

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

JENIVALDO LISBOA DE ARAÚJO

**Estudo da aplicação de processos oxidativos avançados no
tratamento de águas pluviais do Riacho das Águas Férreas –
Maceió, AL**

Maceió

2018

JENIVALDO LISBOA DE ARAÚJO

**Estudo da aplicação de processos oxidativos avançados no
tratamento de águas pluviais do Riacho das Águas Férreas –
Maceió, AL**

Tese de Doutorado apresentada ao
Programa de Pós-Graduação em
Química e Biotecnologia da
Universidade Federal de Alagoas,
como requisito para obtenção do
título de Doutor em Ciências.

Orientadora: Prof^aDr^a Carmem Lúcia de P. e S. Zanta

Coorientador: Prof. Dr. Josealdo Tonholo

Maceió

2018

Catálogo na fonte
Universidade Federal de Alagoas
Biblioteca Central

Bibliotecária Responsável: Helena Cristina Pimentel do Vale – CRB4 - 661

A663e Araújo, Jenivaldo Lisboa de.
Estudo da aplicação de processos oxidativos avançados no tratamento de águas pluviais do riacho das águas férreas – Maceió, AL / Jenivaldo Lisboa de Araújo. – 2018.
133 f. : il.

Orientadora: Carmem Lúcia de Paiva e Silva Zanta.

Coorientador: Josealdo Tonholo.

Tese (Doutorado em Química e Biotecnologia) – Universidade Federal de Alagoas. Instituto de Química e Biotecnologia. Programa de Pós Graduação em Química e Biotecnologia. Maceió, 2018.

Bibliografia: f. 123-133.

1. Eletroquímica. 2. Reação de fenton. 3. Foto-Fenton. 4. Tratamento de efluentes urbanos. 5. Reator em fluxo contínuo. I. Título.

CDU: 543.5:628.3



PPGQB

Programa de Pós-Graduação em Química e Biotecnologia



FOLHA DE APROVAÇÃO

Membros da Comissão Julgadora da Defesa de Tese do Doutorando **JENIVALDO LISBOA DE ARAÚJO** intitulada: “**ESTUDO DA APLICAÇÃO DE PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS NO TRATAMENTO DE EFLUENTE URBANO**”, apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química e Biotecnologia da Universidade Federal de Alagoas, no dia 30 de agosto de 2018, às 14h, no auditório do Severinão.

COMISSÃO JULGADORA:

Carmem Lúcia Zanta

Profª. Dra. Carmem Lúcia de Paiva e Silva Zanta
(Orientadora – PPGQB/IQB/UFAL)

Josealdo Tonholo

Prof. Dr. Josealdo Tonholo
(Coorientador - PPGQB/IQB/UFAL)

Daniela Santos Anunciação

Profª. Dra. Daniela Santos Anunciação
(PPGQB/IQB/UFAL)

Leidi Cecilia Friedrich

Profª. Dra. Leidi Cecilia Friedrich
(UFPR/Setor Palotina)

Eduardo Lucena Cavalcante Amorim

Prof. Dr. Eduardo Lucena Cavalcante Amorim
(CTEC/UFAL)

A Deus, aos meus pais e familiares e a todos os amigos que me auxiliaram durante minha caminhada acadêmica, fazendo especial menção aos meus educadores e a todos aqueles que almejam o espírito de conhecimento.

AGRADECIMENTOS

À Prof^aDr^a Carmem Lúcia pelo seu apoio, auxílio e orientação durante as etapas de investigação realizadas, além de todos os conselhos dados.

Ao Prof. Josealdo Tonholo pelo auxílio, conselhos e oportunidades fornecidos durante o período de doutorado.

Aos membros do LEAp/IQB/UFAL, em especial, Jaceguai, Fábio, Nathália, Danilo, Cenira e Andreza, pelo auxílio prestado durante esta e outras pesquisas realizadas.

*Compreender as coisas que nos rodeiam é a melhor
preparação para compreender o que há mais além.*

(Hipátia de Alexandria)

RESUMO

A presença de esgotos urbanos nas grandes cidades tem gerado graves problemas urbanísticos, prejudicando a qualidade de vida da população que mora em seus arredores. Para minimizar este impacto, o presente estudo buscou fazer uso da tecnologia eletroquímica e processos oxidativos avançados para remediação destes efluentes, tendo em vista sua capacidade em reduzir a carga orgânica e por serem reações muito rápidas. Neste trabalho, explorou-se a viabilidade do uso isolado e associado dessas duas técnicas para remediação de um efluente urbano real. O processo eletroquímico foi realizado utilizando eletrodos do tipo Ânodo Dimensionalmente Estável (ADE) e planejamento fatorial 2^3 com ponto central a fim de investigar a influência do pH, densidade de corrente e concentração de eletrólito. A reação de Fenton também foi usada e os efeitos da concentração de H_2O_2 e Fe^{2+} foram investigados, sendo o efeito sinérgico das variáveis avaliado por meio de um planejamento fatorial 2^2 com ponto central. A eficiência da remediação foi medida pela remoção de demanda química de oxigênio (DQO) e nas condições otimizadas, o efluente foi caracterizado pela análise de turbidez, sólidos suspensos, dissolvidos e totais, taxa de redução de amônia, cloreto, cloro livre, nitrito e potássio, além de análises de toxicidade por meio de bioensaios com *Lactuca sativa* e *Artemia salina*. O estudo demonstrou que o uso das tecnologias de tratamento em fluxo contínuo possibilitou um aumento na capacidade de mineralização da matéria orgânica. Sendo que a aplicação do tratamento eletroquímico seguido de foto-Fenton chegou a atingir uma remoção de 90,8% para DQO inicial. Os ensaios também demonstraram que o uso das tecnologias associadas em fluxo contínuo contribui consideravelmente para redução dos sólidos em suspensão, turbidez e toxicidade do esgoto urbano, possibilitando seu reuso na irrigação de culturas não voltadas ao consumo humano.

Palavras-chave: Reação de Fenton, foto-Fenton, Eletroquímica, Tratamento de efluentes urbanos, Reator em fluxo contínuo.

ABSTRACT

The presence of urban sewage in big cities has been generated serious urban problems, harming the quality of life of the population living in the surrounding area. To minimize this impact, the present study aimed to make use of advanced oxidation processes for treatment of these effluents, taking into account its ability to reduce the organic load and for being very fast reactions. In this work, it was explored the viability of isolated use and associated these two techniques for remediation of a real urban effluent. The electrochemical process was conducted using dimensionally stable Anode type electrodes (ADE) and 2^3 factorial planning with center point in order to investigate the influence of pH, current density and concentration of electrolyte. The Fenton reaction was also used and the effects of the concentration of H_2O_2 and Fe^{2+} were investigated, and the synergistic effect of the variables evaluated by means of a 2^2 factorial planning with center point. Remediation efficiency was measured by the removal of chemical oxygen demand (COD) and optimized conditions, the effluent was characterized by analysis of turbidity, suspended solids, dissolved and total rate reduction of ammonia, chloride, chlorine free, nitrite and potassium, as well as analyses of toxicity through bioassays with *Lactuca sativa* and *Artemia salina*. The study demonstrated that the use of treatment technologies in continuous flow allowed an increase in the ability of organic matter mineralization. The application of electrochemical treatment followed by photo-Fenton came to achieve a 90.8% removal of COD. The tests also showed that the use of technologies associated with streaming contribute considerably to reduction of suspended solids, turbidity and toxicity of urban sewage, enabling its reuse in irrigation of crops not aimed at human consumption.

Key words: Fenton reaction, photo-Fenton, Electrochemical, urban wastewater treatment, continuous flow reactor.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Mapa da carga gerada pelos esgotos urbanos brasileiros	24
Figura 2 – Deságue da Bacia das Águas Férreas na Praia de Cruz das Almas – Maceió, AL	26
Figura 3 – Distribuição das espécies (A) Fe^{3+} e (B) Fe^{2+} em função do pH do meio	30
Figura 4 – Gráfico do total de artigos e patentes de interesse por ano de publicação	42
Figura 5 – Total de publicações de artigos e patentes de interesse por país	43
Figura 6 – Fluxograma do procedimento experimental	46
Figura 7 – (A) Foto e (B) Mapa do local de coleta de efluente no Riacho das Águas Férreas no bairro de Cruz das Almas – Maceió, AL	48
Figura 8 – Esquemado sistema de tratamento eletroquímico em fluxo contínuo, contendo (a) agitador mecânico, (b) reservatório com efluente bruto, (c) bomba peristáltica, (d) reator eletroquímico, (e) par de eletrodos do tipo ADE e (f) fonte de alimentação	52
Figura 9 – Esquema do sistema de tratamento via reação de Fenton em fluxo contínuo, contendo (a) agitador mecânico, (b) reservatório com efluente bruto, (c) bomba peristáltica e (d) reator de leito	54
Figura 10 – Esquema do sistema de tratamento via reação de foto-Fenton em fluxo contínuo, contendo (a) agitador mecânico, (b) reservatório com efluente bruto, (c) bomba peristáltica, (d) câmara ultravioleta, (e) lâmpada UV e (f) reator de leito	54
Figura 11 – Esquema dos processos de nitrificação e desnitrificação com as principais bactérias responsáveis	61
Figura 12 – (A) Tubetes plásticos contendo amostras de misturas entre lodo e substrato e (B) sistema de iluminação artificial utilizado	66

Figura 13 – Gráfico de Pareto para o percentual de redução de DQO do tratamento eletroquímico em batelada	68
Figura 14 – Gráficos de Superfície de Resposta para o percentual de redução de DQO do tratamento eletroquímico associando a densidade de corrente (j) à concentração de Na ₂ SO ₄ em pH (A) 3, (B) 5 e (C) 7	69
Figura 15 – Gráficos de Superfície de Resposta para o percentual de redução de DQO do tratamento eletroquímico associando a concentração de Na ₂ SO ₄ ao pH para valores de densidade de corrente de (A) 10, (B) 30 e (C) 50 mA cm ⁻²	70
Figura 16 – Gráficos de Superfície de Resposta para o percentual de redução de DQO do tratamento eletroquímico associando a densidade de corrente (j) ao pH com concentrações de Na ₂ SO ₄ de (A) 0,010, (B) 0,055 e (C) 0,100 mol L ⁻¹	71
Figura 17 – Gráfico de Pareto para o consumo energético do tratamento eletroquímico em batelada aplicado em efluente urbano	73
Figura 18 – Gráfico de Superfície de Resposta para a demanda energética do tratamento eletroquímico associando a concentração de Na ₂ SO ₄ à densidade de corrente para valores de pH de (A) 3, (B) 5 e (C) 7	74
Figura 19 – Gráfico de Superfície de Resposta para a demanda energética do tratamento eletroquímico associando o pH à densidade de corrente com concentrações de Na ₂ SO ₄ de (A) 0,010, (B) 0,055 e (C) 0,100 mol L ⁻¹	75
Figura 20 – Gráfico de Pareto para a demanda energética do tratamento eletroquímico aplicado a efluente urbano	76
Figura 21 – Gráfico de Superfície de Resposta para a demanda energética do tratamento eletroquímico associando o pH à concentração de Na ₂ SO ₄ para densidades de corrente de (A) 10, (B) 30 e (C) 50 mA cm ⁻²	77
Figura 22 – Gráfico do percentual de redução do teor de sólidos (%Sólidos _{remoção}) suspensos (SS), dissolvidos (SD) e totais (ST) para o tratamento eletroquímico	77

Figura 23 – Arraste de material em suspensão durante o tratamento eletroquímico	78
Figura 24 – Gráfico de Índice de Germinação (IG) e Índice de Comprimento Relativo (ICR) das radículas para o bioensaio de toxicidade com <i>Lactuca sativa</i> com efluente antes e após o tratamento eletroquímico em batelada	79
Figura 25 – Gráfico de Pareto para a redução da DQO na reação de Fenton com esgoto urbano	83
Figura 26 – Gráfico de Superfície de Resposta para o percentual de remoção de DQO da reação de Fenton associando as concentrações de Fe^{2+} e H_2O_2	84
Figura 27 – Gráfico de redução de DQO em função do tempo para razões molares $Cu^{2+}:Fe^{2+}$ de 5:0 (-■-), 4:1 (-●-), 3:2 (-▲-), 2:3 (-▼-), 1:4 (-◆-) e 0:5 (-◀-) adotando-se uma concentração total dos íons de $0,5\text{ mmol L}^{-1}$ e $[H_2O_2]$ de 100 mmol L^{-1}	85
Figura 28 – Gráfico do percentual de redução do teor de sólidos ($\%Sólidos_{remoção}$) suspensos (SS), dissolvidos (SD) e totais (ST) para a reação de Fenton	86
Figura 29 – Gráfico de Índice de Germinação (IG) e Índice de Comprimento Relativo (ICR) das radículas para o bioensaio de toxicidade com <i>Lactuca sativa</i> com efluente antes e após a reação de Fenton em batelada	87
Figura 30 – Gráficos de mortalidade para análise de toxicidade com <i>Artemia salina</i> para (A) o efluente bruto e (B) após a reação de Fenton em batelada	88
Figura 31 – Gráfico de Pareto para a redução de DQO no tratamento associado via processo eletroquímico seguido de Fenton com esgoto urbano ..	90
Figura 32 – Gráfico de Superfície de Resposta para o percentual de remoção de DQO ($\%DQO_{remoção}$) no tratamento associado via processo eletroquímico seguido de Fenton relacionando as concentrações de Fe^{2+} e H_2O_2	91
Figura 33 – Gráfico do percentual de redução do teor de sólidos ($\%Sólidos_{remoção}$) suspensos (SS), dissolvidos (SD) e totais (ST) para o tratamento associado via processo eletroquímico seguido de Fenton	92

Figura 34 – Gráfico de Índice de Germinação (IG) e Índice de Comprimento Relativo (ICR) das radículas para o bioensaio de toxicidade com <i>Lactuca sativa</i> com efluente antes e após o processo eletroquímico seguido de Fenton em batelada	94
Figura 35 – Gráficos de mortalidade para análise de toxicidade com <i>Artemia salina</i> para (A) o efluente bruto e (B) após o processo eletroquímico seguido de Fenton em batelada	94
Figura 36 – Gráfico de Pareto para a redução de DQO no tratamento eletroquímico em fluxo contínuo com esgoto urbano	96
Figura 37 – Gráficos de Superfície de Resposta para percentual de remoção de DQO do tratamento eletroquímico associando o pH e a concentração de eletrólito com densidades de corrente iguais a (A) 17,8, (B) 35,6 e (C) 53,3 mA cm ⁻²	98
Figura 38 – Gráficos de Superfície de Resposta para percentual de remoção de DQO do tratamento eletroquímico associando a concentração de eletrólito e a densidade de corrente com valores de pH iguais a (A) 3, (B) 5 e (C) 7	98
Figura 39 – Gráficos de Superfície de Resposta para percentual de remoção de DQO do tratamento eletroquímico associando o pH e a densidade de corrente com concentrações de eletrólito iguais a (A) 0,010, (B) 0,055 e (C) 0,100 mol L ⁻¹	99
Figura 40 – Gráfico de Pareto para o consumo energético no tratamento em fluxo contínuo via processo eletroquímico com esgoto urbano	100
Figura 41 – Gráfico de Pareto para a demanda energética no tratamento em fluxo contínuo via processo eletroquímico com esgoto urbano	101
Figura 42 – Gráficos de Superfície de Resposta para demanda energética (kWh g ⁻¹) do tratamento eletroquímico associando o pH e a concentração de eletrólito com densidades de corrente iguais a (A) 17,8, (B) 35,6 e (C) 53,3 mA cm ⁻²	102

Figura 43 – Gráficos de Superfície de Resposta para demanda energética (kWh g ⁻¹) do tratamento eletroquímico associando o pH e a densidade de corrente com concentrações de eletrólito iguais a (A) 0,010, (B) 0,055 e (C) 0,100 mol L ⁻¹	102
Figura 44 – Gráficos de Superfície de Resposta para demanda energética (kWh g ⁻¹) do tratamento eletroquímico associando a concentração de eletrólito e a densidade de corrente com valores de pH iguais a (A) 3, (B) 5 e (C) 7	103
Figura 45 – Gráfico do percentual de redução do teor de sólidos (%Sólidos _{remoção}) suspensos (SS), dissolvidos (SD) e totais (ST) para o tratamento eletroquímico em fluxo contínuo	104
Figura 46 – Gráfico de Índice de Germinação (IG) e Índice de Comprimento Relativo (ICR) das radículas para o bioensaio de toxicidade com <i>Lactuca sativa</i> com efluente antes e após o tratamento eletroquímico em fluxo contínuo	105
Figura 47 – Gráfico de Pareto para a redução de Turbidez na reação de Fenton em fluxo contínuo com esgoto urbano	108
Figura 48 – Gráfico de Pareto para a redução de DQO na reação de Fenton em fluxo contínuo com esgoto urbano	108
Figura 49 – Gráfico de Superfície de Resposta para o percentual de remoção de DQO durante a reação de Fenton em fluxo contínuo relacionando as concentrações de Fe ²⁺ e H ₂ O ₂	109
Figura 50 – Gráfico de redução da DQO em função do tempo para reação de foto-Fenton a partir do uso de [Fe ²⁺] = 0,5 mmol L ⁻¹ , [H ₂ O ₂] = 10 mmol L ⁻¹ para tempos de residência de (—■—) 0,372 ± 0,038 h e (—●—) 0,151 ± 0,004 h ..	110
Figura 51 – Reator de leito ao término do processo de foto-Fenton para tempos de residência iguais a (A) 0,372 ± 0,038 h e (B) 0,151 ± 0,004 h	111
Figura 52 – Gráfico do percentual de redução do teor de sólidos (%Sólidos _{remoção}) suspensos (SS), dissolvidos (SD) e totais (ST) para reação de foto-Fenton em fluxo contínuo	111

Figura 53 – Gráfico de Índice de Germinação (IG) e Índice de Comprimento Relativo (ICR) das radículas para o bioensaio de toxicidade com <i>Lactuca sativa</i> com efluente antes e após a reação de foto-Fenton em fluxo contínuo ...	113
Figura 54 – Gráfico de DQO_t/DQO_0 para o processo eletroquímico seguido de foto-Fenton em fluxo contínuo aplicado a efluente urbano	116
Figura 55 – Gráfico do percentual de redução do teor de sólidos (%Sólidos _{remoção}) suspensos (SS), dissolvidos (SD) e totais (ST) para o tratamento eletroquímico seguido de foto-Fenton em fluxo contínuo	117
Figura 56 – Gráfico de Índice de Germinação (IG) e Índice de Comprimento Relativo (ICR) das radículas para o bioensaio de toxicidade com <i>Lactuca sativa</i> com efluente antes e após o processo eletroquímico seguido de foto-Fenton em fluxo contínuo	118
Figura 57 – Gráfico comparativo das condições otimizadas para as técnicas utilizadas em (■) fluxo e em (■) batelada quanto ao percentual de remoção de DQO	119
Figura 58 – Gráficos comparativos das condições otimizadas para as técnicas utilizadas em (A) fluxo e em (B) batelada quanto aos percentuais de redução de (■) Turbidez, (■) SS, (■) SD e (■) ST	120

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Tipo de água com base na salinidade	25
Tabela 2 – Tipos de tratamento de efluentes	27
Tabela 3 – Sistemas típicos de Processos Oxidativos Avançados	29
Tabela 4 – Potencial de oxidação e sobrepotencial de desprendimentos de oxigênio para eletrodos empregues em processos de eletro-oxidação	36
Tabela 5 – Quantitativo de artigos e patentes encontrados nas bases de dados investigadas a partir do uso de palavras-chave	39
Tabela 6 – Total de publicações por método de tratamento aplicado	40
Tabela 7 – Total de patentes depositadas por país	43
Tabela 8 – Planejamento fatorial 2^3 com ponto central para o processo eletroquímico	49
Tabela 9 – Planejamento fatorial 2^2 com ponto central para reação de Fenton	49
Tabela 10 – Concentrações de íons ferrosos e cúpricos utilizados durante o tratamento	50
Tabela 11 – Condições experimentais do processo eletroquímico para o estudo do processo acoplado	51
Tabela 12 – Planejamento fatorial 2^3 com ponto central para o processo eletroquímico em fluxo contínuo	53
Tabela 13 – Condições experimentais do processo eletroquímico para o estudo do processo associado	55
Tabela 14 – Condições experimentais da reação de Fenton para o estudo do processo acoplado	56
Tabela 15 – Porções em massa de lodo e substrato em cada condição testada	66
Tabela 16 – Características físico-químicas do efluente urbano bruto durante os ensaios eletroquímicos em batelada	67

Tabela 17 – Percentual de remoção e valores de DQO inicial e final para o tratamento eletroquímico em batelada aplicado a efluente urbano	68
Tabela 18 – Consumo e Demanda energética para o tratamento eletroquímico em batelada aplicado a efluente urbano	72
Tabela 19 – Análise do teor de amônia, cloreto, cloro livre, nitrito e potássio antes e após o tratamento eletroquímico a partir das condições otimizadas para o tratamento eletroquímico em batelada	78
Tabela 20 – Quantidade de larvas de <i>Artemia salina</i> vivas após teste de toxicidade para o efluente antes e após o processo eletroquímico em batelada	80
Tabela 21 – Características físico-químicas do efluente urbano bruto durante os ensaios via reação de Fenton e cupro-Fenton em batelada	82
Tabela 22 – Taxas de redução de DQO e valores de DQO inicial e final para reação de Fenton aplicada a efluente urbano	83
Tabela 23 – Valores de DQO e Turbidez para reação de cupro-Fenton e Fenton em batelada	84
Tabela 24 – Análise do teor de amônia, cloreto, cloro livre, nitrito e potássio antes e após a reação de Fenton em batelada para as condições otimizadas...	86
Tabela 25 – Características físico-químicas do efluente urbano bruto durante os ensaios eletroquímicos seguidos de Fenton em batelada	89
Tabela 26 – Taxas de redução de DQO e valores de DQO inicial e final para tratamento eletroquímico seguido de Fenton aplicado a efluente urbano	89
Tabela 27 – Análise do teor de amônia, cloreto, cloro livre, nitrito e potássio antes e após o tratamento eletroquímico seguido de Fenton partir das condições otimizadas	92
Tabela 28 – Características físico-químicas do efluente urbano bruto durante os ensaios eletroquímicos em fluxo contínuo	95
Tabela 29 – Percentual de remoção e valores de DQO inicial e final para o tratamento eletroquímico em fluxo contínuo aplicado a efluente urbano	96
Tabela 30 – Consumo e Demanda energética para o tratamento eletroquímico em fluxo contínuo aplicado a efluente urbano	97

Tabela 31 – Análise do teor de amônia, cloreto, cloro livre, nitrito e potássio antes e após o tratamento eletroquímico em fluxo contínuo a partir da condição otimizada	104
Tabela 32 – Quantidade de larvas de <i>Artemia salina</i> vivas após teste de toxicidade para o efluente antes e após o processo eletroquímico em fluxo contínuo	106
Tabela 33 – Características físico-químicas do efluente urbano bruto durante a reação de Fenton e foto-Fenton em fluxo contínuo	107
Tabela 34 – Percentual de remoção e valores de DQO inicial e final para a reação de Fenton em fluxo contínuo aplicado a efluente urbano	107
Tabela 35 – Análise do teor antes e após a reação de foto-Fenton em fluxo contínuo para amônia, cloreto, cloro livre, nitrito e potássio a partir da melhor condição observada	112
Tabela 36 – Quantidade de larvas de <i>Artemia salina</i> vivas após teste de toxicidade para o efluente antes e após a reação de foto-Fenton em fluxo contínuo	113
Tabela 37 – Médias de germinação e crescimento da parte aérea e raiz de tomateiros a partir da aplicação de diferentes tipos de solo contendo resíduo da reação de foto-Fenton em fluxo contínuo	114
Tabela 38 – Características físico-químicas do efluente urbano bruto durante o processo eletroquímico seguido de foto-Fenton em fluxo contínuo	115
Tabela 39 – Análise do teor de amônia, cloreto, cloro livre, nitrito e potássio antes e após o tratamento eletroquímico seguido de foto-Fenton em fluxo contínuo a partir das condições otimizadas	117
Tabela 40 – Quantidade de larvas de <i>Artemia salina</i> vivas após teste de toxicidade para o efluente antes e após o processo eletroquímico seguido de foto-Fenton em fluxo contínuo	118

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ADE	Ânodo Dimensionalmente Estável
CL	Cloro Livre
CPC	Coletor Parabólico
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
COT	Carbono Orgânico Total
DBO	Demanda Bioquímica de Oxigênio
DDB	Diamante Dopado com Boro
DPD	N,N-dietil- <i>p</i> -fenilendiamina
DQO	Demanda Química de Oxigênio
DSA®	<i>Dimensionally Stable Anode</i> (Ânodo Dimensionalmente Estável)
EPA	<i>United States Environmental Protection Agency</i> (Agência Norte-Americana de Proteção Ambiental)
EPH	Eletrodo Padrão de Hidrogênio
INPI	Instituto Nacional de Propriedade Industrial
ISO	<i>International Organization of Standardization</i> (Organização Internacional de Padronização)
NTU	Unidades Nefelométricas de Turbidez
OCDE	<i>Organization for Economic Cooperation and Development</i> (Organização para Cooperação e Desenvolvimento Econômico)

POA's	Processos Oxidativos Avançados
PTFE	Politetrafluoretileno
RDO	Reação de Desprendimento de Oxigênio
SD	Sólidos Dissolvidos
SS	Sólidos Suspensos
ST	Sólidos Totais
US	Ultrassom
uT	Unidades de Turbidez
UV	Ultravioleta
WIPO	<i>World Intellectual Property Organization</i> (Organização Mundial de Propriedade Intelectual)

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	21
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	23
2.1	Esgotos urbanos	23
2.2	Tratamento convencional de esgotos	26
2.3	Processos Oxidativos Avançados (POAs)	28
2.3.1	Reação de Fenton	29
2.3.2	Reação de foto-Fenton	31
2.3.3	Reação de cupro-Fenton	33
2.3.4	Tratamento eletroquímico	34
2.3.5	Reação de eletro-Fenton	37
2.4	Estado da arte na aplicação de POAs para o tratamento de efluentes urbanos	38
3	OBJETIVOS	45
3.1	Objetivo Geral	45
3.2	Objetivos Específicos	45
4	METODOLOGIA	46
4.1	Fluxograma do procedimento experimental	46
4.2	Efluente	47
4.3	Ensaio em batelada	48
4.3.1	Tratamento eletroquímico	48

4.3.2	Reação de Fenton	49
4.3.3	Tratamento associado via cupro-Fenton e Fenton	50
4.3.4	Tratamento eletroquímico seguido de Fenton	50
4.4	Ensaio em fluxo contínuo	51
4.4.1	Tratamento eletroquímico	51
4.4.2	Reação de Fenton	53
4.4.3	Reação de foto-Fenton	54
4.4.4	Tratamento eletroquímico seguido de foto-Fenton	55
4.5	Procedimentos analíticos	56
4.5.1	Demanda Química de Oxigênio (DQO)	56
4.5.2	Turbidez	58
4.5.3	Consumo Energético e Demanda Energética	58
4.5.4	Sólidos Suspensos (SS), Dissolvidos (SD) e Totais (ST)	59
4.5.5	Cloreto e Cloro Livre	59
4.5.6	Amônia (NH ₃) e Nitrito (NO ₂ ⁻)	61
4.5.7	Potássio (K ⁺)	63
4.5.8	Toxicidade com <i>Artemia salina</i> (larva de camarão)	63
4.5.9	Toxicidade com <i>Lactuca sativa</i>	64
4.5.10	Teste de germinação e crescimento com sementes de tomate	65
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	67
5.1	Avaliação dos ensaios em batelada	67

5.1.1	Tratamento eletroquímico	67
5.1.2	Reação de Fenton	81
5.1.3	Reação de Fenton e cupro-Fenton	84
5.1.4	Tratamento eletroquímico seguido de Fenton	88
5.2	Avaliação dos ensaios em fluxo contínuo	94
5.2.1	Tratamento eletroquímico	94
5.2.2	Reação de Fenton	106
5.2.3	Reação de foto-Fenton	109
5.2.4	Tratamento eletroquímico seguido de foto-Fenton	115
5.3	Estudo comparativo das tecnologias utilizadas	118
6	CONCLUSÃO	121
7	PERSPECTIVAS FUTURAS	122
8	REFERÊNCIAS	123

1 - INTRODUÇÃO

As bacias hidrográficas urbanas apresentam uma complexidade no tangente à qualidade de suas águas, sendo normalmente afetadas pela deficiência nos serviços de saneamento, resultando em prejuízos na saúde da população que vive em seu entorno (SILVA *et al.*, 2017). Um exemplo desta realidade está presente no Riacho das Águas Férreas, o qual abrange uma área de 3,81 km², definida por um perímetro de 9,52 km de extensão (ALMEIDA, 2011 *apud* RODRIGUES *et al.*, 2012) e uma vazão média de aproximadamente 27 L/s, tal como aponta Torres e Petta (2003 *apud* RODRIGUES *et al.*, 2012).

As águas do Riacho do Ferro foram alvo de estudos pela Universidade Federal de Alagoas entre os anos 2010 e 2013, tendo apresentado os maiores índices de poluição e toxicidade quando comparada a cinco outros efluentes, incluindo o Riacho Salgadinho. Dentre os fatores que contribuem para sua contaminação são apontados os esgotos residenciais que são lançados sem qualquer tratamento na galeria pluvial, além do chorume oriundo do antigo lixão localizado no bairro São Jorge (MORAIS *et al.*, 2015).

Apesar dos graves danos ao meio ambiente, à saúde pública e ao turismo da região, tais águas ainda não foram alvo de pesquisas que visem seu tratamento, existindo apenas o trabalho publicado por Morais e colaboradores (2015). O qual se resume na sugestão de uso de jardins filtrantes, mas sem haver qualquer ensaio experimental que comprove a eficiência do método.

Esta situação motivou a realização do presente projeto que buscou avaliar a aplicação de diferentes processos oxidativos avançados de maneira isolada e associada no tratamento das águas pluviais do Riacho do Ferro. Dentre os POAs foram aplicados os processos eletroquímico, Fenton e Fenton-*like* em regime de batelada, seguindo-se a um estudo em regime de fluxo contínuo, no qual foram investigadas as reações eletroquímica, Fenton e foto-Fenton.

A escolha dos Processos Oxidativos Avançados (POAs) foi realizada tomando como base sua significativa eficiência na remoção de poluentes emergentes (CESARO; BELGIORNO, 2016). O que é atribuído à geração de radicais hidroxila, os quais têm um alto poder de oxidação ($E^\circ = 2,80 \text{ V vs EPH}$), possibilitando a degradação da matéria orgânica presente, o que contribui na

adequação dos parâmetros físico-químicos para o descarte ou reuso do efluente após o tratamento.

Dentre os gargalos identificados no tratamento de efluentes urbanos, verificou-se, por meio de uma prospecção tecnológica, que o uso associado do processo eletroquímico seguido pela reação de Fenton ou foto-Fenton, e a aplicação de eletrodos do tipo Ânodo Dimensionalmente Estável (ADE) no tratamento destas águas ainda foram pouco investigados. Além disso, o uso de um reator de leito com fundo espelhado destinado a esta aplicação também não é descrito pela literatura, de modo que este trabalho visa contribuir no estudo destas tecnologias para ampliação do aporte tecnológico no tratamento de resíduos urbanos.

2- REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 ESGOTOS URBANOS

A Resolução CONAMA nº 430/11 descreve esgotos sanitários como sendo a “(...) denominação genérica para despejos líquidos residenciais, comerciais, águas de infiltração na rede coletora, os quais podem conter parcelas de efluentes industriais e efluentes não domésticos” (CONAMA, 2011). A geração destes efluentes em áreas urbanas é associada principalmente à população, sendo que a maior concentração de pessoas nas capitais e regiões metropolitanas, vistas a disponibilidade de empregos e serviços, torna-se um importante fator na qualidade das águas de uma determinada região (BRASIL, 2017).

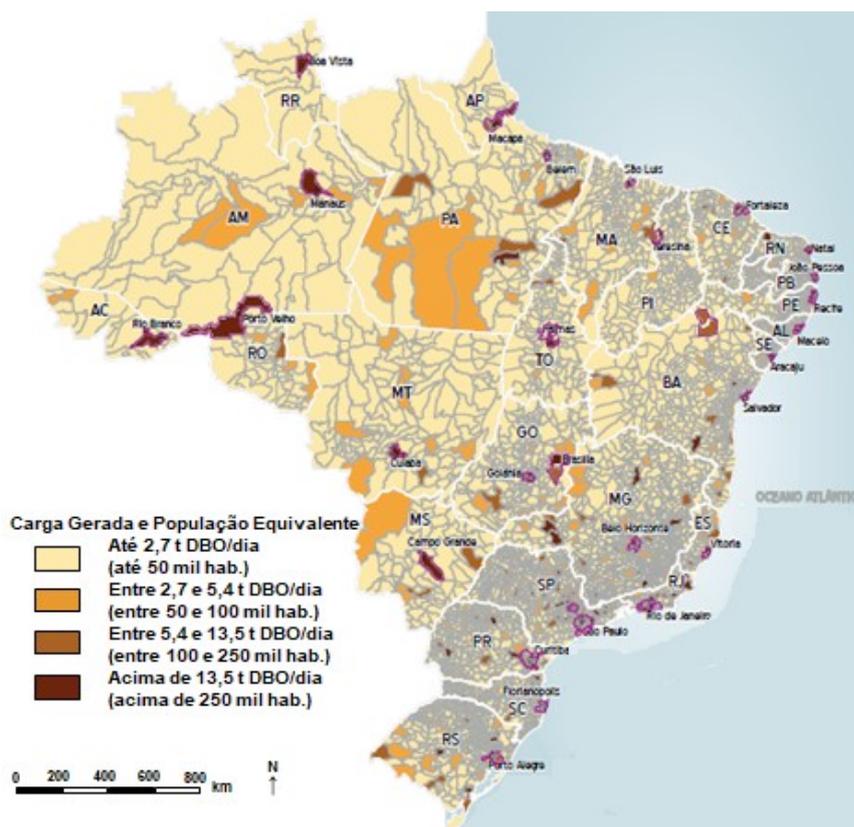
Conforme dados apresentados pela Agência Nacional de Águas, no país são gerados cerca de 9,1 mil toneladas de Demanda Biológica de Oxigênio por dia a partir dos esgotamentos sanitários, estimando-se que cada habitante é capaz de gerar um valor “*per capita*” de 54 g de DBO/dia (BRASIL, 2017). A distribuição destes valores pode ser verificada na Figura 1, a qual apresenta uma estimativa do total de carga orgânica gerada com base nas populações presentes em cada município. Contudo, outros problemas também estão associados à presença de esgotos urbanos, tais como a existência de compostos que afetam o sistema endócrino e a contaminação microbiológica (SUN *et al.*, 2017; RIZZO *et al.*, 2014; ORTEGA-GÓMEZ *et al.*, 2012).

Os compostos com capacidade de interferir no sistema endócrino produzem diversas disfunções no organismo, tanto humano quanto animal, podendo induzir problemas hormonais e homeostáticos, conduzindo ao surgimento de deficiências hormonais, disfunções, câncer e outras doenças (GORE *et al.*, 2015). Algumas destas substâncias são originadas pela atividade industrial, tal como é o caso do bisfenol-A e do 4-nonilfenol, os quais estão presentes respectivamente no processo de manufatura do plástico e como surfactantes. Porém, outros compostos têm origem no esgoto doméstico, como é o caso do estrógeno natural 17β -estradiol e do estrógeno sintético 17α -etinilestradiol, amplamente usado como contraceptivo (CHIU *et al.* 2018).

Ao mesmo tempo, a presença de coliformes fecais e outros microrganismos patogênicos, tais como *Legionella* sp. e *Salmonella* sp., em esgotos urbanos têm

sido detectados por diversos pesquisadores (RIZZO *et al.*, 2014; RODRÍGUEZ-CHUECA *et al.*, 2013; ORTEGA-GÓMEZ *et al.*, 2012), sendo relatada a capacidade de algumas bactérias entéricas atuarem no aparecimento de doenças gastrointestinais ou, até mesmo, de acordo com a virulência da espécie, na morte do indivíduo (RODRÍGUEZ-CHUECA *et al.*, 2013).

Figura 1- Mapa da carga gerada pelos esgotos urbanos brasileiros.



A partir disto verifica-se a importância de uma regulamentação para a qualidade das águas, a qual, no Brasil, é determinada com base nas Resoluções CONAMA n° 357/05 e 430/11. Nesta legislação as águas são distinguidas com base na salinidade em águas doces, salinas ou salobras (Tabela 1), estabelecendo-se a qualidade de cada tipo de água a partir da separação em classes, que podem variar entre 1 e 4, além de uma classe especial para as águas doces, a qual destina-se ao consumo humano (CONAMA, 2005; CONAMA, 2011).

O município de Maceió-AL apresenta um grande problema gerado pela ocupação desordenada da região, que tem acarretado na formação de esgotos

urbanos, originando 23 pontos contendo “línguas negras”, assim denominadas quaisquer águas residuárias sem tratamento ou esgotos que desaguem em rios, mares, valas, canais e lagos (RODRIGUES, 2012). Além disso, há a contaminação de duas bacias intra-urbanas de grande porte, sendo elas as Bacias do Reginaldo e das Águas Férreas, abrangendo um total de 21 bairros da capital alagoana (MARINHO *et al.*, 2012; NEVES *et al.*, 2007).

Tabela 1 – Tipo de água com base na salinidade.

Tipo de água	Salinidade / ‰
Água doce	$x \leq 0,5$
Água salobra	$0,5 < x < 30$
Água salina	$x \geq 30$

Fonte: Adaptado de CONAMA, 2005.

Conforme aponta Marinho e colaboradores (2012), os despejos clandestinos são a principal razão para a existência destes contaminantes que não afetam apenas os recursos hídricos, mas também a areia da praia. Graciliano Neto e colaboradores (2017), descrevem que as areias das praias da Pajuçara, Ponta Verde, Jatiúca e Cruz das Almas, localizadas em Maceió-AL, apresentaram um resultado positivo de 83,75% para a presença de protozoários e helmintos, sendo a *Giardia lamblia* a principal espécie encontrada. Além disto, os autores ainda indicaram a presença de outras espécies entéricas, tais como a *I. bustchlii*, *E. coli*, *E. histolytica*, *E. díspar* e *E. nana*, associando a presença destas espécies ao alto grau de contaminação fecal das areias pela não coleta de fezes de animais e lançamento de esgoto urbano (GRACILIANO NETO *et al.*, 2017).

Neves e colaboradores (2007) juntamente com Silva e colaboradores (2010) apontam ainda para o alto grau de poluição das águas das Bacias do Reginaldo e das Águas Férreas, sendo ambas bacias interurbanas do município de Maceió-AL que descarregam no mar (Figura 2) sem qualquer tratamento, gerando graves problemas ambientais e à saúde humana. Dentre os fatores agravantes desta situação, é apontada a falta de um serviço de saneamento básico, o que acarreta no despejo inadequado de lixo e esgoto nos cursos d'água (SILVA *et al.*, 2010). Ao mesmo tempo, a ocupação dos entornos dos riachos torna o acesso difícil para realização de trabalhos de recuperação destas águas.

Figura 2 – Deságue da Bacia das Águas Férreas na Praia de Cruz das Almas – Maceió, AL.



Fonte: SILVA *et al.*, 2010.

Para isso, há a necessidade de desenvolvimento de tecnologias de tratamento de águas que possibilitem uma menor ocupação de área, possibilitando a instalação em regiões de difícil acesso. Logo, o uso de sistemas convencionais, como os processos de lodo ativado ou lagoas facultativas torna-se inviável nestes espaços, seja pela exigência de uma grande área para instalação da planta de tratamento, seja pelo forte mal cheiro decorrente do processo biológico.

2.2 Tratamento convencional de esgotos

A necessidade de preservação dos recursos hídricos tem impulsionado o desenvolvimento de técnicas de tratamento de efluentes, existindo entre eles os processos ditos convencionais, os quais podem ser classificados em químicos, físicos e/ou biológicos. Estes sistemas podem envolver a remoção física de sólidos, a decomposição biológica dos compostos orgânicos e a remoção química, física ou biológica de outros constituintes, tais como metais pesados, fosfatos e nitrogênio, além do uso de processos de desinfecção que objetivam a remoção de microrganismos potencialmente patogênicos (JOEL *et al.*, 2017).

Na Tabela 2 são apresentadas algumas técnicas utilizadas no tratamento de efluentes, com base no tipo de tratamento que é utilizado (BORGES, 2014), sendo que a associação das mesmas irá variar de acordo com a qualidade da água residual a ser tratada, podendo formar estações de tratamento de águas (ETAs) ou

de esgotos (ETEs).

Tabela 2– Tipos de tratamento de efluentes.

Método de tratamento		
Físico	Biológico	Químico
Decantação	Lagoas de estabilização	Cloração
Flotação	Lodos ativados	Troca iônica
Gradeamento	Filtração biológica	Eletrodiálise
Desarenação		Eletrocoagulação/flotação
Separador água-óleo		
Osmose reversa		

Fonte: Adaptado de BORGES, 2014.

Uma das primeiras etapas nas estações de tratamento objetiva a remoção de partículas grosseiras e em suspensão, sendo aplicados processos físicos de tratamento, tais como: o gradeamento, decantação, separador água-óleo e outros. Estas técnicas têm como grande desvantagem a não degradação dos contaminantes presentes, atuando apenas na transferência de fase dessas substâncias, de modo que há a necessidade de espaço adequado para sua posterior acomodação.

Outra opção de tratamento convencional consiste no uso de processos biológicos, os quais metabolizam a matéria orgânica presente no meio através da ação de diferentes micro-organismos, podendo a reação ocorrer por via aeróbia (na presença de oxigênio) ou por via anaeróbia (na ausência de oxigênio).

Em sistemas aeróbios, há a utilização de bactérias e algas em relação de mutualismo, onde as bactérias presentes no sistema fornecem os nutrientes necessários para as algas, ao tempo em que as algas, mediante um processo fotossintético, fornecem oxigênio dissolvido para as bactérias. Além destes, há o uso de protozoários que se alimentam das bactérias, realizando assim um controle do crescimento populacional bacteriano. Já no sistema anaeróbio há uma diversidade de micro-organismos que interagem entre si, entre eles vale destacar os pertencentes ao domínio *Archaea* e *Bacteria*. (SANT'ANNA JUNIOR, 2013).

Uma das vantagens apresentadas pelos processos biológicos está no baixo custo operacional e de instalação de unidades de tratamento, porém o uso desta técnica depende dos parâmetros do efluente a ser remediado, principalmente da

taxa de biodegradabilidade (DBO/DQO). Além disso, os reatores biológicos têm se apresentado ineficientes na degradação de alguns contaminantes emergentes, tais como: fármacos e outras substâncias que apresentam atividade estrogênica (BRIENZA *et al.*, 2016; SANT'ANNA JUNIOR, 2013).

Já o uso de tratamentos químicos é bastante comum, valendo destacar a cloração, cujo uso e disseminação teve início no século XIX quando o inglês John Snow comprovou a relação entre a água consumida e a transmissão da cólera. De modo que no final do século XIX a geração eletrolítica de espécies de cloro ativo tornou-se competitiva economicamente, favorecendo seu uso na desinfecção de águas em larga escala (LIBÂNIO, 2010). Só mais tarde verificou-se que em meios que contenham substâncias orgânicas húmicas, a cloração pode ocasionar o surgimento de substâncias cancerígenas, tais como os trihalometanos (KOIVUSALO *et al.*, 1997).

Diante disto os Processos Oxidativos Avançados (POAs) surgem como uma alternativa de superar as deficiências apresentadas pelas técnicas convencionais, atuando na desinfecção e remoção de contaminantes emergentes, tais como aqueles que apresentam ação no sistema endócrino e resíduos farmacológicos (GIANNAKIS *et al.*, 2017; SUN *et al.*, 2017; CERVERÓ-ARAGÓ *et al.*, 2015; FERRO *et al.*, 2015; ANFRUNS-ESTRADA *et al.*, 2017; BALLESTEROS *et al.*, 2017).

2.3 Processos Oxidativos Avançados (POAs)

A eficiência dos POAs está associada à geração do radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$) como agente oxidante, possuindo um potencial redox de 2,80 V vs. EPH, estando abaixo apenas do flúor (3,0 V vs. EPH). Com isso, o $\cdot\text{OH}$ age na mineralização dos poluentes presentes no efluente, convertendo a matéria orgânica em CO_2 e H_2O (LOURES *et al.*, 2013), além de possibilitar a desinfecção do mesmo (RODRÍGUEZ-CHUECA *et al.*, 2014).

Estes processos podem ser divididos conforme a existência ou não de um fotocatalisador e de acordo com as fases formadas após a adição dos reagentes com o efluente, conforme é apresentado na Tabela 3. Sendo importante ressaltar que a pesquisa com POAs tem avançado a cada dia, promovendo o surgimento de novas técnicas, tal como é o caso das tecnologias baseadas em Fenton, chamadas de Fenton-like.

Tabela 3 – Sistemas típicos de Processos Oxidativos Avançados.

Sistemas Homogêneos		Sistemas Heterogêneos	
Com irradiação	Sem irradiação	Com irradiação	Sem irradiação
O ₃ /UV*	O ₃ /H ₂ O ₂	TiO ₂ /O ₂ /UV	Eletro-Fenton
H ₂ O ₂ /UV	O ₃ /OH ⁻	TiO ₂ /H ₂ O ₂ /UV	Eletrooxidação
Feixe de elétrons	H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ (Fenton)		
US**	H ₂ O ₂ /Cu ²⁺ (Cupro-Fenton)		
H ₂ O ₂ /US			
UV/US			

*UV: Ultravioleta

**US: Ultrassom

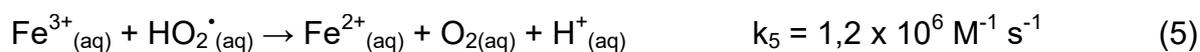
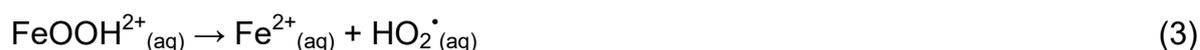
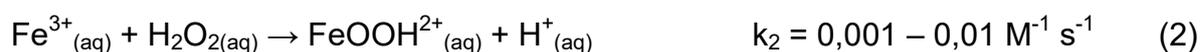
Fonte: Adaptado de HUANG *et al.*, 1993

No decorrer do presente estudo serão apresentadas as reações de Fenton, cupro-Fenton, Fenton-*like*, foto-Fenton, eletro-Fenton e eletroquímicas, visto tratar-se do objeto de interesse para este trabalho.

2.3.1 Reação de Fenton

A reação entre sais férricos e peróxido de hidrogênio, comumente chamada de reação de Fenton teve sua origem no ano de 1894, através dos estudos sobre oxidação catalítica do ácido tartárico realizada por Fenton (1894).

O processo baseia-se na quebra da molécula de H₂O₂ catalisada pela presença de íons ferrosos em pH 3, provocando, desta forma, a geração do radical hidroxila conforme as Equações 1 a 6 (NOGUEIRA *et al.*, 2007).

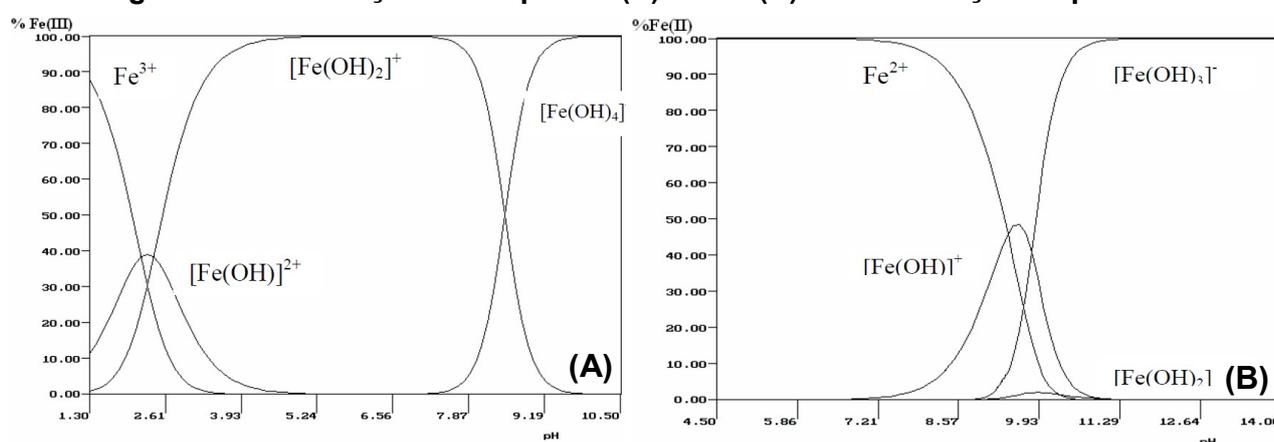


A razão deste valor de pH pode ser explicada através dos gráficos de distribuição de íons ferro presentes na Figura 3A, onde em valores de pH próximos a

3,0 há um aumento na concentração de íons ferrosos, com uma redução na concentração de Fe^{3+} . Ao mesmo tempo, a Figura 3B também demonstra que com o aumento no valor de pH favorece o surgimento de espécies hidroxiladas, o que é apontado por Guimarães (2005) como razão da perda de prótons no meio. Isto ocorre por conta que os íons metálicos são fortes ácidos de Lewis, enquanto que a água é uma base de Lewis, promovendo, desta maneira, a união de tais substâncias com base na Equação 7 (GUIMARÃES, 2005).



Figura 3 – Distribuição das espécies (A) Fe^{3+} e (B) Fe^{2+} em função do pH do meio.



Fonte: GUIMARÃES, 2005.

A formação dos complexos hidroxilados de ferro reduz a eficiência da reação de Fenton, como já é apontado por Rodríguez-Chueca e colaboradores (2013). Outro ponto interessante a ser destacado no mecanismo reacional da reação de Fenton é a necessidade de determinação das concentrações ótimas para ambos os reagentes. Visto que com uma concentração muito alta de peróxido de hidrogênio pode ocorrer o consumo dos radicais hidroxila, com a consequente formação do radical peroxil (HO_2^\bullet), o que prejudica a eficiência da reação, tendo em vista este possuir um $E^\circ = 1,42\text{V vs. EPH}$, inferior ao do radical hidroxila. Isto ocorre em virtude da velocidade de consumo do íon peroxil ser inferior à sua formação através da reação entre o H_2O_2 e o $^\bullet\text{OH}$, a qual, inclusive, conforme as constantes de velocidade apresentadas nas Equações 01 a 06, é superior ao consumo do excesso de peróxido de hidrogênio pelo Fe^{2+} (NOGUEIRA *et al.*, 2007).

O meio reacional pode interferir no processo Fenton, já que a presença de

íons carbonato (CO_3^{2-}), fosfato (PO_3^{4-}), sulfato (SO_4^{2-}) e cloreto (Cl^-) afetam o equilíbrio do ferro em solução por meio do sequestro dos íons ferrosos que catalisam a reação (SPUHLER *et al.*, 2010; POLO-LÓPEZ *et al.*, 2012; ORTEGA-GÓMEZ *et al.*, 2013; AGULLÓ-BARCELÓ *et al.*, 2013).

Ortega-Gómez e colaboradores (2014) descrevem que os íons carbonato e fosfato apresentam um duplo efeito prejudicial para reação de Fenton, pois além de atuarem como sequestradores de íons ferro também capturam radicais hidroxila, reduzindo circunstancialmente a eficiência do processo.

Alguns trabalhos presentes na literatura também descrevem este mesmo comportamento para os íons cloreto, tal como pode ser observado nas Equações 8 a 12 (LOURES *et al.*, 2013; KIWI *et al.*, 2000).



A partir da reação entre os íons cloreto com o radical hidroxila em meio ácido há a formação de espécies $\text{HOCl}^{\bullet-}$, os quais originam radicais Cl^{\bullet} , que ao reagirem com o ânion cloreto formam o radical $\text{Cl}_2^{\bullet-}$, cujo $E^\circ = 2,10 \text{ V vs. EPH}$, sendo inferior ao potencial padrão dos radicais $^{\bullet}\text{OH}$ (KIWI *et al.*, 2000).

2.3.2 Reação de foto-Fenton

O uso de uma fonte de radiação ultravioleta na fotocatalise da reação de Fenton é chamado de processo foto-Fenton, sendo que o primeiro uso desta técnica remonta ao ano de 1953, quando Bates e Uri (1953) associaram a geração de radicais hidroxila à transferência de elétrons induzida pela radiação UV. Desde então diversos pesquisas vem sendo realizadas com intuito de aplicar este processo no tratamento de diversos tipos de efluentes, inclusive os resíduos urbanos (LOURES *et al.*, 2013; RODRÍGUEZ-CHUECA *et al.*, 2014; POLO-LÓPEZ *et al.*, 2014; FUNAI *et al.*, 2017; EBRAHIEM *et al.*, 2017; DE LA OBRA *et al.*, 2018).

A reação de foto-Fenton ocorre através da aplicação de uma fonte de

radiação com comprimentos de até 600 nm possibilitando um aumento na geração de radicais hidroxila a partir de uma série de reações catalíticas com espécies de ferro (Fe^{2+} e Fe^{3+}) e H_2O_2 (RODRÍGUEZ-CHUECA *et al.*, 2014). Pignatello e colaboradores (2006) descrevem que a reação de foto-Fenton atua na fotorredução dos íons férricos para íons ferrosos (Equações 13 a 15), o que é explicado por Loures e colaboradores (2013) como se tratando da promoção de um elétron em um processo de transferência de carga ligante para metal (LMCT). Ao mesmo tempo, a radiação aplicada em um meio contendo H_2O_2 induz a cisão homolítica da molécula de peróxido de hidrogênio, ocasionando a formação de radicais hidroxila através da quebra de uma ligação sigma de alta energia (Equação 16) (MORAIS, 2005; LOURES *et al.*, 2013).



No estudo desenvolvido por Morais (2005) percebe-se que o uso da reação de foto-Fenton amplia consideravelmente o percentual de remoção de DQO de amostras de chorume de aterro sanitário. Ao mesmo tempo, o autor relata que o processo possibilitou uma redução de cerca de 80% no teor de COD, além de ampliar a biodegradabilidade do efluente, propondo a associação com sistemas de tratamento biológico.

Outra vantagem apresentada pelo processo de foto-Fenton reside em sua eficiência na desinfecção de efluentes, tal como foi demonstrado por Silva e colaboradores (2016) ao estudarem sua aplicação no tratamento de chorume pré-tratado em uma lagoa aeróbia. Neste trabalho os autores utilizaram um reator com coletor parabólico (CPC), onde avaliaram o uso de lâmpadas UV e radiação solar, além de investigar a melhor concentração de H_2O_2 para o tratamento.

O estudo descreve que ambas as formas de radiação aplicadas no processo Fenton promovem a completa desinfecção do efluente, o que também foi observado por Rodríguez-Chueca e colaboradores (2014) ao aplicarem um reator CPC na desinfecção de efluente urbano real simulado usando foto-Fenton solar.

Conforme pode ser visto nos dois trabalhos citados anteriormente, a

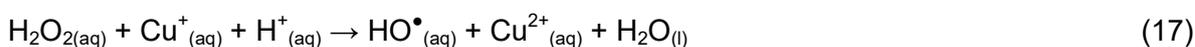
fotocatálise da reação de Fenton também pode ser realizada através da radiação solar, o que contribui no barateamento do processo. Isto ocorre devido ao espectro solar emitir radiações ultravioleta com comprimentos de onda na faixa de 290 a 400 nm (FAUST; HOIGNÉ, 1990), compreendendo as regiões do UVA e UVB, os quais catalisam o processo Fenton.

Desta maneira, tendo em vista a alta incidência de luz solar em algumas regiões do globo, tal como é o caso do nordeste brasileiro, a aplicação da fotocatalise solar apresenta-se como uma alternativa interessante no tratamento de efluentes.

2.3.3 Reação de cupro-Fenton

Apesar de sua alta capacidade de mineralização, a reação de Fenton pode sofrer uma significativa redução de eficiência a partir da presença de alguns íons (carbonatos, fosfatos, sulfatos e cloretos) e ácidos alifáticos, tais como os ácidos oxálico e fórmico (FRIEDRICH *et al.*, 2017). Com isso, o uso de outros metais como catalisadores do processo Fenton, tal como o cobre, vem sendo sugerido por alguns pesquisadores (INCHAURRONDO *et al.*, 2014).

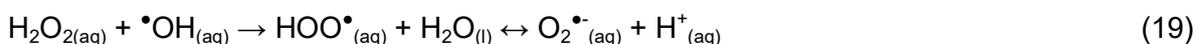
A reação de quebra da molécula de peróxido de hidrogênio catalisada por íons $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ (Equações 17 e 18) (FRIEDRICH *et al.*, 2017), conhecida como cupro-Fenton, tem demonstrado uma eficiência similar ou até superior à apresentada pelo processo Fenton para estudos na degradação dos ácidos cinâmico e benzoico e do nitrobenzeno (MANTZAVINOS, 2003a; MANTZAVINO, 2003b; NICHELA *et al.*, 2013).



Porém, o trabalho de Friedrich e colaboradores (2017) demonstraram que o uso da reação de cupro-Fenton isolada apresentou uma eficiência bastante inferior àquela do processo Fenton. Apenas a partir do uso das técnicas associadas que foi possível obter uma maior redução no teor de Carbono Orgânico Total (COT). O que foi atribuído à formação de compostos intermediários sequestradores de ferro, de modo que a presença de íons cobre contribui na continuidade do processo de

degradação por meio da catálise da quebra da molécula de H_2O_2 .

Liu e colaboradores apontam ainda que a possibilidade de uso de Cu^{2+} na catálise desta reação, visto que, quando encontra-se na presença de peróxido de hidrogênio, o Cu^{2+} é reduzido à Cu^+ e este ainda pode ser convertido em Cu^0 , sendo que esta última transformação ocorre em menor escala diante do processo de oxidação do cobre para geração de radical hidroxila (Equação 17). Durante a reação de cupro-Fenton outras interações também contribuem na redução do Cu^{2+} a Cu^+ , tal como é o caso da reação entre os íons Cu^{2+} e $\text{O}_2^{\bullet-}$ (Equações 19 e 20) e do Cu^{2+} e o radical HOO^\bullet (Equações 19 e 21) (LIU *et al.*, 2005).



2.3.4 Tratamento eletroquímico

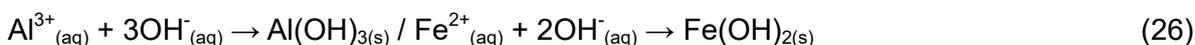
O processo eletrolítico consiste na aplicação de uma corrente externa sobre um meio aquoso, provocando reações de oxirredução não espontâneas (MAHAN; MYERS, 2005), podendo ser empregado no tratamento de efluentes através de três mecanismos básicos, a saber: a eletroflotação, a eletrocoagulação e a eletro-oxidação.

A eletroflotação refere-se à geração de microbolhas de gás hidrogênio e de gás oxigênio (Equações 22 e 23) promovendo o arraste do material em suspensão para superfície e gerando a clarificação do efluente.



Já o sistema de eletrocoagulação caracteriza-se pelo uso de eletrodos sacrificiais, os quais são dissolvidos liberando agentes coagulantes na solução, os quais formam flocos com os contaminantes presentes, procedendo à precipitação deste material e geração de lodo. Neste processo os principais tipos de eletrodo utilizados são os de alumínio e ferro (Equações 24 a 26), sendo este último o mais aplicado, tendo em vista produzir compostos coagulantes mais eficazes, baratos e

disponíveis em relação aos de alumínio (RAMALHO, 2008).



Em contrapartida ao processo eletrocoagulativo, a eletro-oxidação baseia-se no uso de eletrodos estáveis, cujas interações no meio reacional irão depender da composição do material eletródico. Dentre os materiais atualmente mais utilizados destacam-se os Ânodos Dimensionalmente Estáveis (ADE) e os eletrodos de Diamante dopado com Boro (DDB). Estes materiais são caracterizados por possuírem uma excelente estabilidade mecânica, grande área eletroquimicamente ativa e propriedade eletrocatalítica.

Os ADEs são compostos de uma mistura de óxidos metálicos, tais como o IrO_2 , RuO_2 , TiO_2 , entre outros, os quais apresentam propriedades eletrocatalítica e estabilizante. As misturas de óxidos são obtidas através de decomposição térmica dos sais precursores, podendo a deposição dos sais sobre o substrato ocorrer através de pincelamento, sprays pirolíticos, técnicas sol-gel, anodização ou deposição eletroquímica, entre outros processos (RAO; VENKATARANGAIAH, 2014).

Já a produção de DDBs é feita tradicionalmente pela deposição eletroquímica de uma dupla camada de diamante policristalino em um substrato, sendo o crescimento das camadas feito através de ondas de plasma assistidas por deposição química de vapor, com posterior uso de um processamento fotolitográfico para padronização das camadas. Em seguida é feita a deposição de uma máscara constituída por alumínio e por fim é feita a deposição da camada de silício, passando-se novamente por um processamento fotolitográfico para padronizar a estrutura final do eletrodo (RUSINEK *et al.*, 2016).

O mecanismo reacional do processo de eletrooxidação baseia-se em duas formas de oxidação, sendo elas: a troca eletrônica na superfície anódica (direta ou eletrolítica) ou a reação com espécies ativas geradas durante a eletrólise (indireta ou eletrocatalítica). O processo de oxidação direta é viável quando os valores de potencial estão abaixo do sobrepotencial da reação de desprendimento de oxigênio (RDO), cujos valores dependem do tipo de eletrodo que é utilizado (Tabela 4) (RAO;

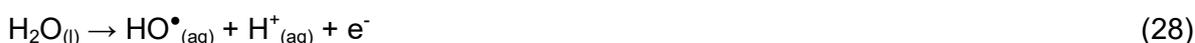
VENKATARANGAIAH, 2014). Contudo, o processo de adsorção de moléculas orgânicas na superfície anódica gera a passivação do eletrodo, reduzindo o número de sítios ativos e, conseqüentemente, a eficiência do processo de tratamento (SANTOS, 2015).

Tabela 4 – Potencial de oxidação e sobrepotencial de desprendimentos de oxigênio para eletrodos utilizados em processos de eletro-oxidação.

Eletrodo	Potencial de oxidação (V vs. EPH)	Sobrepotencial de desprendimento de oxigênio (V vs. EPH)
RuO ₂ -TiO ₂ (DSA [®] - Cl ₂)	1,4 – 1,7	0,18
IrO ₂ -Ta ₂ O ₅ (DSA [®] -O ₂)	1,5 – 1,8	0,25
Ti/PbO ₂	1,8 – 2,0	0,50
Ti/SnO ₂ -Sb ₂ O ₅	1,9 – 2,2	0,70
DDB	2,2 – 2,6	1,2

Fonte: Adaptado de RAO; VENKATARANGAIAH, 2014; KAPALKA *et al.*, 2008.

A eletrocatalise ocorre por meio da formação do radical hidroxila, sendo que durante a reação o eletrodo pode participar de forma ativa (Equação 27) ou passiva (Equação 28). De modo que eletrodos cuja interação ocorre diretamente em sua superfície são denominados “eletrodos ativos” (por exemplo, RuO₂, IrO₂ e Pt), enquanto que os demais são chamados “eletrodos não-ativos” (tais como DDB, SnO₂, PbO₂) (LABIADH *et al.*, 2016; RAO; VENKATARANGAIAH, 2014).



Os óxidos metálicos presentes na estrutura dos eletrodos do tipo DSA[®] contribuem também a partir da formação de óxidos superiores (MO_{X+1}), que adsorvem junto aos radicais orgânicos presentes no meio, liberando átomos de oxigênio que realizam a quebra de moléculas orgânicas, de acordo com as Equações 29 e 30.



***R:** Radical Orgânico

Além das reações de oxidação descritas anteriormente, a presença de íons de cloreto no meio reacional promove ainda a geração de espécies reativas cloradas, tais como o íon hipoclorito ($E^\circ=0,89$ V vs. EPH) e o ácido hipocloroso ($E^\circ=1,49$ V vs. EPH), dando origem ao processo de eletrocloração (Equações 31 a 33) (RAO; VENKATARANGAIAH, 2014).



Onde o equilíbrio da Equação 33 depende principalmente do pH do meio, de modo que em valores de pH entre 3 e 8 há a predominância do ácido hipocloroso, enquanto que para meios mais alcalinos prevalece a formação de OCl^- . A formação destes subprodutos do processo eletrocatalítico é observada principalmente em eletrodos ativos, como o DSA[®] comercial com composição $\text{Ti/Ti}_{0,67}\text{Ru}_{0,33}\text{O}_2$, o que foi associado à maior capacidade de desinfecção demonstrada por eletrodos de óxido metálico (BRUGUERA-CASAMADA *et al.*, 2017).

2.3.5 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 (WANG *et al.*, 2018), sendo apontada por Ganiyu e colaboradores (2018) como um processo de oxidação eletroquímica avançada bastante 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 deste parâmetro (GANIYU *et al.*, 2018). Ao tempo em que o processo de eletro-Fenton também possibilita uma considerável geração de radicais hidroxila tendo em vista a continuidade da catálise a partir do Fe^{2+} em solução (RIDRUEJO *et al.*, 2018).

O mecanismo reacional consiste no uso de cátodos carbonáceos (grafite, feltro de carbono, eletrodos de difusão gasosa, DDB e nanotubos de carbono) que

irão converter o $O_{2(g)}$, o qual pode ser bombeado até a superfície catódica, em peróxido de hidrogênio (Equação 34). Este irá reagir com os íons ferrosos adicionados no meio, conforme a Equação 1, produzindo íons férricos e hidroxila juntamente com HO^\bullet . Havendo ainda a regeneração do Fe^{2+} por meio da redução do Fe^{3+} na superfície do cátodo (Equação 35), tornando o processo mais eficiente quando comparado com o Fenton clássico (MOREIRA *et al.*, 2013).



Anfruns-Estrada e colaboradores (2017) promoveram um estudo comparativo acerca da aplicação isolada e associada dos processos de eletrocoagulação e eletro-Fenton na inativação da microbiota de efluente urbano. Neste trabalho, os autores descrevem que o uso do processo de eletro-Fenton em pH propiciou a completa inativação da microbiota, associando o resultado à geração de espécies oxidantes que danificam a parede celular bacteriana. Os ensaios ainda mostraram que o uso das técnicas associadas possibilitou um tratamento mais eficiente, já que processo de eletro-Fenton apresentou uma baixa remoção da carga orgânica do efluente, o que foi compensado a partir do uso da eletroflotação.

A associação de técnicas de tratamento de efluentes descrita pelos autores ilustra a melhoria na capacidade de tratamento que pode ser obtida através do uso de sistemas associados, tal como aquele que é proposto no presente trabalho. De modo a unificar os benefícios de cada processo e alcançar uma melhor qualidade na água que é tratada.

2.4 Estado da arte na aplicação de POAs para o tratamento de efluentes urbanos

Como forma de avaliar o cenário atual da pesquisa voltada ao uso das reações de Fenton e Eletroquímicas no tratamento de águas residuais urbanas foi realizada uma busca no banco de dados do Periódicos, WIPO (*World Intellectual Property Organization*) e INPI (Instituto Nacional de Propriedade Industrial), a partir do uso dos termos presentes na Tabela 5 durante o período entre Fevereiro/2017 e Janeiro/2018.

Tabela 5– Quantitativo de artigos e patentes encontrados nas bases de dados investigadas a partir do uso de palavras-chave.

	Termos	Periódicos		WIPO		INPI	
		PT*	PI**	PT*	PI**	PT*	PI**
Urban* orSew*		124.524	***	1.735	***	0	0
Urban* orSew*	Fenton or Iron	669	***	50	3	-	-
Urban* orSew*	Fenton or Iron	436	10	-	-	-	-
Urban* orSew*	Electro*	8.144	***	71	***	-	-
Urban* orSew*	Electro*	4.470	***	21	6	-	-
Urban* orSew*	Electro*	11.866	***	-	-	-	-
Urban* orSew*	Electro* or Wat*	461****	5	-	-	-	-
Urban* orEsg*		6.988	***	26	0	28	0
Urban* orEsg*	Fenton or Ferro	5	0	-	-	-	-
Urban* orEsg*	Eletro*	687	***	-	-	-	-
Urban* orEsg*	Eletro*	13	0	-	-	-	-

* PT – Publicações totais.

** PI – Publicações de interesse.

*** Os resultados foram filtrados.

Fonte: Autor, 2018.

**** Este resultado foi filtrado com base nos tópicos: “Bacteria”; “Effluents”; “Sewage”; “Sewage Treatment”; “WasteWater”; “WastewaterTreatment”.

A partir dos resultados obteve-se um total de 15 artigos e 09 patentes de interesse, sendo assim descritos aqueles que descreviam o uso das reações pesquisadas em efluentes urbanos reais, desconsiderando-se para este fim o lixiviado de aterro sanitário. Isto foi feito devido a especificidade deste tipo de resíduo, o qual diferencia-se dos esgotos urbanos provenientes de descargas domésticas e industriais.

Os dados demonstram que há um certo equilíbrio nos trabalhos relacionados ao uso das técnicas isoladas, porém pouco ainda foi feito com relação ao uso das reações eletroquímica e Fenton de modo associado (Tabela 6). Além disto, os dois estudos desenvolvidos associando estas tecnologias focaram na produção *in situ* dos reagentes de Fenton no meio reacional, promovendo o que é denominado de eletro-Fenton, não sendo encontrado qualquer referência à aplicação destes processos de forma sequenciada (ANFRUNS-ESTRADA *et al.*, 2017; SANTOS *et al.*, 2018).

Tabela 6 – Total de publicações por método de tratamento aplicado.

Método de tratamento	Tipo de publicação	
	Artigo	Patente
Eletroquímico	5	6
Fenton	9	3
Processo associado	2	0

Fonte: Autor, 2018.

O trabalho desenvolvido por Santos e colaboradores (2018) descreve a eficiência de dois tipos de ânodos (DDB e platina) no tratamento eletroquímico de água residual de lavagem doméstica de calças jeans azuis. Em seus ensaios iniciais, os autores observaram que o uso de diamante dopado com boro apresenta um aumento na eficiência de descolorização e remoção de Carbono Orgânico Total (COT), o que foi associado ao tipo de interação entre os radicais hidroxila e a superfície do eletrodo.

Os autores também promoveram um estudo acerca da eficiência do processo de eletro-Fenton utilizando um ânodo de DDB e um eletrodo de carbono-PTFE como cátodo, o qual foi acoplado a um sistema de bombeamento de oxigênio para síntese eletroquímica de peróxido de hidrogênio. Tal processo apresentou-se mais eficiente no tratamento de água de lavagem de roupa quando comparado com o uso da reação eletroquímica de modo isolado. Sendo que a aplicação de radiação solar

possibilitou uma completa remoção da cor e COT respectivamente aos 180 minutos e até os 240 minutos de reação, o que foi atribuído ao aumento da cisão molecular de H_2O_2 através da radiação UV (SANTOS *et al.*, 2018).

O estudo realizado por Santos e colaboradores (2018) não fez uso de uma matriz muito complexa como a de um efluente urbano, já que o artigo investiga apenas o tratamento de um tipo de efluente doméstico. Já o trabalho de Anfruns-Estrada e colaboradores (2017) apresenta resultados comparativos entre o processo de eletrocoagulação, eletro-Fenton e eletrocoagulação seguido de eletro-Fenton aplicados a dois tipos de efluentes urbanos coletados após os processos primário (separação de sólidos) e secundário (lodo ativado) de uma planta de tratamento de esgoto.

Anfruns-Estrada e colaboradores (2017) descrevem que a aplicação sequenciada dos processos de eletrocoagulação e eletro-Fenton possibilitou a completa inativação dos microrganismos e um máximo de redução de 22,5% e 29,9% no COT para os efluentes coletados após o tratamento primário e secundário, respectivamente. Demonstrando que a matriz do efluente inicial apresenta uma relevante interferência na eficiência de remoção de matéria orgânica durante o tratamento de águas residuais.

Os estudos encontrados apresentam ainda a ausência de ensaios que permitam avaliar a eficiência de ânodos de óxidos metálicos associados a reação de Fenton no tratamento de esgoto urbano. O que motivou a realização de ensaios que promovessem o uso de tais eletrodos, já que seu custo de fabricação é significativamente inferior aos DDBs. Os trabalhos envolvendo apenas a aplicação do processo eletroquímico também demonstraram pouco uso dos eletrodos do tipo ADE, limitando-se a 3 publicações dentre as 11 encontradas, contudo nenhum desses trabalhos descreve o uso de eletrodos do tipo DSA- Cl_2 .

No estudo promovido por Cotillas e colaboradores (2013) há a aplicação de eletrodos comerciais compostos por óxidos de irídio e tântalo (DSA- O_2), procedendo-se a ensaios comparativos de sua eficiência em relação aos eletrodos de DDB em uma célula do tipo filtro-prensa usada na desinfecção e remoção de COT e Turbidez de água residual proveniente de uma planta de tratamento de esgoto urbano.

Durante os ensaios verificou-se que o uso de 2 eletrodos ADE associados a placas de alumínio, formando eletrodos bipolares, promoveu a completa remoção da turbidez. Contudo, diferentemente dos eletrodos de diamante dopado com boro, não

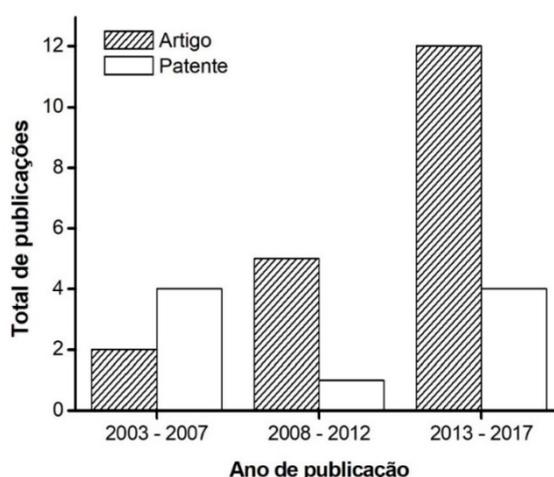
obteve a total desinfecção do efluente, o que foi associado à geração de hipoclorito durante a reação, já que o meio reacional se encontrava com pH 8. Porém, observou-se que em ambos os casos não houve uma redução considerável de Carbono Orgânico Total devido às baixas densidades de corrente aplicadas.

Apesar disto, a patente de autoria de Hanmin e Pengxiao (2014) descreve que o uso deste mesmo tipo de eletrodo (DSA[®]-O₂) em um processo de eletro-oxidação associado a osmose reversa no tratamento de esgoto possibilita a geração de água em condições de potabilidade.

Ding e colaboradores (2017) também demonstraram que o uso de eletrodos de óxidos metálicos contribui na total desinfecção de um efluente, atingindo resultados distintos daqueles apresentados por Cotillas e colaboradores (2013). Todavia, foram utilizados eletrodos de óxidos de rutênio e irídio em um meio contendo íons cloreto com concentração de 250 mg L⁻¹. Estes resultados mostram que a composição do eletrodo no processo de eletro-oxidação é um dos fatores que deve ser considerado para o desenvolvimento de processos com um melhor custo-benefício.

Ao mesmo tempo, a busca pelos artigos e patentes relacionados ao presente estudo demonstrou um aumento das publicações envolvendo a aplicação das reações eletroquímica e de Fenton em efluentes urbanos reais (Figura 4). Podendo-se associar esta preocupação com os correntes casos de crise hídrica sofridas por comunidades brasileiras e estrangeiras, o que acarreta em um aumento na busca pela minimização dos impactos aos corpos hídricos e busca de tecnologias de potabilização de águas (BOM DIA BRASIL, 2018; ROSSI, 2018).

Figura 4 – Gráfico do total de artigos e patentes de interesse por ano de publicação.

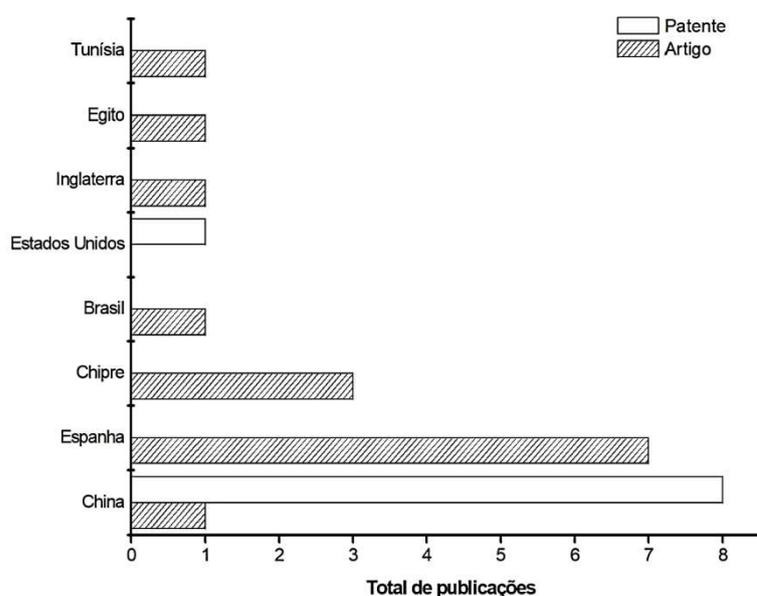


Fonte: Autor, 2018.

A reportagem do Bom Dia Brasil exibida no ano de 2014 também auxilia na compreensão do grande número de publicações relacionadas ao tema pesquisado por parte de entidades espanholas (Figura 5). Ao ponto em que a pesquisa revelou que a Plataforma Solar de Almería, localizada na província de Almería na Espanha, é considerado o principal “*player*” na produção de conhecimento voltado ao uso de processos eletroquímicos e de Fenton no tratamento de esgoto urbano.

Enquanto isso, a prospecção apresentou a China como a principal depositante de patentes relacionadas ao tema estudado, o que é justificável diante da “cultura de inovação” em cada país. De modo que a partir do total de patentes depositadas no banco de dados da Organização Mundial de Propriedade Intelectual (Tabela 7) verifica-se que a China tem dominado o depósito de patentes, o que justifica sua colocação como principal depositária no gráfico da Figura 5.

Figura 5 – Total de publicações de artigos e patentes de interesse por país.



Fonte: Autor, 2018.

Tabela 7 – Total de patentes depositadas por país.

País	Total de patentes
China	13.933.490
Estados Unidos	12.042.610
Inglaterra	2.352.408
Espanha	1.509.435
Brasil	700.730
Tunísia	7.339
Egito	4.102
Chipre	0

Fonte: Autor, 2018 baseado em WIPO, 2018.

Desta maneira, a análise das publicações demonstrou a necessidade de um estudo que permita avaliar a eficiência de um sistema sequenciado de tratamento de águas residuais urbanas em condições reais utilizando um processo eletroquímico e reação de Fenton. Além da ausência de um estudo sobre a aplicação de ânodos dimensionalmente estáveis baseados em óxidos de titânio e rutênio no tratamento destes efluentes.

Tais questões motivaram a realização do presente estudo, o qual objetiva verificar a eficiência de um sistema de tratamento sequenciado utilizando um processo de eletrooxidação/eletroflotação seguido por reação de Fenton ou foto-Fenton. Buscando-se o desenvolvimento de uma tecnologia com menor custo de instalação e operacionalização.

3 - OBJETIVOS

3.1 Objetivo geral

Avaliar a aplicação das reações eletroquímicas, Fenton, Fenton-*like* e foto-Fenton, em processos individuais e associados no tratamento de efluentes urbanos.

3.2 Objetivos específicos

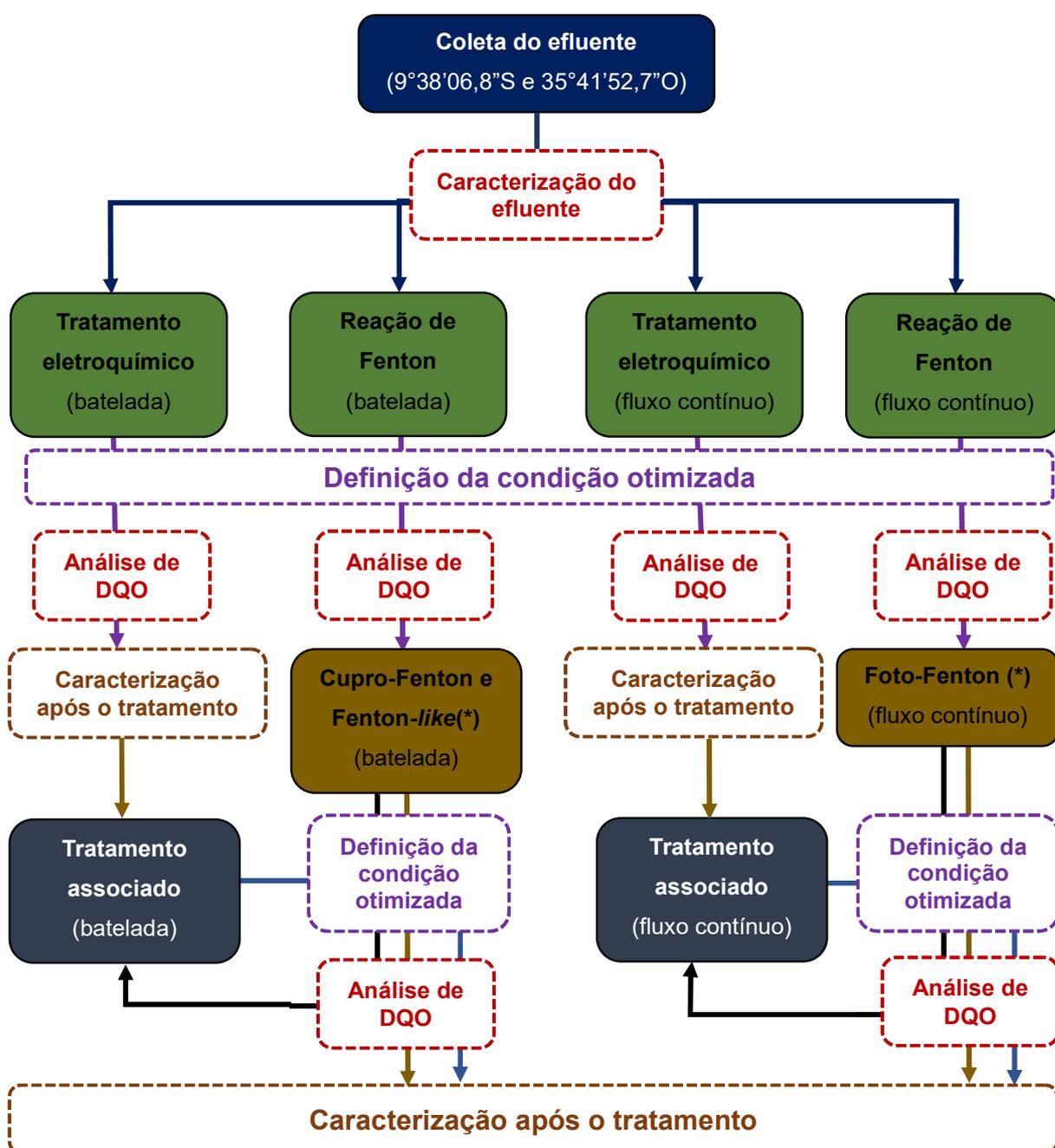
- Desenvolver um reator eletroquímico e de Fenton para ser aplicado no tratamento das águas pluviais do Riacho do Ferro – Maceió, AL;
- Comparar o uso do processo de tratamento químico (reação de Fenton) com o eletroquímico na eficiência de oxidação/degradação de resíduos presentes no Riacho do Ferro – Maceió, AL;
- Avaliar o consumo energético envolvido para as condições otimizadas dos processos estudados, considerando-se as principais variáveis de influência;
- Avaliar o efeito da adição do lodo da reação de Fenton na germinação e crescimento de sementes de tomate a partir de diferentes frações do lodo presente no solo;
- Obter dados que permitam projetar um sistema de tratamento em fluxo, com vistas ao desenvolvimento de uma planta piloto para aplicação no tratamento de esgoto urbano.

4 - METODOLOGIA

4.1 Fluxograma do procedimento experimental

O fluxograma da Figura 6 apresenta um resumo da metodologia adotada na presente pesquisa, proporcionando uma visão geral das etapas do trabalho.

Figura 6 – Fluxograma do procedimento experimental.



(*) Uso da condição otimizada do experimento anterior.

Fonte: Autor, 2018.

Conforme é apresentado na Figura 6, foram realizados ensaios eletroquímicos, Fenton, cupro-Fenton, Fenton-like em regime de batelada de maneira isolada e associado. Procedendo-se também a testes de tratamento eletroquímico, Fenton e foto-Fenton em fluxo contínuo de forma isolada e associada, cujas condições são detalhadas em tópicos posteriores.

O percentual de remoção de DQO ($\%DQO_{\text{remoção}}$) foi adotado como fator de resposta para determinação da melhor condição em todos os tratamentos. Com exceção daqueles que empregaram o processo eletroquímico de forma isolada, seja em batelada ou fluxo contínuo. Visto que nestes casos o consumo energético do tratamento torna-se uma variável de interesse para a determinação de um melhor custo-benefício à técnica investigada. Para isto foi realizada a determinação da demanda energética que associa o consumo energético do tratamento a sua capacidade de redução de massa de DQO, possibilitando uma melhor avaliação da eficiência da reação eletroquímica.

Após definida a condição otimizada para cada processo foram feitas análises de Sólidos Dissolvidos (SD), Suspensos (SS) e Totais (ST), Turbidez, concentrações de Amônia (NH_3), Cloreto (Cl^-), Cloro Livre (CL), Nitrito (NO_2^-) e Potássio (K^+), e de toxicidade com *Artemia salina* e *Lactuca sativa* utilizando-se a condição otimizada para cada tratamento.

4.2 Efluente

Para realização dos ensaios de tratamento optou-se por utilizar as águas pluviais provenientes do Riacho das Águas Férreas, com ponto de coleta próximo à praia no bairro de Cruz das Almas – Maceió – AL ($9^{\circ}38'06,8''S$ e $35^{\circ}41'52,7''O$) (Figura 7). A escolha foi feita diante dos resíduos presentes neste local serem provenientes não apenas do esgotamento sanitário residencial e industrial, mas receber a contribuição de lixiviados do antigo lixão da cidade de Maceió (SILVA *et al.*, 2010).

A coleta do esgoto foi feita no mesmo dia do tratamento por meio da utilização de recipiente plástico, sendo que suas características apresentaram uma constante variação nos parâmetros estudados, de modo que os valores observados são descritos para cada tipo de tratamento aplicado durante a realização do estudo.

Para minimizar o efeito das variações climáticas foi feito um acompanhamento

das chuvas na região, só sendo realizada a coleta após um período de no mínimo 24 horas de estiagem. Já que a incidência de chuva não apenas contribui para mudanças na vazão, mas também interfere na percolação de contaminantes contidos no antigo lixão da cidade de Maceió, os quais são carregados até o riacho.

Figura 7– (A) Foto e (B) Mapa do local de coleta de efluente no Riacho das Águas Férreas no bairro de Cruz das Almas – Maceió, AL.



*A estrela amarela contida na Figura 7B indica o local de coleta.

Fonte: Autor, 2018.

4.3 Ensaios em batelada

4.3.1 Tratamento eletroquímico

O tratamento eletroquímico foi realizado por meio do uso de dois eletrodos comerciais de $Ti/Ru_{0,33}Ti_{0,67}O_2$ (ADE) com dimensões de 4 x 4 cm, espaçados em 1,0 cm, por um período de 60 minutos, no tratamento de 250 mL de efluente bruto. Tendo sido aplicado um planejamento fatorial 2^3 com ponto central a partir do uso do software Statística 12.0, adotando-se como variáveis a densidade de corrente, a concentração do eletrólito (Na_2SO_4) e pH (Tabela 8) para determinação da condição otimizada para o tratamento, tendo como variável de resposta o percentual de redução de DQO ($\%DQO_{remoção}$) do efluente.

Tabela 8 - Planejamento fatorial 2³ com ponto central para o processo eletroquímico.

Densidade de corrente (mA cm ⁻²)	[Na ₂ SO ₄] (mol L ⁻¹)	pH
10	0,100	3
10	0,100	7
10	0,010	3
10	0,010	7
50	0,100	3
50	0,100	7
50	0,010	3
50	0,010	7
30	0,055	5
30	0,055	5

Fonte: Autor, 2018.

4.3.2 Reação de Fenton

Para determinação da condição otimizada para o processo Fenton foram adotados como fatores independentes as concentrações de ferro e peróxido de hidrogênio em solução. As quais foram empregadas em um planejamento experimental 2² com ponto central (Tabela 9) a partir do uso do software Statistica 12.0, tendo como variável de resposta o percentual de redução de DQO (%DQO_{remoção}) do efluente.

Tabela 9 - Planejamento fatorial 2² com ponto central para reação de Fenton.

[Fe ²⁺] (mmol L ⁻¹)	[H ₂ O ₂] (mmol L ⁻¹)
0,1	10
0,1	100
0,5	10
0,5	100
0,3	55
0,3	55

Fonte: Autor, 2018.

A análise do efeito da concentração dos reagentes de Fenton foi feita a partir

de gráficos de superfície de resposta e Pareto, possibilitando analisar seus efeitos de forma sinérgica e isolada. Além disso, foram feitos ensaios de reprodutibilidade das condições investigadas, de modo a avaliar o efeito da matriz do esgoto urbano investigado na eficiência do tratamento via Fenton, sendo que a condição otimizada foi adotada para realização dos ensaios de cupro-Fenton.

4.3.3 Tratamento associado via cupro-Fenton e Fenton

As condições otimizadas para os ensaios via Fenton foram utilizadas na avaliação da influência do uso dos íons Cu^{2+} e Fe^{2+} na catálise do processo de cisão da molécula de H_2O_2 , aplicando-se sulfato cuproso anidro como fonte de íon Cu^{2+} .

Para realização dos ensaios foi fixada a concentração de H_2O_2 , variando-se a proporção molar entre Fe^{2+} e Cu^{2+} conforme valores apresentados na Tabela 10. Onde a soma das concentrações de Fe^{2+} e Cu^{2+} foi equivalente à observada na condição otimizada para reação de Fenton.

Tabela 10 – Concentrações de íons ferrosos e cúpricos utilizados durante o tratamento.

$[\text{Fe}^{2+}]$ (mmol L ⁻¹)	$[\text{Cu}^{2+}]$ (mmol L ⁻¹)
0,0	0,5
0,1	0,4
0,2	0,3
0,3	0,2
0,4	0,1
0,5	0,0

Fonte: Autor, 2018.

4.3.4 Tratamento eletroquímico seguido de Fenton

O tratamento associado foi realizado por meio do uso do processo eletroquímico utilizando-se eletrodos comerciais de $\text{Ti}/\text{Ru}_{0,33}\text{Ti}_{0,67}\text{O}_2$ (ADE) com dimensões de 4 x 4 cm, espaçados em 1,0 cm, por um período de 15 minutos, seguindo-se à reação de Fenton por mais 45 minutos.

As condições utilizadas para a reação eletroquímica foram fixadas com base

nas condições otimizadas obtidas a partir do estudo preliminar da eficiência do processo eletrolítico aplicado ao efluente urbano, cujos valores estão descritos na Tabela 11.

Tabela 11 – Condições experimentais do processo eletroquímico para o estudo do processo acoplado.

Densidade de corrente	Corrente elétrica aplicada	pH	[Na ₂ SO ₄]
30 mA cm ⁻²	0,96 A	5	0,055 mol L ⁻¹

Fonte: Autor, 2018

Os valores de concentração dos reagentes Fenton foram variados com base em um planejamento fatorial 2² com ponto central (Tabela 9), onde foi utilizado o software Statistica 12.0 para a análise das condições otimizadas, tendo-se o percentual de redução de DQO (%DQO_{remoção}) como fator de resposta dependente.

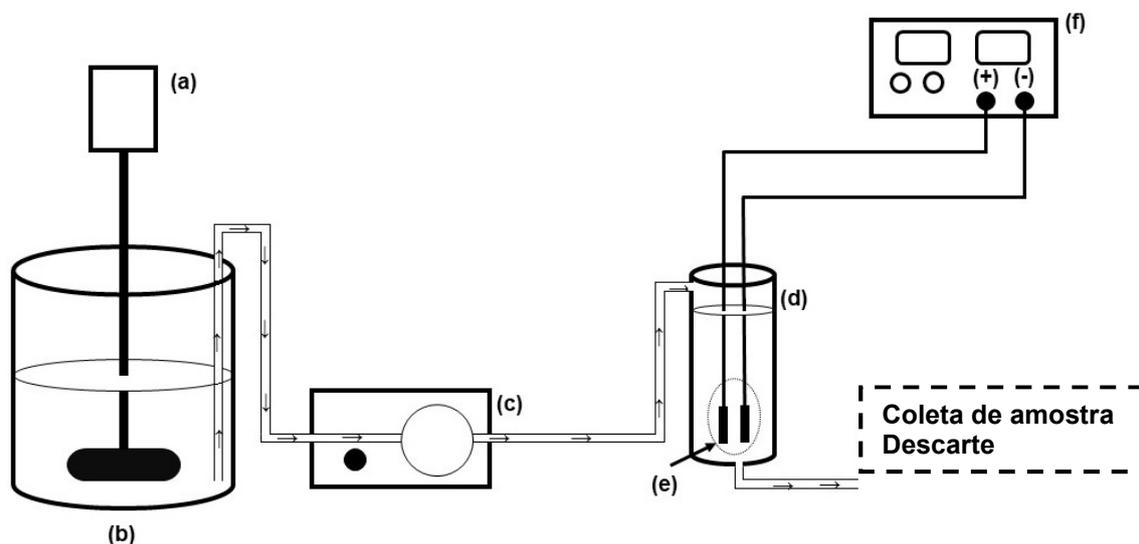
4.4 Ensaios em fluxo contínuo

Os ensaios em fluxo contínuo demandaram o uso de bombas peristálticas, de modo que para evitar o entupimento do sistema de bombeamento foi realizado um pré-tratamento do esgoto a partir de uma filtração com peneira de 18 mesh para todos os ensaios investigados.

4.4.1 Tratamento eletroquímico

O tratamento foi realizado por meio do uso de dois eletrodos comerciais de Ti/Ru_{0,33}Ti_{0,67}O₂ (ADE) com dimensões de 6 x 6 cm e espaço entre eletrodos de 1,0 cm, utilizando-se um reator vertical produzido manualmente no próprio laboratório, possuindo um diâmetro interno de 7,22 cm e altura igual a 24,45 cm, com capacidade de 1,0 L de efluente bruto. O sistema foi alimentado em regime de fluxo contínuo com vazão média de 6,26±0,43 L h⁻¹ a partir do uso de bomba peristáltica ligada a um reservatório contendo 3 L de esgoto urbano. A adição de água residual no reator foi feita na região superior, com saída logo abaixo dos eletrodos, o que foi realizado tendo em vista o favorecimento do processo de eletroflotação (Figura 8).

Figura 8 - Esquema do sistema de tratamento eletroquímico em fluxo contínuo, contendo (a) agitador mecânico, (b) reservatório com efluente bruto, (c) bomba peristáltica, (d) reator eletroquímico, (e) par de eletrodos do tipo ADE e (f) fonte de alimentação.



Fonte: Autor, 2018.

Foram feitas 5 coletas para análise de Demanda Química de Oxigênio, sendo elas: (1) efluente bruto, (2) efluente após o gradeamento, (3) após o enchimento do reator, (4) com o dobro do tempo de enchimento do reator e (5) após o término da água residual contida no reservatório.

Os tempos de coleta foram registrados, de modo a possibilitar o cálculo da vazão média do reator a partir da razão entre o volume de efluente bruto a ser tratado e o tempo necessário para seu completo bombeamento.

Os ensaios buscaram determinar a condição otimizada do processo adotando-se como variáveis a densidade de corrente, a concentração do eletrólito (Na_2SO_4) e o pH. Sendo utilizado o software Statistica[®] 12.0 a partir do qual foi aplicado um planejamento fatorial 2^3 com ponto central (Tabela 12).

Tabela 12– Planejamento fatorial 2³ com ponto central para o processo eletroquímico em fluxo contínuo.

Densidade de corrente (mA cm ⁻²)	[Na ₂ SO ₄] (mol L ⁻¹)	pH
17,8	0,100	3
17,8	0,100	7
17,8	0,010	3
17,8	0,010	7
53,3	0,100	3
53,3	0,100	7
53,3	0,010	3
53,3	0,010	7
35,6	0,055	5
35,6	0,055	5

Fonte: Autor, 2018.

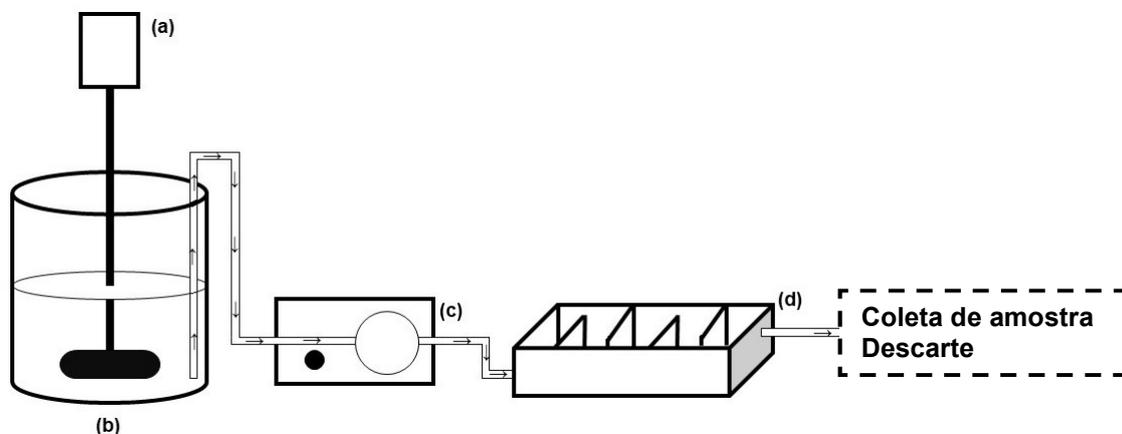
4.4.2 Reação de Fenton

O tratamento foi realizado por meio da reação entre um sal de ferro (FeSO₄· 7 H₂O) e peróxido de hidrogênio (H₂O₂) em pH 3, utilizando um reator de leito em regime de fluxo contínuo com vazão média de 6,26 ± 0,43 L h⁻¹ (Figura 9). O reator utilizado é caracterizado por possuir um fundo espelhado e 4 lamelas horizontais que possibilitam o melhor aproveitamento da luz, além de uma ampliação no tempo de residência do efluente, cuja construção foi realizada no próprio laboratório.

Sendo feitas 4 coletas durante os ensaios para análise de Demanda Química de Oxigênio, sendo elas: (1) efluente bruto, (2) efluente após o gradeamento, (3) após o enchimento do reator de leito e (4) após o completo bombeamento da água residual presente no reservatório de efluente bruto.

Os experimentos objetivaram determinar a melhor condição adotando-se como variáveis as concentrações de ferro e peróxido de hidrogênio em solução. Sendo utilizado o software Statistica[®] 12.0 a partir do qual foi aplicado um planejamento fatorial 2² com ponto central equivalente ao estudo em batelada (Tabela 9). Após a determinação da condição otimizada procedeu-se a um estudo acerca da influência da vazão e da radiação UV aplicados ao tratamento.

Figura 9 – Esquema do sistema de tratamento via reação de Fenton em fluxo contínuo, contendo (a) agitador mecânico, (b) reservatório com efluente bruto, (c) bomba peristáltica e (d) reator de leito.

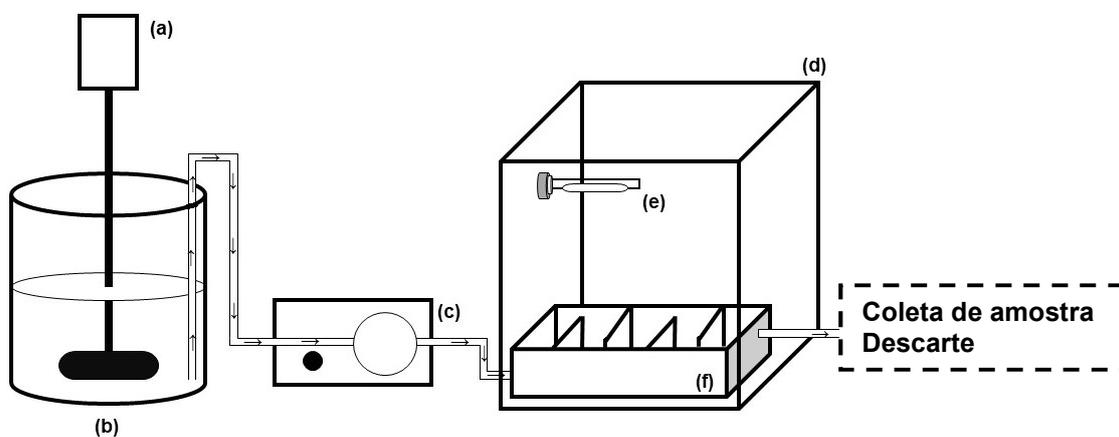


Fonte: Autor, 2018.

4.4.3 Reação de foto-Fenton

Os ensaios de foto-Fenton foram realizados a partir do uso da condição otimizada do processo Fenton em fluxo contínuo, procedendo-se ao uso de uma câmara UV contendo uma lâmpada de vapor de mercúrio, conforme a Figura 10. A partir do sistema adotado foi feita a avaliação da influência do tempo de residência no reator de leito foto-irradiado, sendo utilizados tempos de $0,151 \pm 0,004$ h e $0,372 \pm 0,038$ h.

Figura 10– Esquema do sistema de tratamento via reação de foto-Fenton em fluxo contínuo, contendo (a) agitador mecânico, (b) reservatório com efluente bruto, (c) bomba peristáltica, (d) câmara ultravioleta, (e) lâmpada UV e (f) reator de leito.



Fonte: Autor, 2018.

Sendo feitas 4 coletas durante os ensaios para análise de Demanda Química de Oxigênio, sendo elas: (1) efluente bruto, (2) efluente após o gradeamento, (3) após o enchimento do reator de leito e (4) após o completo bombeamento da água residual presente no reservatório de efluente bruto.

O tratamento via Fenton e foto-Fenton apresenta como uma de suas desvantagens a geração de lodo em decorrência do processo de coagulação ao término da reação. Desta maneira, foi avaliado o efeito da adição do lodo gerado durante o processo de foto-Fenton sob a germinação e crescimento de espécies de tomate.

4.4.4 Tratamento eletroquímico seguido de foto-Fenton

O tratamento foi realizado por meio do uso dos sistemas de fluxo contínuo apresentados nas Figuras 8 e 10, procedendo-se à passagem do esgoto urbano inicialmente pelo reator eletroquímico e, em seguida, pelo sistema para reação de foto-Fenton, separadamente. Por sua vez, o processo eletroquímico foi realizado aplicando-se quantidades fixas de densidade de corrente, concentração do eletrólito e pH, com tempo de residência de $0,138 \pm 0,001$ h tendo sido adotadas as condições otimizadas obtidas a partir do estudo preliminar da eficiência do processo eletrolítico aplicado ao efluente urbano, cujos valores estão descritos na Tabela 13.

Tabela 13 – Condições experimentais do processo eletroquímico para o estudo do processo associado.

Densidade de corrente	Corrente elétrica aplicada	pH	[Na ₂ SO ₄]
17,8 mA cm ⁻²	1,28 A	3	0,010 mol L ⁻¹

Fonte: Autor, 2018

Por sua vez, os valores de concentração para reação de foto-Fenton foram também foram determinados com base na melhor condição observada em investigações preliminares, estando as concentrações dos reagentes e tempo de residência descritos na Tabela 14.

Tabela 14 – Condições experimentais da reação de Fenton para o estudo do processo acoplado.

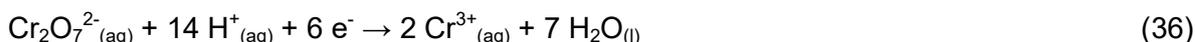
$[\text{Fe}^{2+}]$	$[\text{H}_2\text{O}_2]$	Tempo de residência
0,5 mmol L ⁻¹	10 mmol L ⁻¹	0,267 ± 0,001 h

Fonte: Autor, 2018

4.5 Procedimentos analíticos

4.5.1 Demanda Química de Oxigênio (DQO)

A determinação da DQO consiste na preparação de duas soluções, a solução digestiva e catalisadora, as quais são adicionadas à amostra, levando à redução dos íons crômio, em meio ácido, do estado de oxidação VI para o III, conforme a Equação 36, onde este é avaliado através da técnica de fotolorimetria.



O valor de redução do dicromato é então mensurado e corrigido para o valor de redução do oxigênio, o qual é igual a 6/4 da redução crômica, visto que, conforme a Equação 37, a reação de redução do oxigênio envolve o consumo de apenas 4 elétrons em contrapartida aos 6 elétrons do crômio (BAIRD; CANN, 2011).



A solução digestiva utilizada na análise de DQO foi preparada pesando-se 3,3 g de sulfato de mercúrio em erlenmeyer com capacidade de 125 mL em balança semi-analítica, sendo feita a adição de 16,7 mL de ácido sulfúrico. Em seguida, o erlenmeyer foi levado ao ultrassom, para formação de uma suspensão de sulfato de mercúrio em ácido.

A adição do sulfato de mercúrio acontece como forma de minimizar ou impedir a ação de haletos (cloretos, iodetos, brometos, entre outros) na reação de análise da DQO (Equações 38 a 41), os quais promovem a precipitação da prata (Equação 42), a qual é acrescida como catalisadora da redução crômica.



A suspensão de sulfato de mercúrio foi misturada a uma solução aquosa de dicromato potássio produzida pela dissolução de 1,02 g de dicromato em água destilada, apenas o suficiente para completa dissolução do sal. A mistura foi homogeneizada e, após seu resfriamento, transferida para um balão volumétrico com capacidade de 100 mL, completando-se o volume com água destilada.

Na preparação da solução catalisadora introduziu-se 0,88 g de sulfato de prata, diretamente no balão volumétrico de 100 mL, adicionando-se quatro doses sucessivas de aproximadamente 20 mL ácido sulfúrico, as quais foram seguidas de agitação manual e descanso durante 10 minutos até a completa solubilização do sulfato de prata. O volume da solução foi completado por meio da adição de ácido sulfúrico concentrado.

No frasco de DQO introduziu-se 2,5 mL da amostra a ser analisada, 1,5 mL de solução digestiva e 3,5 mL de solução catalisadora. Para determinação do branco colocou-se 2,5 mL de água destilada, 1,5 mL de solução digestiva e 3,5 mL de solução catalisadora. Enquanto isso, para determinação de fundo de escala foi utilizado

2,5 mL de uma solução padrão comercial da PoliControl[®] de concentração igual a 1000 ppm O₂ à qual foi adicionado 1,5 mL da solução digestiva e 3,5 mL da solução catalisadora. Em seguida homogeneizou-se, tendo cuidado com o manuseio devido ao grande e rápido aumento de temperatura.

Os frascos foram então conduzidos aos digestores AL-32, ÁquaLytic, e Thermo Digest-100.024, PoliControl[®], permanecendo por período de 2 horas à uma temperatura de 150°C. Após o resfriamento dos frascos, limpou-se sua parte externa com álcool etílico.

O aparelho Áqua Color (PoliControl[®]) foi ajustado para a faixa de concentração de 0 a 1100 ppm O₂, conforme sistema do próprio aparelho. Em seguida, introduziu-se o frasco com branco, seguido do fundo de escala, para fazer

a calibração do equipamento, procedendo-se à posterior leitura da DQO das amostras.

4.5.2 Turbidez

A determinação da Turbidez tornou-se uma prática comum no monitoramento de afluentes e efluentes na quase totalidade das estações de tratamento de águas pela sua simplicidade e rapidez de determinação (LIBÂNIO, 2010).

Ela representa a interferência gerada na passagem de luz pelas partículas em suspensão na água, sendo expressa em unidades nefelométricas de turbidez (UNT), também chamadas de unidades de turbidez (uT) (*ibidem*). 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 coletados 20 mL das amostras, as quais foram inseridas em uma cubeta e analisadas em um Turbidímetro AP-2000 da PoliControl®.

4.5.3 Consumo energético e Demanda energética

O tratamento eletroquímico implica a imposição de uma corrente, ocasionando um consumo energético. O consumo energético foi calculado com base na Equação 43, que correlaciona a corrente elétrica empregada (i), a voltagem (U) e o tempo de tratamento (t) em razão do volume (V) de efluente tratado.

$$\text{Consumo energético} = \frac{i \times U \times t}{V} \quad (43)$$

Ao mesmo tempo, como forma de melhor relacionar o consumo de energia do processo e sua eficiência na remoção da matéria orgânica, também foi determinada a demanda energética necessária para redução da DQO. Para isso, foi aplicada a Equação 44 (adaptada de ALVES *et al.*, 2012), onde Δm representa a redução em massa de DQO durante o tratamento.

$$\text{Demanda energética} = \frac{i \times U \times t}{\Delta m} \quad (44)$$

4.5.4 Sólidos Suspensos (SS), Dissolvidos (SD) e Totais (ST)

A determinação do teor de Sólidos Suspensos (SS) e Dissolvidos (SD) foi realizada, respectivamente, mediante a aferição da massa de um conjunto composto por papel-filtro e vidro de relógio e outro por uma cápsula de porcelana. Os quais foram mantidos em uma estufa com temperatura de 100°C durante 60 min, seguido de resfriamento em dessecador, com posterior pesagem em balança semi-analítica.

Em seguida, foi montado um aparato experimental de filtração a vácuo através do qual foram filtrados 100 mL de amostra, sendo o papel-filtro conduzido a uma estufa na temperatura de 100°C por um período de 1 h. Enquanto isso, o líquido filtrado foi dispensado na capsula de porcelana e levado ao banho termostático até a completa evaporação da fase líquida e, em seguida, a capsula foi conduzida à estufa por um período de 1 h.

Após a secagem das amostras, as mesmas foram postas em um dessecador até atingir a temperatura ambiente, procedendo-se à pesagem imediata.

O cálculo para determinação do teor de sólidos foi realizado com base na Equação 45:

$$\text{Teor de sólidos} = \frac{(m_1 - m_2) \times 1000}{V} \quad (45)$$

Onde “m₁” equivale à massa do conjunto contendo a amostra, em gramas, “m₂” corresponde à massa do conjunto sem amostra, em gramas, e “V” representa o volume de amostra utilizado para o teste em litros, sendo o teor de sólidos calculado em ppm. A partir disto, o teor de Sólidos Totais (ST) foi obtido pela soma algébrica de SS e SD.

4.5.5 Cloreto e Cloro livre

A presença de cloro livre residual é um dos quesitos apresentados na Portaria nº 2.914 (BRASIL, 2011), devendo ser assegurada uma concentração mínima de 0,20 mg/L, como forma de garantir a qualidade microbiológica da água (SOARES *et*

al., 2016). Estando sua presença no esgoto urbano associada à descarga de efluentes domésticos, nos quais o uso de água sanitária é bastante comum, conduzindo à liberação de íons hipoclorito no meio.

Ao mesmo tempo, sais de cloreto estão entre os mais abundantes na natureza, sendo que a concentração destes íons varia de acordo com o terreno, intrusão salina nos lençóis freáticos, descarte de efluentes e o contato dos corpos hídricos com o mar (MENDES; OLIVEIRA, 2004). Logo, em um esgoto doméstico a presença de cloreto é comum, seja pelo uso contínuo do sal de cozinha ou de remédios que contenham espécies cloradas.

A importância da análise destas espécies deriva de sua influência nos processos de tratamento estudados, seja na eletrogeração de espécies oxidantes cloradas, o que amplia a eficiência do processo eletroquímico, ou na interação com íons de ferro e radicais hidroxila na reação de Fenton, reduzindo sua eficácia (RAO; VENKATARANGAIAH, 2014; LOURES *et al.*, 2013; KIWI *et al.*, 2000).

A determinação de cloro residual foi realizada por meio do método DPD colorimétrico, onde a amostra foi inicialmente tratada com carvão ativado pulverizado e filtrada para remoção da cor e da turbidez do efluente.

Em seguida, foi inserido o reagente padrão (I) para determinação de cloro livre, seguido de 10 gotas do reagente (II) e 5 mL da amostra a ser analisada, sendo a mensuração feita por meio de espectrofotômetro MultiSpec 1501 da Shimadzu® utilizando-se cubeta de plástico.

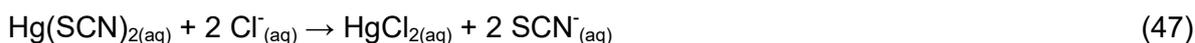
Após a aferição do branco com água destilada, procedendo-se a análise das amostras e à medida da absorvância dos picos nos comprimentos de onda de 511 e 552 nm. Tais valores foram substituídos na Equação 46, obtida por meio da curva de calibração determinada através da análise de soluções com concentrações de 0,1 a 3,0 ppm produzidas por sucessivas diluições de uma solução de hipoclorito de sódio comercial.

$$\text{Concentração(ppm)} = 5,19262 * \text{Absorbância} + 0,27979 \quad (46)$$

Durante a reação ocorre a interação entre o cloro residual presente na água e o N,N-dietil-*p*-fenilendiamina (DPD), sendo formada uma cor rosada, possibilitando sua medida dentro do espectro visível.

A determinação de cloreto foi feita por colorimetria através do uso de soluções

padrão HI753 da Hanna® Instruments. O processo consiste na reação dos íons Cl^- com tiocianato mercúrico $[\text{Hg}(\text{SCN})_2]$ (Equação 47) e, logo após, o tiocianato liberado reage com íons férricos, originando um complexo de tiocianato férrico (Equação 48), o qual é mensurado através da absorção em 480 nm por meio do aparelho Chloride Checker, modelo HI753, produzido pela Hanna® Instruments (O'BRIEN, 1962; ZALL *et al.*, 1956).



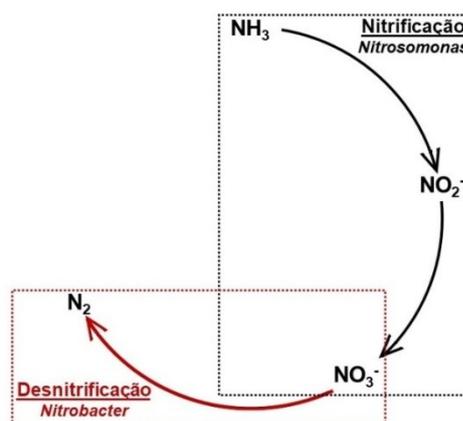
4.5.6 Amônia (NH_3) e Nitrito (NO_2^-)

O nitrogênio pode apresentar-se de diferentes formas em águas superficiais, sendo elas: nitrogênio orgânico na forma dissolvida (derivado de compostos orgânicos nitrogenados como ureia e aminoácidos), nitrogênio molecular (N_2), nitrogênio amoniacal (NH_3 e/ou NH_4^+), nitrito (NO_2^-) e nitrato (NO_3^-) (LIBÂNIO, 2010).

Sua presença no meio aquático pode ocorrer de forma natural através da decomposição e excreção do fitoplâncton (sobretudo cianobactérias), além de outros compostos orgânicos. Porém, a ação antrópica por meio dos despejos domésticos contribui significativamente para a elevação das concentrações de nitrogênio nos corpos d'água (*ibidem*).

As formas nitrogenadas presentes sofrem a influência do ciclo do nitrogênio, o qual, de forma simplificada, ocorre por ação bacteriana nos processos de nitrificação e desnitrificação, tal como pode ser observado na Figura 11.

Figura 11 – Esquema dos processos de nitrificação e desnitrificação com as principais bactérias responsáveis.



Fonte: Autor, 2018.

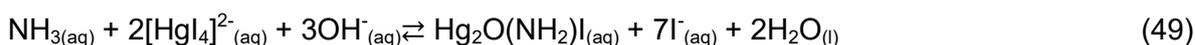
No primeiro caso, há a oxidação da amônia, a qual é convertida em nitrito e, logo após, em nitrato, por bactérias do gênero *Nitrosomonas*, enquanto que na desnitrificação há a transformação do NO_3^- por bactérias do gênero *Nitrobacter* a nitrogênio gasoso. Com isso, a existência de formas amoniacais nos corpos hídricos representa uma poluição recente, pois não houve tempo para que ocorresse o processo de nitrificação. Ao tempo em que a detecção de nitrito e nitrato representa uma poluição remota (*ibidem*).

A presença de amônia pode ocasionar um efeito nocivo a partir de determinadas concentrações, as quais estão relacionadas à interação da mesma com o pH do meio. Desta forma, a Resolução 357 do Conama estabelece uma concentração limite de 1,0 mg/L (para $\text{pH} > 8,5$) a 13,3 mg/L (para $\text{pH} < 7,5$) em águas Classe 3 (CONAMA, 2005).

A determinação da concentração destas espécies possibilita uma melhor avaliação acerca das propriedades químicas do efluente, além do potencial de tratamento da tecnologia utilizada.

Assim, foram determinados o teor de amônia e nitrito por fotometria utilizando um aparelho multiparâmetro HI83099 da Hanna® Instruments. Para isso, foram coletados 100 mL da amostra a ser analisada, a qual foi misturada a carvão ativado pulverizado e filtrada para remoção da cor e turbidez do efluente, reduzindo as interferências na análise.

Para determinação de nitrogênio amoniacal a análise baseia-se no método de Nessler que consiste inicialmente na alcalinização da amostra e posterior reação da amônia com tetraiodomercurato (II) de potássio (ASTM D1426-15), conforme a Equação 49.



Para a análise foram inseridos 10 mL do efluente filtrado na cubeta, o qual foi inserido no aparelho para aferição do branco analítico. Posteriormente, foram adicionadas 4 gotas do reagente padrão HI93715A-0 e mais 4 gotas do reagente padrão HI93715B-0, em seguida procedendo-se à homogeneização e nova inserção da cubeta no aparelho para determinação da concentração de amônia presente.

Para determinação de nitrito foi utilizado o método fotométrico de diazotação

de sulfanilamida por nitrito em água sob condições ácidas na presença de N-(1-naftil) etilenodiaminadihidroclorato (EPA 353.2).

Desta maneira, foi realizada a medida do branco através da adição de 10 mL de amostra à cubeta, seguindo-se à adição e homogeneização do reagente padrão HI93707-0. Após isso, a cubeta foi novamente inserida no aparelho para determinação da concentração de nitrito no efluente.

4.5.7 Potássio (K^+)

Uma das principais fontes de potássio no esgoto urbano deriva dos despejos domésticos, visto que a urina apresenta uma concentração de 2.000 ppm de potássio, além de teores de 9.000 ppm de nitrogênio amoniacal e 700 ppm de fósforo, sendo que 95% deste último apresenta-se na forma de fosfato (LEDEZMA *et al.*, 2015).

A determinação do potássio foi realizada através de turbidimetria com tetrafenilborato de sódio, utilizando o fotômetro multiparâmetro HI 83099 da Hanna® Instruments.

Para isso foram inseridos 10 mL junto com 6 gotas do reagente padrão HI93750A-0 na cubeta, a qual foi inserida no equipamento para aferição do “zero”. Em seguida, procedeu-se à adição do reagente padrão HI93750B-0, homogeneizando a mistura e inserindo novamente a cubeta no aparelho para determinação da concentração de potássio.

4.5.8 Toxicidade com *Artemia salina* (larva de camarão)

Como forma de avaliar o impacto do descarte do efluente tratado em água do mar foram realizados ensaios de toxicidade com larvas de *Artemia salina*, o qual é um crustáceo que se desenvolve bem em ambientes com alto teor de sais. Sendo sua aplicação em bioensaios já bastante difundida na literatura (SAATLOO *et al.*, 2015; KUMAR *et al.*, 2016; CANSIAN *et al.*, 2017), tendo em vista que de acordo com o trabalho de Mclaughlin (1991 *apud* CANSIAN *et al.*, 2017) há uma correlação entre os testes realizados com este microcrustáceo e linhagens de células humanas com tumores.

Para realização dos ensaios foram colocados os cistos de *A. salina* em um

recipiente contendo água do mar coletada na praia de Graça Torta – Maceió – AL, cuja escolha decorreu de sua maior distância em relação às línguas negras presentes no litoral da capital alagoana. Os cistos permaneceram com iluminação artificial, sob aeração, durante um período de 48 horas para eclosão das larvas. Em seguida, foram dispensados 10 mL de soluções contendo 100, 50, 25, 12,5, 6,25 e 3,175% (v/v) do esgoto bruto ou tratado em tubos de ensaio, em regime de triplicata, utilizando-se a água do mar, proveniente da mesma localidade que a anterior, para o preparo das diluições. Cada tubo recebeu um total de 10 larvas de *Artemia salina*, os quais permaneceram em contato com a solução durante um período de 24 horas. Após o qual foi feita a determinação do número de espécies mortas, sendo este comparado com um grupo controle que recebeu apenas 10 mL de água do mar (ABNT, 2016).

A partir da verificação da mortalidade das espécies de teste foi determinada a CL_{50} para os efluentes em estudo por meio do tratamento estatístico usando o software GraphPad Prism[®] 6.0. Os resultados obtidos foram expressos graficamente a partir do percentual de efluente líquido e da concentração de amostra, em mg/L, necessários para provocar a morte de 50% dos indivíduos.

Todavia, para os casos em que não houve a possibilidade de determinação da CL_{50} em virtude do baixo efeito tóxico da água tratada, procedeu-se à apresentação dos dados por meio de tabelas comparando o total de larvas vivas para os efluentes bruto e tratado após o período de 24 horas.

4.5.9 Toxicidade com *Lactuca sativa*

Dentre os setores da sociedade com maior demanda de água encontra-se a agricultura, de modo que o reuso de efluentes tratados em determinados cultivos possibilita a diminuição no consumo de fontes hídricas naturais. Com isso, foram realizados bioensaios objetivando investigar o efeito tóxico do efluente bruto e tratado na germinação e crescimento de sementes de *Lactuca sativa* (alface).

Conforme é apresentado no trabalho de Lyu e colaboradores (2018) esta planta é considerada como modelo para testes de fito-toxicidade, sendo recomendada por diversas organizações internacionais (ISO, EPA e OECD) para determinação dos efeitos ecológicos de substâncias tóxicas e padronização dos ensaios de toxicidade.

Neste trabalho foram preparadas placas de Petri contendo um papel filtro, nas quais foram adicionados 5 mL de soluções contendo 100, 75, 50, 25 e 12,5% de efluente bruto ou tratado, acompanhados de um grupo controle contendo apenas água destilada (EPA, 1996). Procedendo-se à posterior adição de 15 sementes de *L. sativa* para cada placa, as quais foram dispostas em caixas de isopor para evitar o contato com a luz durante um período de 5 dias.

Decorrido o período de incubação as placas foram retiradas, procedendo-se à análise do total de sementes germinadas e medição do tamanho das radículas, sendo os valores utilizados para determinação dos índices de germinação (IG) e crescimento relativo (ICR), com base nas Equações 50 e 51 (YOUNG *et al.*, 2012).

$$ICR = \frac{CRA}{CRC} \quad (50)$$

$$IG = ICR \times \frac{SGA}{SGC} \times 100 \quad (51)$$

Onde CRA é o comprimento médio das radículas da amostra, CRC é o comprimento médio das radículas do controle, SGA é o número de sementes germinadas da amostra e SGC é o número de sementes germinadas do controle. A partir dos valores obtidos foram traçados gráficos comparativos entre cada tratamento e o efluente bruto a partir do uso do software Excel[®].

4.5.10 Teste de germinação e crescimento com sementes de tomate

Uma das desvantagens da reação de Fenton trata-se da geração do lodo proveniente da coagulação ao término do processo de tratamento, o qual é formado principalmente pelo ferro residual. Desta maneira, o presente trabalho também buscou investigar o potencial uso deste resíduo como fertilizante em cultivos não destinados ao consumo humano, tal como é o caso da mamona e do girassol, bastante empregados na indústria do biodiesel.

Apesar da ausência de trabalhos que descrevam o uso do lodo da reação de Fenton aplicada a efluente urbano para fins agrícolas, Jeong e Guerinot (2009) apontam que o ferro é um nutriente essencial para as plantas diante de sua participação nos processos de fotossíntese e de biossíntese da clorofila.

Logo, para reação dos ensaios foram preparados em triplicata 20 g de solo a

partir da mistura do lodo seco com um substrato composto por terra vegetal e esterco bovino, estando as relações de massa apresentadas na Tabela 15.

As amostras de solo foram dispostas em tubetes plásticos até a altura aproximada de 1,0 cm em relação ao fundo, procedendo-se à umidificação do solo e adição de três sementes para cada tubete, sendo, em seguida, adicionado o restante do solo (Figura 12A). As amostras foram expostas a iluminação artificial com luz fluorescente por uma média de 15 horas diárias, sendo feita a adição de 2,0 mL de água diariamente para manutenção da umidade do solo durante um período de 14 dias (Figura 12B).

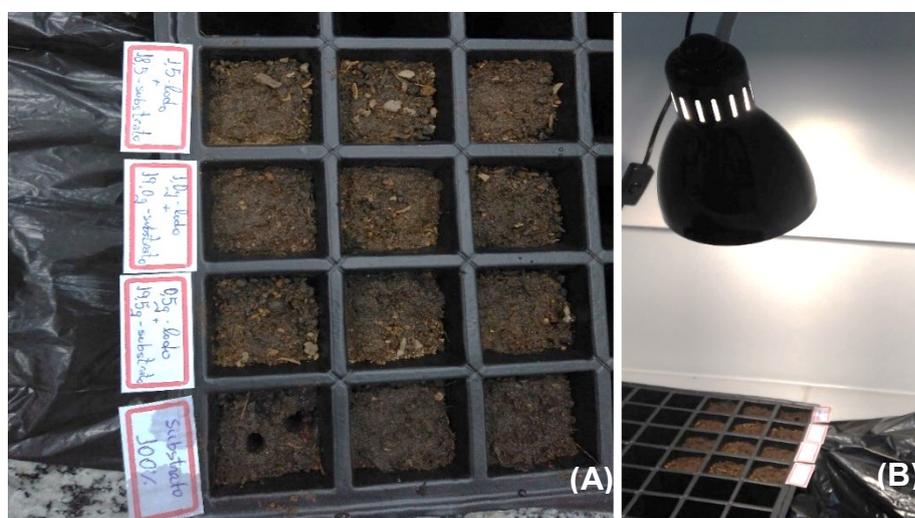
Tabela 15– Porções em massa de lodo e substrato em cada condição testada.

Condição	Massa de lodo / g	Massa de substrato / g
Controle	0,0	20,0
1	0,5	19,5
2	1,0	19,0
3	1,5	18,5

Fonte: Autor, 2018

Após o intervalo de tempo de crescimento das espécies de tomate cultivadas determinou-se o total de sementes germinadas, além de serem feitas medidas do crescimento da raiz e da parte aérea da planta através do uso de um paquímetro digital.

Figura 12 – (A) Tubetes plásticos contendo amostras de misturas entre lodo e substrato e (B) sistema de iluminação artificial utilizado.



Fonte: Autor, 2018.

5 – RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Avaliação dos ensaios em batelada

5.1.1 Tratamento eletroquímico

As características do efluente bruto utilizado durante o tratamento eletroquímico estão disponíveis na Tabela 16, sendo que o desvio dos valores é atribuído à variação da característica do efluente em diferentes dias de coleta e à elevada quantidade de material particulado existente.

Tabela 16 – Características físico-químicas do efluente urbano bruto durante os ensaios eletroquímicos em batelada.

Parâmetro	Valor
Demanda Química de Oxigênio	137,9 ± 54,8 ppm O ₂
Turbidez	409,0 ± 21,7 NTU
Nitrito	1,05 ± 0,80 ppm
Amônia	4,32 ± 2,02 ppm
Potássio	75,0 ± 21,2 ppm
Cloreto	8,05 ± 0,35 ppm
Cloro Livre	0,47 ± 0,06 ppm
Sólidos Suspensos	2.438 ppm
Sólidos Dissolvidos	24.705 ppm
Sólidos Totais	27.143 ppm
Condutividade	0,886 mS cm ⁻¹
pH	7,1 ± 0,1

Fonte: Autor, 2018

A Tabela 17 apresenta o percentual de redução de DQO para o efluente após o tratamento eletroquímico demonstrando que o aumento na concentração de eletrólito demonstrou-se como a única variável que apresentou um efeito significativo para o processo de tratamento eletroquímico a partir de um nível de significância (α) de 5% (Figura 13).

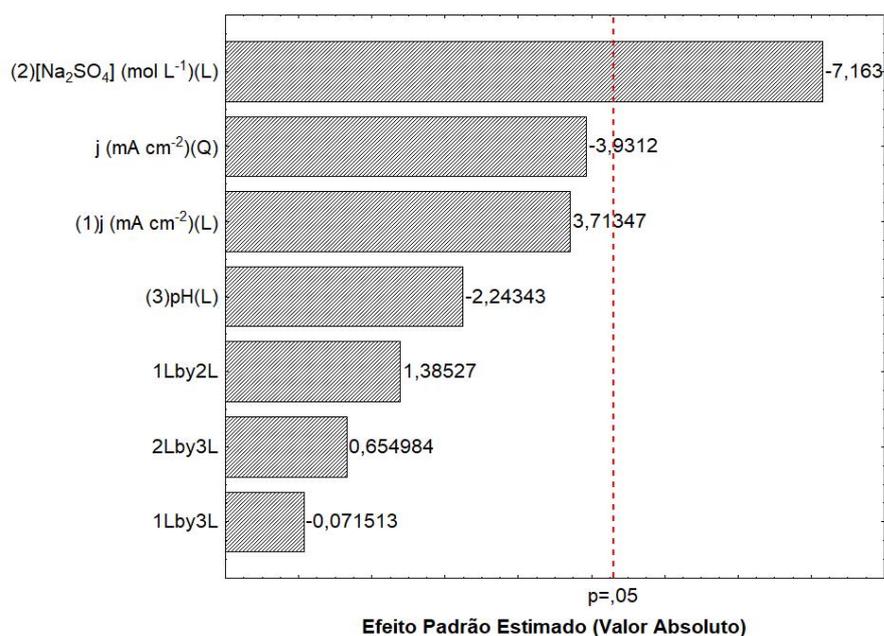
Tabela 17– Percentual de remoção e valores de DQO inicial e final para o tratamento eletroquímico em batelada aplicado a efluente urbano.

J (mA cm ⁻²)	[Na ₂ SO ₄] (mol L ⁻¹)	pH	DQO _{inicial} (ppm O ₂)	DQO _{final} (ppm O ₂)	%DQO _{remoção}
10	0,100	3	85,0	67,0	21,2
10	0,100	3	95,0	80,0	15,8*
10	0,100	7	82,0	82,0	00,0
10	0,100	7	119,0	117,0	01,7*
10	0,010	3	79,0	52,0	34,2
10	0,010	3	139,0	58,0	58,3*
10	0,010	7	76,0	69,0	09,2
10	0,010	7	182,0	92,0	49,4*
50	0,100	3	192,0	121,0	37,0*
50	0,100	3	149,0	82,0	45,0
50	0,100	7	203,0	126,0	38,0
50	0,100	7	236,0	155,0	34,3*
50	0,010	3	79,0	20,0	74,7
50	0,010	3	135,0	31,0	77,0*
50	0,010	7	93,0	82,0	11,8
50	0,010	7	190,0	85,0	55,3*
30	0,055	5	118,0	37,0	68,6*
30	0,055	5	125,0	50,0	60,0*
30	0,055	5	243,0	165,0	32,1

*Condições utilizadas no planejamento experimental com o objetivo de determinar a influência das variáveis estudadas na eficiência do tratamento.

Fonte: Autor, 2018.

Figura 13 – Gráfico de Pareto para o percentual de redução de DQO do tratamento eletroquímico em batelada.

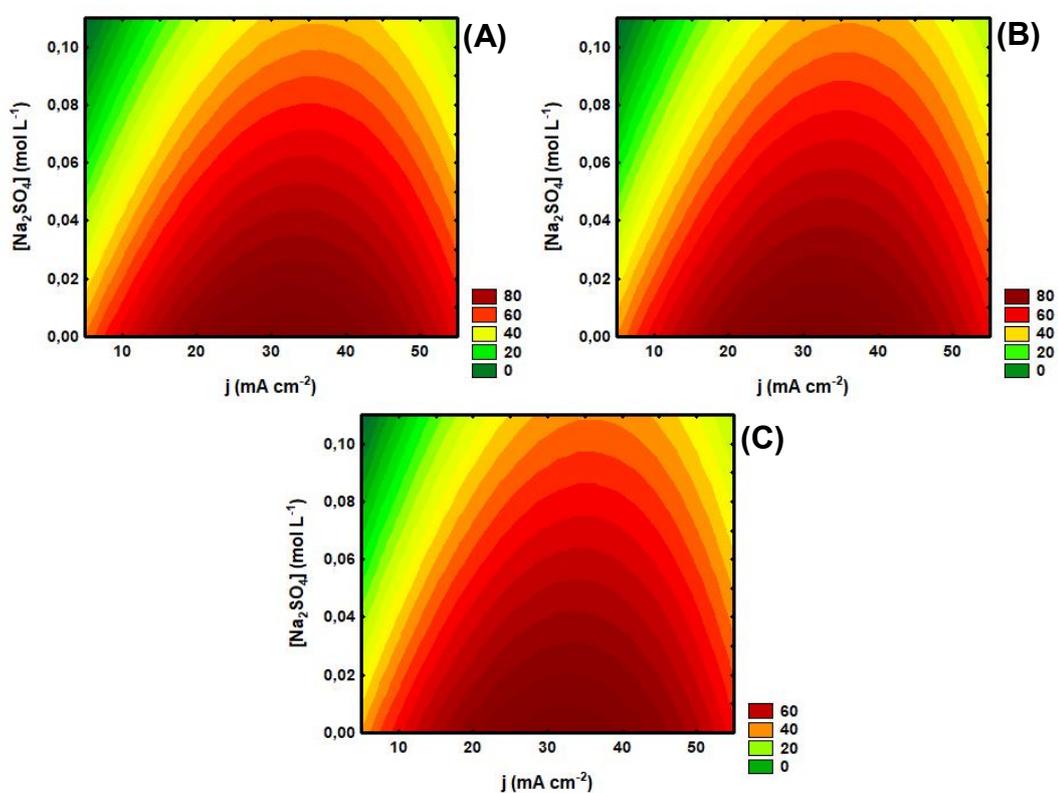


Fonte: Autor, 2018

Onde o efeito negativo gerado pela concentração de Na₂SO₄ (Figuras 13 a

15), pode ser explicado a partir de três fatores: (1) o aumento da temperatura induzido pelo efeito Joule, catalisando as reações eletroquímicas; (2) a formação de uma barreira não condutora na superfície do ânodo, reduzindo seu potencial de oxidação da matéria orgânica (VIJAYAKUMAR *et al.*, 2016); e (3) a interação entre os íons sulfato e o radical hidroxila, o que leva à formação de $S_2O_8^{2-}$ (ZHANG *et al.*, 2015).

Figura 14 – Gráficos de Superfície de Resposta para o percentual de redução de DQO do tratamento eletroquímico associando a densidade de corrente (j) à concentração de Na_2SO_4 em pH (A) 3, (B) 5 e (C) 7.



Fonte: Autor, 2018

O trabalho de Zhang e colaboradores (2015) já aponta que os íons sulfato podem interagir com o radical hidroxila, sequestrando-o do meio (Equação 52) ou gerando $S_2O_8^{2-}$ ($E^\circ = 2,01 V$ vs. EPH), o qual apresenta menor poder de oxidação que o $\cdot OH$ (Equação 53).

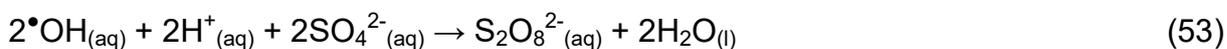
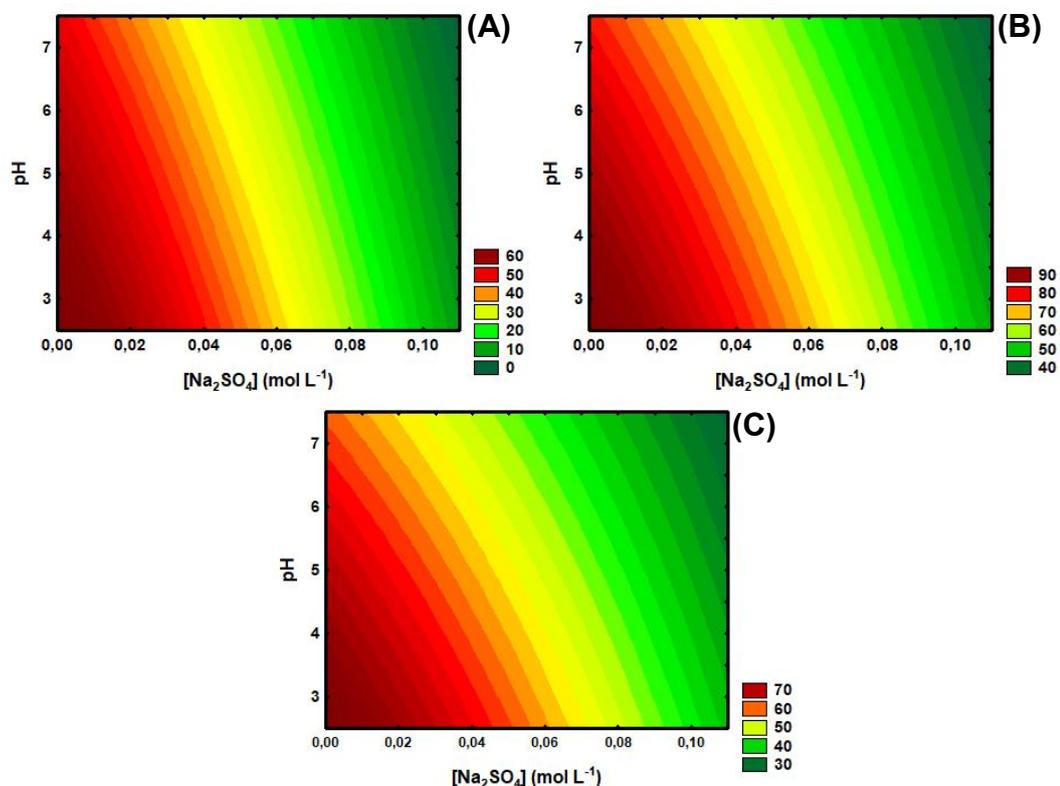


Figura 15– Gráficos de Superfície de Resposta para o percentual de redução de DQO do tratamento eletroquímico associando a concentração de Na_2SO_4 ao pH para valores de densidade de corrente de (A) 10, (B) 30 e (C) 50 mA cm^{-2} .



Fonte: Autor, 2018.

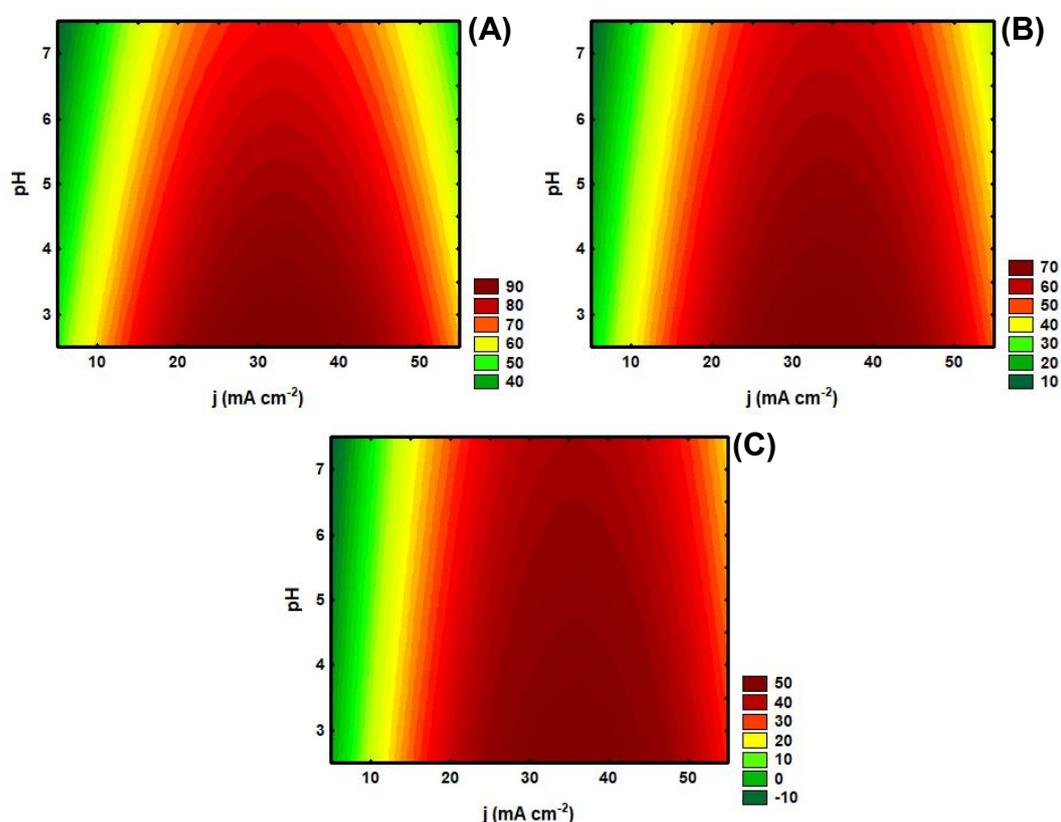
Resultados similares são descritos por Ma e colaboradores (2018) em um estudo acerca da influência da concentração do eletrólito na remoção de Carbono Orgânico Total de águas residuais com baixa condutividade. Os autores citam que a adição de pequenas quantidades de sulfato de sódio promoveu um aumento na taxa de degradação da matéria orgânica. Contudo, com o aumento da concentração de eletrólito observou-se uma redução na eficiência do processo, a qual pode ser potencializada a partir do uso de valores de densidade de corrente elevados (MA *et al.*, 2018).

O aumento do pH de 3 para 7 também demonstrou que não é um parâmetro favorável ao processo de tratamento, apesar de seu efeito na redução de DQO não ter se demonstrado significativo para o nível de confiança adotado (Figuras 13,15 e 16).

A queda na eficiência gerada pelo aumento do pH pode ser explicada pelo equilíbrio químico existente entre as espécies de cloro livre presentes no meio reacional (Tabela 16). Já que em valores de pH baixos há a predominância do ácido

hipocloroso ($E^\circ = 1,50 \text{ V vs. EPH}$) o qual é reconhecidamente um melhor agente oxidante em relação ao íon hipoclorito ($E^\circ = 0,89 \text{ V vs. EPH}$) (Equação 33). A presença e formação destas espécies de cloro ativo durante o tratamento eletroquímico contribui ainda com a desinfecção do meio, a qual não necessita da aplicação de altos valores de densidade de corrente, podendo ocasionar a completa eliminação do conteúdo microbiológico presente na água residual (COTILLAS *et al.*, 2015).

Figura 16– Gráficos de Superfície de Resposta para o percentual de redução de DQO do tratamento eletroquímico associando a densidade de corrente (j) ao pH com concentrações de Na_2SO_4 de (A) 0,010, (B) 0,055 e (C) 0,100 mol L^{-1} .



Fonte: Autor, 2018.

Por outro lado, a densidade de corrente foi o único parâmetro isolado que apresentou-se favorável à redução da DQO (Figuras 14 e 16). Isto pode ser explicado pelo fato da densidade de corrente controlar a geração de espécies oxidantes $\text{M}(\cdot\text{OH})$ no ânodo e de gases no ânodo e no cátodo, além de espécies ativas cloradas (RAO; VENKATARANGAIAH, 2014; MOREIRA *et al.*, 2017). No entanto, este parâmetro não pode ser aumentado indefinidamente, uma vez que a

velocidade das reações parasitárias também é catalisada, podendo levar à diminuição da eficiência da remoção de poluentes e o aumento no consumo energético (Tabela 18) em maiores densidades de corrente (MOREIRA *et al.*, 2017).

Tabela 18– Consumo e Demanda energética para o tratamento eletroquímico em batelada aplicado a efluente urbano.

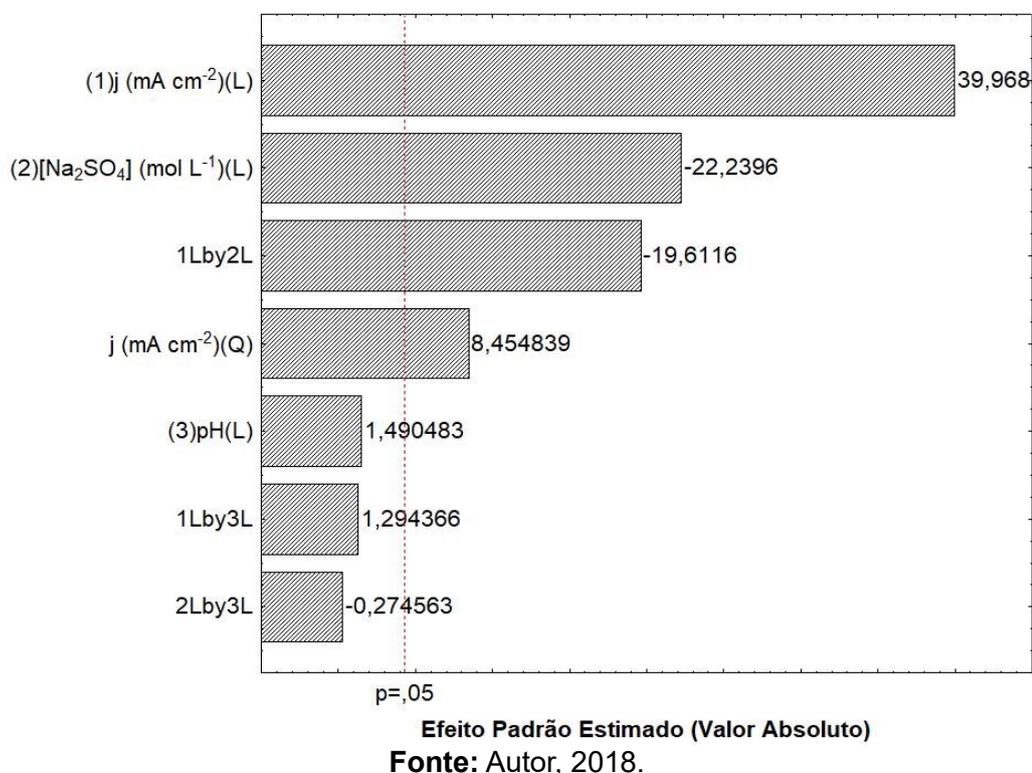
J (mA cm ⁻²)	[Na ₂ SO ₄] (mol L ⁻¹)	pH	Consumo energético (kWh L ⁻¹)	Demanda energética (kWh g ⁻¹)
10	0,100	3	0,00402	0,22333
10	0,100	3	0,00410	0,26947*
10	0,100	7	0,00397	9,92000
10	0,100	7	0,00410	2,04800*
10	0,010	3	0,00832	0,30588
10	0,010	3	0,00806	0,09931*
10	0,010	7	0,00819	1,13778
10	0,010	7	0,00870	0,09671*
50	0,100	3	0,03533	0,49618*
50	0,100	3	0,04122	0,61333
50	0,100	7	0,03456	0,27428
50	0,100	7	0,03930	0,48394*
50	0,010	3	0,09792	1,65405
50	0,010	3	0,10304	0,99077*
50	0,010	7	0,09984	8,91428
50	0,010	7	0,10816	1,02814*
30	0,055	5	0,02112	0,26010*
30	0,055	5	0,02573	0,34213*
30	0,055	5	0,02488	0,31902

*Condições utilizadas no planejamento experimental com o objetivo de determinar a influência das variáveis estudadas na eficiência do tratamento.

Fonte: Autor, 2018.

Além disso, apesar da densidade de corrente aplicada no tratamento eletroquímico em batelada ter se demonstrado como uma variável não significativa na redução da DQO para um nível de confiança de 5% (Figura 13), este fator apresentou um efeito bastante acentuado no consumo energético do tratamento, tal como é apresentado no gráfico de Pareto da Figura 17.

Figura 17 – Gráfico de Pareto para o consumo energético do tratamento eletroquímico em batelada aplicado em efluente urbano.



A Figura 17 demonstra que a densidade de corrente e a concentração do eletrólito contribuíram significativamente de maneira isolada e associada nos valores de consumo energético registrados. Sendo que o aumento na concentração do eletrólito gera um efeito inverso no consumo de energia, seja de forma isolada ou associada. O que é explicado pela redução na resistência ôhmica do meio reacional, facilitando o transporte de carga durante a reação.

O uso de uma baixa concentração de eletrólito acarreta na perda de energia na forma de calor (efeito Joule). Ao mesmo tempo, o aumento na densidade de corrente é influenciado pela concentração de eletrólito na água residual (Figura 17), de modo que maiores valores de corrente elétrica em um meio com maior resistência amplia a perda ôhmica e, por consequência, eleva consideravelmente o consumo de energia.

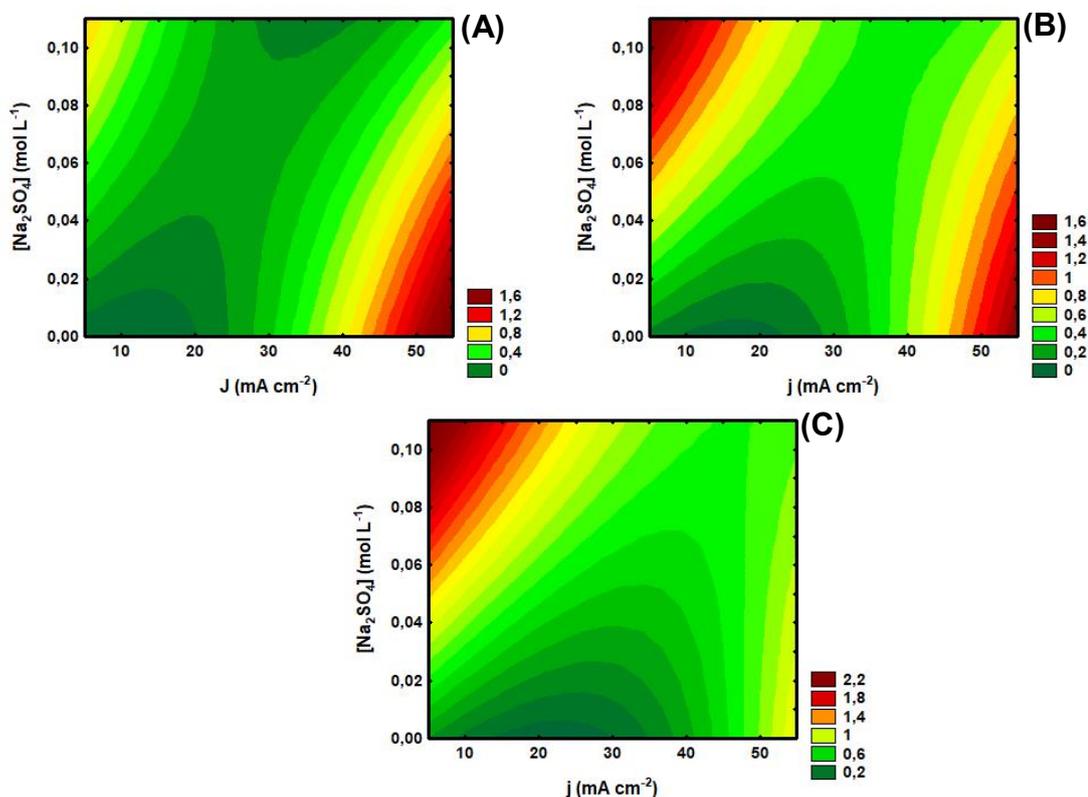
O estudo preliminar ainda demonstrou que as características iniciais do efluente bruto podem interferir de modo mais acentuado na remoção de DQO (Tabela 17), sendo que o consumo energético do tratamento não demonstrou variações consideráveis a partir dos ensaios de reprodutibilidade realizados (Tabela 18). Isto demonstra que apesar da tecnologia ter se apresentado eficiente na

remoção dos contaminantes do meio, chegando a atingir uma remoção de $75,9 \pm 1,2\%$ na DQO em sua condição otimizada ($J = 50 \text{ mA cm}^{-2}$; $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0,010 \text{ mol L}^{-1}$; $\text{pH} = 3$), as taxas de redução dependerão das características do esgoto bruto.

Contudo, os dados (Tabela 18 e Figura 17) demonstraram que o uso das condições otimizadas para redução de Demanda Química de Oxigênio amplia demasiadamente o consumo energético, elevando os custos operacionais da tecnologia estudada. Assim, optou-se por considerar a relação entre a remoção de DQO e o consumo energético a partir do cálculo da demanda energética.

A partir dos valores calculados de demanda energética (Tabela 18) percebe-se que o uso de densidades de corrente elevadas reduz a eficiência do processo de tratamento por meio de uma ampliação na quantidade de energia necessária para remoção dos contaminantes do meio (Figuras 18 e 19). De tal modo que a aplicação de valores intermediários ($15 \text{ mA cm}^{-2} < J < 40 \text{ mA cm}^{-2}$) demonstraram uma ação mais eficiente na redução de Demanda Química de Oxigênio.

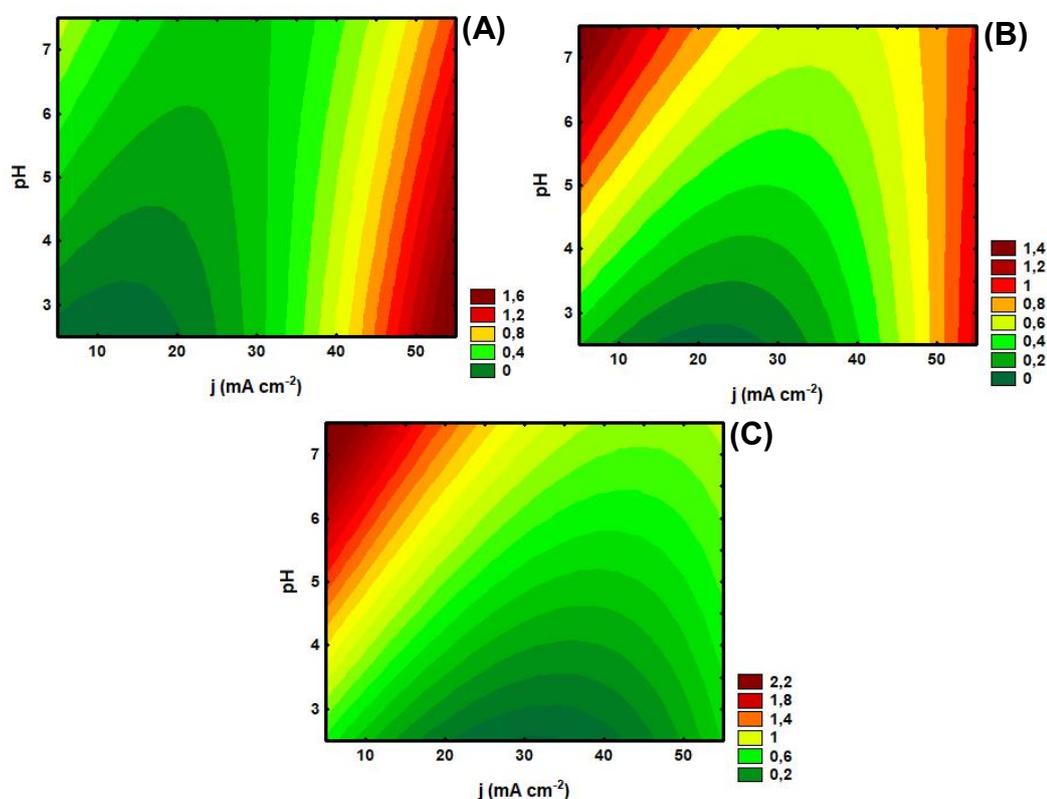
Figura 18 – Gráfico de Superfície de Resposta para a demanda energética do tratamento eletroquímico associando a concentração de Na_2SO_4 à densidade de corrente para valores de pH de (A) 3, (B) 5 e (C) 7.



Fonte: Autor, 2018.

O gráfico de Pareto (Figura 20) apontou ainda que a ação sinérgica entre a densidade de corrente aplicada e a concentração de Na_2SO_4 foi o único fator que apresentou um efeito significativo ($\alpha = 15\%$) para a redução da demanda energética do tratamento eletroquímico em batelada. Esta interação é explicada através da influência que estas duas variáveis apresentam ao consumo energético do processo, tal como já foi visto no gráfico de Pareto para o consumo energético (Figura 17).

Figura 19 – Gráfico de Superfície de Resposta para a demanda energética do tratamento eletroquímico associando o pH à densidade de corrente com concentrações de Na_2SO_4 de (A) 0,010, (B) 0,055 e (C) 0,100 mol L⁻¹.



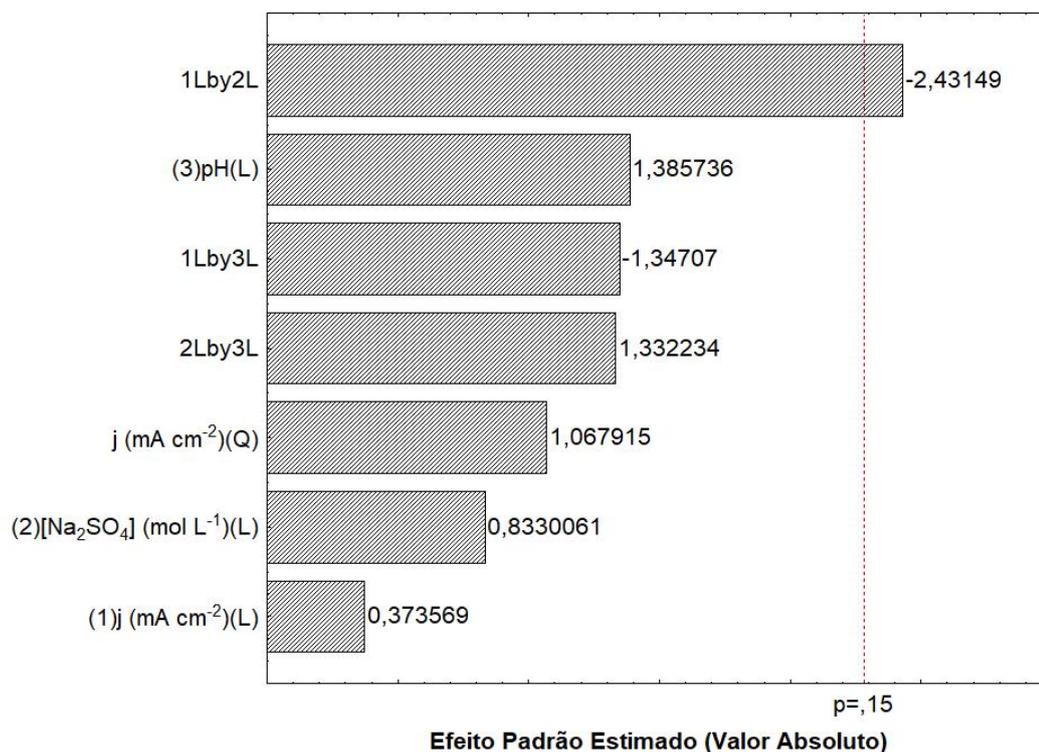
Fonte: Autor, 2018.

A variação do pH, apesar de ter se apresentando como o fator com o segundo maior efeito sobre o processo de tratamento, não se demonstrou significativa para o nível de confiança adotado (Figura 20). O que também é observado no gráfico de superfície de resposta da Figura 21C, onde em valores de densidade de corrente mais elevados a variação na concentração de eletrólito demonstra um efeito superior às alterações de pH.

Contudo, as Figuras 21A e 21B demonstram que para valores de densidade de corrente menores, a redução do pH conduz a uma redução na demanda

energética, a qual deriva da maior disponibilidade de carregadores de carga no meio, além do aumento na eficiência de remoção de DQO a partir da geração de espécies com maior poder de oxidação, tal como o ácido hipocloroso.

Figura 20 – Gráfico de Pareto para a demanda energética do tratamento eletroquímico aplicado a efluente urbano.

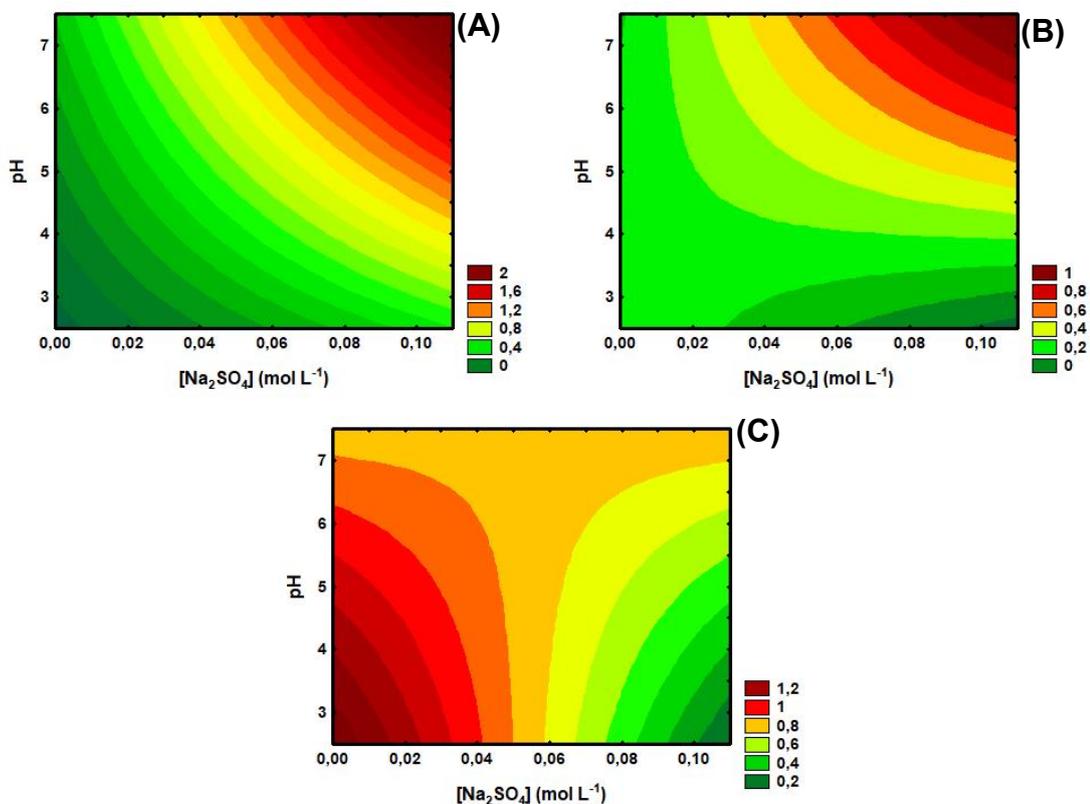


Fonte: Autor, 2018.

Com isso, a condição otimizada para o processo foi obtida a partir do uso de uma densidade de corrente de 30 mA cm^{-2} , com concentração de Na_2SO_4 de $0,055 \text{ mol L}^{-1}$ e pH 5, alcançando uma redução de $53,6 \pm 19,1\%$ de DQO. Acompanhada de uma redução de $76,2\%$ em relação ao consumo energético e de $76,8\%$ em relação à demanda energética da condição otimizada anteriormente.

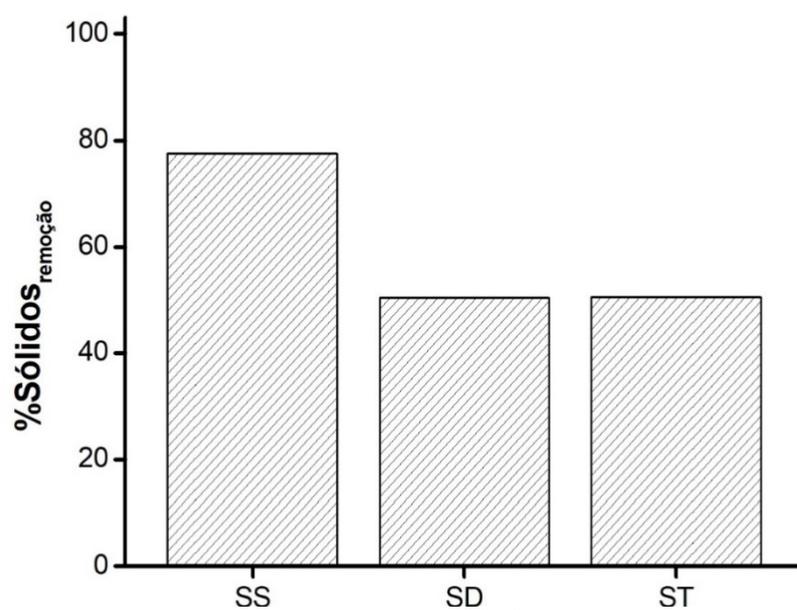
Após a definição das condições otimizadas para a redução da demanda energética do tratamento eletroquímico, estas foram aplicadas na realização de ensaios para avaliar seu potencial de remoção de SS, SD, ST e Turbidez, de modo a melhor caracterizar a eficiência do processo. Tendo sido observado que a técnica contribui significativamente com a remoção de sólidos, atingindo uma redução de $77,59$, $50,38$ e $50,50\%$ para sólidos suspensos, dissolvidos e totais, respectivamente (Figura 22).

Figura 21 – Gráfico de Superfície de Resposta para a demanda energética do tratamento eletroquímico associando o pH à concentração de Na_2SO_4 para densidades de corrente de (A) 10, (B) 30 e (C) 50 mA cm^{-2} .



Fonte: Autor, 2018

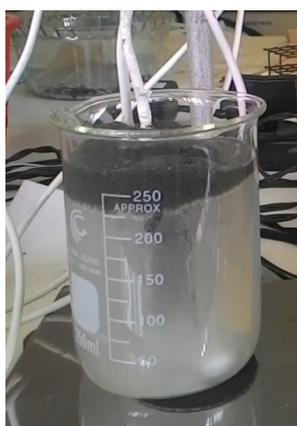
Figura 22 – Gráfico do percentual de redução do teor de sólidos ($\%\text{Sólidos}_{\text{remoção}}$) suspensos (SS), dissolvidos (SD) e totais (ST) para o tratamento eletroquímico.



Fonte: Autor, 2018.

Onde sua maior eficiência na remoção de SS é associada principalmente à eletroflotação, durante a qual há o arraste do material suspenso até a superfície, possibilitando sua posterior remoção (Figura 23). Este mesmo processo de arraste também está associado à remoção de $66,74 \pm 18,07\%$ na Turbidez do efluente, além de contribuir com a redução da carga orgânica, vistas que parte do material orgânico presente encontra-se disponível nos particulados negros apresentados na Figura 23.

Figura 23 – Arraste de material em suspensão durante o tratamento eletroquímico.



Fonte: Autor, 2018

A determinação das concentrações de NH_3 , NO_2^- , K^+ , Cl^- e Cloro Livre antes e depois do tratamento (Tabela 19) demonstra que o efluente apresenta indícios tanto de poluição remota, quanto recente, o que é aferido a partir das concentrações de NO_2 e NH_3 , respectivamente. Sendo que o uso do tratamento eletroquímico possibilitou uma redução de 41,6% para amônia e de 97,1% para nitrito. O que reduz o impacto gerado pela presença do nitrito à vida marinha, visto que tal esgoto, assim como outros casos, são depositados sem tratamento no mar.

Tabela 19– Análise do teor de amônia, cloreto, cloro livre, nitrito e potássio antes e após o tratamento eletroquímico a partir das condições otimizadas para o tratamento eletroquímico em batelada.

Parâmetro	Concentração inicial	Concentração final
Amônia – ppm	$4,32 \pm 2,02$	$2,52 \pm 0,52$
Cloreto - ppm	$8,05 \pm 0,35$	$0,00 \pm 0,00$
Cloro livre - ppm	$0,47 \pm 0,06$	$0,79 \pm 0,07$
Nitrito – ppm	$1,05 \pm 0,80$	$0,03 \pm 0,01$
Potássio – ppm	$75,0 \pm 21,21$	$54,0 \pm 8,49$

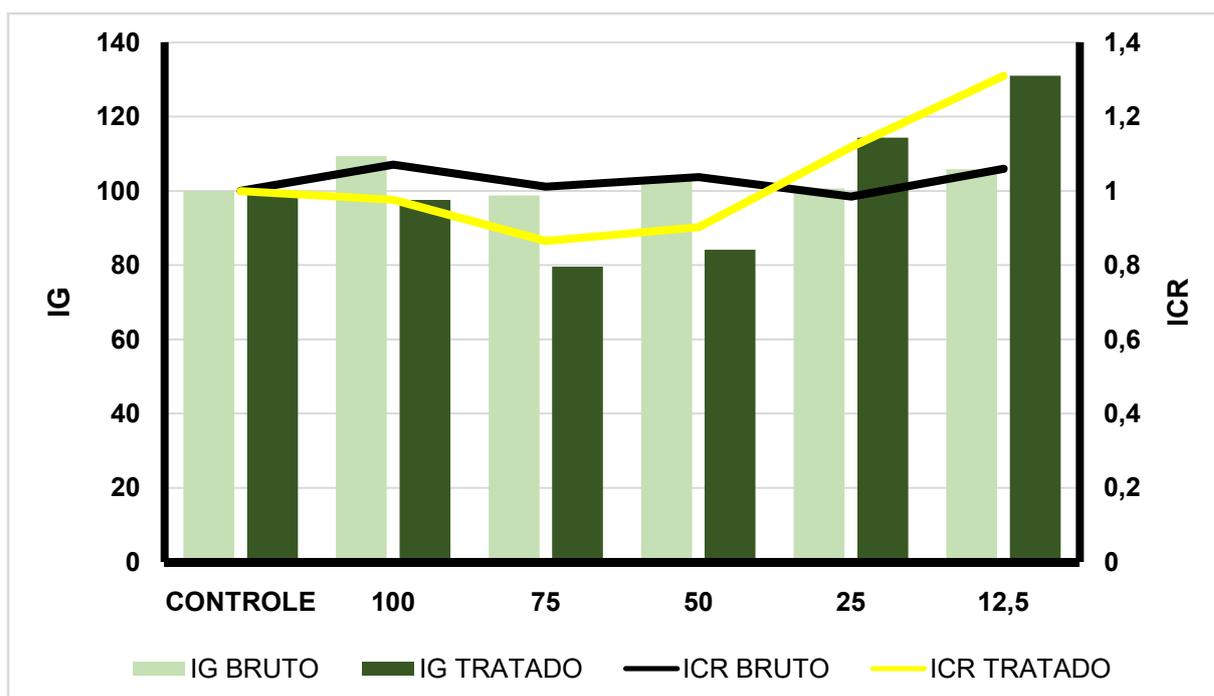
Fonte: Autor, 2018.

A presença de nitrito acarreta efeitos hematológicos e bioquímicos significativos em espécies de peixe *O. niloticus* (COGUN *et al.*, 2017). Sendo que de

acordo com o estudo desenvolvido por Russo e Thurston (1977 *apud* COGUN *et al.*, 2017) a LC_{50} para espécie *Onchorhynchus mykiss* após 96 horas é de 0,24 ppm de nitrito. Logo, o efluente tratado apresentou níveis de nitrito inferiores ao da média letal descrita pelos autores, contribuindo com a redução do efeito tóxico do nitrito.

Tal observação é corroborada pelos testes de toxicidade com *Lactuca sativa* (Figura 24), os quais apresentaram uma redução na fitotoxicidade do esgoto a partir de maiores taxas de germinação e crescimento relativo para as diluições de 25 e 12,5% (v/v) (Figura 24). Enquanto que o aumento na toxicidade dos extratos contendo 100, 75 e 50% (v/v) da água tratada (Figura 24) podem ser atribuídos à formação de compostos intermediários tóxicos durante a reação eletrolítica.

Figura 24– Gráfico de Índice de Germinação (IG) e Índice de Comprimento Relativo (ICR) das radículas para o bioensaio de toxicidade com *Lactuca sativa* com efluente antes e após o tratamento eletroquímico em batelada.



Fonte: Autor, 2018.

Os resultados ainda demonstram o consumo de cloreto e geração de cloro livre, o que também está associado à eficiência do processo para remoção da Demanda Química de Oxigênio. Já que, conforme descreve Rao e Venkatarangaiah (2014), a presença de íons cloreto no meio reacional promove a geração de espécies reativas cloradas, tais como o íon hipoclorito ($E^{\circ}=0,89$ V vs. EPH) e o ácido hipocloroso ($E^{\circ}=1,49$ V vs. EPH) (Equações 31 a 33).

Por outro lado, a baixa remoção ($26,67 \pm 9,43\%$) de potássio observada não prejudica a eficiência do tratamento, já que a presença deste elemento contribui para o reaproveitamento do efluente na fertirrigação. Conforme cita Silva e colaboradores (2009), a fertilização com potássio interfere na qualidade e quantidade de produção de algumas frutas. Tendo em vista que a alta solubilidade deste elemento em água conduz a uma maior lixiviação, reduzindo sua oferta no solo (DUARTE *et al.*, 2013). O teste de ecotoxicidade com sementes de alface corrobora com esta hipótese, demonstrando que, ao ser diluída até concentrações de 25 e 12,5% (v/v), a água tratada contribuiu com o crescimento das radículas das plantas.

O bioensaio de toxicidade com *Artemia salina* demonstrou também que o uso do processo eletroquímico reduziu consideravelmente a toxidez do efluente bruto, apresentando uma baixa mortalidade das larvas mesmo com o uso de 100% da água tratada (Tabela 20). Logo, o uso da tecnologia eletroquímica aplicada no tratamento do esgoto urbano mostra-se vantajoso por reduzir o impacto ambiental que o mesmo causa em espécies de ambiente marinho (*A. salina*), o que estimula ainda mais sua aplicação no tratamento destas águas.

Tabela 20 – Quantidade de larvas de *Artemia salina* vivas após teste de toxicidade para o efluente antes e após o processo eletroquímico em batelada.

Condições	Efluente Bruto			Média	Efluente Tratado			Média
	A1	A2	A3		A1	A2	A3	
Controle	7	9	9	8,3	7	9	9	8,3
3,12	8	8	8	8	9	10	10	9,7
6,25	10	10	9	9,7	5	10	10	8,3
12,5	8	7	10	8,3	10	10	10	10
25	1	9	7	5,7	8	10	10	9,3
50	0	3	1	1,3	10	10	10	10
100	0	0	0	0	8	10	10	9,3

Fonte: Autor, 2018.

Além disto, a condição otimizada possibilitou uma remoção de $53,6 \pm 19,1\%$ na Demanda Química de Oxigênio, a qual se aproxima da obtida por Ghazouani e colaboradores (2017), cujo sistema eletroquímico de filtro-prensa possibilitou uma remoção de 84% da DQO, a qual apresenta-se como a maior taxa de redução de Demanda Química de Oxigênio descrita na literatura até o momento para o

tratamento de efluente urbano a partir do uso de um sistema eletroquímico.

Contudo, é importante salientar que processo de tratamento sugerido por Ghazouani e colaboradores (2017) além de apresentar um tempo de duração de 3 h, também utiliza um efluente urbano pré-tratado por meio de sistemas de lodo ativado e aeração, diferentemente do presente estudo, o qual faz a aplicação direta da tecnologia em um intervalo de tempo de apenas 1 hora, reduzindo os gastos energéticos envolvidos no processo.

Ademais, os ensaios de Ghazouani e colaboradores (2017) fizeram uso de eletrodos de DDB, cujo valor comercial é superior ao dos óxidos metálicos, de modo que além de possibilitar uma eficiência semelhante, o presente estudo contribui na redução dos gastos necessários para implantação de um sistema de tratamento quando comparado com o desenvolvido pelos referidos autores.

5.1.2 Reação de Fenton

O efluente bruto utilizado no estudo de aplicação da reação de Fenton foi caracterizado durante os ensaios, estando os valores descritos na Tabela 21, cujas variações são decorrentes da contaminação difusa à qual o local de coleta está submetido.

A reação de Fenton não apresentou uma redução significativa na Demanda Química de Oxigênio do efluente, chegando a atingir uma remoção de até 25,00% em sua melhor condição (Tabela 22). Estando a baixa eficiência associada à presença de espécies cloradas no efluente (Tabela 21), as quais capturam os íons ferrosos e os radicais hidroxila, reduzindo a taxa de degradação de matéria orgânica pelo processo Fenton (LOURES *et al.*, 2013; KIWI *et al.*, 2000).

A Figura 25 demonstra que o efeito sinérgico entre a concentração de Fe^{2+} e de peróxido de hidrogênio foi o principal responsável pelo processo de tratamento, sendo o único fator com efeito significativo para um nível de confiança de 15%. O que é atribuído à formação do $\cdot\text{OH}$, promovendo a oxidação dos contaminantes presentes, verificando-se que as melhores condições apontadas pelo gráfico de superfície de resposta (Figura 26) correspondem ao máximo e mínimo das concentrações de ambos os reagentes ($[\text{Fe}^{2+}] = 0,1 \text{ mmol L}^{-1}$ e $[\text{H}_2\text{O}_2] = 10 \text{ mmol L}^{-1}$; $[\text{Fe}^{2+}] = 0,5 \text{ mmol L}^{-1}$ e $[\text{H}_2\text{O}_2] = 100 \text{ mmol L}^{-1}$).

Tabela 21 – Características físico-químicas do efluente urbano bruto durante os ensaios via reação de Fenton e cupro-Fenton em batelada.

Parâmetro	Valor
Demanda Química de Oxigênio*	102,6 ± 29,6 ppm O ₂
Turbidez*	863,5 ± 109,8 NTU
Nitrito	0,08 ± 0,04 ppm
Amônia	7,95 ± 2,26 ppm
Potássio	140,0 ± 70,7 ppm
Cloreto	8,05 ± 0,35 ppm
Cloro Livre	0,47 ± 0,06 ppm
Sólidos Suspensos	420 ppm
Sólidos Dissolvidos	24.956 ppm
Sólidos Totais	25.376 ppm
Condutividade	0,886 mS cm ⁻¹
pH	7,1 ± 0,1

*Os valores de DQO e Turbidez para os ensaios de cupro-Fenton são apresentados na Tabela 23.

Fonte: Autor, 2018.

A partir de uma análise das taxas de redução alcançadas durante os ensaios de reprodutibilidade, verificou-se que o uso das maiores concentrações de ferro e peróxido de hidrogênio apresentou uma melhor taxa de redução quando comparado com a segunda condição ($[\text{Fe}^{2+}] = 0,1 \text{ mmol L}^{-1}$ e $[\text{H}_2\text{O}_2] = 10 \text{ mmol L}^{-1}$), tendo partido de valores de DQO inicial similares. Logo, as concentrações otimizadas para a reação de Fenton foram de $0,5 \text{ mmol L}^{-1}$ de íons ferrosos e 100 mmol L^{-1} de peróxido de hidrogênio.

A partir dos resultados obtidos, foram realizados ensaios buscando-se determinar a eficiência do tratamento a partir de reações de Fenton e cupro-Fenton de maneira isolada e associada, já que, tal como aponta Friedrich e colaboradores (2017), o uso do cobre contribui na catálise da reação de Fenton em meios contendo espécies sequestradoras de íons ferrosos.

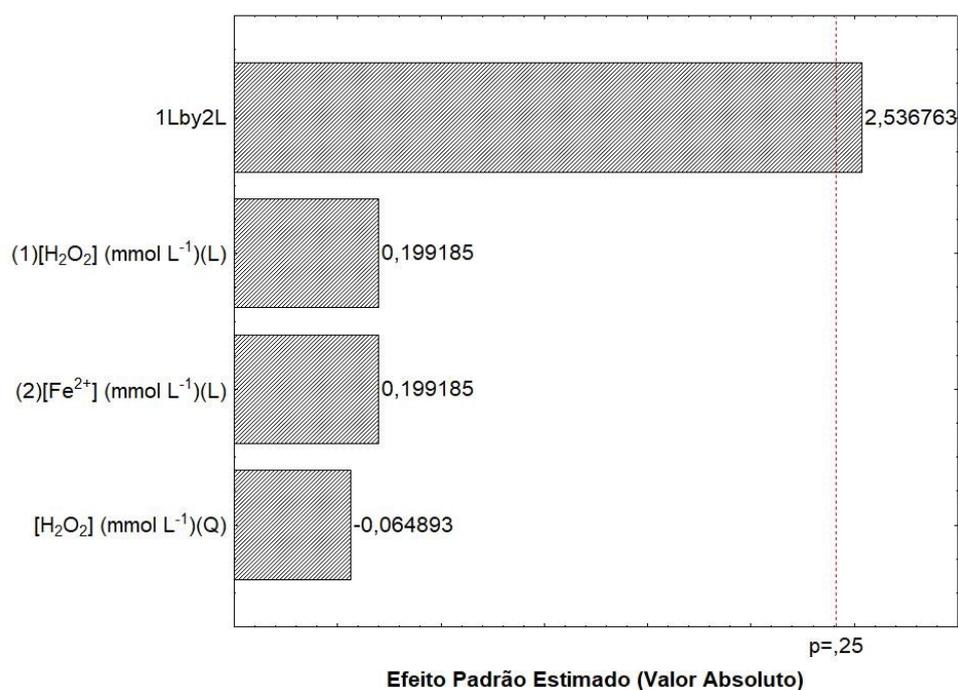
Tabela 22- Taxas de redução de DQO e valores de DQO inicial e final para reação de Fenton aplicada a efluente urbano.

[H ₂ O ₂] (mmol L ⁻¹)	[Fe ²⁺] (mmol L ⁻¹)	DQO _{inicial} (ppm O ₂)	DQO _{final} (ppm O ₂)	%DQO _{remoção}
100	0,1	88	88	0,00*
100	0,5	98	79	19,23*
10	0,1	91	76	16,43*
55	0,3	58	55	04,34*
100	0,1	81	81	00,00
55	0,3	70	60	14,28*
100	0,5	145	109	25,00
10	0,5	140	114	18,75
55	0,3	130	125	03,85
10	0,1	132	122	07,55
10	0,5	96	96	00,00*

*Condições utilizadas no planejamento experimental com o objetivo de determinar a influência das variáveis estudadas na eficiência do tratamento.

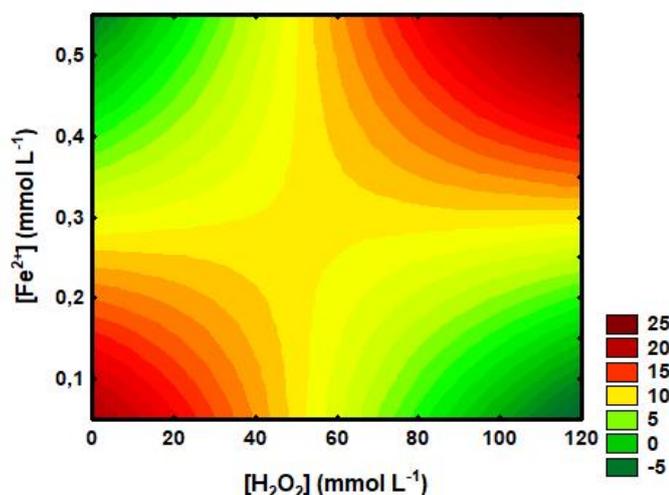
Fonte: Autor, 2018.

Figura 25 – Gráfico de Pareto para a redução da DQO na reação de Fenton com esgoto urbano.



Fonte: Autor, 2018.

Figura 26 – Gráfico de Superfície de Resposta para o percentual de remoção de DQO da reação de Fenton associando as concentrações de Fe^{2+} e H_2O_2 .



Fonte: Autor, 2018.

5.1.3 Reações de Fenton e cupro-Fenton

Os parâmetros físico-químicos do efluente bruto para reação de cupro-Fenton e Fenton de forma isolada e associada foram os mesmos apresentados na Tabela 21 para o processo de Fenton, com exceção apenas da Demanda Química de Oxigênio e Turbidez, cujos valores encontram-se descritos na Tabela 23.

Tabela 23 – Valores de DQO e Turbidez para reação de cupro-Fenton e Fenton em batelada.

Parâmetro	Valor
Demanda Química de Oxigênio	1.352,2 ± 32,0 ppm O ₂
Turbidez	577,5 ± 78,1 NTU

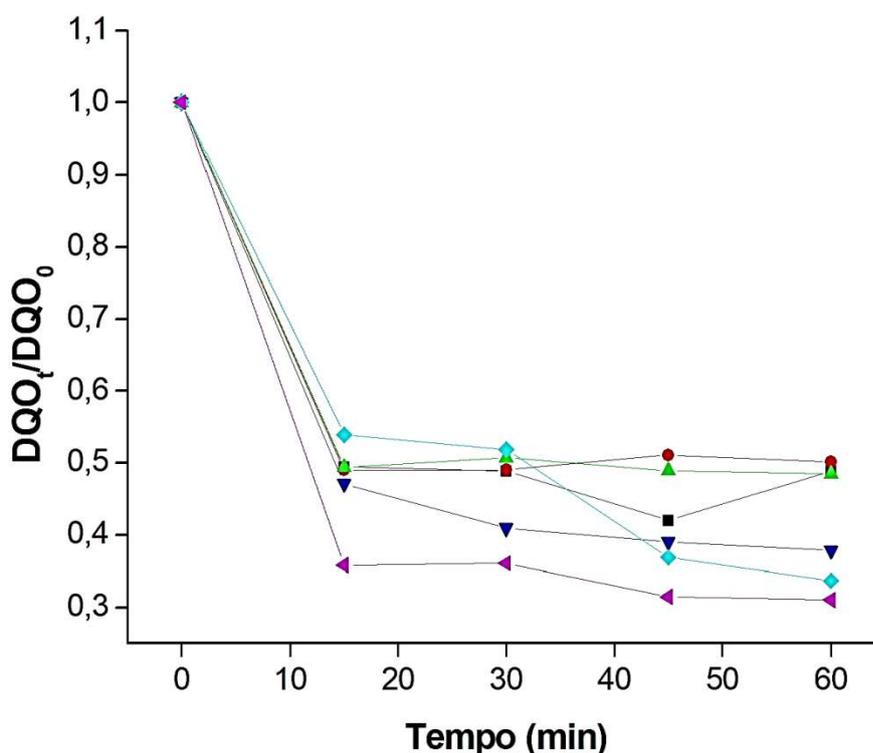
Fonte: Autor, 2018

Conforme apresenta a Figura 27, percebe-se que o uso dos íons cobre promoveu uma redução na eficiência do processo em todas as razões molares testadas. Desta maneira, a reação de Fenton em suas condições otimizadas apresentou o melhor resultado, atingindo inclusive um percentual de tratamento superior àquele descrito durante os testes realizados pelo uso do planejamento experimental.

Tal diferença de resultado pode ser atribuída às mudanças na matriz da água residual decorrentes da imprevisibilidade existente a partir do uso de um efluente real. Nestes ensaios a reação de Fenton possibilitou uma redução de DQO de 68,96

$\pm 2,98\%$, assemelhando-se aos resultados apresentados por Rodríguez-Chueca e colaboradores (2014), que fizeram uso de um reator de foto-Fenton solar em escala piloto, demonstrando um considerável potencial de oxidação dos contaminantes presentes no esgoto urbano.

Figura 27 - Gráfico de redução de DQO em função do tempo para razões molares $\text{Cu}^{2+}:\text{Fe}^{2+}$ de 5:0 (-■-), 4:1 (-●-), 3:2 (-▲-), 2:3 (-▼-), 1:4 (-◆-) e 0:5 (-◀-) adotando-se uma concentração total dos íons de $0,5 \text{ mmol L}^{-1}$ e $[\text{H}_2\text{O}_2]$ de 100 mmol L^{-1} .



Fonte: Autor, 2018.

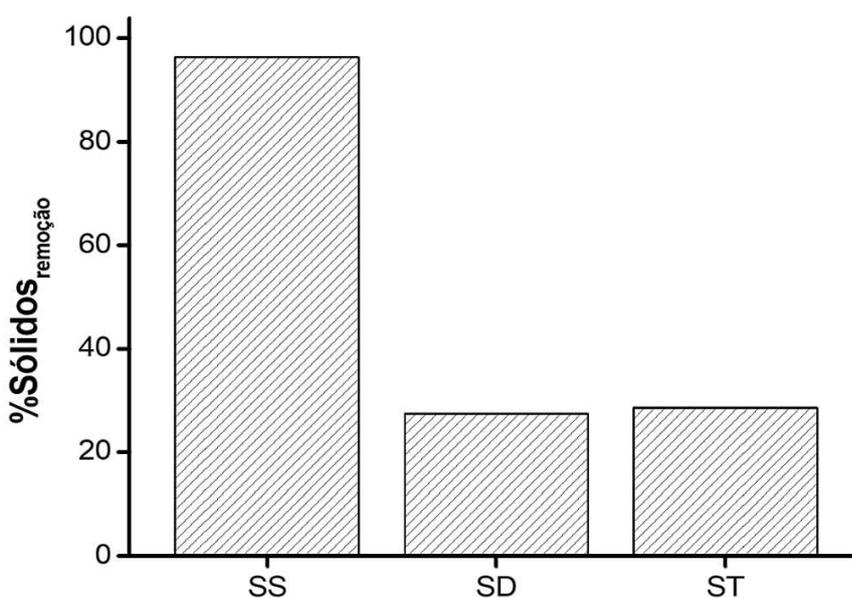
A partir das condições otimizadas para o processo ($[\text{Fe}^{2+}] = 0,5 \text{ mmol L}^{-1}$ e $[\text{H}_2\text{O}_2] = 100 \text{ mmol L}^{-1}$) foram realizados ensaios para caracterização da qualidade da água tratada a partir da análise da remoção de sólidos suspensos, dissolvidos, totais, e Turbidez, tendo a reação de Fenton se demonstrou mais eficiente quando comparada com o processo eletroquímico. Os estudos apresentaram uma redução de 96,19% para SS, 27,36% para SD, 28,5% para ST (Figura 28) e $95,56 \pm 0,48\%$ para Turbidez. Estando essa considerável remoção de SS e Turbidez relacionada com o processo de coagulação química após a neutralização do esgoto tratado.

Ao término da reação de Fenton os flocos de hidróxido de ferro gerados pela elevação do pH promovem o arraste do material em suspensão proporcionando uma significativa remoção da Turbidez e de SS do efluente. Estando este processo

também associado com a redução da matéria orgânica (BADAWY; ALI, 2006) a partir da interação com os flocos e posterior acumulação no lodo gerado.

Os resultados demonstraram ainda que apesar da melhor eficiência da reação de Fenton quanto à degradação do nitrito (95,00%) e potássio (32,46%), não houve uma redução considerável de amônia (6,05%) (Tabela 24).

Figura 28 – Gráfico do percentual de redução do teor de sólidos (%Sólidos_{remoção}) suspensos (SS), dissolvidos (SD) e totais (ST) para a reação de Fenton.



Fonte: Autor, 2018.

Tabela 24– Análise do teor de amônia, cloreto, cloro livre, nitrito e potássio antes e após a reação de Fenton em batelada para as condições otimizadas.

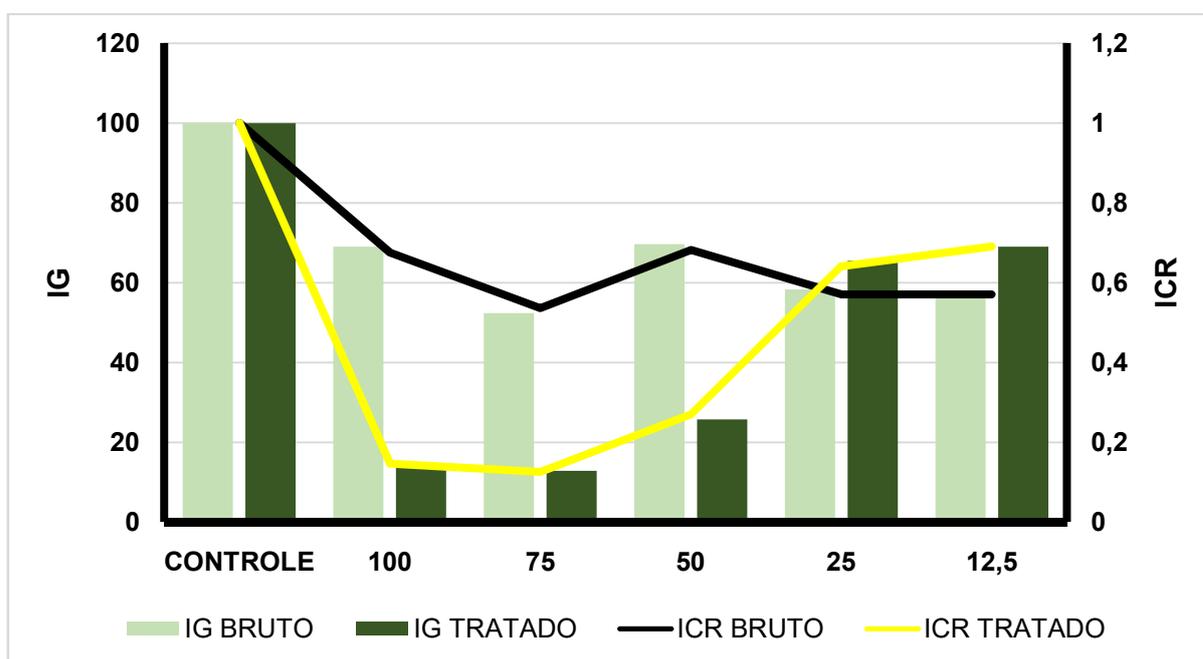
Parâmetro	Concentração inicial	Concentração final
Amônia – ppm	7,95 ± 2,26	7,75 ± 4,10
Cloreto - ppm	8,05 ± 0,35	18,80 ± 0,99
Cloro livre - ppm	0,47 ± 0,06	1,12 ± 0,14
Nitrito – ppm	1,18 ± 0,95	0,03 ± 0,04
Potássio – ppm	140,00 ± 70,71	75,00 ± 49,50

Fonte: Autor, 2018.

Essa baixa eficiência da reação de Fenton quanto à degradação da amônia e no processo de degradação da matéria orgânica pode ser associado à presença de espécies cloradas no meio. Já que os dados apresentados na Tabela 24 demonstram o aumento na concentração de Cl⁻, o qual pode ser atribuído à formação de cloreto férrico, reduzindo a oferta de íons ferrosos em solução. Outro fator determinante está no aumento da concentração de cloro livre, o que pode ter

vido causado pelo sequestro dos radicais hidroxila, originando espécies reativas cloradas (KIWI *et al.*, 2000). Estes dados são ainda corroborados a partir do gráfico da análise de toxicidade com sementes de *Lactuca sativa* (Figura 29), visto que a toxicidade observada pode ser atribuída à presença de peróxido de hidrogênio residual.

Figura 29– Gráfico de Índice de Germinação (IG) e Índice de Comprimento Relativo (ICR) das radículas para o bioensaio de toxicidade com *Lactuca sativa* com efluente antes e após a reação de Fenton em batelada.



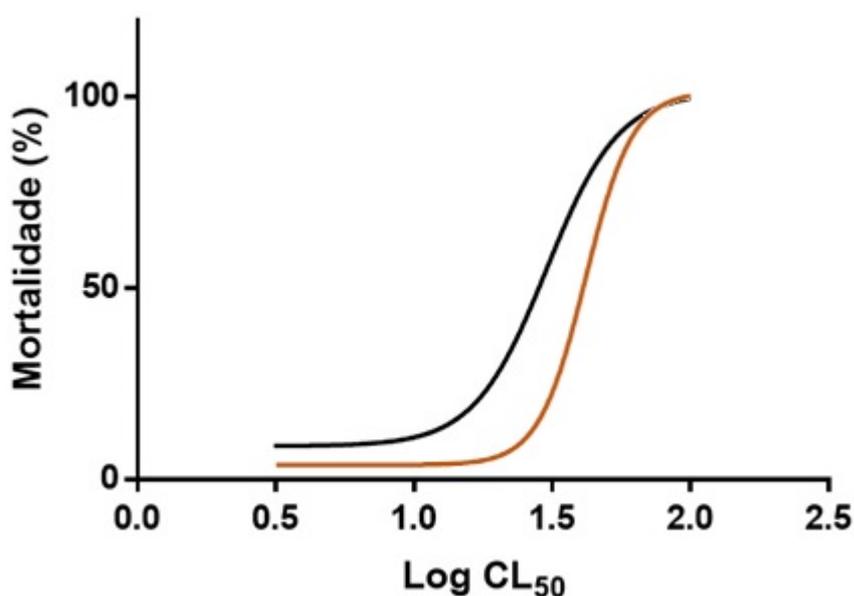
Fonte: Autor, 2018.

A presença de H_2O_2 residual induziu uma redução acentuada nos índices de germinação e crescimento relativo nas frações contendo 100, 75 e 50% de efluente tratado. Havendo uma redução do efeito tóxico a partir das amostras com 25 e 12,5% em volume de esgoto após a reação de Fenton.

Os ensaios de toxicidade com *A. salina*, apresentaram um aumento na CL_{50} (Figura 30), revelando uma redução no efeito tóxico do efluente para estas espécies. Desta forma, o uso da reação de Fenton, tal como o processo eletroquímico, contribui na redução do impacto gerado pelo descarte do esgoto urbano no mar. Porém, com base nos dados da Tabela 26, verifica-se que a reação de Fenton não apresentou a mesma eficiência demonstrada pelo processo eletroquímico, o que está associado ao mesmo fator que induzir a baixa germinação de sementes de *L. sativa*, ou seja, ao peróxido residual. Este oxidante danifica as células dos

organismos presentes no meio induzindo sua mortalidade, reduzindo a eficiência da reação de Fenton na diminuição da toxicidade de efluente urbano. O que instiga a busca de tecnologias que possibilitem minimizar os danos causados pelo H_2O_2 residual após a reação de Fenton.

Figura 30– Gráficos de mortalidade para análise de toxicidade com *Artemia salina* para (—) o efluente bruto (Log CL_{50} = 1,480; R = 0,8263) e (—) após a reação de Fenton (Log CL_{50} = 1,619; R = 0,5280) em batelada.



Fonte: Autor, 2018.

5.1.4 Tratamento eletroquímico seguido de Fenton

O efluente bruto utilizado durante a investigação da eficiência do processo eletroquímico seguido de Fenton foi caracterizado durante os ensaios, estando os valores descritos na Tabela 25.

O uso do processo associado demonstrou uma maior eficiência na remoção de Demanda Química de Oxigênio quando comparado com as tecnologias isoladas (Tabela 26). O que é associado ao pré-tratamento eletroquímico que proporciona a redução de espécies sequestradoras de ferro, ampliando a eficiência da tecnologia Fenton aplicada como etapa secundária do processo.

Sendo que dentre as variáveis investigadas a concentração de Fe^{2+} se apresentou como o único fator significativo ($\alpha = 25\%$) (Figura 31), o que sugere uma maior contribuição do processo de coagulação química, já que esta etapa depende unicamente da concentração de íons ferro em solução. O que é corroborado pelos

resultados apresentados no gráfico de superfície de resposta presente na Figura 32, onde a contribuição gerada pela concentração de H_2O_2 na redução da DQO revela-se inferior à demonstrada pelos íons ferrosos (Figura 31).

Tabela 25 – Características físico-químicas do efluente urbano bruto durante os ensaios eletroquímicos seguidos de Fenton em batelada.

Parâmetro	Valor
Demanda Química de Oxigênio	285,5 ± 39,9 ppm O_2
Turbidez	663,0 ± 65,6 NTU
Nitrito	0,08 ± 0,04 ppm
Amônia	9,05 ± 0,71 ppm
Potássio	150,0 ± 56,6 ppm
Cloreto	8,05 ± 0,35 ppm
Cloro Livre	0,47 ± 0,06 ppm
Sólidos Suspensos	314 ppm
Sólidos Dissolvidos	967 ppm
Sólidos Totais	1.281 ppm
Condutividade	0,886 mS cm^{-1}
pH	7,1 ± 0,1

Fonte: Autor, 2018.

Tabela 26 – Taxas de redução de DQO e valores de DQO inicial e final para tratamento eletroquímico seguido de Fenton aplicado a efluente urbano.

$[\text{Fe}^{2+}]$ (mmol L^{-1})	$[\text{H}_2\text{O}_2]$ (mmol L^{-1})	DQO _{inicial} (ppm O_2)	DQO _{final} (ppm O_2)	%DQO _{remoção}
100	0,1	226	148	34,8*
100	0,5	322	116	64,0*
10	0,1	295	124	58,0*
55	0,3	246	119	51,8*
100	0,1	908	199	75,0
55	0,3	307	115	62,6*
100	0,5	1300	172	86,8
10	0,5	317	89	72,0*
55	0,3	728	121	83,3
10	0,1	1352	341	74,8
10	0,5	510	150	70,5

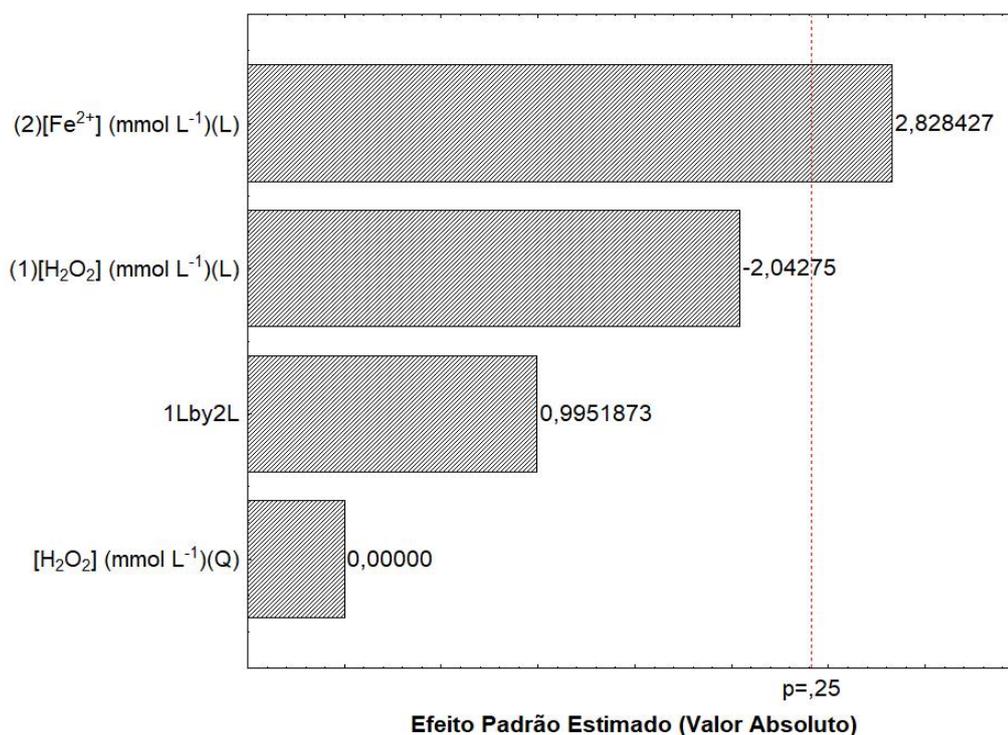
*Condições utilizadas no planejamento experimental com o objetivo de determinar a influência das variáveis estudadas na eficiência do tratamento.

Fonte: Autor, 2018.

Durante os ensaios de reprodutibilidade verificou-se que a DQO inicial induziu um aumento na taxa de remoção, o que pode ser explicado pelo processo de

coagulação, já que a grande parte desta carga orgânica deriva do material em suspensão no efluente. Logo, foi admitida como melhor condição para o tratamento associado o uso de $[\text{Fe}^{2+}] = 0,5 \text{ mmol L}^{-1}$ e $[\text{H}_2\text{O}_2] = 100 \text{ mmol L}^{-1}$, sendo estes valores empregados nos demais ensaios para caracterização da eficiência do processo associado.

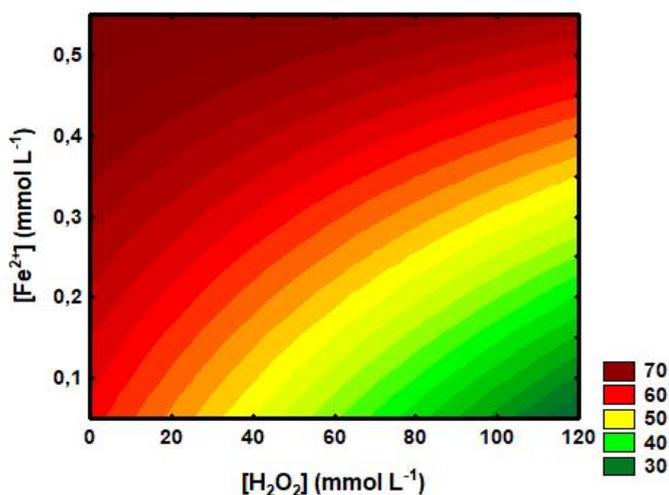
Figura 31 – Gráfico de Pareto para a redução de DQO no tratamento associado via eletroquímico seguido de Fenton com esgoto urbano.



Fonte: Autor, 2018.

A determinação dos teores de SS, SD, ST (Figura 33) e Turbidez a partir do uso das condições otimizadas, demonstraram que o tratamento eletroquímico seguido de Fenton possibilitou remoções de 99,36%, 56,1%, 66,74% e $96,35 \pm 2,55\%$, respectivamente. Sendo que a significativa remoção de SS e Turbidez pode ser associada ao processo de eletroflotação e coagulação, os quais atuam diretamente na remoção dos materiais particulados em suspensão, promovendo a redução destes parâmetros.

Figura 32 – Gráfico de Superfície de Resposta para o percentual de remoção de DQO (%DQO_{remoção}) no tratamento associado via eletroquímico seguido de Fenton relacionando as concentrações de Fe²⁺ e H₂O₂.

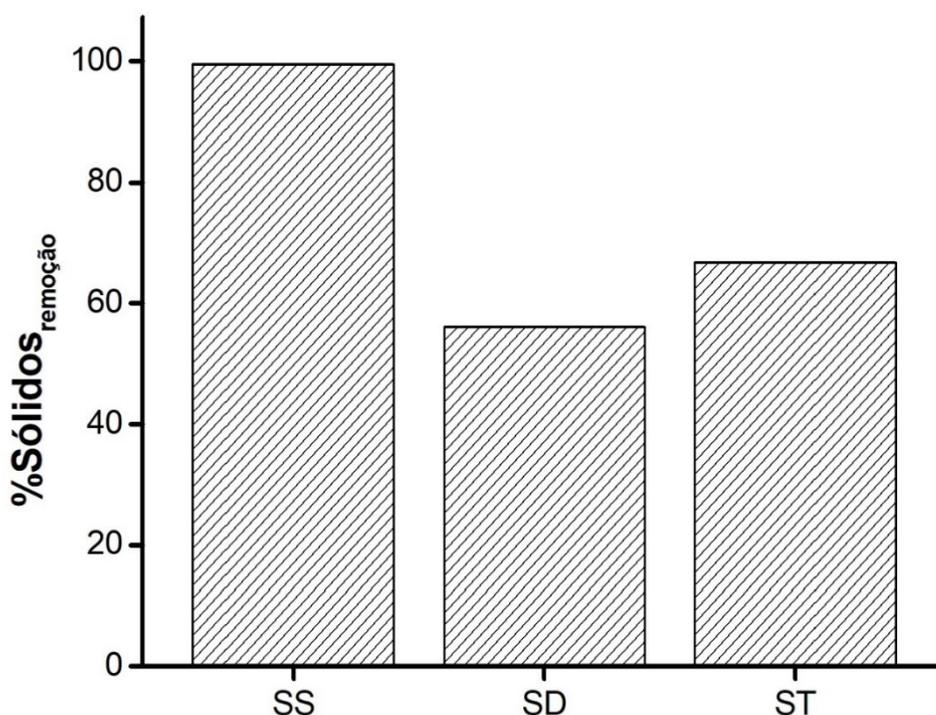


Fonte: Autor, 2018.

Observou-se que a redução no teor de sólidos dissolvidos e totais foi superior à soma da eficiência dos processos individuais, reforçando o efeito sinérgico das tecnologias associadas. Este promoveu uma maior degradação da matéria dissolvida, além de reduzir o tempo de reação eletroquímica, contribuindo para uma redução de 74,90% no consumo energético, reduzindo de $0,0239 \pm 0,002 \text{ kWh L}^{-1}$ para $0,006 \pm 0,000 \text{ kWh L}^{-1}$.

A associação das técnicas contribuiu ainda na redução da concentração de cloreto através do pré-tratamento eletroquímico, minimizando o sequestro de íons ferro, o que justifica a baixa concentração de Cl⁻ encontrada ao término da reação (Tabela 27). Tal como pode ser observado na aplicação do tratamento eletroquímico isoladamente, há a geração de cloro ativo durante este processo, o que contribui para um menor ataque aos radicais hidroxila gerados durante a reação de Fenton.

Figura 33 – Gráfico do percentual de redução do teor de sólidos (%Sólidos_{remoção}) suspensos (SS), dissolvidos (SD) e totais (ST) para o tratamento associado via eletroquímico seguido de Fenton.



Fonte: Autor, 2018.

Tabela 27– Análise do teor de amônia, cloreto, cloro livre, nitrito e potássio antes e após o tratamento eletroquímico seguido de Fenton partir das condições otimizadas.

Parâmetro	Concentração inicial	Concentração final
Amônia – ppm	9,05 ± 0,71	10,75 ± 0,35
Cloreto - ppm	8,05 ± 0,35	0,05 ± 0,07
Cloro livre - ppm	0,47 ± 0,06	0,86 ± 0,06
Nitrito – ppm	0,08 ± 0,04	0,08 ± 0,04
Potássio – ppm	150 ± 56,57	100,00 ± 14,14

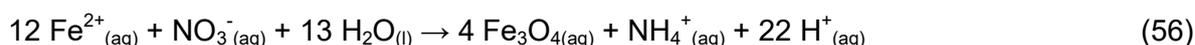
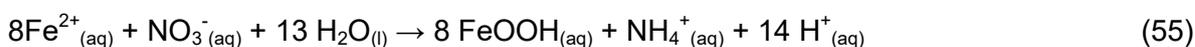
Fonte: Autor, 2018.

A técnica associada apresentou uma baixa capacidade na degradação das espécies nitrogenadas (NH_3 e NO_2^-), sendo observado inclusive um aumento quanto à concentração de amônia. O que também foi observado no estudo de Maletzky e Bauer (1998), os quais avaliaram a degradação de compostos orgânicos contendo nitrogênio a partir da reação de foto-Fenton. Conforme citam os autores, uma das possíveis explicações é o pH em que o processo acontece, já que em um meio ácido o grupo amina é protonado, possibilitando a geração de amônio (NH_4^+) (MALETZKY; BAUER, 1998). Sendo que a mudança no pH durante o processo de neutralização

no fim da reação de Fenton favorece a produção de NH_3 diante da reação de equilíbrio das espécies de amônia (Equação 54) (EMMERSON *et al.*, 1980 *apud* LIN; WU, 1996).



Além disso, Ottley e colaboradores (1997) descrevem que o surgimento do amônio também pode ocorrer através da interação entre íons ferrosos e nitrato, tal como é apresentado nas Equações 55 e 56, o que contribui com a formação da amônia (Equação 54) durante a neutralização ao término do tratamento.

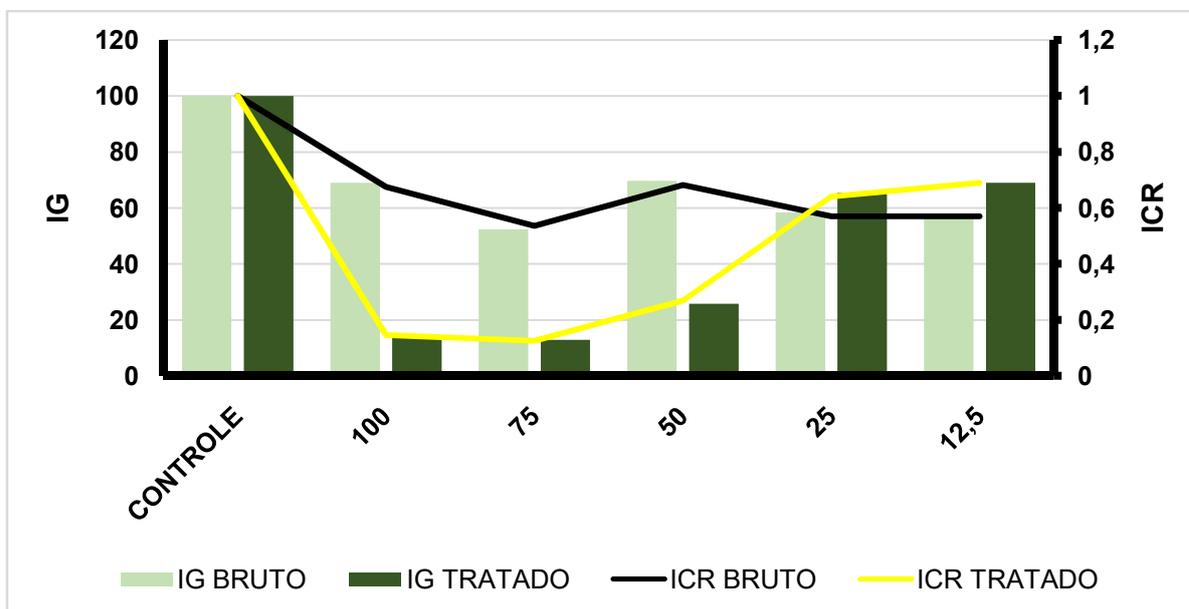


A realização dos bioensaios de toxicidade com *Lactuca sativa* demonstraram ainda que as frações contendo 100, 75 e 50% da água tratada apresentaram um aumento no efeito tóxico (Figura 34). O que é associado à presença do H_2O_2 residual após o tratamento via Fenton, tendo em vista a similaridade de comportamento nas análises de fitotoxicidade entre o tratamento associado e a reação de Fenton de maneira isolada.

Este mesmo fator interferiu nos ensaios de toxicidade com *A. salina*, tendo em vista que como demonstra a Figura 35 a CL_{50} teve uma redução, o que indica o aumento no efeito tóxico após o tratamento. O que é novamente atribuído ao H_2O_2 residual que prejudica a sobrevivência das larvas de camarão, pois danifica as células destes animais, ocasionando a morte das espécies.

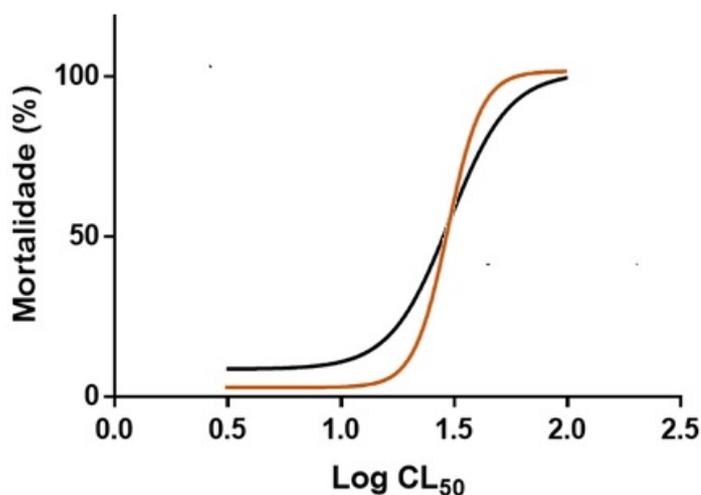
Uma das alternativas para o contorno do problema identificado é o uso da catálise UV que foi aplicado durante os ensaios em fluxo contínuo. Esta tecnologia contribui para um maior consumo do H_2O_2 durante a reação, proporcionando menores concentrações deste reagente ao término do processo.

Figura 34– Gráfico de Índice de Germinação (IG) e Índice de Comprimento Relativo (ICR) das radículas para o bioensaio de toxicidade com *Lactuca sativa* com efluente antes e após o processo eletroquímico seguido de Fenton em batelada.



Fonte: Autor, 2018.

Figura 35– Gráficos de mortalidade para análise de toxicidade com *Artemia salina* para (—) o efluente bruto ($\text{Log CL}_{50} = 1,480$; $R = 0,8263$) e (—) após o processo eletroquímico seguido de Fenton ($\text{Log CL}_{50} = 1,475$; $R = 0,9789$) em batelada.



Fonte: Autor, 2018.

5.2 Avaliação dos ensaios em fluxo contínuo

5.2.1 Tratamento eletroquímico

O efluente bruto utilizado durante a investigação da eficiência do processo

eletroquímico em fluxo contínuo foi caracterizado durante os ensaios, estando os valores descritos na Tabela 28.

Tabela 28 – Características físico-químicas do efluente urbano bruto durante os ensaios eletroquímicos em fluxo contínuo.

Parâmetro	Valor
Demanda Química de Oxigênio	811,8 ± 232,7 ppm O ₂
Turbidez	677,7 ± 158,5 NTU
Nitrito	2,08 ± 0,00 ppm
Amônia	6,03 ± 0,04 ppm
Potássio	220,0 ± 42,4 ppm
Cloreto	40,0 ± 0,0 ppm
Cloro Livre	0,74 ± 0,01 ppm
Sólidos Suspensos	64 ppm
Sólidos Dissolvidos	310 ppm
Sólidos Totais	374 ppm
pH	7,1 ± 0,1

Fonte: Autor, 2018.

A realização dos ensaios em fluxo contínuo, além de possibilitar o tratamento de um maior volume de água em um intervalo de tempo reduzido, também apresentou um aumento na eficiência de remoção da carga orgânica presente no efluente (Tabela 29). Onde a concentração do eletrólito novamente figurou como a única variável significativa ($\alpha = 30\%$) na redução da DQO, apesar de seu efeito ter se apresentado inferior ao do processo em batelada (Figura 36).

Esta influência negativa da concentração de Na₂SO₄ já foi abordada anteriormente, podendo ser associada a três fatores que podem agir de forma isolada ou conjunta, sendo eles: o efeito Joule, a barreira elétrica ou a interação entre o SO₄²⁻ e os radicais hidroxila. Logo, apesar do aumento de eletrólito contribuir para redução do consumo energético (Tabela 30), há uma consequente redução na degradação da carga orgânica (Figuras 37 e 38).

O aumento no pH também se demonstrou desfavorável à redução da DQO (Figuras 36, 37 e 39), estando este comportamento mais uma vez relacionado com a formação das espécies de cloro ativo. Pois, o equilíbrio apresentado pela Equação 33 é altamente dependente do pH do meio, sendo que a formação do ácido hipocloroso ocorre em ambientes com baixo valor de pH.

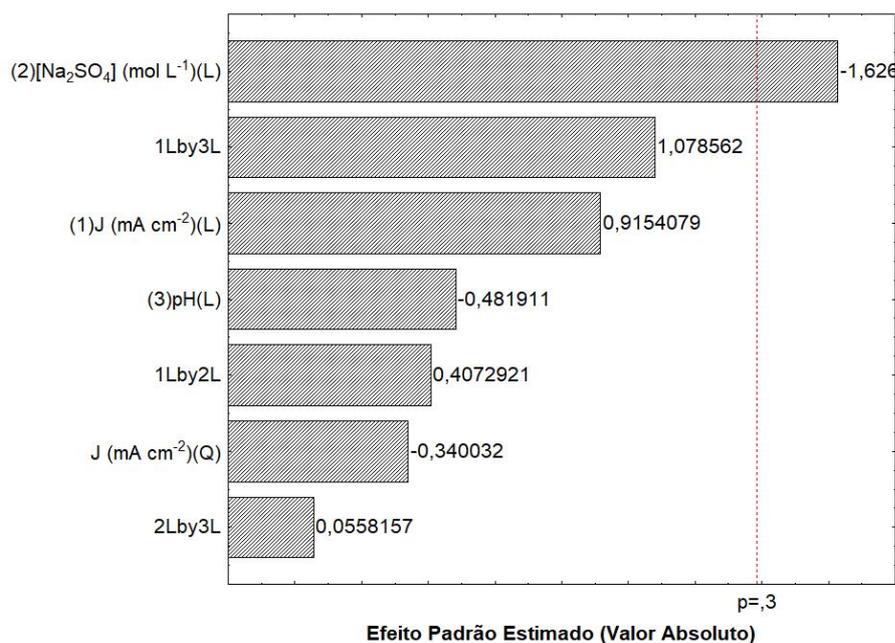
Tabela 29– Percentual de remoção e valores de DQO inicial e final para o tratamento eletroquímico em fluxo contínuo aplicado a efluente urbano.

J (mA cm ⁻²)	[Na ₂ SO ₄] (mol L ⁻¹)	pH	DQO _{inicial} (ppm O ₂)	DQO _{final} (ppm O ₂)	%DQO _{remoção}
17,8	0,100	3	436	387	11,24
17,8	0,100	3	537	175	67,41*
17,8	0,100	7	111	97	12,61
17,8	0,100	7	119	97	18,49*
17,8	0,010	3	391	137	64,96
17,8	0,010	3	519	108	79,19*
17,8	0,010	7	296	79	73,31
17,8	0,010	7	736	181	75,41*
53,3	0,100	3	177	92	48,02*
53,3	0,100	3	128	27	78,91
53,3	0,100	7	673	108	83,95
53,3	0,100	7	791	138	82,55*
53,3	0,010	3	930	204	78,06
53,3	0,010	3	953	66	93,07*
53,3	0,010	7	875	353	59,66
53,3	0,010	7	1056	225	78,69*
35,6	0,055	5	1096	236	78,47*
35,6	0,055	5	1080	212	80,37
35,6	0,055	5	1091	326	70,12*

*Condições utilizadas no planejamento experimental com o objetivo de determinar a influência das variáveis estudadas na eficiência do tratamento.

Fonte: Autor, 2018.

Figura 36 – Gráfico de Pareto para a redução de DQO no tratamento eletroquímico em fluxo contínuo com esgoto urbano.



Fonte: Autor, 2018.

Tabela 30– Consumo e Demanda energética para o tratamento eletroquímico em fluxo contínuo aplicado a efluente urbano.

J (mA cm ⁻²)	[Na ₂ SO ₄] (mol L ⁻¹)	pH	Consumo energético (kWh L ⁻¹)	Demanda energética (kWh g ⁻¹)
17,8	0,100	3	0,00078	0,01588
17,8	0,100	3	0,00086	0,00238*
17,8	0,100	7	0,00080	0,05684
17,8	0,100	7	0,00082	0,03754*
17,8	0,010	3	0,00157	0,00620
17,8	0,010	3	0,00189	0,00460*
17,8	0,010	7	0,00204	0,00941
17,8	0,010	7	0,00194	0,00349*
53,3	0,100	3	0,00448	0,05276*
53,3	0,100	3	0,00369	0,03655
53,3	0,100	7	0,00415	0,00734
53,3	0,100	7	0,00398	0,00610*
53,3	0,010	3	0,01243	0,01713
53,3	0,010	3	0,01249	0,01408*
53,3	0,010	7	0,01301	0,02492
53,3	0,010	7	0,01374	0,01654*
35,6	0,055	5	0,00278	0,00323*
35,6	0,055	5	0,00301	0,00347
35,6	0,055	5	0,00263	0,00344*

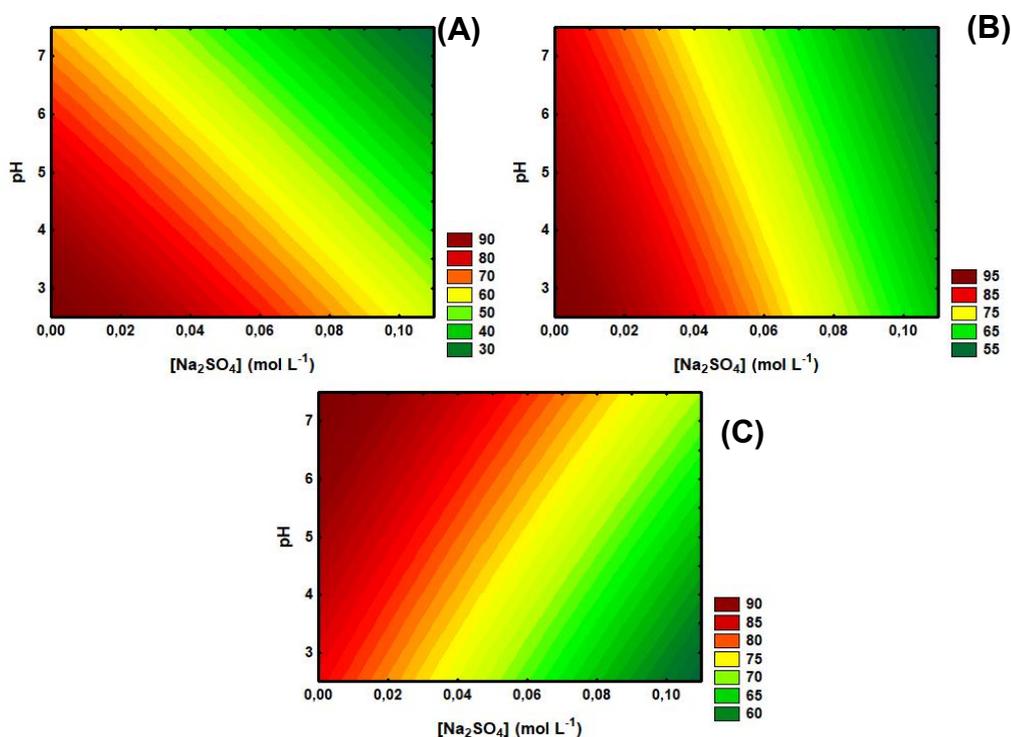
*Condições utilizadas no planejamento experimental com o objetivo de determinar a influência das variáveis estudadas na eficiência do tratamento.

Fonte: Autor, 2018.

Tal condição favorece a associação das tecnologias investigadas, tendo em vista que as reações de Fenton e foto-Fenton apresentam maior eficiência em pH 3, valor este que também apresentou consideráveis taxas de remoção de Demanda Química de Oxigênio (Tabela 29).

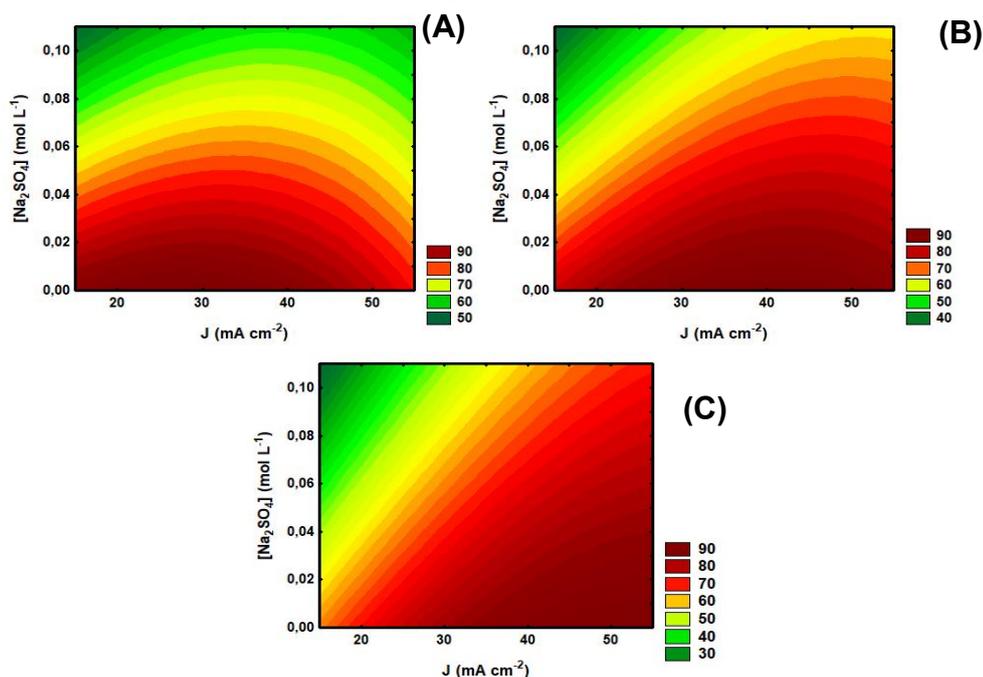
Apesar da densidade de corrente não ter demonstrado um efeito significativo para redução da Demanda Química de Oxigênio, o gráfico de Pareto para o consumo energético apresenta-a, em conjunto com a concentração de eletrólito, como um fator significativo para $\alpha = 5\%$ (Figura 40). Além disso, a formação de gases no processo de eletrólise está diretamente relacionada com a corrente elétrica aplicada, de modo que o aumento na densidade de corrente aumenta a densidade gasosa em solução, possibilitando um maior arraste dos materiais em suspensão até a superfície do reator.

Figura 37– Gráficos de Superfície de Resposta para percentual de remoção de DQO do tratamento eletroquímico associando o pH e a concentração de eletrólito com densidades de corrente iguais a (A) 17,8, (B) 35,6 e (C) 53,3 mA cm⁻².



Fonte: Autor, 2018.

Figura 38– Gráficos de Superfície de Resposta para percentual de remoção de DQO do tratamento eletroquímico associando a concentração de eletrólito e a densidade de corrente com valores de pH iguais a (A) 3, (B) 5 e (C) 7.

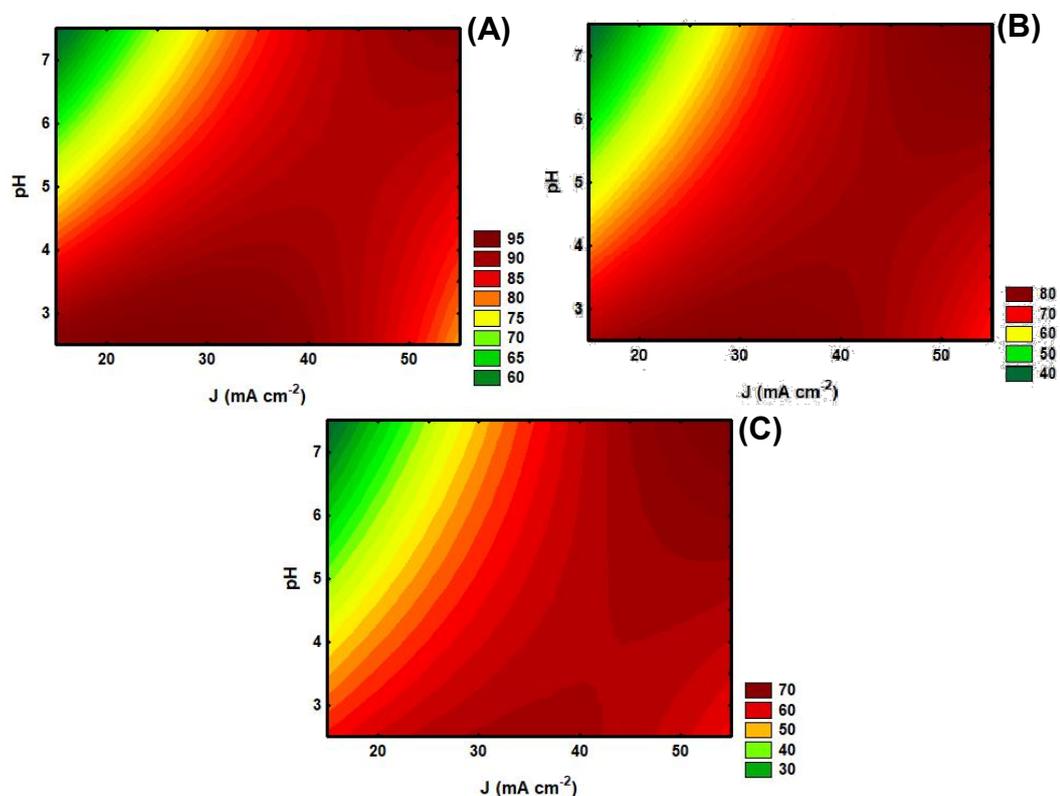


Fonte: Autor, 2018.

A eletroflotação é ainda beneficiada pela própria geometria do sistema, tendo em vista que o reator de coluna amplia a região flotante, na qual uma espécie de malha gasosa conduz os particulados presentes no meio até a superfície, podendo ser posteriormente removida. Porém, como forma de melhor avaliar as condições otimizadas para o tratamento eletroquímico em fluxo contínuo também foi realizada a análise da demanda energética necessária para remoção da DQO, estando os valores calculados presentes na Tabela 30.

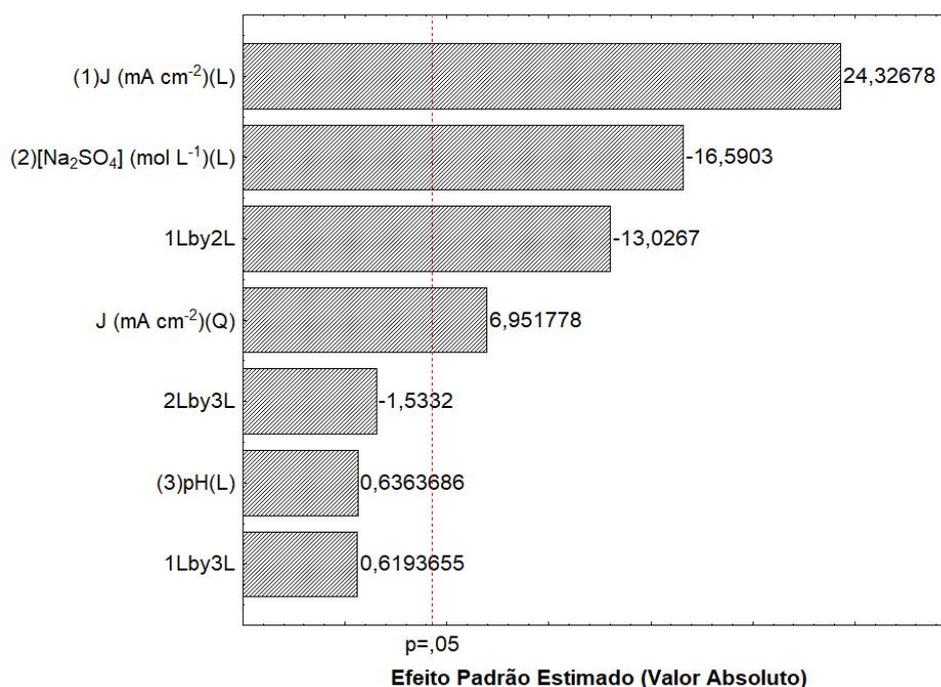
A partir dos ensaios de reprodutibilidade percebeu-se que a demanda energética não apresenta grandes variações quanto à eficiência, demonstrando uma mesma tendência no comportamento dos dados apesar das mudanças do meio reacional (Tabela 30). Em contrapartida, a taxa de remoção de DQO varia com base nos valores iniciais de Demanda Química de Oxigênio, dificultando a comparação entre as condições investigadas (Tabela 29).

Figura 39– Gráficos de Superfície de Resposta para percentual de remoção de DQO do tratamento eletroquímico associando o pH e a densidade de corrente com concentrações de eletrólito iguais a (A) 0,010, (B) 0,055 e (C) 0,100 mol L⁻¹.



Fonte: Autor, 2018.

Figura 40 – Gráfico de Pareto para o consumo energético no tratamento em fluxo contínuo via processo eletroquímico com esgoto urbano.



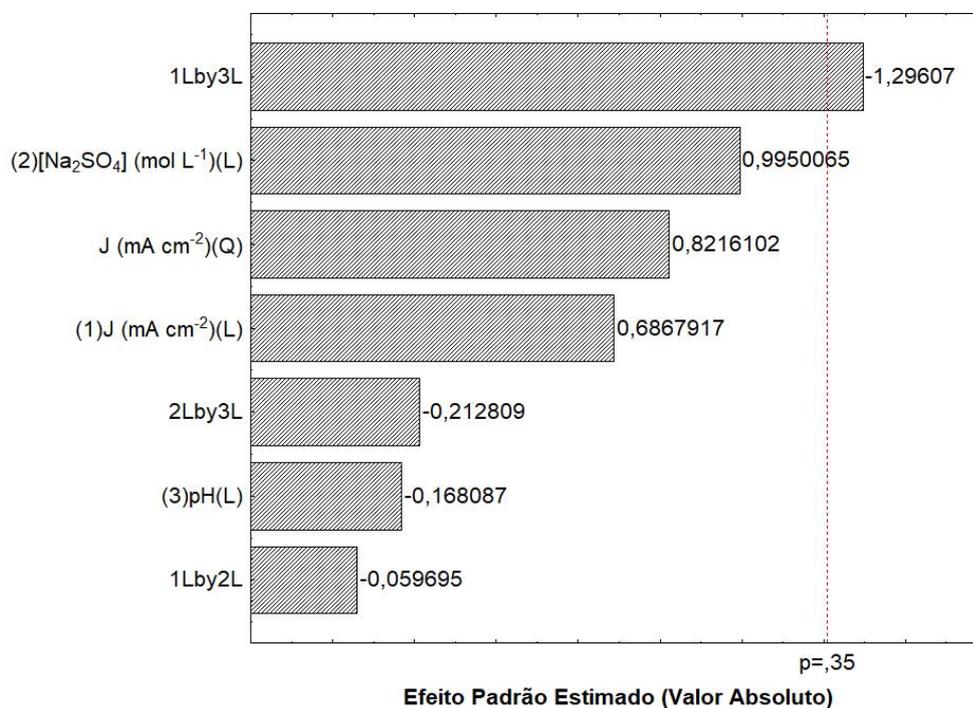
Fonte: Autor, 2018.

O gráfico de Pareto para demanda energética (Figura 41) descreve que o efeito das variáveis investigadas na redução da demanda energética para o processo de tratamento é baixo quando comparado ao tratamento eletroquímico em batelada. Onde a ação sinérgica da densidade de corrente e o pH foi o único fator a apresentar uma contribuição significativa ($\alpha = 35\%$) na reação.

Este comportamento pode ser explicado através dos processos de eletrocloração e eletroflotação. No primeiro caso, tem-se que a formação de espécies de cloro ativo é determinada pela interação entre a densidade de corrente aplicada e o pH do meio, sendo que o aumento na acidez contribui na geração de ácido hipocloroso, cujo potencial de redução é superior ao apresentado pelo íon hipoclorito (MARTÍNEZ-PACHÓN *et al.*, 2018).

Enquanto isso a eletroflotação é determinada pela presença de íons H⁺ no meio, cuja disponibilidade proporciona uma maior formação de H_{2(g)} na superfície catódica. O efeito destas variáveis pode ser observado ainda nos gráficos de superfície de respostas das Figuras 42 e 43, nos quais o uso de valores de pH mais baixos proporciona uma menor demanda energética para a maioria dos tratamentos.

Figura 41 – Gráfico de Pareto para a demanda energética no tratamento em fluxo contínuo via processo eletroquímico com esgoto urbano.

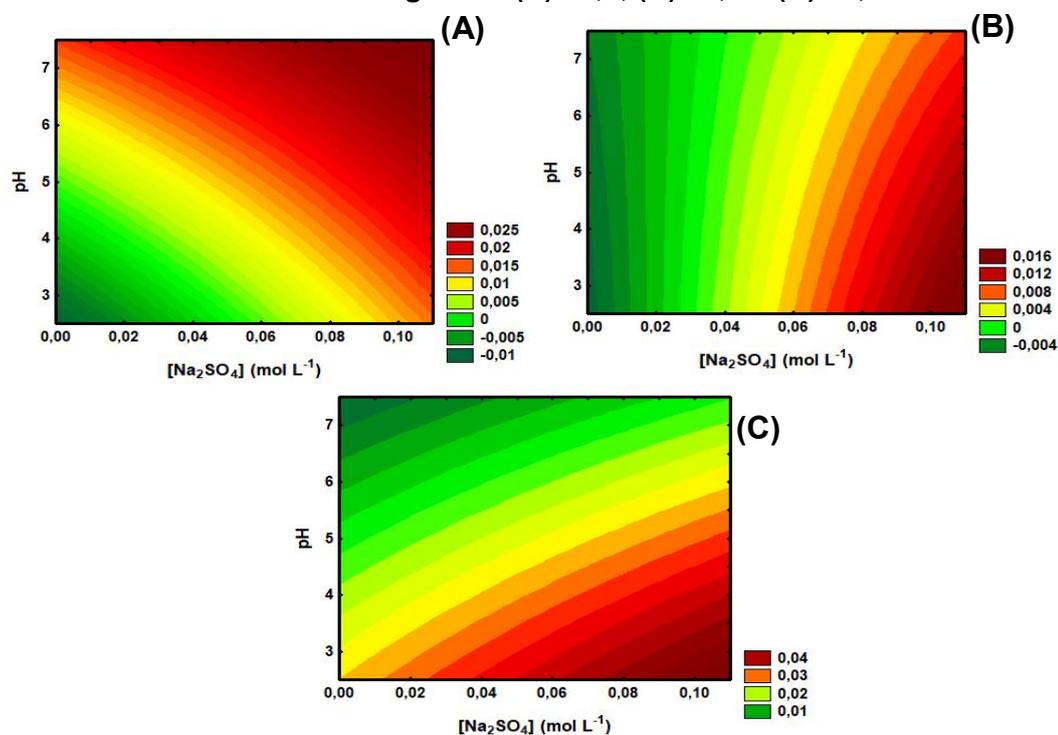


Fonte: Autor, 2018.

Ao mesmo tempo, o aumento na corrente elétrica aplicada mostrou-se desfavorável ao processo (Figuras 43 e 44) na maioria das condições estudadas, sendo que apenas nos casos em que houve a aplicação dos maiores valores de densidade de corrente e pH percebeu-se uma alteração no comportamento do sistema. O que pode ser explicado pela resistência do meio reacional, a qual passa a influenciar a taxa de demanda energética, tornando o efeito da concentração de eletrólito mais acentuado.

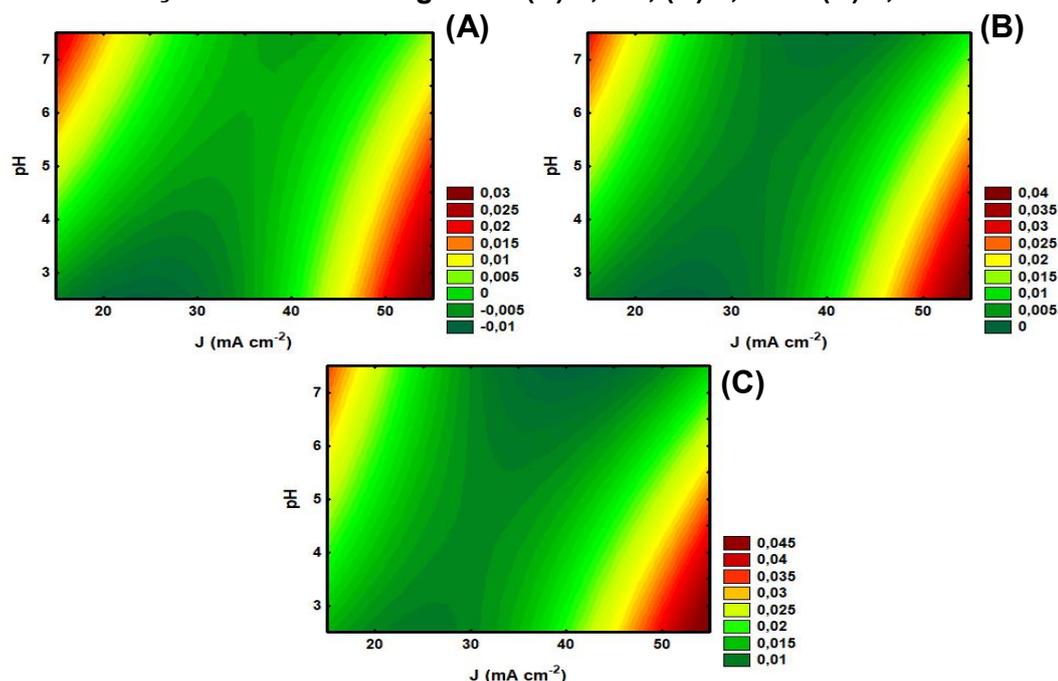
A partir da verificação dos resultados (Figuras 42 a 44) verificou-se que a condição otimizada para demanda energética foi alcançada a partir do uso de uma densidade de corrente de 17,8 mA cm⁻², com concentração de Na₂SO₄ de 0,010 mol L⁻¹ e pH 3, cuja demanda variou entre 0,004 e 0,006 kWh g⁻¹. Tais condições foram adotadas para realização de ensaios posteriores objetivando uma melhor caracterização do potencial de tratamento do sistema eletroquímico em fluxo contínuo.

Figura 42– Gráficos de Superfície de Resposta para demanda energética (kWh g^{-1}) do tratamento eletroquímico associando o pH e a concentração de eletrólito com densidades de corrente iguais a (A) 17,8, (B) 35,6 e (C) 53,3 mA cm^{-2} .



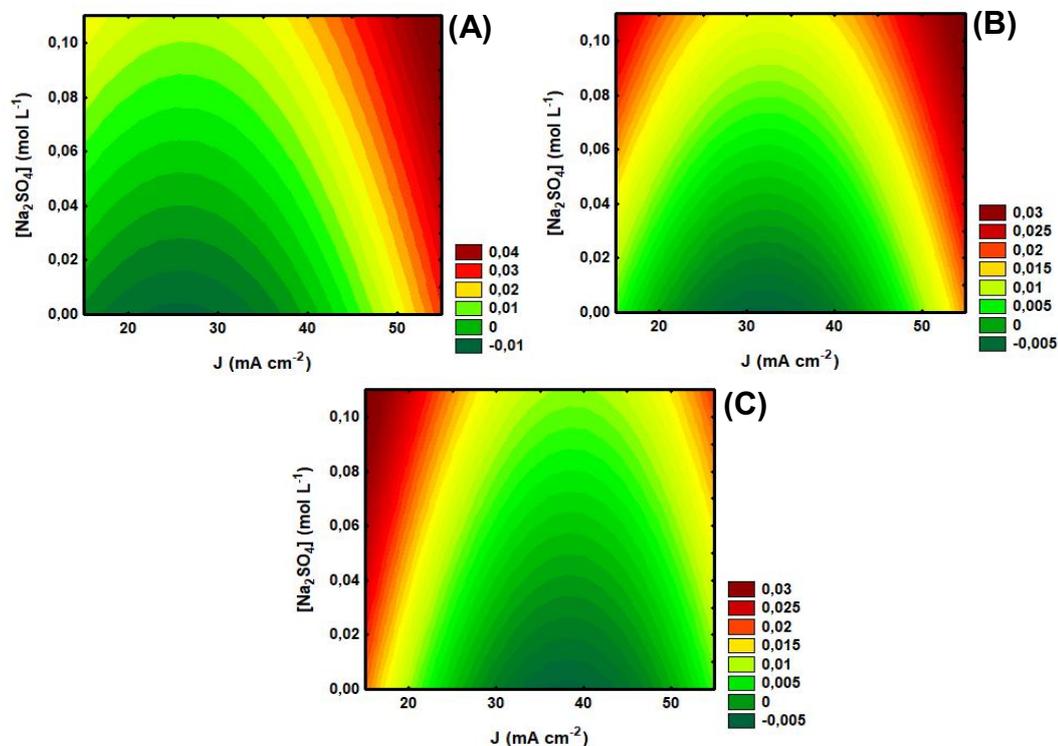
Fonte: Autor, 2018.

Figura 43– Gráficos de Superfície de Resposta para demanda energética (kWh g^{-1}) do tratamento eletroquímico associando o pH e a densidade de corrente com concentrações de eletrólito iguais a (A) 0,010, (B) 0,055 e (C) 0,100 mol L^{-1} .



Fonte: Autor, 2018.

Figura 44– Gráficos de Superfície de Resposta para demanda energética (kWh g^{-1}) do tratamento eletroquímico associando a concentração de eletrólito e a densidade de corrente com valores de pH iguais a (A) 3, (B) 5 e (C) 7.

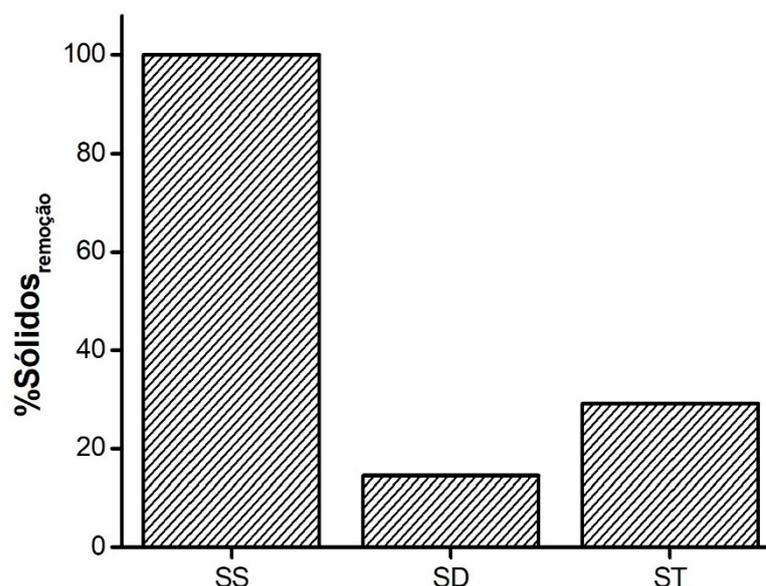


Fonte: Autor, 2018.

Para isso realizou-se a determinação do teor de sólidos suspensos, dissolvidos e totais (Figura 45), obtendo-se remoções de 100, 14,5 e 29,1% para SS, SD e ST, respectivamente, onde a considerável remoção de SS é atribuída principalmente ao processo de eletroflotação. O que também explica a alta redução na turbidez do efluente ($80,2 \pm 14,0\%$), já que a “malha de gases” gerada pelo processo eletroquímico induz a remoção do material particulado existente.

Neste processo, o aumento da região flotante (área compreendida entre a posição dos eletrodos e ponto de entrada do efluente) no reator amplia a vantagem da eletroflotação. Pois durante o movimento descendente do fluxo de água residual há a geração de barreiras ascendentes por parte dos gases gerados, que dificultam sua passagem até a saída do reator, arrastando os contaminantes até a parte superior, na qual poderão ser facilmente removidos por processos físicos, tal como um raspador de espuma.

Figura 45 – Gráfico do percentual de redução do teor de sólidos (%Sólidos_{remoção}) suspensos (SS), dissolvidos (SD) e totais (ST) para o tratamento eletroquímico em fluxo contínuo.



Fonte: Autor, 2018.

As análises de cloreto para a condição otimizada do tratamento eletroquímico em fluxo contínuo apresentam ainda uma redução na concentração de íons Cl^- durante o processo. Contudo, diferentemente da aplicação da eletrólise em batelada, a reação em fluxo contínuo também demonstrou uma redução no teor de cloro livre (Tabela 31).

Tabela 31– Análise do teor de amônia, cloreto, cloro livre, nitrito e potássio antes e após o tratamento eletroquímico em fluxo contínuo a partir da condição otimizada.

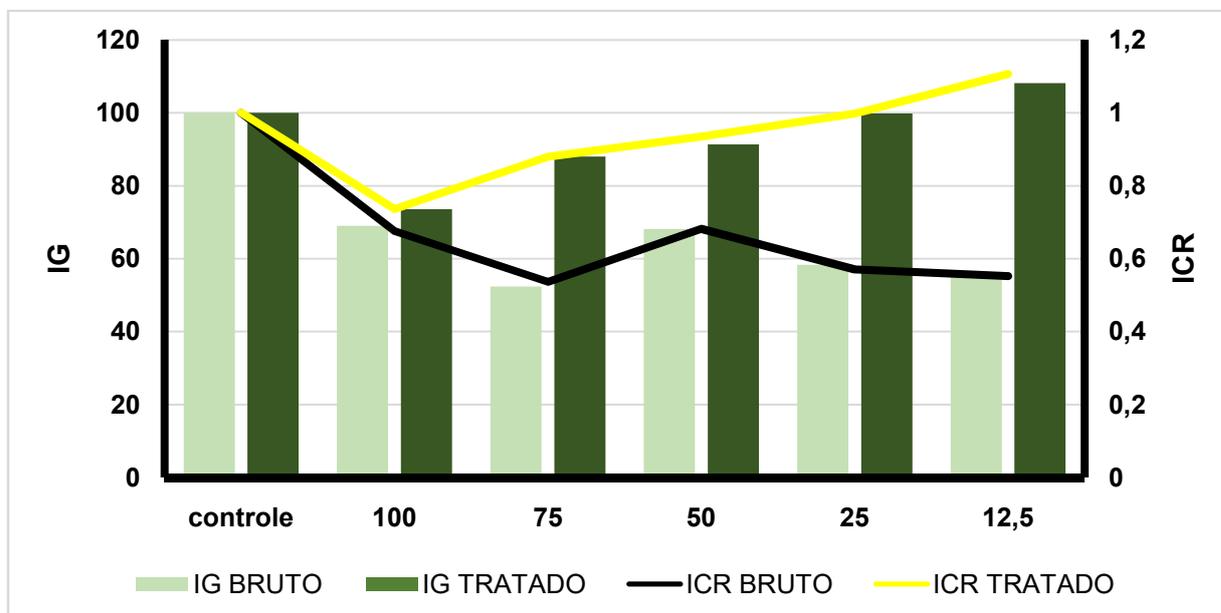
Parâmetro	Concentração inicial	Concentração final
Amônia – ppm	$6,03 \pm 0,04$	$6,64 \pm 0,06$
Cloreto - ppm	$40,0 \pm 0,0$	$25 \pm 7,07$
Cloro livre - ppm	$0,74 \pm 0,01$	$0,44 \pm 0,00$
Nitrito – ppm	$2,08 \pm 0,00$	$0,30 \pm 0,03$
Potássio – ppm	$220,00 \pm 42,43$	$90,00 \pm 14,14$

Fonte: Autor, 2018.

Esta redução pode estar associada ao próprio fluxo do efluente, visto que as espécies geradas são conduzidas através do fluxo de água, o qual reduz ainda o tempo de contato entre a solução e o eletrodo, diminuindo a taxa de consumo de conversão de íons cloreto. Todavia, este fator demonstrou-se relevante diante das análises de toxicidade com *Lactuca sativa* (Figura 46), onde o aumento no índice de germinação para todas as diluições testadas pode ser associado a um menor teor de

cloro livre após a reação.

Figura 46– Gráfico de Índice de Germinação (IG) e Índice de Comprimento Relativo (ICR) das radículas para o bioensaio de toxicidade com *Lactuca sativa* com efluente antes e após o tratamento eletroquímico em fluxo contínuo.



Fonte: Autor, 2018.

A tecnologia testada apresentou ainda um aumento no teor de amônia durante o tratamento, podendo isto ter contribuído ainda para o aumento no índice de crescimento relativo das sementes de alface, já que a NH_3 é um nutriente importante para o processo de desenvolvimento vegetal. Tais resultados, associados à redução de 85,6% e 59,1% para as concentrações de nitrito e potássio no meio reacional, demonstram a possibilidade de reuso do esgoto tratado eletroquimicamente em fluxo contínuo para fins agrícolas, tal como a irrigação de campos de mamona e girassol para produção de biocombustível. Tal aplicação agrega valor ao processo de tratamento, possibilitando sua inserção em uma cadeia produtiva que eleva seu potencial de uso no mercado.

Os bioensaios com *Artemia salina* corroboram ainda com sua possibilidade de reuso, visto que a baixa toxicidade do efluente tratado reduz o impacto ambiental deste recurso sobre as larvas de camarão (Tabela 32).

Logo, o tratamento eletroquímico em fluxo contínuo apresentou como principais vantagens a alta redução de sólidos suspensos e turbidez, juntamente com um aumento na taxa de degradação de Demanda Química de Oxigênio e

adequação do esgoto tratado, tanto para possíveis fins de reuso na agricultura, quanto para o descarte no mar com um impacto ambiental reduzido. Estes fatores associados com a possibilidade de tratamento de um maior volume de água, quando comparado com o processo em batelada, torna a tecnologia bastante competitiva para aplicações em larga escala.

Tabela 32– Quantidade de larvas de *Artemia salina* vivas após teste de toxicidade para o efluente antes e após o processo eletroquímico em fluxo contínuo.

Condições	Efluente Bruto			Média	Efluente Tratado			Média
	A1	A2	A3		A1	A2	A3	
Controle	7	9	9	8,3	7	9	9	8,3
3,12	8	8	8	8,0	10	8	9	9,0
6,25	10	10	9	9,7	8	10	10	9,3
12,5	8	7	10	8,3	9	0	0	3,0
25	1	9	7	5,7	7	10	8	8,3
50	0	3	1	1,3	8	10	8	8,7
100	0	0	0	0,0	5	10	10	8,3

Fonte: Autor, 2018.

5.2.2 Reação de Fenton

O efluente bruto utilizado durante a investigação da eficiência das reações de Fenton e foto-Fenton em fluxo contínuo foi caracterizado durante os ensaios, estando os valores presentes na Tabela 33.

Os resultados apresentados na Tabela 34 demonstram que a reação de Fenton em fluxo contínuo apresentou uma considerável remoção de Turbidez em todas as condições avaliadas, o que está associado principalmente ao processo de coagulação após o término do processo. Afinal, tal como aponta o gráfico de Pareto para a Turbidez (Figura 47), a concentração de íons ferrosos mostrou o efeito mais significativo ($\alpha = 10\%$).

Desta maneira, a determinação da condição otimizada foi realizada considerando-se apenas sua eficiência quanto à remoção de Demanda Química de Oxigênio. Cujas reduções foram influenciadas principalmente pela interação entre as concentrações de Fe^{2+} e H_2O_2 , mostrando-se como único fator significativo para um nível de significância de 25% (Figura 48). Mesmo assim, percebe-se pelos valores

do efeito absoluto que tal ação sinérgica das concentrações dos reagentes Fenton mostrou-se negativa, indicando que o aumento ou redução simultâneo destas variáveis reduz a eficiência da reação de Fenton em fluxo contínuo, tal como também é apresentado no gráfico de superfície de resposta da Figura 49.

Tabela 33 – Características físico-químicas do efluente urbano bruto durante a reação de Fenton e foto-Fenton em fluxo contínuo.

Parâmetro	Valor
Demanda Química de Oxigênio	382,8 ± 17,1 ppm O ₂
Turbidez	188,5 ± 62,4 NTU
Nitrito	1,55 ± 0,57 ppm
Amônia	2,43 ± 0,18 ppm
Potássio	12,50 ± 7,07 ppm
Cloreto	440,0 ± 42,4 ppm
Cloro Livre	0,46 ± 0,04 ppm
Sólidos Suspensos	370 ppm
Sólidos Dissolvidos	24.034 ppm
Sólidos Totais	24.404 ppm
pH	7,1 ± 0,1

Fonte: Autor, 2018.

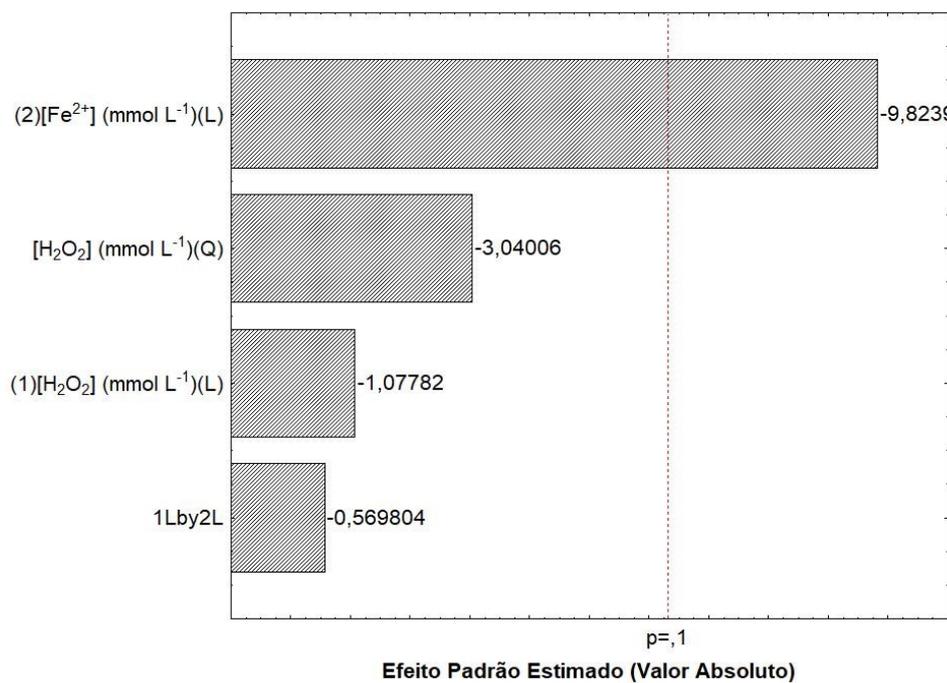
Tabela 34– Percentual de remoção e valores de DQO inicial e final para a reação de Fenton em fluxo contínuo aplicado a efluente urbano.

[Fe ²⁺] (mmol L ⁻¹)	[H ₂ O ₂] (mmol L ⁻¹)	DQO _{inicial} (ppm O ₂)	DQO _{final} (ppm O ₂)	%DQO _{remoção}	%Turbidez _{remoção}
100	0,1	372	126	66,11	98,41*
100	0,5	394	154	60,95	90,84*
10	0,1	374	278	25,75	98,78*
55	0,3	379	194	48,84	97,45*
100	0,1	298	250	15,97	95,29
55	0,3	762	418	45,24	98,53
100	0,5	395	156	60,44	87,30
10	0,5	332	160	51,81	98,40
55	0,3	412	270	34,54	96,42*
10	0,1	294	229	22,13	91,67
10	0,5	366	98	73,38	92,04*

*Condições utilizadas no planejamento experimental com o objetivo de determinar a influência das variáveis estudadas na eficiência do tratamento.

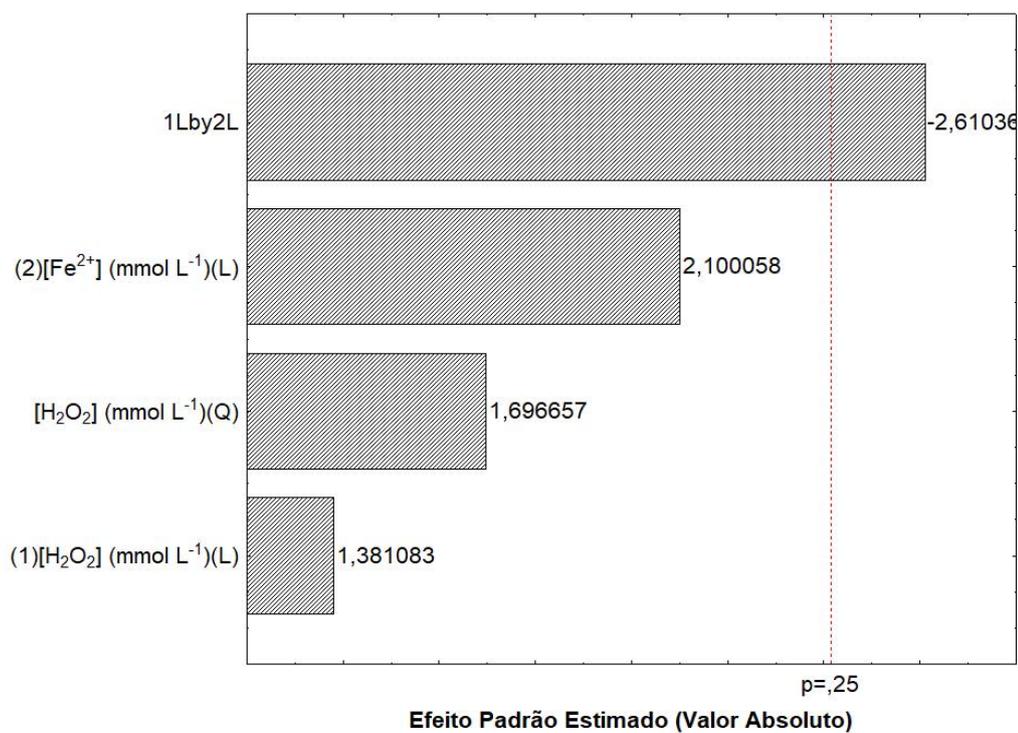
Fonte: Autor, 2018.

Figura 47 – Gráfico de Pareto para a redução de Turbidez na reação de Fenton em fluxo contínuo com esgoto urbano.



Fonte: Autor, 2018.

Figura 48 – Gráfico de Pareto para a redução de DQO na reação de Fenton em fluxo contínuo com esgoto urbano.

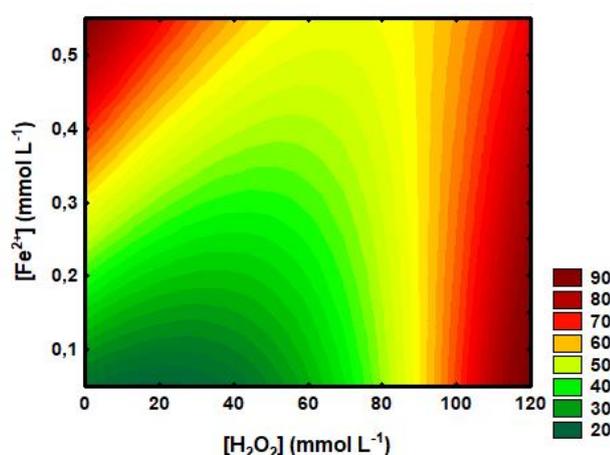


Fonte: Autor, 2018.

Por outro lado, a concentração de Fe²⁺ mostrou um efeito absoluto positivo e

próximo daquele que é apresentado pela ação sinérgica das concentrações de reagentes Fenton. O que leva à duas explicações para este caso, sendo elas: (1) considerável contribuição da coagulação para redução da DQO após o término da reação de Fenton; e (2) o aumento na concentração de peróxido induz o consumo de radicais hidroxila por parte do H_2O_2 (Equação 6), reduzindo a eficiência do processo de tratamento.

Figura 49 – Gráfico de Superfície de Resposta para o percentual de remoção de DQO durante a reação de Fenton em fluxo contínuo relacionando as concentrações de Fe^{2+} e H_2O_2 .



Fonte: Autor, 2018.

A condição otimizada foi alcançada a partir do uso de concentrações de $0,5 \text{ mmol L}^{-1}$ e 10 mmol L^{-1} para íons ferrosos e peróxido de hidrogênio, respectivamente. Logo, o uso de um sistema em fluxo contínuo possibilitou a redução no consumo de reagentes, de maneira que a concentração de peróxido de hidrogênio na condição otimizada para os reagentes caiu de 100 para 10 mmol L^{-1} quando comparado com o processo em batelada.

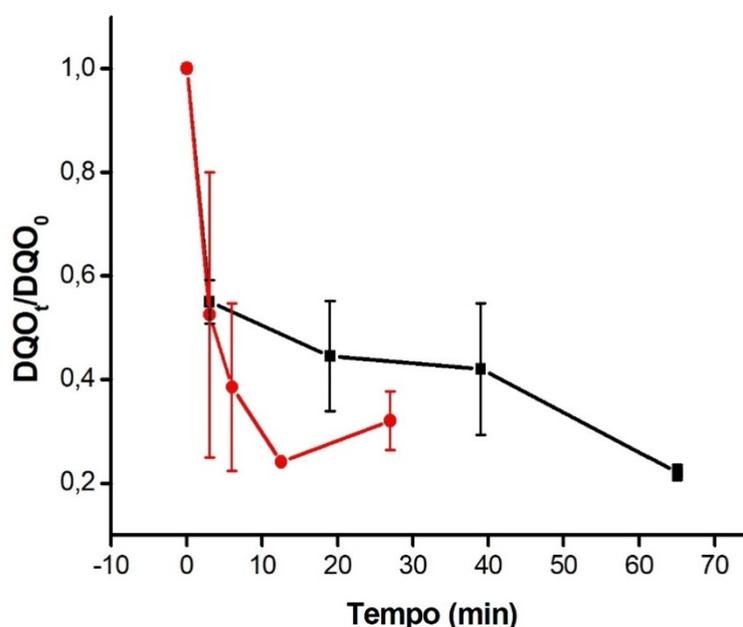
5.2.3 Reação de foto-Fenton

A partir dos resultados otimizados para reação de Fenton em fluxo contínuo procedeu-se à 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-se vantajoso tendo em vista ter alcançado maiores taxas de remoção de matéria orgânica, atingindo de reduções de

78,00 \pm 1,94% e 99,82 \pm 0,11%, respectivamente, para DQO e turbidez, considerando-se um tempo de residência no reator de foto-Fenton de 0,372 \pm 0,038 h. Sendo que a diminuição do tempo de residência para 0,151 \pm 0,004 h não afetou significativamente o decréscimo da Turbidez (igual a 99,816 \pm 0,16%), porém interferiu na DQO, cuja remoção foi de 67,80 \pm 5,20% (Figura 50).

Figura 50 – Gráfico de redução da DQO em função do tempo para reação de foto-Fenton a partir do uso de $[\text{Fe}^{2+}] = 0,5 \text{ mmol L}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 10 \text{ mmol L}^{-1}$ para tempos de residência de (—■—) 0,372 \pm 0,038 h e (—●—) 0,151 \pm 0,004 h.



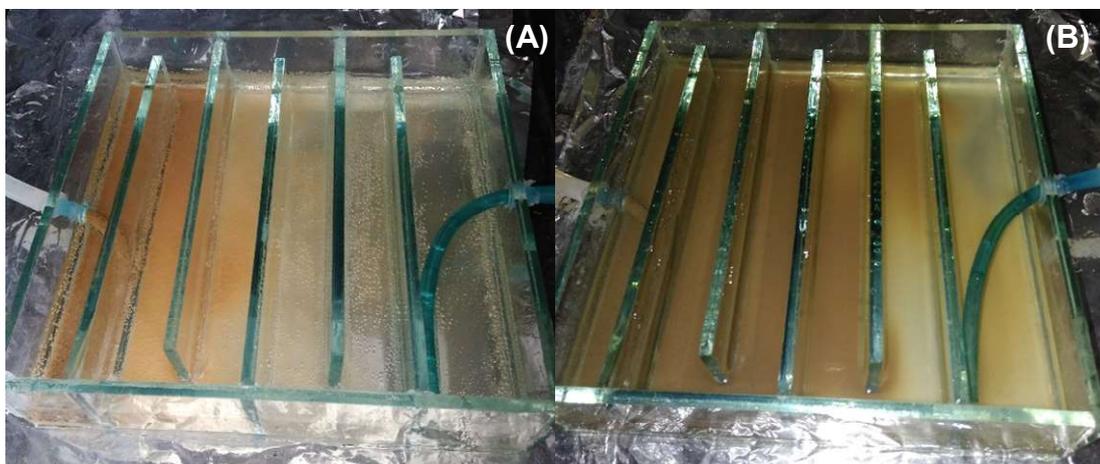
Fonte: Autor, 2018.

Com isso, verifica-se que o uso da fotocatalise possibilita uma melhoria na remoção de DQO e turbidez no efluente, sendo que ao se utilizar um fluxo menor durante o processo há uma maior redução na Demanda Química de Oxigênio. O que está associado ao maior tempo de retenção, favorecendo um maior contato entre o efluente, os reagentes de DQO e a radiação UV.

A menor vazão possibilitou também a formação de uma região mais límpida no final do reator de leito (Figura 51), possibilitando amostras mais clarificadas ao término do tratamento, o que contribui com uma melhor reflexão dos raios UV a partir do fundo espelhado do reator.

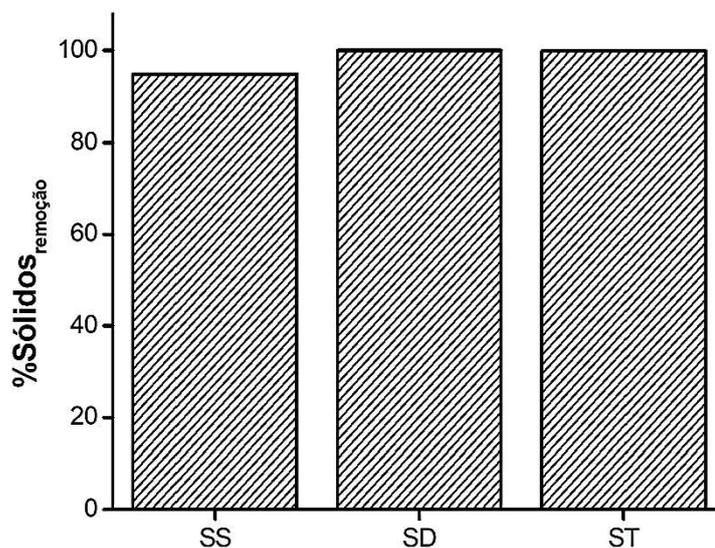
Desta maneira, foram realizadas análises de sólidos suspensos, dissolvidos e totais para o processo de foto-Fenton adotando-se o tempo de residência de 0,372 \pm 0,038 h como a melhor condição de tratamento, estando os percentuais de remoção representados na Figura 52.

Figura 51 – Reator de leito ao término do processo de foto-Fenton para tempos de residência iguais a (A) $0,372 \pm 0,038$ h e (B) $0,151 \pm 0,004$ h.



Fonte: Autor, 2018.

Figura 52 – Gráfico do percentual de redução do teor de sólidos (%Sólidos_{remoção}) suspensos (SS), dissolvidos (SD) e totais (ST) para reação de foto-Fenton em fluxo contínuo.



Fonte: Autor, 2018

O tratamento demonstrou uma considerável eficiência na remoção de sólidos, o que é notado pela quase que completa remoção de ST do efluente, atingindo-se 94,86, 100,00 e 99,92% de redução para Sólidos Suspensos, Dissolvidos e Totais, respectivamente. Sendo que a causa desta remoção pode ser associada ao processo de coagulação após a reação de foto-Fenton, onde as partículas de ferro auxiliam na sedimentação dos sólidos no meio, e pela própria estrutura do reator e

baixo fluxo do efluente, de modo que as lamelas atuam como obstáculos dificultando a passagem dos sólidos, enquanto que a baixa vazão reduz o arraste das partículas.

As análises de nitrito e potássio (Tabela 35) demonstraram ainda reduções consideráveis, chegando a atingir remoções respectivas de $97,83 \pm 3,07\%$ e $78,57 \pm 30,30\%$. Isto supera as taxas observadas em todas as condições otimizadas para os processos em batelada.

Tabela 35– Análise do teor antes e após a reação de foto-Fenton em fluxo contínuo para amônia, cloreto, cloro livre, nitrito e potássio a partir da melhor condição observada.

Parâmetro	Concentração inicial	Concentração final
Amônia – ppm	$2,43 \pm 0,18$	$3,32 \pm 0,32$
Cloreto - ppm	$440,00 \pm 42,43$	$442,50 \pm 10,61$
Cloro livre - ppm	$0,46 \pm 0,04$	$0,39 \pm 0,01$
Nitrito – ppm	$1,55 \pm 0,57$	$0,03 \pm 0,04$
Potássio – ppm	$12,50 \pm 7,07$	$3,75 \pm 5,30$

Fonte: Autor, 2018.

Tal eficiência pode ser associada principalmente à fotocatalise do nitrito, pois, conforme descreve Treinin e Hayon (1970), a fotólise do NO_2^- promove a geração de espécies reativas de oxigênio, inclusive do radical hidroxila (Equações 57 e 58), contribuindo com a degradação de contaminantes orgânicos presentes no esgoto.

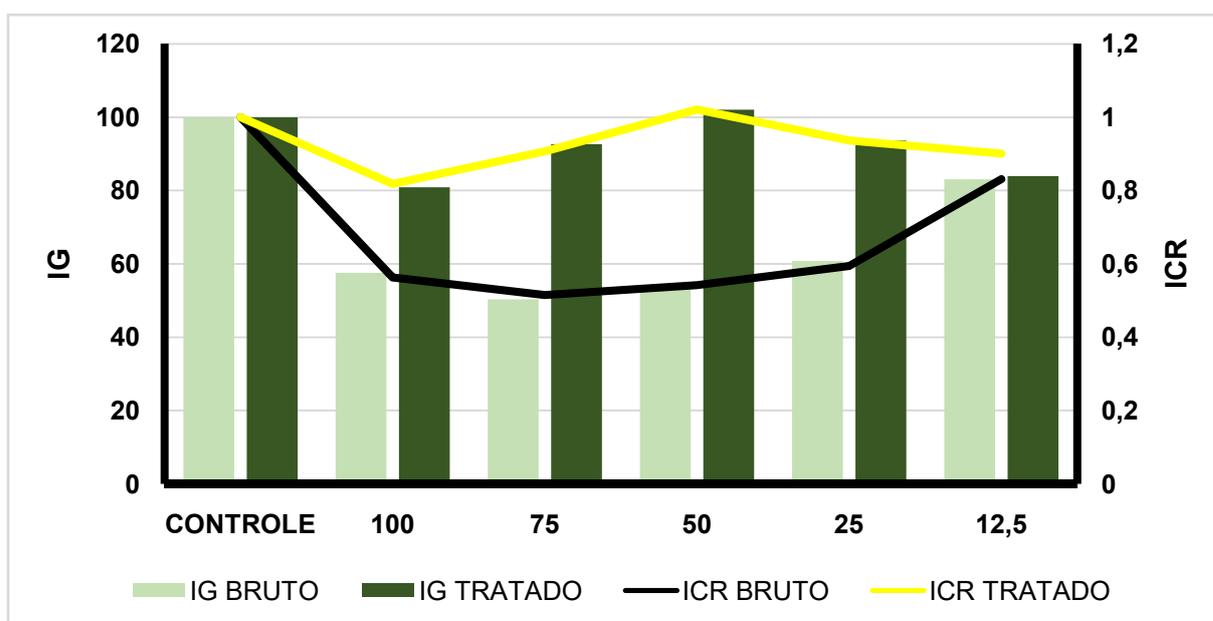


Contudo, houve um aumento na concentração de amônia de aproximadamente 37%, o que também foi observado durante o processo associado em batelada, sendo explicado pela influência do pH no equilíbrio entre os íons nitrato e a amônia presentes no meio (Equação 54). Sendo que o processo de neutralização do pH induz a geração de amônia a partir da interação entre os íons OH^- e NO_3^- .

O uso da fotocatalise contribuiu ainda na redução da toxicidade do efluente bruto, tanto para os testes com *Lactuca sativa* (Figura 53), quanto para a taxa de mortalidade da *Artemia salina* (Tabela 36). A obtenção de ambos os resultados decorre do maior consumo de peróxido de hidrogênio devido à fotocatalise UV, que

além de atuar na cisão da molécula de H_2O_2 , também regenera os íons ferrosos no meio, ampliando a eficiência do tratamento.

Figura 53– Gráfico de Índice de Germinação (IG) e Índice de Comprimento Relativo (ICR) das radículas para o bioensaio de toxicidade com *Lactuca sativa* com efluente antes e após a reação de foto-Fenton em fluxo contínuo.



Fonte: Autor, 2018.

Tabela 36– Quantidade de larvas de *Artemia salina* vivas após teste de toxicidade para o efluente antes e após a reação de foto-Fenton em fluxo contínuo.

Condições	Efluente Bruto			Média	Efluente Tratado			Média
	A1	A2	A3		A1	A2	A3	
Controle	7	9	9	8,3	7	9	9	8,3
3,12	8	8	8	8	10	6	10	8,7
6,25	10	10	9	9,7	10	10	10	10
12,5	8	7	10	8,3	10	10	10	10
25	1	9	7	5,7	10	10	10	10
50	0	3	1	1,3	10	10	10	10
100	0	0	0	0	10	10	7	9,0

Fonte: Autor, 2018.

O uso do processo de foto-Fenton demonstrou-se assim uma importante alternativa no tratamento de esgotos urbanos, adequando os resíduos tratados para o descarte no mar ou para reuso em plantações não destinadas ao consumo

humano. Tendo em vista que seu efeito tóxico para ambos os ensaios demonstrou-se bastante reduzido, salientando a redução na taxa de mortalidade de *A. salina* quando comparado o efluente tratado e o grupo controle.

Os bioensaios de toxicidade com o lodo gerado durante a reação de foto-Fenton também demonstraram que para todas as condições testadas, o lodo proporcionou uma maior germinação e crescimento das espécies de tomateiro utilizadas (Tabela 37).

Tabela 37– Médias de germinação e crescimento da parte aérea e raiz de tomateiros a partir da aplicação de diferentes tipos de solo contendo resíduo da reação de foto-Fenton em fluxo contínuo.

Condição		Germinação	Parte aérea / mm	Raiz / mm
Controle	Cova 1	0	0	0
	Cova 2	3	53,7	46,9
	Cova 3	1	17,5	12,6
	Média	1,3	23,7	19,8
1	Cova 1	2	28,7	24,8
	Cova 2	3	39,9	41,3
	Cova 3	3	56,7	43,0
	Média	2,7	41,7	36,4
2	Cova 1	3	38,3	57,0
	Cova 2	3	44,1	47,6
	Cova 3	2	28,8	22,8
	Média	2,7	37,1	42,5
3	Cova 1	2	32,2	30,0
	Cova 2	2	33,6	24,1
	Cova 3	3	43,2	36,1
	Média	2,3	36,3	30,1

Fonte: Autor, 2018.

Estes resultados agregam ainda mais valor à tecnologia estudada, visto que além da possibilidade de reuso da água, o lodo gerado apresentou uma atividade fertilizante diante do crescimento e germinação do tomateiro.

5.2.4 Tratamento eletroquímico seguido de foto-Fenton

O efluente bruto utilizado durante a investigação da eficiência do processo eletroquímico seguido de foto-Fenton em fluxo contínuo foi caracterizado durante os ensaios, estando os valores presentes na Tabela 38.

Tabela 38 –Características físico-químicas do efluente urbano bruto durante o processo eletroquímico seguido de foto-Fenton em fluxo contínuo.

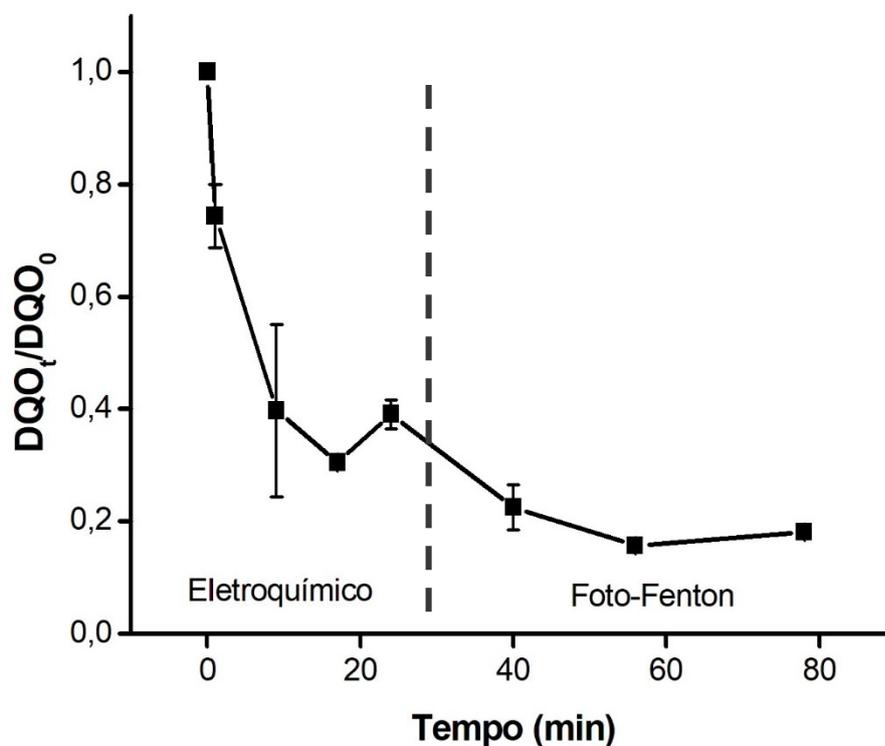
Parâmetro	Valor
Demanda Química de Oxigênio	256,0 ± 1,4 ppm O ₂
Turbidez	72,5 ± 12,0 NTU
Nitrito	2,08 ± 0,00 ppm
Amônia	6,03 ± 0,04 ppm
Potássio	220,0 ± 42,4 ppm
Cloreto	40,0 ± 0,0 ppm
Cloro Livre	0,74 ± 0,01 ppm
Sólidos Suspensos	55 ppm
Sólidos Dissolvidos	307 ppm
Sólidos Totais	362 ppm
pH	7,1 ± 0,1

Fonte: Autor, 2018

Para realização do tratamento associado em fluxo contínuo foram adotadas as condições otimizadas dos processos eletroquímico e foto-Fenton, após o estudo da eficiência dos processos isolados. Os ensaios ocorreram de forma sequenciada, sendo feita a passagem inicial do efluente bruto pelo reator eletroquímico, sendo o material coletado em um segundo reservatório. No qual houve a adição dos reagentes Fenton, havendo o bombeamento da água residual para o reator de foto-Fenton.

Os resultados demonstraram que o uso do processo associado em fluxo contínuo ampliou a taxa de redução de DQO, possibilitando a quase completa mineralização dos compostos orgânicos presentes. Atingindo uma remoção de 90,8 ± 12,4% (Figura 54), partindo-se de um valor inicial de Demanda Química de Oxigênio de 256,0 ± 1,4 ppm O₂.

Figura 54 – Gráfico de DQO_t/DQO_0 para o processo eletroquímico seguido de foto-Fenton em fluxo contínuo aplicado a efluente urbano.



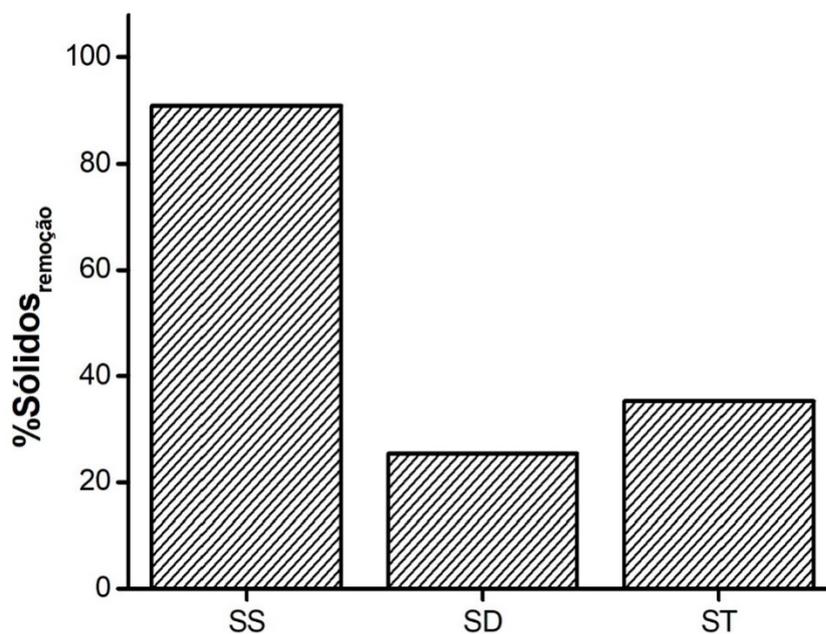
Fonte: Autor, 2018.

O tratamento eletroquímico seguido de foto-Fenton demonstrou-se também favorável à remoção de sólidos em suspensão (90,9%) e turbidez (100%). Apesar disto, verificou-se que a taxa de remoção de sólidos dissolvidos e totais para o tratamento associado decresceu consideravelmente quando comparada ao tratamento via foto-Fenton em fluxo contínuo (Figura 55). Todavia, o teor de sólidos no final do processo de tratamento (SS = 5 ppm; SD = 229 ppm; ST = 234 ppm) encontra-se abaixo daqueles previstos pela Resolução CONAMA n° 357 (CONAMA, 2005).

Tal como nos ensaios de foto-Fenton em fluxo contínuo, observou-se uma considerável eficiência do processo na redução dos íons nitrito, além da elevação do teor de amônia (Tabela 39). Este comportamento, conforme já descrito anteriormente, decorre da fotólise do NO_2^- para geração de radicais hidroxila, assim como da influência da mudança de pH no equilíbrio nitrato:amônia.

Enquanto que as reduções nos teores de cloreto e cloro livre (Tabela 39) podem ser correlacionadas com o processo eletroquímico, tendo em vista que a eletrólise em pH ácido contribui para conversão dos íons Cl^- a ácido hipocloroso, o qual auxilia no processo de degradação da matéria orgânica.

Figura 55 – Gráfico do percentual de redução do teor de sólidos (%Sólidos_{remoção}) suspensos (SS), dissolvidos (SD) e totais (ST) para o tratamento eletroquímico seguido de foto-Fenton em fluxo contínuo.



Fonte: Autor, 2018.

Tabela 39– Análise do teor de amônia, cloreto, cloro livre, nitrito e potássio antes e após o tratamento eletroquímico seguido de foto-Fenton em fluxo contínuo a partir das condições otimizadas.

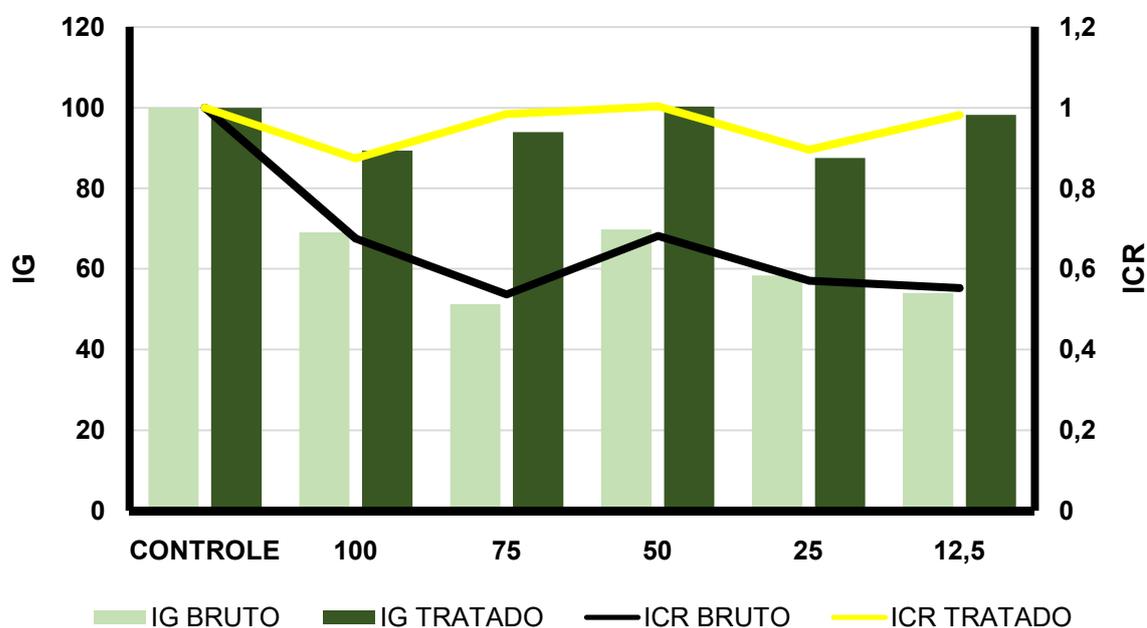
Parâmetro	Concentração inicial	Concentração final
Amônia – ppm	6,03 ± 0,04	6,85 ± 0,42
Cloreto - ppm	40,0 ± 0,0	12,5 ± 3,5
Cloro livre - ppm	0,74 ± 0,01	0,67 ± 0,00
Nitrito – ppm	2,08 ± 0,00	0,03 ± 0,03
Potássio – ppm	220,00 ± 42,43	75,00 ± 21,21

Fonte: Autor, 2018.

Outra vantagem apresentada pelo uso do processo associado em fluxo contínuo foi a considerável redução da toxicidade do efluente para os testes com *Lactuca sativa* (Figura 56) e *Artemia salina* (Tabela 40).

Logo, o uso do tratamento eletroquímico seguido de foto-Fenton além de proporcionar uma considerável taxa de remoção da matéria orgânica, contribui na adequação do esgoto para o posterior descarte ou reuso em fins agrícolas.

Figura 56– Gráfico de Índice de Germinação (IG) e Índice de Comprimento Relativo (ICR) das radículas para o bioensaio de toxicidade com *Lactuca sativa* com efluente antes e após o processo eletroquímico seguido de foto-Fenton em fluxo contínuo.



Fonte: Autor, 2018.

Tabela 40– Quantidade de larvas de *Artemia salina* vivas após teste de toxicidade para o efluente antes e após o processo eletroquímico seguido de foto-Fenton em fluxo contínuo.

Condições	Efluente Bruto			Média	Efluente Tratado			Média
	A1	A2	A3		A1	A2	A3	
Controle	7	9	9	8,3	7	9	9	8,3
3,12	8	8	8	8	10	10	8	9,3
6,25	10	10	9	9,7	9	10	10	9,7
12,5	8	7	10	8,3	10	8	10	9,3
25	1	9	7	5,7	10	10	8	9,3
50	0	3	1	1,3	7	9	10	8,7
100	0	0	0	0	8	10	7	8,3

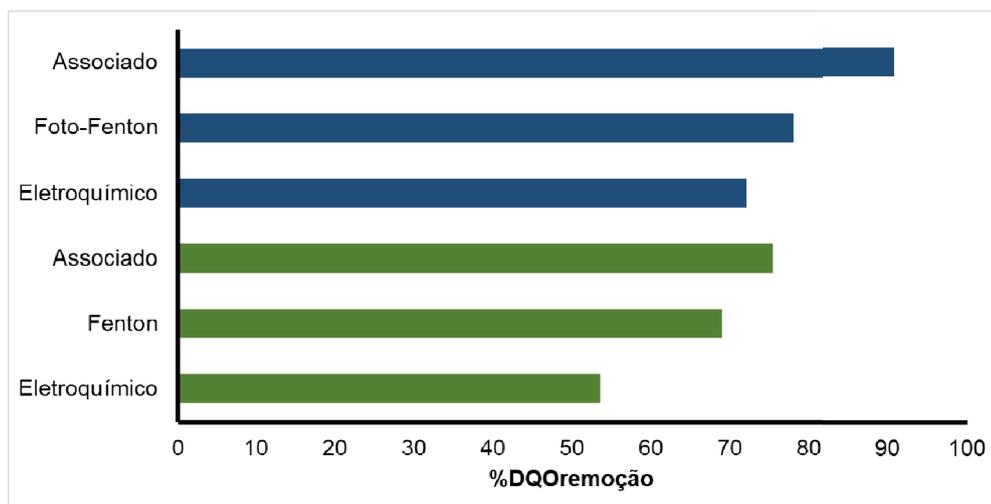
Fonte: Autor, 2018.

5.3 Estudo comparativo das tecnologias utilizadas

A Figura 57 apresenta um comparativo da eficiência dos processos investigados no percentual de remoção de Demanda Química de Oxigênio, mostrando um padrão de redução tanto nos tratamentos em fluxo quanto em

batelada. Onde a associação das técnicas eletroquímica e Fenton ou eletroquímica e foto-Fenton foi mais vantajosa na redução de DQO. Isso foi associado ao uso do pré-tratamento eletroquímico que contribui tanto na redução de matéria orgânica e compostos sequestradores de Fe^{2+} e $\bullet\text{OH}$.

Figura 57 – Gráfico comparativo das condições otimizadas para as técnicas utilizadas em (■) fluxo e em (■) batelada quanto ao percentual de remoção de DQO.



Fonte: Autor, 2018.

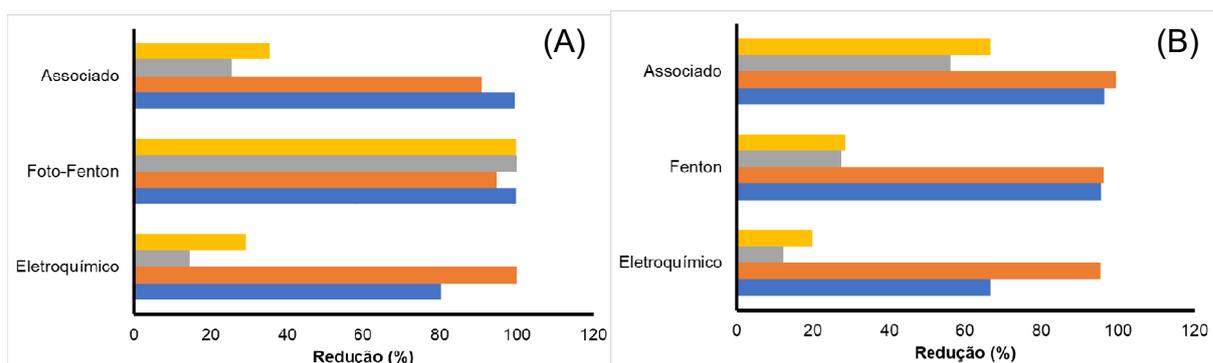
A associação do reator eletroquímico seguido pelo tratamento por foto-Fenton em fluxo contínuo demonstrou ser a técnica mais eficiente na redução de DQO. Além de reduzir o consumo energético em, aproximadamente, 92,9% quando comparado com o processo associado em batelada.

Contudo, a Figura 58 mostra que o melhor tratamento na redução do teor de sólidos foi o processo de foto-Fenton em fluxo contínuo, o qual atingiu 94,8, 100,0 e 99,9% de redução para SS, SD e ST, respectivamente. Esta alta taxa de remoção é atribuída ao processo de coagulação pela formação de hidróxidos férricos ao término do processo de Foto-Fenton, o qual arrasta as partículas em suspensão, reduzindo os teores de sólidos suspensos e turbidez. Ao mesmo tempo, a oxidação dos contaminantes pela geração de radical hidroxila durante a reação de foto-Fenton explica sua contribuição na remoção dos sólidos dissolvidos no meio.

Isto demonstra que a determinação do melhor tratamento a ser aplicado em um efluente é determinada por suas características e pelos parâmetros que necessitam de adequação. As técnicas aplicadas apresentaram que o uso do processo associado em fluxo contínuo é mais adequado na redução de matéria

orgânica e teores de cloreto, apresentando uma baixa toxicidade nos testes com *Lactuca sativa*. Enquanto que a reação de foto-Fenton em fluxo contínuo aplicada de forma isolada mostrou-se como a tecnologia que mais contribuiu na redução dos teores de Sólidos Suspensos, Dissolvidos e Totais.

Figura 58 – Gráficos comparativos das condições otimizadas para as técnicas utilizadas em (A) fluxo e em (B) batelada quanto aos percentuais de redução de (■) Turbidez, (■) SS, (■) SD e (■) ST.



Fonte: Autor, 2018.

6 - CONCLUSÃO

O trabalho possibilitou o alcance dos objetivos propostos, tendo demonstrado que o uso dos reatores desenvolvidos especificadamente para esta pesquisa apresentou um resultado promissor tanto no uso das tecnologias isoladas, quando na associação das técnicas. Ressaltando que a aplicação do processo eletroquímico seguido de foto-Fenton em fluxo contínuo apresentou uma redução de $90,8 \pm 12,4\%$ na DQO, superando as taxas de degradação para efluentes urbanos reais anteriormente descritas na literatura.

Os resultados demonstraram também que o uso da reação de Fenton após um pré-tratamento por eletro-oxidação/flotação possibilita em ambos os casos (batelada ou fluxo contínuo) uma melhoria na taxa de redução de Demanda Química de Oxigênio. Sendo que o uso do processo em fluxo contínuo envolvendo os processos eletroquímico e foto-Fenton mostrou-se ser a tecnologia mais vantajosa na remediação das águas pluviais do Riacho das Águas Férreas, situado em Maceió-AL. Pois além de permitir uma maior remoção de DQO, também reduziu a toxicidade do meio em ambos os testes realizados.

O uso do processo em fluxo contínuo possibilitou a redução do consumo energético na condição otimizada de $0,024 \pm 0,0002 \text{ kWh L}^{-1}$, nos estudos em batelada, para $0,0017 \pm 0,0002 \text{ kWh L}^{-1}$ nos estudos em fluxo contínuo, tornando a tecnologia mais atrativa para a indústria. Pois além de possibilitar um aumento na eficiência de tratamento, o reator em fluxo contínuo contribuiu na redução do consumo de energia do processo.

Ao mesmo tempo, o lodo proveniente da reação de foto-Fenton demonstrou possuir um efeito fertilizante para germinação e crescimento de espécies de tomateiro, indicando a possibilidade de reuso deste resíduo em certas culturas, tais como a mamona e o girassol, cujo cultivo pode ser direcionado à produção de biocombustíveis.

Com isso, o uso das técnicas associadas em regime de fluxo contínuo demonstra-se vantajoso no tratamento de esgotos urbanos, seja pela sua alta capacidade de mineralização da matéria orgânica, considerável remoção de sólidos em suspensão ou pela possibilidade de tratamento de um alto volume de esgotos em um curto espaço de tempo.

7 - PERSPECTIVAS FUTURAS

O presente estudo abre como perspectiva futura a busca pelo desenvolvimento de um reator em escala piloto, de modo a determinar o efeito de escala sobre a eficiência do tratamento. Além disto, a realização de mais estudos para caracterização do lodo e da água após o tratamento são necessários, possibilitando avaliar seu real potencial de reuso para fins agrícolas ou de irrigação para parques públicos.

Estudos sobre a influência da fotocatalise solar na eficiência do processo também são sugeridos para redução dos custos operacionais da tecnologia proposta. Ao tempo em que a determinação da eficiência de degradação em condições sem irradiação (*Fenton-black*) torna-se necessário para reatores com funcionamento no período noturno. Neste sentido, a busca por novas tecnologias de fotocatalise tal como a aplicação de lâmpadas de LED em substituição à lâmpada UV torna-se uma alternativa passível de investigação dentro da temática deste projeto.

Outro ponto a ser explorado trata-se da possibilidade de uso de um sedimentador lamelar para redução do tempo de sedimentação dos flocos, de modo a melhorar o sistema em fluxo contínuo do reator.

8 - REFERÊNCIAS

ABNT NBR 16530. **Ecotoxicologia aquática – Toxicidade aguda – Método de ensaio com *Artemiasp* (Crustacea, Brachiopoda)**, Agência Brasileira de Normas Técnicas, Rio de Janeiro, 2016.

ALVES, S.A.A.; FERREIRA, T.C.R.; LANZA, M.R.V.. Oxidação eletroquímica do herbicida Tebutiuron utilizando eletrodo do tipo DSA[®]. **Quím. Nova**, v. 35, n. 10, p. 1981 – 1984, 2012.

ANFRUNS-ESTRADA, E.; BRUGUERA-CASAMADA, C.; SALVADÓ, H.; BRILLAS, E.; SIRÉS, I.; ARAUJO, R.M.. Inactivation of microbiota from urban wastewater by single and sequential electrocoagulation and electro-Fenton treatments. **Water Research**, v. 126, p. 450-459, 2017

AGULLÓ-BARCELÓ, M.; POLO-LÓPEZ, M.I.; LUCENA, F.; JOFRE, J.; FERNÁNDEZ-IBÁÑEZ, P.. Solar advanced oxidation processes as disinfection tertiary treatments for real wastewater; implications for water reclamation. **Appl. Catal. B: Environ.**, v. 136-137, p. 341-350, 2013.

ASTM D1426-15, Standard Test Methods for Ammonia Nitrogen In Water, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2015.

BADAWY, M.I.; ALI, M.E.M.. Fenton's peroxidation and coagulation process for the treatment of combined industrial and domestic wastewater. **Journal of Hazardous Materials**, v. B136, p. 961 – 966, 2006.

BAIRD, C.; CANN, M.. **Química Ambiental**. 4. ed.. Porto Alegre, 2011.

BALLESTEROS, S.G.; CONSTANTE, M.; VICENTE, R.; MORA, M.; AMAT, A.M.; ARQUES, A.; CARLOS, L.; EINSCHLAG, F.S.G.. Humic-like substances from urban waste as auxiliaries for photo-Fenton treatment: a fluorescence EEM-PARAFAC study. **Photochem. Photobiol. Sci.**, v. 16, p. 38-45, 2017.

BATES, H.G.C.; URI, N.. Oxidation of aromatic compounds in aqueous solution by free radicals produced by photo-excited electron transfer in iron complexes. **Journal of the American Chemistry Society**, v. 75, n. 11, p. 2754-2759, 1953.

BOM DIA BRASIL. **Usina torna água do mar potável e dá fim a problema em Barcelona**. Disponível em: <<http://g1.globo.com/bom-dia-brasil/noticia/2014/09/usina-torna-potavel-agua-do-mar-e-da-fim-problema-em-barcelona.html>>. Acessado em: 14 dez. 2018.

BORGES, M.S.. **Tratamento de água de efluentes industriais**. Curso Técnico de Petróleo, Universidade Federal do Paraná. Disponível em: <http://www.tecnicodepetroleo.ufpr.br/apostilas/petrobras/tratamento_de_aguas.pdf>. Acessado em: 03 jan. 2014.

BRASIL. Agência Nacional de Águas. **Atlas esgotos: despolição de bacias**

hidrográficas. Brasília: ANA, 2017.

BRIENZA, M.; AHMED, M.M.; ESCANDE, A.; PLANTARD, G.; SCRANO, L.; CHIRON, S.; BUFO, S.A.; GOETZ, V..Use of solar advanced oxidation process for wastewater treatment: Follow-up on degradation products, acute toxicity, genotoxicity and estrogenicity. **Chemosphere**, v. 148, p.473 – 480, 2016.

BRUGUERA-CASAMADA, C.; SIRÉS, I.; BRILLAS, E.; ARAUJO, R.M..Effect of electrogenerated hydroxyl radicals, active chlorine and a organic matter on the electrochemical inactivation of *Pseudomonas aeruginosa* using BDD and dimensionally stable anodes. **Sep. Purif. Technol.**, v. 178, p. 224 – 231, 2017.

CANSIAN, R.L.; VANIN, A.B.; ORLANDO, T.; PIAZZA, S.P.; PUTON, B.M.S.; CARDOSO, R.I.; GONÇALVES, I.L.; HONAISSER, T.C.; PAROUL, N.; OLIVEIRA, D..Toxicity of clove essential oil and its ester eugenyl acetate against *Artemia salina*. **Braz. J. Biol.**, v. 77, n. 1, p. 155 – 161, 2017.

CAPES. Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior. **Periódicos**. Disponível em: <<http://www.periodicos.capes.gov.br/>>. Acessado em: 01 fev. 2018.

CERVERO-ARAGÓ, S.; RODRÍGUEZ-MARTÍNEZ, S.; PUERTAS-BENNASAR, A.; ARAUJO, R.M.; KATILA, M..ETIENNE, J.. Effect of common drinking water disinfectants, chlorine and heat, on free legionella and amoebae-associated legionella. **PLoS One**, v. 10, n. 8, e0134726, 2015.

CESARO, A.; BELGIORNO, V..Removal of endocrine disruptors from urban wastewater by advanced oxidation processes (AOPs): a review. **The Open Biotechnology Journal**, v. 10, p. 151 – 172, 2016.

CHIU, J. M. Y.; PO, B. H. K.; DEGGER, N.; TSE, A.; LIU, W.; ZHENG, G.; ZHAO, D. M.; XU, D.; RICHARDSON, B.; WU, R. S. S..Contamination and risk implications of endocrine disrupting chemicals along the coastline of China: A systematic study using mussels and semipermeable membrane devices. **Science of the Total Environment**, v. 624, p. 1298 – 1307, 2018.

COGUN, H.Y.; FIRIDIN, G.; AYTEKIN, T.; FIRAT, O.; TEMIZ, O.; VARKAL, H.S.; KARGIN, F.. Acute toxicity of nitrite on some biochemical, hematological and antioxidant parameters in nile tilapia (*Oreochromis niloticus*L, 1758). **Fresenius Environmental Bulletin**, v. 26, n. 2, p. 1712 – 1719, 2017.

COMNINELLIS, C..Electrocatalysis in the electrochemical conversion/combustion of organic pollutants for waste water treatment. **Electrochim. Acta**, v. 39, p. 1857 – 1862, 1994.

CONAMA. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução N° 357, de 17 de março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. **Diário Oficial da União**. Brasília, DF, 18 mar. 2005.

CONAMA. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução N° 430, de 16 de maio de 2011. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução n° 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional de Meio Ambiente - CONAM. **Diário Oficial da União**. Brasília, DF, 16 mai. 2011.

COTILLAS, S.; LLANOS, J.; CAÑIZARES, P.; MATEO, S.; RODRIGO, M.A..Optimization of an integrated electrodisinfection/electrocoagulation process with Al bipolar electrodes for urban wastewater reclamation. **Water Research**, v. 47, p. 1741 – 1750, 2013.

COTILLAS, S.; LLANOS, J.; RODRIGO, M.A.; CAÑIZARES, P..Use of carbono felt cathodes for the electrochemical reclamation of urban treated wastewaters. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 162, p. 252 – 259, 2015.

DE LA OBRA, I.; GARCÍA, B.E.; SÁNCHEZ, J.L.G.; LÓPEZ, J.L.C.; PÉREZ, J.A.S..Low cost UVA-LED as a radiation source for the photo-Fenton process: a new approach for micropolluentremoval from urban wastewater. **Photochem.Photobiol. Sci.**, v. 16, p. 72 – 78, 2017.

DING, J.; ZHAO, Q.; JIANG, J.; WEI, L.; WANG, K.; ZHANG, Y.; HOU, W.; YU, H..Electrochemical disinfection and removal of ammonia nitrogen for the reclamation of wastewater treatment plant effluent. **Environ. Sci. Pollut. Res.**, v. 24, p. 5152 – 5158, 2017.

DUARTE, I.N.; PEREIRA, H.S.; KORNDÖRFER, G.H.. Lixiviação de potássio proveniente do termopotássio. **Pesq. Agropec. Trop.**, v. 43, n. 2, p. 195 – 200, 2013.

EBRAHIEM, E.E.; AL-MAGHRABI, M.N.; MOBARKI, A.R..Removal of organic pollutants from industrial wastewater by applying photo-Fenton oxidation technology. **Arabian Journal of Chemicstry**, v. 10, p. S1674 – S1679, 2017.

EPA 353.2. **Determination of Nitrate-Nitrite Nitrogen by Automated Colorimetry**, United States Environmental Protection Agency, Ohio, 1993.

EPA 712C-96-154. **Seed Germination/Root Elongation Toxicity Test**, United States Environmental Protection Agency, Ohio, 1996.

FAUST, B.C.; HOIGNÉ, J.. Photolysis of Fe (III)-hydroxy complexes as sources of OH radicals in clouds, fog and rain. **Atmospheric Environment**, v. 24A, n. 1, p. 79 – 89, 1990.

FENG, Y.; YANG, L.; LIU, J.; LOGAN, B.E.. Electrochemical technologies for wastewater treatment and resource reclamation. **Environ. Sci.: Water Res. Technol.**, v. 2, p. 800 – 831, 2016.

FENTON, H.J.H..Oxidation of tartaric acid in presence of iron. **J. Chem. Soc., Trans.**, v. 65, p. 899 – 910, 1894.

FERRO, G.; FIORENTINO, A.; ALFEREZ, M.C.; POLO-LÓPEZ, M.I.; RIZZO, L.; FERNÁNDEZ-IBÁÑEZ, P..Urban wastewater disinfection for agricultural reuse: effect of solar driven AOPs in the inactivation of a multidrug resistant *E. coli* strain. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 178, p. 65 – 73, 2015.

FRIEDRICH, L.C.; ZANTA, C.L.P.S.; MACHULEK JÚNIOR, A.; QUINA, F.H..Estudo mecanístico das reações Fenton e Cupro-Fenton por análise voltamétrica *in situ*. **Quím. Nova**, v. 40, n. 7, p. 769 – 773, 2017.

FUNAI, D.H.; DIDIER, F.; GIMÉNEZ, J.; ESPUGLAS, S.; MARCO, P.; MACHULEK JUNIOR, A..Photo-Fenton treatment of valproate under UVC, UVA and simulated solar radiation. **Journal of Hazardous Materials**, v. 323, p. 537 – 549, 2017.

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.

GHAZOUANI, M.; AKROUT, H.; BOUSSELMI, L.. Nitrate and carbon matter removals from real effluents using Si/BDD electrode. **Environ. Sci. Pollut. Res.**, v. 24, p. 9895-9906, 2017.

GIANNAKIS, S.; HENDAOU, I.; JOVIC, M.; GRANDJEAN, D.; DE ALENCASTRO, L. F.; GIRAULT, H.; PULGARIN, C..Solar photo-Fenton and UV/H₂O₂ processes against the antidepressant Venlafaxine in urban wastewaters and human urine. Intermediates formation and biodegradability assessment. **Chemical Engineering Journal**, v. 308, p. 492 – 504, 2017.

GORE, A. C.; CHAPELL, V. A.; FENTON, S. E.; FLAWS, J. A.; NADAL, A.; PRINS, G. S.; TOPPARI, J.; ZOELLER, R. T.. EDC-2: the endocrine society's second scientific statement and endocrine-disruption chemicals. **Endocr. Rev.**, v. 36, p. E1 – E150, 2015.

GRACILIANO NETO, J. J.; FARIAS, J. A. C.; MATOS-ROCHA, T. J.. Contaminação de areia por parasitos de importância humana detectados nas praias da orla marítima de Maceió-AL. **Arq. Med. Hosp. Fac.Cienc. Med. Santa Casa de São Paulo**, v. 62, n.2, p. 81-84, 2017.

GUIMARÃES, L..**Estudo da especiação química do Fe³⁺ e Fe²⁺ em meio aquoso a partir de cálculos DFT: Implicações para o mecanismo de oxidação da pirita**. Belo Horizonte: UFMG, 2005.

HANMIN, Z.; PENGXIAO, L..**Integrated electrochemical forward osmosis reactor for removing new organic pollutants in sewage**. CN104495986. 17 de dezembro de 2014.

HUANG, C.P.; DONG, C.; TANG, Z..Advanced chemical oxidation: its present role and potential future in hazardous waste treatment.**Wastemanage**, v. 13, p. 361 – 377, 1993.

INCHAURRONDO, N.; CONTRERAS, E.; HAURE, P..Catalyst reutilization in phenol homogeneous cupro-Fenton oxidation. **ChemicalEngineeringJournal**, v. 251, p. 146-157, 2014.

INPI. Instituto Nacional de Propriedade Industrial. **INPI**. Disponível em: <<http://www.inpi.gov.br/>>. Acessado em: 01 fev. 2018.

JEONG, J.; GUERINOT, M.L.. Homing in on iron homeostasis in plants. **Trends in Plant Science**, v. 14, n. 5, p. 280 – 285, 2009.

JOEL, C.; KIPROP, E. K.; MWAMBURI, L. A..Efect of seasonal variation on performance of conventional wastewater treatment system. **Journal of Applied & Environmental Microbiology**, v. 5, n. 1, p. 1-7, 2017.

KAPALKA, A.; FÓTI, G.; COMNINELLIS, C.. Determination of the Tafel slope for oxygen evolution on boron-doped diamond electrodes. **Electrochemistry communications**, v. 10, p. 607 – 610, 2008.

KIWI, J.; LOPEZ, A.; NADTOCHENKO, V..Mechanism and kinetics of the •OH radical intervention during Fenton oxidation in the presence of a significant amount of radical scavenger (Cl⁻). **Environ. Sci. Technol.**, v. 34, p. 2162-2168, 2000.

KOIVUSALO, M.; PUKKALA, E.; VARTIAINEN, T.; JAAKKOLA, J.J.K.; HAKULINEN, T.. Drinking water chlorination and cancer – a historical cohort study in Finland. **Cancer Causes and Control**, v. 8, p. 192 – 200, 1997.

KUMAR, D.; ROY, R.; PARASHAR, A.; RAICHUR, A.M.; CHANDRASEKARAN, N.; MUKHERJEE, A.; MUKHERJEE, A.. Toxicity assessment of zero valent iron nanoparticles on *Artemia salina*. **Environmental Toxicology**, v. 32, p. 1617 – 1627, 2017.

LABIADH, L.; BARBUCCI, A.; CARPANESE, M.P.; GADRI, A.; AMMAR, S.; PANIZZA, M.. Comparative depollution of Methyl Orange aqueous solutions by electrochemical incineration using TiRuSnO₂, BDD and PbO₂ as high oxidation power anodes. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 766, p. 94 – 99, 2016.

LEDEZMA, P.; KUNTKE, P.; BUISMAN, C.J.N.; KELLER, J.; FREGUIA, S..Source-separated urine opens golden opportunities for microbial electrochemical technologies. **Trends in Biotechnology**, v. 33, n. 4, p. 214 – 220, 2015.

LIBÂNIO, M. **Fundamentos de qualidade e tratamento de água**. 3^a ed.. Campinas: Átomo, 2010.

LIN, S.H.; WU, C.L..Electrochemical removal of nitrite and ammonia for aquaculture. **Water Research**, v. 30, n. 3, p. 715 – 721, 1996.

LIU, R.; GOODELL, B.; JELLISON, J.; AMIRBAHMAN, A.. Electrochemical study of 2,3-dihydroxibenzoic acid and its interactions with Cu(II) and H₂O₂ in aqueous solutions: implications for wood decay. **Environ. Sci. Technol.**, v. 39, p. 175 – 180, 2005.

LOURES, C.C.A.; ALCÂNTARA, M.A.K.; IZÁRIO FILHO, H.J.; TEIXEIRA, A.C.S.C.; SILVA, F.T.; PAIVA, T.C.B.; SAMANAMUD, G.R.L..Advanced Oxidative Degradation Processes: Fundamentals and Applications. **Int. Rev. Chem. Eng.**, v. 5, n. 2, p. 102 – 120, 2013.

LYU, J.; PARK, J.; PANDEY, L.K.; CHOI, S.; LEE, H.; SAEGER, J.D.; DEPUYDT, S.; HAN, T..Testing the toxicity of metals, phenol, effluents, and receiving waters by root elongation in *Lactuca sativa*L..**Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 149, p. 225 – 232, 2018.

MA, P.; MA, H.; SABATINO, S.; GALIA, A.; SCIALDONE, O..Electrochemical treatment of real wastewater. Part 1: Effluents with low conductivity. **Chemical Engineering Journal**, v. 336, p. 133 – 140, 2018.

MAHAN, B. M.; MYERS, R. J. Reações de oxirredução. In: **Química: um curso universitário**. 4ª ed.. São Paulo: Edgar Blücher Ltda., 2003.

MALETZKY, P.; BAUER, R.. The photo-Fenton method – degradation of nitrogen containing organic compounds. **Chemosphere**, v. 37, n. 5, p. 899 – 909, 1998.

MANTZAVINOS, D.. Removal of cinnamic acid derivates from aqueous effluents by Fenton-like processes as an alternative to direct biological treatment. **Water Air Soil Pollut. Focus**, v. 3, p. 211-221, 2003a.

MANTZAVINOS, D.. Removal of benzoic acid derivates from aqueous effluents by the catalytic decomposition of hydrogen peroxide. **Trans. IChemE**, v. 81-B, p. 99-106, 2003b.

MARINHO, R. S. L.; MACEDO, L. A. L.; SALDANHA FILHOR, A. J. M.; FERMOSELI, A. F. O..A problemática dos resíduos encontrados nas praias urbanas de Maceió/Alagoas e suas consequências ambientais. **Cadernos de Graduação – Ciências Biológicas e da Saúde Fits**, v. 1, n. 1, p. 17 – 26, 2012.

MARTÍNEZ-PACHÓN, D.; ESPINOSA-BARRERA, P.; RINCÓN-ORTÍZ, J.; MONCAYO-LASSO, A..Advanced oxidation of antihypertensives losartan and valsartan by photo-electro-Fenton at near-neutral pH using natural organic acids and a dimensional stable anode-gas diffusion electrode (DSA-GDE) system under light emission diode (LED) lighting. **Environmental Science and Pollution Research**, 2018.

MENDES, B.; OLIVEIRA, J.F.S..**Qualidade da água para consumo humano**. 1ª ed.. Lisboa: Lidel, 2004.

MORAIS, J.L.. **Estudo da potencialidade de processos oxidativos avançados, isolados e integrados com processos biológicos tradicionais, para tratamento de chorume de aterro sanitário**. Curitiba: UFPR, 2005.

MORAIS, A.M.P.; SILVA, M.B.M.M.; ACIOLI, R.N.A.; SILVA, G.S.; LIMA, S.F.. Jardim filtrante como alternativa para o tratamento do Riacho Águas do Ferro, antes de seu

lançamento na praia de Lagoa da Anta. **Cadernos de Graduação – Ciências Exatas e Tecnológicas**, v. 3, n. 1, p. 83 – 94, 2015.

MOREIRA, F.C.; GARCIA-SEGURA, S.; VILAR, V.J.P.; BOAVENTURA, R.A.R.; BRILLAS, E..Decolorization and mineralization of Sunset Yellow FCF azo dye by anodic oxidation, electro-Fenton, UVA photoelectro-Fenton and solar photoelectro-Fenton processes. **Appl. Catal. B: Environ.**, v. 142-143, p. 877 – 890, 2013.

MOREIRA, F.C.; BOAVENTURA, R.A.R.; BRILLAS, E.; VILAR, V.J.P..Electrochemical advanced oxidation processes: A review on their application to synthetic and real wastewaters. **Appl. Catal. B: Environ.**, v. 202, p. 217 – 261, 2017.

NEVES, M. G. F. P.; SOUZA, V. C. B.; PEPLAU, G. R.; SILVA JÚNIOR, R. I.; PEDROSA, H. T. S.; CAVALCANTE, R. B. L.. Características da Bacia do Riacho do Reginaldo em Maceió-AL e suas implicações no escoamento superficial. In: SIMPÓSIO BRASILEIRA DE RECURSOS HÍDRICOS, 17., 2007, São Paulo **Anais....** São Paulo, 2007.

NICHELA, D.A.; BERKOVIC, A.M.; COSTANTE, M.R.; JULIARENA, M.P.; GARCÍA, F.S.; EINSCHLAG. Nitrobenzene degradation in Fenton-like systems using Cu(II) as catalyst. Comparison between Cu(II)- and Fe(III)- based systems. **Chem. Eng. J.**, v. 228, p. 1148 – 1157, 2013.

NOGUEIRA, R.F.P.; TROVÓ, A.G.; SILVA, M.R.A.; VILLA, R.D.; OLIVEIRA, M.C.. Fundamentos e aplicações ambientais dos processos Fenton e foto-Fenton. **Quím. Nova**, v. 30, n. 2, p. 400-408, 2007.

O'BRIEN, J.E..Automatic analysis of chlorides in sewage. **Wastes Engineering**, v. 33, p. 670 –672, 1962.

ORTEGA-GÓMEZ, E.; FERNÁNDEZ-IBÁÑEZ, P.; BALLESTEROS MARTÍN, M. M.; POLO-LÓPEZ, M. I.; ESTEBAN GARCÍA, B.; SÁNCHEZ PÉREZ, J. A..Water disinfection using photo-Fenton: Effect of temperature on *Enterococcus faecalis* survival. **Water Research**, v. 46, p. 6154 – 6162, 2012.

ORTEGA-GÓMEZ, E.; ESTEBAN-GARCÍA, B.; BALLESTEROS MARTÍN, M.M.; FERNÁNDEZ-IBÁÑEZ, P.; SÁNCHEZ-PÉREZ, J.A..Inactivation of *Enterococcus faecalis* in simulated wastewater treatment plant effluent by solar photo-Fenton at initial neutral pH.**Catal. Today**, v. 209, p. 195 – 200, 2013.

ORTEGA-GÓMEZ, E.; ESTEBAN-GARCÍA, B.; BALLESTEROS-MARTÍN, M.M.; FERNÁNDEZ-IBÁÑEZ, P.; SÁNCHEZ-PÉREZ, J.A..Inactivation of natural enteric bacteria in real municipal wastewater by solar photo-Fenton at neutral pH.**Water Research**, v. 63, p. 316-324, 2014.

OTTLEY, C.J.; DAVISON, W.; EDMUNDS, W.M.. Chemical catalysis of nitrate reduction by iron (II). **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 61, n. 9, p. 1819 – 1828, 1997.

PIGNATELLO, J.J.; OLIVEROS, E.; MACKAY, A..Advanced Oxidation Processes for organic contaminant destruction based on the Fenton reaction and related chemistry. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 36, n. 1, p. 1 – 84, 2006.

POLO-LÓPEZ, M.I.; GARCÍA-FERNÁNDEZ, I.; VELEGRAKI, I.; KATSONI, A.; OLLER, I.; MANTZAVINOS, D.; FERNÁNDEZ-IBÁÑEZ, P..Mild solar photo-Fenton: an effective tool for the removal of *Fusarium* from simulated municipal effluents. **Appl. Catal B: Environ.**, v. 111-112, p. 545-554, 2012.

POLO-LÓPEZ, M.I.; CASTRO-ALFÉREZ, M.; OLLER, I.; FERNÁNDEZ-IBÁÑEZ, P..Assessment of solar photo-Fenton, photocatalysis, and H₂O₂ for removal of phytopathogen fungi spores in synthetic and real effluents of urban wastewater. **Chemical Engineering Journal**, v. 257, p. 122 – 130, 2014.

RAMALHO, A. M. Z..**Estudo de Reatores Eletroquímicos para Remoção de Cu²⁺, Zn²⁺, Fenol e BTEX em Água Produzida**. Natal: UFRN, 2008.

RAO, A.N.S.; VENKATARANGAIAH, V.T..Metal oxide-coated anodes in wastewater treatment. **Environ. Sci. Pollut. Res.**, v. 21, p. 3197 – 3217, 2014.

RIDRUEJO, C.; CENTELLAS, F.; CABOT, P.L.; SIRÉS, I.; BRILLAS, E.. Electrochemical Fenton-base treatment of tetracaine in synthetic and urban wastewater using active and non-active anodes. **Water Research**, v. 128, p. 71 – 81, 2018.

RIZZO, L.; DELLA SALA, A.; FIORENTINO, A.; LI PUMA, G..Disinfection of urban wastewater by solar driven and UV lamp – TiO₂ photocatalysis: Effect on a multi drug resistant *Escherichia coli* strain. **Wat. Res.**, v. 53, p. 145 – 152, 2014.

RODRIGUES, B.T..**Utilização de Técnicas de Geoprocessamento para o Mapeamento das Línguas Negras das Praias de Maceió-AL**. Maceió: IFAL, 2012.

RODRIGUES, B.T.; BASTOS, A.L.; RODRIGUES, M.T..Identificação das línguas negras provenientes das galerias pluviais e bacias hidrográficas nas praias urbanas de Maceió-AL. In: CONGRESSO NORTE-NORDESTE DE PESQUISA E INOVAÇÃO, 7., 2012, Palmas-TO **Anais...** Palmas-TO, 2012.

RODRÍGUEZ-CHUECA, J.; MORALES, M.; MOSTEO, R.; ORMAD, M. P.; OVELLEIRO, J. L..Inactivation of *Enterococcus faecalis*, *Pseudomonas aeruginosa* and *Escherichia coli* present in treated urban wastewater by coagulation-flotation and photo-Fenton processes. **Photochem. Photobiol. Sci.**, v. 12, p. 864 – 871, 2013.

RODRÍGUEZ-CHUECA, J.; POLO-LÓPEZ, M.I.; MOSTEO, R.; ORMAD, M.P.; FERNÁNDEZ-IBÁÑEZ, P..Disinfection of real and simulated urban wastewater effluents using a mild solar photo-Fenton. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 150-151, p. 619-629, 2014.

ROMERO, V.; ACEVEDO, S.; MARCO, P.; GIMÉNEZ, J.; ESPLUGAS, S..Enhancement of Fenton and photo-Fenton process at initial circumneutral pH for the degradation of the β -blocker metoprolol. **Wat. Res.**, v. 88, p. 449 – 457, 2016.

ROSSI, M.. **A seca no São Francisco que salga o café e adoce moradores em uma cidade de Alagoas.** Disponível em: <https://brasil.elpais.com/brasil/2017/11/02/politica/1509640183_248220.html>. Acessado em: 14 dez. 2018.

RUSINEK, C.A.; BECKER, M.F.; RECHENBERG, R.; SHUELKE, T.. Fabrication and characterization of boron doped diamond microelectrode arrays of varied geometry. **Electrochemistry Communications**, v. 73, p. 10 – 14, 2016.

SAATLOO, N.V.; SADIGHARA, P.; KHANIKI, G.J.; EBRAHIMI, N.; NABIZADEH, S..Evaluation the interaction effects of using common synthetic food dyes and aspartame by *Artemia salina* toxicity test. **Journal of Food Safety and Hygiene**, v. 1, n. 1, p. 13 – 17, 2015.

SANT'ANNA JUNIOR., G.L..**Tratamento biológico de efluentes: Fundamentos e Aplicações.** 2. ed.. Rio de Janeiro: Interciência, 2013.

SANTOS, A.J.; COSTA, E.C.T.A.; SILVA, D.R.; GARCIA-SEGURA, S.; MARTÍNEZ-HUITLE, C.A.. Electrochemical advanced oxidation processes as decentralized water treatment technologies to remediate domestic washing machine effluents. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 25, n. 7, p. 7002 – 7011, 2018.

SANTOS, E.V..**Aplicação de tratamentos eletroquímicos integrados para remediação de solos e águas contaminadas com petróleo e pesticidas.** Natal: UFRN, 2015.

SILVA, R.A.; CAVALCANTE, L.F.; HOLANDA, J.S.; PAES, R.A.; MADALENA, J.A.S.. Crescimento e produção do coqueiro anão verde fertirrigado com nitrogênio e potássio. **Revista Caatinga**, v. 22, p. 161 -167, 2009.

SILVA, M.T.; ALMEIDA, P.S.; MENDES JÚNIOR, S.A.G..Caracterização dos impactos socioambientais na Bacia Hidrográfica do Riacho das Águas Férreas. In: ENCONTRO NACIONAL DE GEÓGRAFOS, 16., 2010, Porto Alegre **Anais....** Porto Alegre, 2010.

SILVA, T.F.C.V.; FONSECA, A.; SARAIVA, I.; BOAVENTURA, R.A.R.; VILAR, V.J.P. Scale-up and cost analysis of a photo-Fenton system for a sanitary landfill leachate treatment. **Chemical Engineering Journal**, v. 283, p. 76 – 88, 2016.

SILVA, S.A.; GAMA, J.A.S.; CALLADO, N.H.; SOUZA, V.C.B. Saneamento básico e saúde pública na Bacia Hidrográfica do Riacho Reginaldo em Maceió, Alagoas. **Eng. Sanit. Ambient.**, v. 22, n. 4, p. 699 – 709, 2017.

SOARES, S.S.; ARRUDA, P.N.; LOBÓN, G.S.; SCALIZE, P.S. Avaliação de métodos para determinação de cloro residual livre em águas de abastecimento público. **Semina: Ciências Exatas e Tecnológicas**, v. 37, n. 1, p. 119 – 130, 2016.

SONI, B.D.; PATEL, U.D.; AGRAWAL, A.; RUPARELIA, J.P. Application of BDD and DSA electrodes for the removal of RB 5 in batch and a continuous operation. **J. Water Proc. Eng.**, v. 17, p. 11 – 21, 2017.

SPUHLER, D.; RENGIFO-HERRERA, J. A.; PULGARIN, C. The effect of Fe^{2+} , Fe^{3+} , H_2O_2 and the photo-Fenton reagent at near neutral pH on the solar disinfection (SODIS) at low temperatures of water containing *Escherichia coli* K12. **Appl. Catal. B: Environ.**, v. 96, p. 126-141, 2010.

SUN, J.; WANG, J.; ZHANG, R.; WEI, D.; LONG, Q.; HUANG, Y.; XIE, S.; LI, A. Comparison of different advanced treatment process in removing endocrine disruption effects from municipal wastewater secondary effluent. **Chemosphere**, v. 168, p. 1 – 9, 2017.

TREININ, A.; HAYON, E. Adsorption Spectra and Reaction Kinetics of NO_2 , N_2O_3 , and N_2O_4 in Aqueous Solution. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 92, n. 20, p. 5821 – 5828, 1970.

TRIGUEIRO, L.F.; SILVA, L.M.; ITTO, L.A.B.D.; OLIVEIRA, T.M.B.; MOTHEO, A.J.; MARTÍNEZ-HUITLE, C.A.; ALVES, J.J.F.; CASTRO, S.S.L. Inactivation, lysis and degradation by products of *Saccharomyces cerevisiae* by electrooxidation using DSA. **Environ. Sci. Pollut. Res.**, v. 24, p. 6096 – 6105, 2017.

VIAJAYAKUMAR, V.; SARAVANATHAMIZHAN, R.; BALASUBIAMANIAN, N. Electro oxidation of dye effluent in a tubular electrochemical reactor using TiO_2/RuO_2 anode. **J. Water Proc. Eng.**, v. 9, p. 155–160, 2016.

WANG, N.; ZHENG, T.; ZHANG, G.; WANG, P. A review on Fenton-like processes for organic wastewater treatment. **J. Environ. Chem. Eng.**, v. 4, p. 762 – 787, 2016.

WANG, W.; LU, Y.; LUO, H.; LIU, G.; ZHANG, R.; JIN, S. A microbial electro-Fenton cell for removing carbamazepine in wastewater with electricity output. **Water Research**, v. 139, p. 58-65, 2018.

WIPO. **World Intellectual Property Organization**. Disponível em: <<https://patentscope.wipo.int/search/pt/search.jsf>>. Acessado em: 01 fev. 2018.

YOUNG, B.J.; RIERA, N.I.; BEILY, M.E.; BRES, P.A.; CRESPO, D.C.; RONCO, A.E.. Toxicity of the effluent from an anaerobic bioreactor treating cereal residues an *Lactuca sativa*. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 76, p. 182 – 186, 2012.

ZALL, D.M.; FISHER, D.; GARNER, M.Q.. Photometric determination of chlorides in water. **Anal. Chem.**, v. 28, p. 1665 – 1668, 1956.

ZHANG, C.; HE, Z.; WU, J.; FU, D.. The peculiar roles of sulfate electrolytes in BDD anode cells. **J. Electrochem. Soc.**, v. 162, p. E85 – E89, 2015.