Dória e colaboradores (2020) a toxicidade para *Lactuca sativa* depende unicamente das variações de pH sendo indiferentes à remoção de cor na degradação de corantes. Enquanto a concentração de inibição (IC<sub>50</sub>) para *Raphidocelis subcapitata* aumenta 20% após o tratamento sugerindo que os subprodutos são mais tóxicos para este organismo específico. Esses resultados destacam a importância de analisar a toxicidade para vários organismos e entender o efeito tóxico do tratamento aplicado.

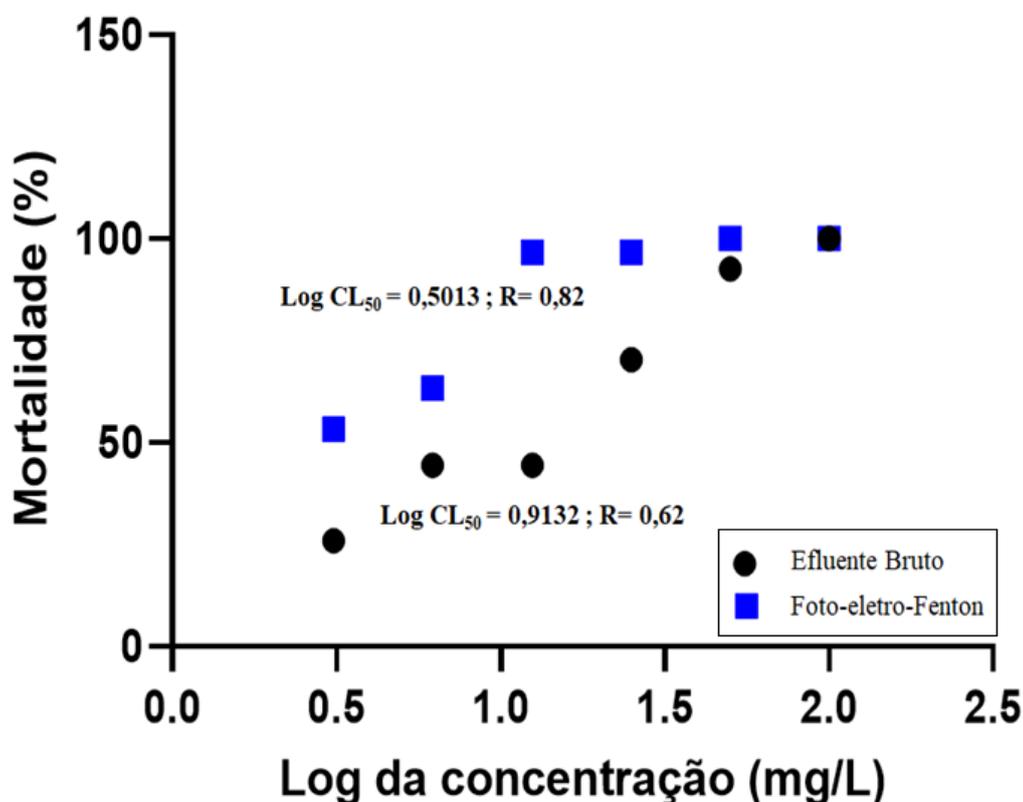
A espécie *Lactuca Sativa*, ao avaliar o efluente composto por leite de coco, observou-se um aumento na toxicidade do efluente no tratamento T<sub>1</sub>, pois apresentou percentual de germinação inferior ao do efluente não tratado. O tratamento T<sub>2</sub> não apresentou variação significativa em relação à amostra não tratada, tanto na taxa de germinação, crescimento radicular e parte aérea. Carvalho Neves e colaboradores (2020) realizaram a caracterização físico-química e o teste de toxicidade de *Lactuca sativa* para comparar a eficácia de dois pós-tratamentos: UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e foto-Fenton e compararam quatro índices de fitotoxicidade. A amostra bruta causou uma inibição significativa do desenvolvimento das mudas e ao realizar ambos os pós-tratamentos, permitiu a eliminação de mais de 75% de fenóis, cor e DQO, reduzindo a toxicidade, diminuindo altos valores de fitotoxicidade e percentagens de remoção de cor aparente, DQO, concentração de fenóis totais. Os autores comprovaram que os efluentes produzidos em diferentes indústrias não devem ser lançados no solo ou na água sem pós-tratamento adicional.

Para Silva e colaboradores (2020) a germinação pós-tratamento de *Lactuca Sativa* foi afetada pela concentração de efluente, de fato, 100% de efluente bruto causou a inibição da germinação das sementes, isso indica que os subprodutos formados, quando são efluentes mais concentrados, interferem no crescimento e germinação das sementes. Portanto, sugere-se revisar em estudos futuros a influência da concentração de diferentes espécies quando da realização de testes ecotoxicológicos, pois, se isso for realizado em escala industrial, a quantidade de reagentes e subprodutos influenciam no descarte de resíduos e a eficácia do tratamento.

Os resultados obtidos no teste de toxicidade aguda com *Artemia* sp., apresentaram uma alta mortalidade em todas as concentrações testadas para o tratamento eletro-Fenton, não

permitindo assim o cálculo da concentração letal que resulta na morte de 50% da população avaliada ( $CL_{50}$ ). Resultados assim também podem ser observados na pesquisa realizada por De Luna e colaboradores (2014) que, apesar do tratamento aplicado tenha sido eficaz para descoloração do corante, a mineralização parcial pode ser responsável pela toxicidade apresentada nos testes. A possível explicação para esta diferença de comportamento pode estar relacionada a presença de intermediários de degradação específicos do corante reativo.

Figura 39 - Mortalidade para análise de toxicidade com *Artemia sp.* expostas a concentrações diferentes de efluente contendo leite de coco. Efluente bruto ( $\text{Log } CL_{50}=0,5013$ ;  $R=0,82$ ) e tratamento foto-eleto-Fenton ( $\text{Log } CL_{50}=0,9132$ ;  $R=0,62$ ).



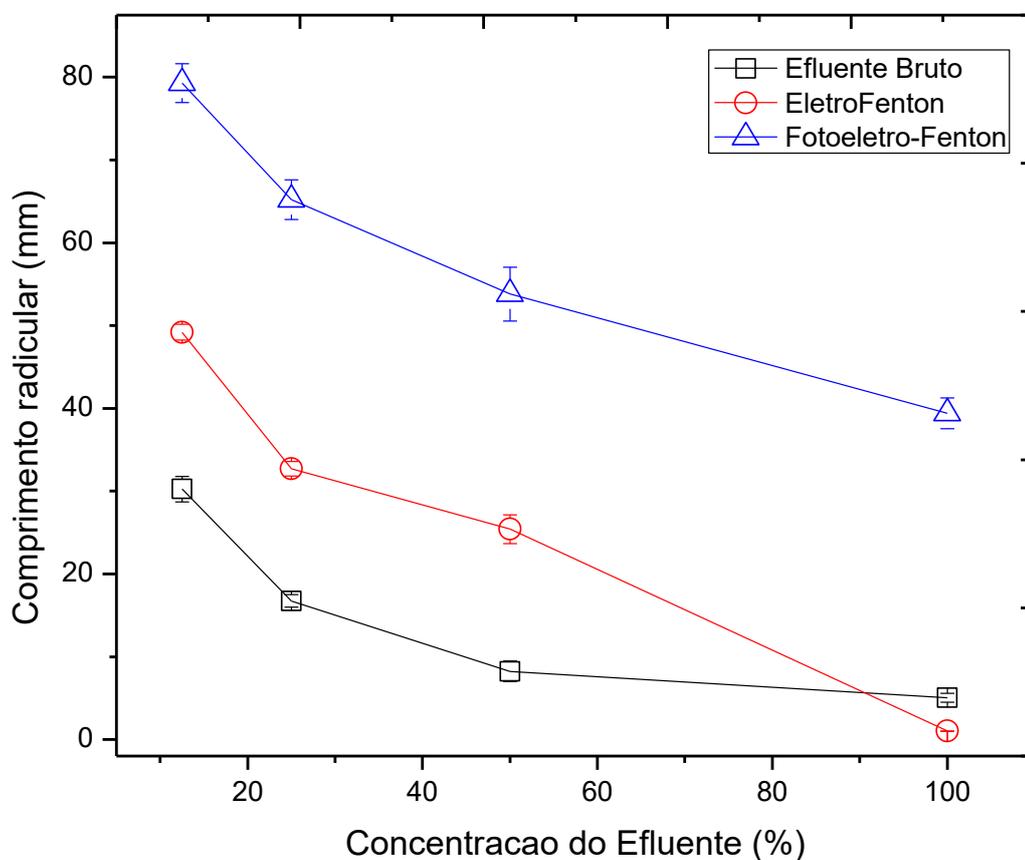
Fonte: Autor 2022

O teste com *Artemia sp.*, em contato com o efluente bruto e tratado, pode-se observar que o tratamento elétron-Fenton teve a maior toxicidade em relação ao efluente bruto (não foi possível fazer o gráfico devido as taxas de alta mortalidade). A figura 39 apresenta o % de mortalidade para o tratamento com foto-eleto-Fenton, apresentado uma taxa de mortalidade maior que a do efluente bruto, onde provavelmente a concentração remanescente de  $H_2O_2$  pode afetou o índice de toxicidade, embora tenham dado bons resultados em termos de mudança de DQO e turbidez da água. O anterior pode ser comparado com outros estudos como o de Borba

e colaboradores (2019) onde após o tratamento dos efluentes com foto-Fenton, a taxa de toxicidade diminuiu

No teste com *Allium Cepa* (Figura 40), deve-se lembrar que o comprimento da raiz é o principal indicador para o experimento, o maior comprimento de raiz foi do efluente tratado com foto-eleto-Fenton, em segundo lugar o tratamento de eletroFenton e o terceiro o efluente bruto. Este resultado é importante pois neste teste foi observado 100% do que era esperado de acordo com a literatura, onde o efluente bruto inibiu o crescimento da raiz de cebola, enquanto o efluente tratado não o inibiu, e neste caso já que o tratamento com Fenton não deu bons resultados nos dois ensaios anteriores, e era de se esperar que não seria menos tóxico em comparação com o tratamento com foto-electro-Fenton. Ao fazer a comparação com outros estudos, há poucas informações sobre o teste da cebola utilizado para este tipo de tratamento com processos oxidativos avançados.

Figura 40-Decaimento do comprimento das raízes em função da exposição as diferentes concentrações de leite de coco. Tratamento eletroFenton e Foto-eletoFenton.



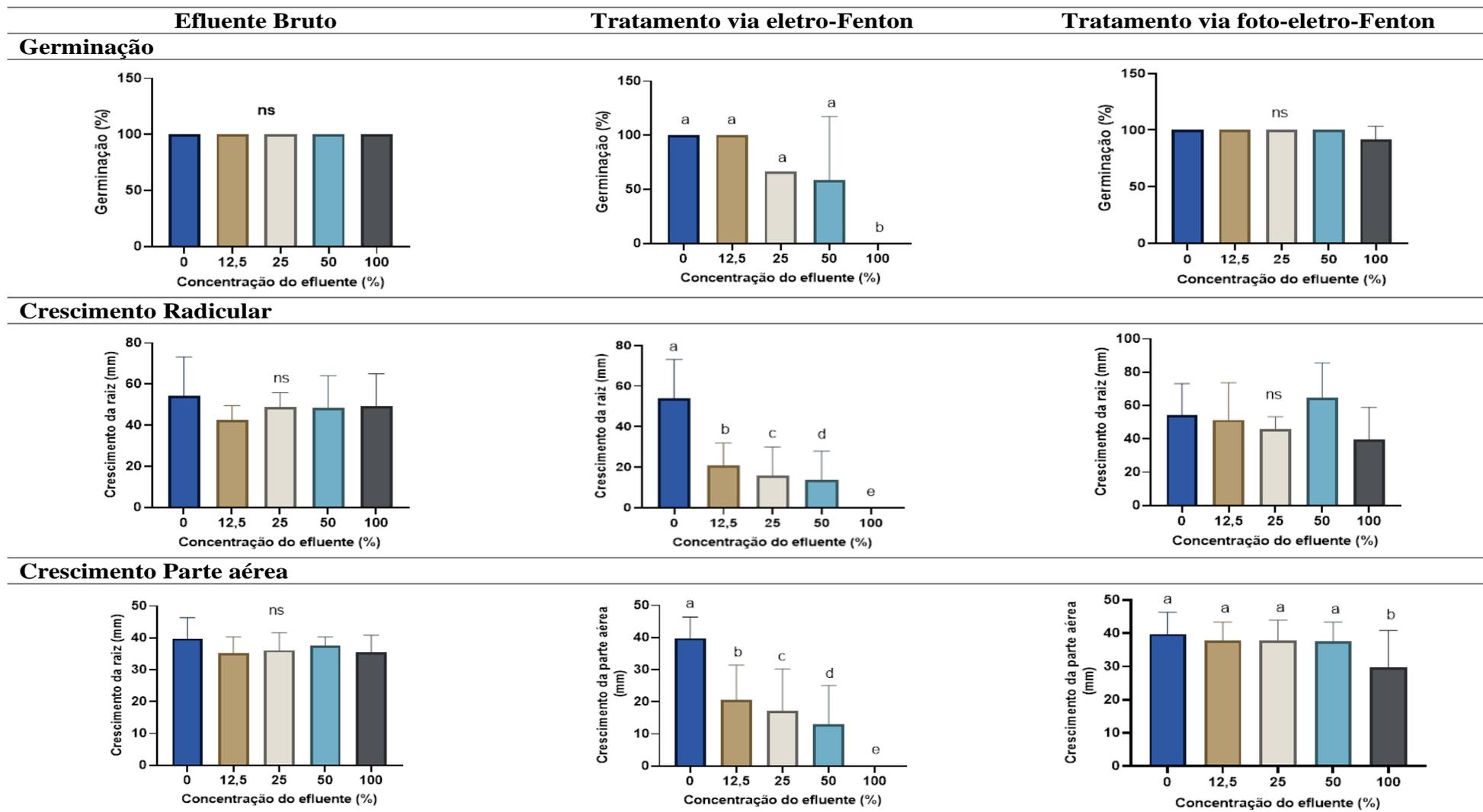
Fonte: Autor 2022

Segundo Datcu e colaboradores (2020), o teste do *Allium* é utilizado desde 1938 para estudar os efeitos de certas substâncias no crescimento das raízes desta espécie e assim tirar conclusões de fitotoxicidade (embora também seja utilizado para identificar mutações genéticas). A toxicidade é medida observando a inibição do crescimento da raiz e a mutagenicidade está correlacionada com a taxa de degradação cromossômica. A sensibilidade do teste *Allium* está no mesmo nível que, por exemplo, sistemas de teste usando algas ou linfócitos humanos, tornando-o um teste confiável.

Diante dos resultados dos testes, é importante analisar que ambo tratamentos analisados nesse estudo foram eficientes em termos de sua missão descontaminante, porém, a concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> por amostra deve ser revisada, pois a concentração residual desse reagente pode comprometer a qualidade do efluente tratado. De fato, de acordo com Rueda - Márquez e colaboradores (2020) na maioria dos artigos que sua equipe dedicou à pesquisa sobre a descontaminação de efluentes pelo processo foto-Fenton, concluiu-se que o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> residual deve ser retirado da água ou efluente tratado. Sugere-se avaliar outras variáveis como o uso de métodos menos tóxicos e que continuem cumprindo seu papel de ajudar a degradar os contaminantes dos diferentes tipos de água, e conforme citado por Aramyan (2017) os métodos híbridos de POAs não são técnicas economicamente viáveis. Portanto, sugere que esses métodos sejam usados como pré-tratamento para reduzir a toxicidade a um certo nível além do qual o tratamento biológico pode ser empregado.

Para o teste com *Solanum lycopersicum* foram obtidos resultados semelhantes aos da cebola, pois o tratamento foto-eleto-Fenton apresentou a menor toxicidade em relação ao tratamento com eletro-Fenton, como pode ser visto na Figura 41, ambos o crescimento, a germinação e a parte aérea foram afetados pelo tratamento com eletro-Fenton enquanto o tratamento com foto-eleto-Fenton apresentou resultados quase idênticos aos do grupo controle. O teste com *Solanum lycopersicum* foi realizado em outros estudos como o de Aguilar e colaboradores (2016) onde, levando em consideração o efeito de determinados substratos na atividade enzimática das plantas, escolheram o tomate para determinar a adequação desses substratos para fins comerciais. O objetivo foi avaliar a qualidade de substratos alternativos de resíduos agroindustriais e avaliar a toxicidade relacionada à germinação de sementes e a atividade antioxidante em sementes e plantas de tomate.

Figura 41 - Índice de crescimento relativo (ICR) e índice de germinação (IG) das sementes de *Solanum lycopersicum* em função da concentração de efluente contendo leite de coco. Efluente Bruto, Tratamento Eletro-Fenton(T<sub>1</sub>) e Foto-Eletro-Fenton(T<sub>2</sub>) no ensaio de ecotoxicidade.



Fonte: Autor 2022

Contrastando com outros estudos, o uso do tomate como indicador de ecotoxicidade é amplamente utilizado, por exemplo, em um estudo de Marcon e colaboradores (2016) foram testados extratos de cavacos de madeira e serragem sob este teste e apresentaram germinação quase idêntica ao grupo controle, então concluíram que esses dois materiais eram seguros para o meio ambiente. Assim como o extrato de algodão e os resíduos de cana de açúcar apresentaram os menores valores para as mesmas variáveis com altos valores de pH e condutividade. Assim, os pesquisadores concluíram uma possível toxicidade.

Estudos como o de Martin e colaboradores (2020), realizaram testes de ecotoxicidade em efluentes tratados com processos oxidativos avançados. Os testes de toxicidade foram realizados com sementes das seguintes espécies: *Lactuca sativa* (alface), *Daucus carota* (cenoura) e *Solanum lycopersicum* (tomate). Eles foram expostos a soluções contendo contaminantes farmacêuticos antes e após o tratamento através de processos de fotoperoxidação e especificamente foto-Fenton. Os testes de toxicidade em as diferentes sementes mostraram que o uso do controle positivo não induziu a germinação e apresentaram toxicidade moderada nessas águas. A inibição do crescimento nas soluções de processo e substrato foi confirmada com base em estudos de ecotoxicidade de sementes que indicaram inibição do crescimento radicular para as espécies testadas. Este resultado também sugere que intermediários são formados durante o processo de degradação. Portanto, este estudo sugere que a formação de intermediários tóxicos é responsável pelo fato de as águas tratadas apresentarem uma resposta branda de toxicidade em algumas espécies.

Existem poucos estudos com testes ecotoxicológicos realizados avaliando processos oxidativos avançados utilizando o processo foto-elétron-Fenton e eletroFenton, porém, na maioria dos artigos citados até o momento, os autores afirmam que a toxicidade de um efluente pós-tratamento pode ser devida a vários fatores: um deles é a concentração de peróxido ou possíveis produtos de reações paralelas envolvendo os vários processos de oxidação avançada. Para Rueda-Márquez e colaboradores (2020), os testes toxicológicos devem ser realizados sem remover o peróxido residual, pois o objetivo é determinar o possível efeito tóxico do efluente tratado no ambiente receptor, a amostra de água não deve ser modificada antes da avaliação de toxicidade, ou seja, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> residual (se houver) não deve ser descartado. Neste caso em particular, foi determinado que ao final do tratamento de Fenton havia uma concentração de até 12,36 mM de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, que foi diminuindo ao longo do tempo, além de concluir que a presença de excesso de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> pode afetar a geração *in situ* dos radicais hidroxila e, portanto, a eficácia da reação e

sua toxicidade. Outros estudos como o de Laghrib e colaboradores (2021) sugerem que se deve trabalhar as desvantagens de cada um dos processos de oxidação avançada, bem como o desenvolvimento de novos materiais que minimizem a formação de subprodutos tóxicos (por exemplo,  $\text{ClO}_4$  e compostos orgânicos halogenados).

## 6. CONCLUSÃO

Os processos oxidativos avançados (POAs) são fundamentais para a descontaminação de efluentes de diferentes origens, os mecanismos pelos quais atuam são muito úteis e estão sendo estudados globalmente, embora ainda sejam necessárias mais pesquisas para saber como dimensionar e otimizar esses processos de maneira que se tornem mais eficientes e eficazes.

Neste estudo, para a reação de Fenton, as concentrações ótimas de  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{H}_2\text{O}_2$  foram inicialmente avaliadas para a remoção de DQO e turbidez de efluente oriundo da indústria de beneficiamento de coco, para as quais uma concentração de 0,50 mM e 80 mM para  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{H}_2\text{O}_2$  respectivamente, foram as melhores. Paralelamente, foi medida a concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  residual, para a qual foi alcançada uma redução para aproximadamente 0,57 mM de  $\text{H}_2\text{O}_2$  após 95 minutos de reação. Para identificar as condições ótimas para o tratamento eletroquímico, verificou-se que a maior remoção de DQO e turbidez ocorreu com uma densidade de corrente de 20  $\text{mAcm}^{-2}$  usando NaCl como eletrólito suporte.

Resultados variáveis foram obtidos em tratamentos sequenciais. Por exemplo, o tratamento  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  foi menos eficaz que o processo eletroquímico ou Fenton puro, os demais tratamentos foram mais eficientes que o tratamento eletroquímico puro em termos de remoção de DQO. Os tratamentos foto-Fenton e eletroquímico+foto-Fenton foram mais eficazes do que o eletroquímico, mas menos eficazes do que o Fenton puro. E os tratamentos foto-eletro-Fenton; foto-eletro-Fenton + eletroquímico; eletro-Fenton; eletroquímico + Fenton e Fenton + eletroquímico apresentaram maior remoção de DQO do que os dois tratamentos iniciais. Levando em consideração os processos de oxidação avançada avaliados com os maiores rendimentos, o tratamento foto-eletro-Fenton teve o melhor resultado ecotoxicológico, pois não apresentou maior ecotoxicidade para as espécies testadas, porém, apresentou uma leve inibição do crescimento radicular de tomate e cebola.

Este estudo deve ser ampliado e deve ser determinado se variáveis como o tipo de efluente têm uma influência considerável na proporção de reagentes e como o peróxido remanescente pode alterar a toxicidade da água purificada. Conforme mencionado na discussão, em outros estudos a toxicidade também foi significativa em outros efluentes tratados, portanto não é um resultado atípico e mesmo a pouca toxicidade apresentada pelo tratamento foto-eletro-Fenton é um resultado promissor, pois apenas a fonte de toxicidade neste efluente deve ser

investigado e tentar reduzi-lo e assim poder aplicar este tratamento em plantas de produção como o uso da luz solar que pode facilitar a sua escala até a nível industrial, uma vez que é benéfico a nível energético.

## REFERÊNCIAS

ABDALRHMAN, A. S.; GAMAL EL-DIN, M. Degradation of organics in real oil sands process water by electro-oxidation using graphite and dimensionally stable anodes. **Chemical engineering journal (Lausanne, Switzerland: 1996)**, v. 389, n. 124406, p. 124406, 2020.

**ABNT NBR16530 2021: Ecotoxicologia aquática - Toxicidade aguda - Método de ensaio com *Artemia* sp (Crustacea, Brachiopoda)**. Disponível em: <<https://www.normas.com.br/visualizar/abnt-nbr-nm/11761/abnt-nbr16530-ecotoxicologia-aquatica-toxicidade-aguda-metodo-de-ensaio-com-artemia-sp-crustacea-brachiopoda>>. Acesso em: 14 mar. 2022.

ADARSHTRADER. **Origination of coconut tree - AdarshTrader**. Disponível em: <<https://adarshtrader.com/where-coconut-gods-fruit-was-first-cultivated/>>. Acesso em: 15 Jan. 2021.

AGUIAR, L. L.; ANDRADE-VIEIRA, L. F.; DE OLIVEIRA DAVID, J. A. Evaluation of the toxic potential of coffee wastewater on seeds, roots and meristematic cells of *Lactuca sativa* L. **Ecotoxicology and environmental safety**, v. 133, p. 366–372, 2016.

ALCALÁ-DELGADO, A. G. et al. Industrial wastewater treated by galvanic, galvanic Fenton, and hydrogen peroxide systems. **Journal of water process engineering**, v. 22, p. 1–12, 2018.

ALIPOUR, Z.; AZARI, A. COD removal from industrial spent caustic wastewater: A review. **Journal of environmental chemical engineering**, v. 8, n. 3, p. 103678, 2020.

ALIZADEH FARD, M.; BARKDOLL, B. Effects of oxalate and persulfate addition to ElectroFenton and ElectroFenton-Fenton processes for oxidation of Ketoprofen: Determination of reactive species and mass balance analysis. **Electrochimica acta**, v. 265, p. 209–220, 2018.

ALMAGUER, M. A.; CRUZ, Y. R.; DA FONSECA, F. V. Combination of advanced oxidation processes and microalgae aiming at recalcitrant wastewater treatment and algal biomass production: A review. **Environmental processes**, v. 8, n. 2, p. 483–509, 2021.

AMORIM, C. C. et al. Performance of blast furnace waste for azo dye degradation through photo-Fenton-like processes. **Chemical engineering journal (Lausanne, Switzerland: 1996)**, v. 224, p. 59–66, 2013.

**Aquatic ecotoxicology: Volume 1: Fundamental concepts and methodologies**. [s.l.] CRC Press, 2018.

ARAUJO, F. V. DA F.; YOKOYAMA, L.; TEIXEIRA, L. A. C. Remoção de cor em soluções de corantes reativos por oxidação com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV. **Química nova**, v. 29, n. 1, p. 11–14, 2006.

AUGSBURGER, N. et al. The use of UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> to facilitate removal of emerging contaminants in anaerobic membrane bioreactor effluents. **Environmental research**, v. 198, n. 110479, p. 110479, 2021.

BABAEI, A. A. et al. Comparative treatment of textile wastewater by adsorption, Fenton, UV-Fenton and US-Fenton using magnetic nanoparticles-functionalized carbon (MNPs@C). **Journal of industrial and engineering chemistry**, v. 56, p. 163–174, 2017.

BAIJU, A. et al. Combined heterogeneous Electro-Fenton and biological process for the treatment of stabilized landfill leachate. **Journal of environmental management**, v. 210, p. 328–337, 2018.

BAR-NIV, N. et al. Advanced oxidation process UV-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> combined with biological treatment for the removal and detoxification of phenol. **Journal of water process engineering**, v. 48, n. 102923, p. 102923, 2022.

BEHFAR, R.; DAVARNEJAD, R. Pharmaceutical wastewater treatment using UV-enhanced electro-Fenton process: Comparative study. **Water environment research: a research publication of the Water Environment Federation**, v. 91, n. 11, p. 1526–1536, 2019.

BORBA, F. H. et al. Pollutant removal and acute toxicity assessment (*Artemia salina*) of landfill leachate treated by photo-Fenton process mediated by oxalic acid. **Journal of water process engineering**, v. 28, p. 159–168, 2019.

BOU, G. et al. Characterization of a nosocomial outbreak caused by a multiresistant *Acinetobacter baumannii* strain with a carbapenem-hydrolyzing enzyme: High-Level carbapenem resistance in *A. baumannii* is not due solely to the presence of  $\beta$ -lactamases. **Journal of clinical microbiology**, v. 38, n. 9, p. 3299–3305, 2000.

BRILLAS, E. A review on the photoelectro-Fenton process as efficient electrochemical advanced oxidation for wastewater remediation. Treatment with UV light, sunlight, and coupling with conventional and other photo-assisted advanced technologies. **Chemosphere**, v. 250, n. 126198, p. 126198, 2020.

BRILLAS, E.; GARCIA-SEGURA, S. Benchmarking recent advances and innovative technology approaches of Fenton, photo-Fenton, electro-Fenton, and related processes: A review on the relevance of phenol as model molecule. **Separation and purification technology**, v. 237, n. 116337, p. 116337, 2020.

BRILLAS, E.; MARTÍNEZ-HUITLE, C. A. Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods. An updated review. **Applied catalysis. B, Environmental**, v. 166–167, p. 603–643, 2015.

BUGUEÑO-CARRASCO, S. et al. Elimination of pharmaceutical pollutants by solar photoelectro-Fenton process in a pilot plant. **Environmental science and pollution research international**, v. 28, n. 19, p. 23753–23766, 2021.

BUSTILLO-LECOMPTE, C.; COLINA-MARQUEZ, J.; REHMANN, L. Special issue: Application of advanced oxidation processes. **Processes (Basel, Switzerland)**, v. 8, n. 7, p. 867, 2020.

ÇALIK, Ç.; ÇİFÇİ, D. İ. Comparison of kinetics and costs of Fenton and photo-Fenton processes used for the treatment of a textile industry wastewater. **Journal of environmental management**, v. 304, n. 114234, p. 114234, 2022.

CASADO, J.; FORNAGUERA, J.; GALÁN, M. I. Pilot scale mineralization of organic acids by electro-Fenton process plus sunlight exposure. **Water research**, v. 40, n. 13, p. 2511–2516, 2006.

CAMPOS, S. et al. Nafcillin degradation by heterogeneous electro-Fenton process using Fe, Cu and Fe/Cu nanoparticles. **Chemosphere**, v. 247, n. 125813, p. 125813, 2020.

CARVALHO NEVES, L. et al. Phytotoxicity indexes and removal of color, COD, phenols and ISA from pulp and paper mill wastewater post-treated by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and photo-Fenton. **Ecotoxicology and environmental safety**, v. 202, n. 110939, p. 110939, 2020.

CASTAÑEDA-JUÁREZ, M. et al. Synthesis of TiO<sub>2</sub> catalysts doped with Cu, Fe, and Fe/Cu supported on clinoptilolite zeolite by an electrochemical-thermal method for the degradation of diclofenac by heterogeneous photocatalysis. **Journal of photochemistry and photobiology. A, Chemistry**, v. 380, n. 111834, p. 111834, 2019.

CERRETA, G. et al. Contaminants of emerging concern removal from real wastewater by UV/free chlorine process: A comparison with solar/free chlorine and UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> at pilot scale. **Chemosphere**, v. 236, n. 124354, p. 124354, 2019.

CHAPARINIA, F. et al. Treatment of aquatic medium containing common and emerging contaminants using an aero-electrochemical process based on graphite cathode and three metal oxides alloy as anode: Central composite design and photo/sono-enhancement. **Chemosphere**, v. 297, n. 134129, p. 134129, 2022.

CHARDON, C. P. et al. Efficient electrochemical production of peroxodisulfate applying DIACHEM<sup>®</sup> Diamond electrodes. **ChemistrySelect**, v. 2, n. 3, p. 1037–1040, 2017.

CHEN, L. et al. Inactivation of antibiotic-resistant bacteria and antibiotic resistance genes by electrochemical oxidation/electro-Fenton process. **Water science and technology: a journal of the International Association on Water Pollution Research**, v. 81, n. 10, p. 2221–2231, 2020.

COLONNA, G. M.; CARONNA, T.; MARCANDALLI, B. Oxidative degradation of dyes by ultraviolet radiation in the presence of hydrogen peroxide. **Dyes and pigments: an international journal**, v. 41, n. 3, p. 211–220, 1999.

COMNINELLIS, C. Electrocatalysis in the electrochemical conversion/combustion of organic pollutants for wastewater treatment. **Electrochimica acta**, v. 39, n. 11–12, p. 1857–1862, 1994.

CONTE, L. O. et al. Photo-Fenton degradation of a herbicide (2,4-D) in groundwater for conditions of natural pH and presence of inorganic anions. **Journal of hazardous materials**, v. 372, p. 113–120, 2019.

COSTA, C. R. et al. A toxicidade em ambientes aquáticos: discussão e métodos de avaliação. **Química nova**, v. 31, n. 7, p. 1820–1830, 2008.

CRESPILHO, F. N.; SANTANA, C. G.; REZENDE, M. O. O. Tratamento de efluente da indústria de processamento de coco utilizando eletroflotação. **Química nova**, v. 27, n. 3, p. 387–392, 2004.

CUERVO LUMBAQUE, E. et al. Solar photo-Fenton-like process at neutral pH: Fe(III)-EDDS complex formation and optimization of experimental conditions for degradation of pharmaceuticals. **Catalysis today**, v. 328, p. 259–266, 2019.

CUI, K. et al. Fenton oxidation kinetics and intermediates of nonylphenol ethoxylates. **Environmental engineering science**, v. 31, n. 5, p. 217–224, 2014.

DATCU, A.-D. et al. A new approach for phytotoxicity testing using *Allium cepa* bulbs. **Romanian biotechnological letters**, v. 25, n. 2, p. 1488–1494, 2020.

DE CASTRO PEREIRA BRAINER, M. S. Produção de Coco: O nordeste é destaque nacional. [s.l: s.n.]. Disponível em: <[https://www.bnb.gov.br/documents/80223/4296541/61\\_coco.pdf/c172dd8f-3044-f1db-5d0c-a94c5eb735e0](https://www.bnb.gov.br/documents/80223/4296541/61_coco.pdf/c172dd8f-3044-f1db-5d0c-a94c5eb735e0)>.

DE JULIO, M. et al. Emprego do reagente de Fenton como agente coagulante na remoção de substâncias húmicas de água por meio da flotação por ar dissolvido e filtração. **Engenharia sanitária e ambiental**, v. 11, n. 3, p. 260–268, 2006.

DE LUNA, L. A. V. et al. Aquatic toxicity of dyes before and after photo-Fenton treatment. **Journal of hazardous materials**, v. 276, p. 332–338, 2014.

DELLA-FLORA, A. et al. Combination of tertiary solar photo-Fenton and adsorption processes in the treatment of hospital wastewater: The removal of pharmaceuticals and their transformation products. **Journal of environmental chemical engineering**, v. 9, n. 4, p. 105666, 2021.

DENG, Y.; ZHAO, R. Advanced oxidation processes (AOPs) in wastewater treatment. **Current pollution reports**, v. 1, n. 3, p. 167–176, 2015.

DOMINGUES, E. et al. Advanced oxidation processes perspective regarding swine wastewater treatment. **The Science of the total environment**, v. 776, n. 145958, p. 145958, 2021.

DOMINGUEZ, C. M. et al. Optimization of electro-Fenton process for effective degradation of organochlorine pesticide lindane. **Catalysis today**, v. 313, p. 196–202, 2018.

DÓRIA, A. R. et al. Electrochemical oxidation of indanthrene blue dye in a filter-press flow reactor and toxicity analyses with *Raphidocelis subcapitata* and *Lactuca sativa*. **Ecotoxicology and environmental safety**, v. 198, n. 110659, p. 110659, 2020.

DROGUETT, C. et al. Treatment of antibiotic cephalexin by heterogeneous electrochemical Fenton-based processes using chalcopyrite as sustainable catalyst. **The Science of the total environment**, v. 740, n. 140154, p. 140154, 2020.

DU, Y.; ZHOU, M.; LEI, L. Role of the intermediates in the degradation of phenolic compounds by Fenton-like process. **Journal of hazardous materials**, v. 136, n. 3, p. 859–865, 2006.

DUARTE, J. L. DA S. et al. Evaluation of treatment of effluents contaminated with rifampicin by Fenton, electrochemical and associated processes. **Journal of water process engineering**, v. 22, p. 250–257, 2018.

DUTTA, A. et al. Development and characterization of a continuous solar-collector-reactor for wastewater treatment by photo-Fenton process. **Solar energy (Phoenix, Ariz.)**, v. 177, p. 364–373, 2019.

DWIVEDI, K. et al. Evaluation and optimization of Fenton pretreatment integrated with granulated activated carbon (GAC) filtration for carbamazepine removal from complex wastewater of pharmaceutical industry. **Journal of environmental chemical engineering**, v. 6, n. 3, p. 3681–3689, 2018.

EL NEMR, A.; HASSAAN, M. A.; MADKOUR, F. F. Advanced oxidation process (AOP) for detoxification of acid red 17 dye solution and degradation mechanism. **Environmental processes**, v. 5, n. 1, p. 95–113, 2018.

EL-GHENYMY, A. et al. Comparative use of anodic oxidation, electro-Fenton and photoelectro-Fenton with Pt or boron-doped diamond anode to decolorize and mineralize Malachite Green oxalate dye. **Electrochimica acta**, v. 182, p. 247–256, 2015.

FAN, B. et al. Application of magnetic composites in removal of tetracycline through adsorption and advanced oxidation processes (AOPs): A review. **Processes (Basel, Switzerland)**, v. 9, n. 9, p. 1644, 2021.

FANG, J.-Y. et al. Electronic hydroxyl radical microsensors based on the conductivity change of polyaniline. **Sensors and actuators. B, Chemical**, v. 208, p. 99–105, 2015.

FAO. Faostat: **FAO Statistical Databases**. America Latina y el Caribe: Food & Agriculture Organization of the United Nations (FAO), 2018.

FARRIS, J. L. Aquatic Ecotoxicology: Fundamental Concepts and Methodologies, Volume I. Alain Boudou, Francis Ribeyre. **Journal of the North American Benthological Society**, v. 11, n. 1, p. 106–107, 1992.

FENG, J.; JOHNSON, D. C. Electrocatalysis of anodic oxygen-transfer reactions: Fe-doped beta-lead dioxide electrodeposited on noble metals. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 137, n. 2, p. 507–510, 1990.

FERNÁNDEZ-DOMENE, R. M. et al. Elimination of pesticide atrazine by photoelectrocatalysis using a photoanode based on WO<sub>3</sub> nanosheets. **Chemical engineering journal (Lausanne, Switzerland: 1996)**, v. 350, p. 1114–1124, 2018.

FISKESJÖ, G. The Allium test as a standard in environmental monitoring. **Hereditas**, v. 102, n. 1, p. 99–112, 1985.

FITCH, A.; BALDERAS-HERNANDEZ, P.; IBANEZ, J. G. Electrochemical technologies combined with physical, biological, and chemical processes for the treatment of pollutants and wastes: A review. **Journal of environmental chemical engineering**, v. 10, n. 3, p. 107810, 2022.

FOGLER, H. S. Elements of Chemical Reaction Engineering. New Jersey: Prentice Hall, 1992.

FOTEINIS, S. et al. Environmental sustainability of the solar photo-Fenton process for wastewater treatment and pharmaceuticals mineralization at semi-industrial scale. **The Science of the total environment**, v. 612, p. 605–612, 2018.

GANIYU, S. O.; ZHOU, M.; MARTÍNEZ-HUITLE, C. A. Heterogeneous electro-Fenton and photoelectro-Fenton processes: A critical review of fundamental principles and application for water/wastewater treatment. **Applied catalysis. B, Environmental**, v. 235, p. 103–129, 2018.

GANZENKO, O. et al. Bioelectro-Fenton: evaluation of a combined biological-advanced oxidation treatment for pharmaceutical wastewater. **Environmental science and pollution research international**, v. 25, n. 21, p. 20283–20292, 2018.

GANZENKO, O. et al. Electro-Fenton treatment of a complex pharmaceutical mixture: Mineralization efficiency and biodegradability enhancement. **Chemosphere**, v. 253, n. 126659, p. 126659, 2020.

GARCIA-SEGURA, S.; BRILLAS, E. Combustion of textile monoazo, diazo and triazo dyes by solar photoelectro-Fenton: Decolorization, kinetics and degradation routes. **Applied catalysis. B, Environmental**, v. 181, p. 681–691, 2016.

GHASEMI, H. et al. High efficiency decolorization of wastewater by Fenton catalyst: Magnetic iron-copper hybrid oxides. **Journal of water process engineering**, v. 37, n. 101540, p. 101540, 2020.

GHORBANIAN, Z. et al. Removal of 2,4 dichlorophenol using microwave assisted nanoscale zero-valent copper activated persulfate from aqueous solutions: Mineralization, kinetics, and degradation pathways. **Journal of molecular liquids**, v. 296, n. 111873, p. 111873, 2019.

GILPAVAS, E.; DOBROSZ-GÓMEZ, I.; GÓMEZ-GARCÍA, M. Á. Coagulation-flocculation sequential with Fenton or Photo-Fenton processes as an alternative for the industrial textile wastewater treatment. **Journal of environmental management**, v. 191, p. 189–197, 2017.

GIRALDO, A. L. et al. Degradation of the antibiotic oxacillin in water by anodic oxidation with Ti/IrO<sub>2</sub> anodes: Evaluation of degradation routes, organic by-products and effects of water matrix components. **Chemical engineering journal (Lausanne, Switzerland: 1996)**, v. 279, p. 103–114, 2015.

GOMES, L. DE M. et al. Development of a system for treatment of coconut industry wastewater using electrochemical processes followed by Fenton reaction. **Water science and technology: A journal of the International Association on Water Pollution Research**, v. 69, n. 11, p. 2258–2264, 2014.

GOYAL, A.; SRIVASTAVA, V. C. Treatment of highly acidic wastewater containing high energetic compounds using dimensionally stable anode. **Chemical engineering journal (Lausanne, Switzerland: 1996)**, v. 325, p. 289–299, 2017.

GUELFY, D. R. V. et al. Influence of electrolysis conditions on the treatment of herbicide bentazon using artificial UVA radiation and sunlight. Identification of oxidation products. **Journal of environmental management**, v. 231, p. 213–221, 2019.

GULKAYA, I.; SURUCU, G. A.; DILEK, F. B. Importance of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>2+</sup> ratio in Fenton's treatment of a carpet dyeing wastewater. **Journal of hazardous materials**, v. 136, n. 3, p. 763–769, 2006

HASSANI, A. et al. Recent progress on ultrasound-assisted electrochemical processes: A review on mechanism, reactor strategies, and applications for wastewater treatment. **Environmental research**, v. 205, n. 112463, p. 112463, 2022.

HILLES, A. H. et al. Advanced oxidation processes for water and wastewater treatment: An introduction. In: **Advances in Environmental Engineering and Green Technologies**. [s.l.] IGI Global, 2019. p. 46–69.

HOMLOK, R. et al. Antibiotics in a wastewater matrix at environmentally relevant concentrations affect coexisting resistant/sensitive bacterial cultures with profound impact on advanced oxidation treatment. **The Science of the total environment**, v. 754, n. 142181, p. 142181, 2021.

ISMAIL, G. A.; SAKAI, H. Review on effect of different type of dyes on advanced oxidation processes (AOPs) for textile color removal. **Chemosphere**, v. 291, n. Pt 3, p. 132906, 2022.

JAÉN-GIL, A. et al. Combining biological processes with UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> for metoprolol and metoprolol acid removal in hospital wastewater. **Chemical engineering journal (Lausanne, Switzerland: 1996)**, v. 404, n. 126482, p. 126482, 2021.

IBGE. **Instituto Brasileiro de Geografia y estadística**. Produção Agrícola Municipal 2020 – Rio de Janeiro. Disponível em: < <https://cidades.ibge.gov.br/brasil/al/pesquisa/15/11928?indicador=11930> >. Acesso em: 13 Dez. 2021.

JIMÉNEZ, S. et al. State of the art of produced water treatment. **Chemosphere**, v. 192, p. 186–208, 2018.

JONES, K. C.; DE VOOGT, P. Persistent organic pollutants (POPs): state of the science. **Environmental pollution (Barking, Essex: 1987)**, v. 100, n. 1–3, p. 209–221, 1999.

KAUR, P.; KUSHWAHA, J. P.; SANGAL, V. K. Transformation products and degradation pathway of textile industry wastewater pollutants in Electro-Fenton process. **Chemosphere**, v. 207, p. 690–698, 2018.

KIM, Y.; FARNAZO, D. M. Toxicity characteristics of sewage treatment effluents and potential contribution of micropollutant residuals. **Journal of ecology and environment**, v. 41, n. 1, 2017.

LAGHRIB, F. et al. Advanced oxidation processes: photo-electro-Fenton remediation process for wastewater contaminated by organic azo dyes. **International journal of environmental analytical chemistry**, v. 101, n. 15, p. 2947–2962, 2021.

- LAN, Y. et al. On the role of salts for the treatment of wastewaters containing pharmaceuticals by electrochemical oxidation using a boron doped diamond anode. **Electrochimica Acta**, v. 231, p. 309–318, 2017.
- LEE, W. et al. Reaction kinetics and degradation efficiency of halogenated methylparabens during ozonation and UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> treatment of drinking water and wastewater effluent. **Journal of hazardous materials**, v. 427, n. 127878, p. 127878, 2022.
- LEIFELD, V. et al. Ferrous ions reused as catalysts in Fenton-like reactions for remediation of agro-food industrial wastewater. **Journal of environmental management**, v. 222, p. 284–292, 2018.
- LI, X. et al. Bio-electro-Fenton processes for wastewater treatment: Advances and prospects. **Chemical engineering journal (Lausanne, Switzerland: 1996)**, v. 354, p. 492–506, 2018.
- LI, Y. et al. Transformation kinetics and pathways of sulfamonomethoxine by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in swine wastewater. **Chemosphere**, v. 265, n. 129125, p. 129125, 2021.
- LIBER, Y. et al. Past and recent state of sediment contamination by persistent organic pollutants (POPs) in the Rhône River: Overview of ecotoxicological implications. **The Science of the total environment**, v. 646, p. 1037–1046, 2019.
- LIN, S. H.; CHANG, C. C. Treatment of landfill leachate by combined electro-Fenton oxidation and sequencing batch reactor method. **Water research**, v. 34, n. 17, p. 4243–4249, 2000.
- LIU, W. et al. A review of the removal of microplastics in global wastewater treatment plants: Characteristics and mechanisms. **Environment international**, v. 146, n. 106277, p. 106277, 2021.
- LIU, Z. et al. Combining ozone with UV and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> for the degradation of micropollutants from different origins: lab-scale analysis and optimization. **Environmental technology**, v. 40, n. 28, p. 3773–3782, 2019.
- LONG, Y. et al. Removal of diclofenac by three-dimensional electro-Fenton-persulfate (3D electro-Fenton-PS). **Chemosphere**, v. 219, p. 1024–1031, 2019.
- LÓPEZ-VELÁZQUEZ, K. et al. Removal of 17 $\alpha$ -ethinylestradiol and caffeine from wastewater by UASB-Fenton coupled system. **Environmental technology**, v. 42, n. 24, p. 3771–3782, 2021.
- MA, P. et al. Electrochemical treatment of wastewater by ElectroFenton, photo-ElectroFenton, pressurized-ElectroFenton and pressurized photo ElectroFenton: A first comparison of these innovative routes. **ChemElectroChem**, v. 8, n. 16, p. 3135–3142, 2021.
- MAHDI, M. H.; MOHAMMED, T. J.; AL-NAJAR, J. A. Advanced Oxidation Processes (AOPs) for treatment of antibiotics in wastewater: A review. **IOP conference series. Earth and environmental science**, v. 779, n. 1, p. 012109, 2021.

MALVESTITI, J. A.; DANTAS, R. F. Modelling secondary effluents disinfection by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in presence of HO\* scavengers using the ROH concept. **Journal of environmental chemical engineering**, v. 10, n. 3, p. 107879, 2022.

MANDAL, S. Reaction rate constants of hydroxyl radicals with micropollutants and their significance in advanced oxidation processes. **Journal of advanced oxidation technologies**, v. 21, n. 1, p. 178–195, 2018.

MANSOUR, D. et al. Relevance of a combined process coupling electro-Fenton and biological treatment for the remediation of sulfamethazine solutions – Application to an industrial pharmaceutical effluent. **Comptes rendus. Chimie**, v. 18, n. 1, p. 39–44, 2015.

MARCON, M. et al. Prevention of unpredictable chronic stress-related phenomena in zebrafish exposed to bromazepam, fluoxetine and nortriptyline. **Psychopharmacology**, v. 233, n. 21–22, p. 3815–3824, 2016.

MARTÍNEZ-HUITLE, C. A. et al. Single and coupled electrochemical processes and reactors for the abatement of organic water pollutants: A critical review. **Chemical reviews**, v. 115, n. 24, p. 13362–13407, 2015.

MARTÍNEZ-HUITLE, C. A.; BRILLAS, E. Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods: A general review. **Applied catalysis. B, Environmental**, v. 87, n. 3–4, p. 105–145, 2009.

MARTÍNEZ-HUITLE, C. A.; FERRO, S. Electrochemical oxidation of organic pollutants for the wastewater treatment: direct and indirect processes. **Chemical Society reviews**, v. 35, n. 12, p. 1324–1340, 2006.

MARTÍNEZ-HUITLE, C. A.; PANIZZA, M. Electrochemical oxidation of organic pollutants for wastewater treatment. **Current opinion in electrochemistry**, v. 11, p. 62–71, 2018.

MARTINS, C. R.; DE JESUS JÚNIOR, L. A. **Produção e Comercialização de Coco no Brasil Frente ao Comércio Internacional: Panorama 2014**. [s.l: s.n.]. Disponível em: <<http://www.bdpa.cnptia.embrapa.br/>>.

MENG, X. et al. Efficient COD reduction from sulfide minerals processing wastewater using Fenton process. **Minerals engineering**, v. 132, p. 110–112, 2019.

MICHELETTO, J. et al. Acute ecotoxicity on *Daphnia magna* to evaluate effluent samples of Kraft pulp mill treated by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process. **Ambiente e Agua - An Interdisciplinary Journal of Applied Science**, v. 14, n. 2, p. 1, 2019.

MOREIRA, F. C. et al. Incorporation of electrochemical advanced oxidation processes in a multistage treatment system for sanitary landfill leachate. **Water research**, v. 81, p. 375–387, 2015.

MOREIRA, F. C. et al. Electrochemical advanced oxidation processes: A review on their application to synthetic and real wastewaters. **Applied catalysis. B, Environmental**, v. 202, p. 217–261, 2017.

MUDDMANN, T. et al. Improving the treatment efficiency and lowering the operating costs of electrochemical advanced oxidation processes. **Processes (Basel, Switzerland)**, v. 9, n. 9, p. 1482, 2021.

MURRIETA, M. F. et al. Mineralization of Acid Red 1 azo dye by solar photoelectro-Fenton-like process using electrogenerated HClO and photoregenerated Fe(II). **Chemosphere**, v. 246, n. 125697, p. 125697, 2020.

NIDHEESH, P. V.; GANDHIMATHI, R. Trends in electro-Fenton process for water and wastewater treatment: An overview. **Desalination**, v. 299, p. 1–15, 2012.

NIVYA, T. K.; MINIMOL PIEUS, T. Comparison of photo ElectroFenton process(PEF) and combination of PEF process and membrane bioreactor in the treatment of landfill leachate. **Procedia technology**, v. 24, p. 224–231, 2016.

NOGUEIRA, R. F. P.; OLIVEIRA, M. C.; PATERLINI, W. C. Simple and fast spectrophotometric determination of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in photo-Fenton reactions using metavanadate. **Talanta** v. 66, n. 1, p. 86–91, 2005.

OLIVEIRA, G. L. S. DE. **Avaliação da toxicidade de efluente kraft após tratamento por processos oxidativos avançados**. [s.l.] Universidade Tecnológica Federal do Paraná, 30 abr. 2013.

OLVERA-VARGAS, H. et al. Electro-Fenton treatment of real pharmaceutical wastewater paired with a BDD anode: Reaction mechanisms and respective contribution of homogeneous and heterogeneous OH. **Chemical engineering journal (Lausanne, Switzerland: 1996)**, v. 404, n. 126524, p. 126524, 2021.

OTURAN, M. A.; AARON, J.-J. Advanced oxidation processes in water/wastewater treatment: Principles and applications. A review. **Critical reviews in environmental science and technology**, v. 44, n. 23, p. 2577–2641, 2014.

PACHECO-ÁLVAREZ, M. et al. A critical review on paracetamol removal from different aqueous matrices by Fenton and Fenton-based processes, and their combined methods. **Chemosphere**, v. 303, n. Pt 1, p. 134883, 2022.

PALÁCIO, S. M. et al. Toxicity assessment from electro-coagulation treated-textile dye wastewaters by bioassays. **Journal of hazardous materials**, v. 172, n. 1, p. 330–337, 2009.

PAN, X. et al. Preparation of biochar and biochar composites and their application in a Fenton-like process for wastewater decontamination: A review. **The Science of the total environment**, v. 754, n. 142104, p. 142104, 2021.

PENG, Y. Perspectives on technology for landfill leachate treatment. **Arabian journal of chemistry**, v. 10, p. S2567–S2574, 2017.

PÉREZ RAMOS, J. M. Estudo e aplicação de processos oxidativos avançados e ecotoxicológicos no tratamento de efluente contendo verde malaquita. 2018.

PIRVU, F. et al. **Physico–chemical characteristics and wastewater quality index for evaluating the efficiency of treatment process effluent**. SIMI 2018. Anais...National Research and Development Institute for Industrial Ecology, 2018

POI DE NEIFF, A. S.; RAMOS, A. O. Utilización de *Lactuca sativa* y *Panagrellus redivivus* para el estudio ecotoxicológico de los ríos Salado y Negro (Chaco, Argentina). **FACENA**, v. 18, n. 2, p. 3, 2002.

POMPÊO, M. et al. (EDS.). **Ecologia de Reservatórios e Interfaces**. [s.l.] Universidade de São Paulo. Instituto de Biociências, 2015.

PRIYADARSHINI, M. et al. Advanced oxidation processes: Performance, advantages, and scale-up of emerging technologies. **Journal of environmental management**, v. 316, n. 115295, p. 115295, 2022.

RACHIDI, L. et al. Optimization and modeling of the electro-Fenton process for treatment of sertraline hydrochloride: Mineralization efficiency, energy cost and biodegradability enhancement. **Chemical data collections**, v. 35, n. 100764, p. 100764, 2021.

RAJESHWAR, K.; IBANEZ, J. G. **Environmental electrochemistry: Fundamentals and applications in pollution sensors and abatement**. [s.l.] Academic Press, 1997.

RAMOS, J. L. et al. Processos oxidativos avançados no tratamento de águas residuárias: possibilidades mecánísticas na degradação de poluentes. **Revista Brasileira de Engenharia de Biosistemas**, v. 14, n. 4, p. 372–388, 2020.

RAMOS, J. M. P. et al. Printing ink effluent remediation: A comparison between electrochemical and Fenton treatments. **Journal of water process engineering**, v. 31, n. 100803, p. 100803, 2019.

RESTREPO MANRIQUE, R.; ORTIZ VILLAMIZAR, M. C.; REYES QUESADA, D. Pruebas de ecotoxicidad para establecer el potencial genotóxico del hipoclorito de sodio, mediante bulbos de cebolla *Allium cepa* L y semillas de lechuga *Lactuca sativa* L como bioindicadores. **ITECKNE Innovación e Investigación en Ingeniería**, v. 8, n. 1, 2011.

RIBEIRO, J. P. et al. AOX removal from pulp and paper wastewater by Fenton and photo-Fenton processes: A real case-study. **Energy reports**, v. 6, p. 770–775, 2020.

RIDRUEJO, C. et al. Electrochemical Fenton-based treatment of tetracaine in synthetic and urban wastewater using active and non-active anodes. **Water research**, v. 128, p. 71–81, 2018.

RIZZO, L. Bioassays as a tool for evaluating advanced oxidation processes in water and wastewater treatment. **Water research**, v. 45, n. 15, p. 4311–4340, 2011.

RODRIGUES DE OLIVEIRA, G. et al. Complementary mechanism model for the electrochemical mineralization. **Current organic chemistry**, v. 16, n. 17, p. 1957–1959, 2012.

RODRIGUES-SILVA, F. et al. Study of isoniazid degradation by Fenton and photo-Fenton processes, by-products analysis and toxicity evaluation. **Journal of photochemistry and photobiology. A, Chemistry**, v. 425, n. 113671, p. 113671, 2022.

RODRIGUES-SILVA, F. et al. Removal of micropollutants by UASB reactor and post-treatment by Fenton and photo-Fenton: Matrix effect and toxicity responses. **Environmental research**, v. 212, n. Pt C, p. 113396, 2022.

RODRIGUEZ-PEÑA, M. et al. Degradation of endosulfan by a coupled treatments in a batch reactor with three electrodes. **Fuel (London, England)**, v. 281, n. 118741, p. 118741, 2020.

RUEDA-MÁRQUEZ, J. J. et al. Toxicity reduction of industrial and municipal wastewater by advanced oxidation processes (photo-Fenton, UVC/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, electro-Fenton and galvanic Fenton): A review. **Catalysts (Basel, Switzerland)**, v. 10, n. 6, p. 612, 2020.

RUIZ-DELGADO, A. et al. Natural chelating agents from olive mill wastewater to enable photo-Fenton-like reactions at natural pH. **Catalysis today**, v. 328, p. 281–285, 2019.

SALAZAR, R. et al. Treatment of industrial textile wastewater by the solar photoelectro-Fenton process: Influence of solar radiation and applied current. **Solar energy (Phoenix, Ariz.)**, v. 190, p. 82–91, 2019.

SAYIN, F. E. et al. Treatment of real printing and packaging wastewater by combination of coagulation with Fenton and photo-Fenton processes. **Chemosphere**, v. 306, n. 135539, p. 135539, 2022.

SHETTY, R.; VERMA, S. Fenton's reagent for the treatment of pharmaceutical industry wastewater. **International Journal of Science and Research**, v. 4, p. 3093–3096, 2015.

SHI, Y. et al. Effects of DOM characteristics from real wastewater on the degradation of pharmaceutically active compounds by the UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process. **Journal of environmental sciences (China)**, v. 116, p. 220–228, 2022.

SHOKRI, A.; FARD, M. S. **Electro-Fenton Process with Emphasis on its Challenges and Future Prospects for Wastewater Treatment: A review**. 2022. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.21203/rs.3.rs-1699883/v1>>.

SILLANPÄÄ, M.; NCIBI, M. C.; MATILAINEN, A. Advanced oxidation processes for the removal of natural organic matter from drinking water sources: A comprehensive review. **Journal of environmental management**, v. 208, p. 56–76, 2018.

SILVA MARTINS, J. et al. Produção de hidrogênio em reator anaeróbio a partir de efluente do processamento de coco. **Ciência & engenharia**, v. 25, n. 1, p. 17–26, 2016.

SILVA, R. F. et al. The use of advanced oxidative processes and the toxicity of textile effluent. **Brazilian Journal of Development**, v. 6, n. 4, p. 21382–21391, 2020.

SOBRERO, M. C.; RONCO, A. **Ensayo de toxicidad aguda con semillas de lechuga *Lactuca sativa* L.** Disponível em: <<http://www2.inecc.gob.mx/publicaciones2/libros/573/cap4.pdf>>. Acesso em: 14 mar. 2022.

SOLETTI, J. I.; CARVALHO, S. H. V. D. E.; NETO, A. D. S. **Tratamento de um efluente da indústria do coco em unidade piloto de flotação por Ar dissolvido (FAD)**. Anais do

XXXVII Congresso Brasileiro de Sistemas Particulados. São Paulo: Editora Edgard Blücher, 2015.

SUBBA RAO, A. N.; VENKATARANGAIAH, V. T. Metal oxide-coated anodes in wastewater treatment. **Environmental science and pollution research international**, v. 21, n. 5, p. 3197–3217, 2014.

SUBTIL, E.; MIERZWA, J.; HESPANHOL, I. Avaliação do desempenho do sistema UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> no tratamento de efluentes provenientes do processo de tratamento térmico de emulsões de água e óleo. **Ambiente e Agua - An Interdisciplinary Journal of Applied Science**, v. 4, n. 3, p. 169–180, 2009.

SUN, M. et al. Enhanced removal ability of phenol from aqueous solution using coal-based carbon membrane coupled with electrochemical oxidation process. **Colloids and surfaces. A, Physicochemical and engineering aspects**, v. 540, p. 186–193, 2018.

TANVEER, R. et al. Comparison of ozonation, Fenton, and photo-Fenton processes for the treatment of textile dye-bath effluents integrated with electrocoagulation. **Journal of water process engineering**, v. 46, n. 102547, p. 102547, 2022.

TERÁN, G.; POSLIGUA, P.; BANCHÓN, C. Dosificación mínima del reactivo Fenton para la remediación de agua contaminada con colorantes. **Enfoque UTE**, v. 6, n. 3, p. 65–80, 2015.

ULUCAN, K.; KURT, U. Comparative study of electrochemical wastewater treatment processes for bilge water as oily wastewater: A kinetic approach. **Journal of electroanalytical chemistry (Lausanne, Switzerland)**, v. 747, p. 104–111, 2015.

UNITED NATIONS SUSTAINABLE DEVELOPMENT GROUP. **Decade of Action: en years to transform our world. Disponível em: <<https://www.un.org/sustainabledevelopment/decade-of-action/>>. Acesso em: 09 Junho. 2022.**

UNITED NATIONS EDUCATIONAL, SCIENTIFIC AND CULTURAL ORGANIZATION. **Informe Mundial sobre el Desarrollo de los Recursos Hídricos de las Naciones Unidas 2017: Aguas Residuales - El Recurso Desaprovechado**. [s.l.]UN, 2017.

UTZIG, L. M. et al. Ecotoxicity response of chlorpyrifos in *Aedes aegypti* larvae and *Lactuca sativa* seeds after UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and UVC oxidation. **Ecotoxicology and environmental safety**, v. 169, p. 449–456, 2019.

VIDIGAL, D. DE S. et al. Qualidade fisiológica de sementes de tomate em função da idade e do armazenamento pós-colheita dos frutos. **Revista brasileira de sementes - [Brazilian seed journal]**, v. 28, n. 3, p. 87–93, 2006.

VILARDI, G.; DI PALMA, L.; VERDONE, N. On the critical use of zero valent iron nanoparticles and Fenton processes for the treatment of tannery wastewater. **Journal of water process engineering**, v. 22, p. 109–122, 2018.

WANG, D. et al. Spectrophotometric determination of hydrogen peroxide in water by oxidative decolorization of azo dyes using Fenton system. **Spectrochimica Acta. Part A, Molecular and biomolecular spectroscopy**, v. 221, n. 117138, p. 117138, 2019.

XIA, Y. et al. Biodegradability enhancement of real antibiotic metronidazole wastewater by a modified electrochemical Fenton. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 96, p. 256–263, 2018.

XIAO, R. et al. Activation of peroxymonosulfate/persulfate by nanomaterials for sulfate radical-based advanced oxidation technologies. **Current opinion in chemical engineering**, v. 19, p. 51–58, 2018.

XIE, J. et al. Hydrogen peroxide generation from gas diffusion electrode for electrochemical degradation of organic pollutants in water: A review. **Journal of environmental chemical engineering**, v. 10, n. 3, p. 107882, 2022.

YARCE-CASTAÑO, J. et al. Estudio del efecto de la intensidad de radiación y la concentración de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en el tratamiento de efluentes de la industria textil con UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. **Ingeniería y Competitividad**, v. 24, n. 1, 2021.

YOUNG, B. J. et al. Toxicity of the effluent from an anaerobic bioreactor treating cereal residues on *Lactuca sativa*. **Ecotoxicology and environmental Safety**, v. 76, n. 2, p. 182–186, 2012.

ZANTA, C. L. P. S. et al. Surfactant degradation by a catechol-driven Fenton reaction. **Journal of hazardous materials**, v. 178, n. 1–3, p. 258–263, 2010.

ZHANG, Y. et al. Removal of antibiotics pollutants in wastewater by UV-based advanced oxidation processes: Influence of water matrix components, processes optimization and application: A review. **Journal of water process engineering**, v. 45, n. 102496, p. 102496, 2022.