



UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS - UFAL
INSTITUTO DE QUÍMICA E BIOTECNOLOGIA - IQB
GRADUAÇÃO EM QUÍMICA TECNOLÓGICA E INDUSTRIAL

IVIS DE MELO AGRA

APLICAÇÃO DAS REAÇÕES ELETROQUÍMICAS E DE FENTON NO
TRATAMENTO DE EFLUENTES GERADOS POR BIODIGESTOR ALIMENTADO
COM RESÍDUOS DA SUINOCULTURA

Maceió-AL

2019

IVIS DE MELO AGRA

**APLICAÇÃO DAS REAÇÕES ELETROQUÍMICAS E FENTON NO TRATAMENTO
DE EFLUENTES GERADOS PELO BIODIGESTOR ALIMENTADO COM
RESÍDUOS DA SUINOCULTURA**

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao Instituto de Química e Biotecnologia da Universidade Federal de Alagoas, como requisito parcial para obtenção do título de bacharel em Química Tecnológica e Industrial.

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

Coorientador: Ms. Danilo Henrique da Silva Santos

Maceió-AL

2019



ATA DE APRESENTAÇÃO E DEFESA DE TCC - IQB

1. Data da apresentação do TCC: 20 de Fevereiro de 2019

2. Aluno / matrícula: Iris de Melo Aguiar

3. Orientador(es) / Unidade Acadêmica:
Carminem Lúcia de Paiva e Silva Zonta / IQB
Donilo Henrique da Silva Santos / IQB

4. Banca Examinadora (nome / Unidade Acadêmica):

<u>Carminem Lúcia de Paiva e Silva Zonta</u> (Presidente)	Nota: <u>90</u>
<u>Daniela Santos Anunciação</u> (1º avaliador)	Nota: <u>80</u>
<u>Maria Ester de S. Bonet dos Santos</u> (2º avaliador)	Nota: <u>80</u>
<u>Lúcia de Moura Gomes</u> (3º avaliador)	Nota: <u>85</u>

5. Título do Trabalho: Aplicação dos reagentes eletroquímico e de Fenton no tratamento de efluentes gerados por biodigestores alimentados com resíduos da suinicultura.

6. Local: Sala de aula do Pós Graduação em Química e Biotecnologia.

7. Apresentação: Horário início: 14:28 Horário final: 15:00
Arguição: Horário início: 15:03 Horário final: 17:25

8. Nota final: 8,4

9. Justificativa da nota. Em caso de APROVAÇÃO COM RESTRIÇÕES, indicar as principais alterações que devem ser efetuadas no trabalho para que o mesmo venha a ser aprovado.

Em sessão pública, após exposição do seu trabalho de TCC por cerca de 32 minutos, o candidato foi arguido oralmente pelos membros da banca por 142 minutos, tendo como resultado:

APROVADO

APROVADO COM RESTRIÇÕES – mediante modificações no trabalho que foram sugeridas pela banca como condicional para aprovação.

NÃO APROVADO.



Universidade Federal de Alagoas (UFAL)
Instituto de Química e Biotecnologia (IQB)
Av. Lourival de Melo Mota, s/n, Campus A.C. Simões,
Maceió-AL, 57072-970, Brasil.
www.iqb.ufal.br // Tel: (82) 3214-1384/1189



Na forma regulamentar foi lavrada a presente ata que é abaixo assinada pelos membros da banca, na ordem acima determinada, e pelo candidato:

Maceió, 20 de Fevereiro de 2019

Presidente: Coramim Lúcia Zonta
1º Avaliador: Donela Sentes Anunda
2º Avaliador: Junio Epten de Sá Bonneto Bonnes
3º Avaliador: Luís de Moura Gomes
Candidato: LUIZ DE MELLO AGRA

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por me guiar nesse longo caminho e me dar forças quando não acreditava mais em nada. Dedico este trabalho a minha mãe, cuja a força, compreensão e paciência me deixaram no caminho certo, sempre acreditando na minha capacidade e no meu crescimento, sua perseverança me fez perseverar inúmeras vezes, sem ela nada disso seria possível, à minha tia, cujo empenho e o trabalho duro me fizeram querer crescer, não só profissionalmente, mas também como pessoa e para todos os familiares que acreditaram e me ajudaram a chegar até aqui.

Agradeço ao meu co-orientador, Danilo, cuja paciência e o trabalho duro me inspiraram a querer trilhar o mesmo caminho de dedicação e excelência pelo trabalho que se faz.

A minha orientadora, Professora Carmem, cuja oportunidade de trabalhar ao seu lado me motivou a não só continuar no mundo da química, como me tornar um profissional melhor a cada dia, seu carinho e amor pelo trabalho são seus diferenciais e me inspiram todo o dia.

A todos meus amigos que fizeram parte dessa longa jornada, por muito tempo eu julgava que essa vida não era para mim, mas aos poucos eu fui começando a acreditar que seria capaz de viver de igual para igual com eles. Certa vez um amigo me disse que se apoiou em ombros de gigantes para vislumbrar o amanhã, eu me apoiei nos ombros de vocês para assim vislumbrar esse momento, obrigado.

A felicidade não está na estrada que leva a algum lugar.

A felicidade é a própria estrada.

-Bob Dylan

RESUMO

Os processos oxidativos avançados (POAs) são processos que consistem na geração de reagentes com elevado poder oxidante, como o radical hidroxila ($E^{\circ} = 2,80V$), que são capazes de oxidar ou mineralizar uma grande variedade de compostos, incluindo compostos refratários aos processos de oxidação convencionais. Tais processos têm sido aplicados com êxito no tratamento de água e efluentes. Dentre os POAs a reação de Fenton tem-se destacado em função dos reagentes (H_2O_2 e Fe^{2+}) apresentarem baixa toxicidade e baixo custo e a reação apresentar alta eficiência para a mineralização da maioria dos compostos orgânicos. Outra técnica bastante promissora é a eletroquímica, por ser uma técnica simples, versátil e bastante eficiente. Nesse projeto as reações de Fenton e/ou eletroquímica foram empregadas no tratamento de resíduo líquido do biodigestor utilizado no tratamento de efluentes gerados na criação de suínos. Para a primeira etapa foram testadas as reações de Fenton e suas combinações com os processos de filtração/adsorção e os resultados mostram que quando a reação de Fenton é utilizada isoladamente, uma baixa eficiência é observada, possivelmente, devido à alta quantidade de material particulado presente no meio reacional. Os processos combinados de filtração e adsorção seguida da reação de Fenton apresentaram uma redução de 83,24% e 92,21% na turbidez e no DQO, respectivamente. A segunda parte do trabalho foi otimizar através de um planejamento experimental 2^2 a reação eletroquímica, avaliando a influência das condições experimentais (eletrólito e temperatura) na eficiência da reação. Nesse estudo observou-se um efeito significativo do cloreto na reação atingindo a redução de 80,46% da DQO e 97,91% da turbidez. Apesar da eficiência, o sistema apresentou um elevado consumo energético 3 a 3,8 kW/m^3 . Na terceira etapa testou-se os processos associados Eletroquímica seguida de Fenton. Nesse estudo a eficiência foi muito próxima ao sistema eletroquímico individual, mas nesse caso com menor consumo de energia. Adicionalmente foram feitos testes de toxicidade do efluente tratado com a semente de alface (*Lactuca sativa*). O efluente tratado apresentou maior toxicidade que o efluente inicial, possivelmente devido a eletrogeração de espécies tóxicas.

Palavras-chave: Reação de Fenton, Oxidação Eletroquímica, Tratamento de Efluente.

ABSTRACT

The advanced oxidative processes (POAs) are processes that consist of the generation of reagents with high oxidizing power, such as the hydroxyl radical ($E^{\circ} = 2.80\text{V}$), which are capable of oxidizing or mineralizing a wide variety of compounds, including refractory compounds to processes oxidation. These processes have been successfully applied in the treatment of water and effluents. Among the POAs, Fenton's reaction has been shown to be low toxicity and cost, and the reaction presents high efficiency for the mineralization of most organic compounds (H_2O_2 and Fe^{2+}). A very promising technique is electrochemistry, because it is a simple and quite efficient technique. In this project, the Fenton reactions and / or electrochemistry were used in the treatment of liquid residue of the biodigestor used in the treatment of effluents generated in the rearing of pigs. For the first step, the Fenton reactions and their combinations with the filtration / adsorption processes were tested and the results show that only when the Fenton reaction is employed, a low efficiency is possibly observed due to the high amount of particulate material present in the reaction medium. The combined filtration and adsorption processes followed by the Fenton reaction showed a reduction of 83.24% and 92.21% in turbidity and COD, respectively. The second part of the work was to optimize experimental electrochemical reaction by evaluating the influence of experimental conditions (electrolyte and temperature) on the efficiency of the reaction. In this study a significant effect of Chloride in the reaction was observed, reaching a reduction of 80.46% of COD and 97.91% of turbidity. Despite the efficiency the system presented a high energy consumption 3 to 3,8 kW / m³. In the third step the associated electrochemical processes followed by Fenton were tested. In this study the efficiency was very close to the individual electrochemical system, but in this case with lower energy consumption. In addition, toxicity tests were performed on the effluent treated with lettuce seed (*Lactuca sativa*). The treated effluent presented higher toxicity than the initial effluent, possibly due to the electrogeneration of toxic species.

Keywords: Fenton reaction; Electrochemical oxidation; Wastewater treatment.

LISTA DE SIGLAS

Abs_0 = Absorbância máxima do efluente no tempo zero

Abs_t = Absorbância máxima do efluente no tempo t

BDD = Boro dopado com diamante

CECA = Centro de ciências agrárias

CONAMA = Conselho nacional do meio ambiente

CRA = Comprimento de radícula da amostra

CRC = Comprimento da radícula do controle

DQO = Demanda Química Oxigênio

DSA = anodos dimensionalmente estáveis

GR = Germinação Relativa

GEE = Gases do efeito estufa

h = Hora

ICR = Índice de Crescimento Relativo

IG = Índice de Germinação

NTU = Unidade nefelométrica de turbidez

\bullet OH = Radical hidroxila

POAs = Processos oxidativos avançados

POEAs = Processos de oxidação avançados eletroquímicos

SGA = Sementes Germinadas da Amostra

SGC = Sementes germinadas do controle

ST = Sólidos Totais

UASB = Cobertor de lodo anaeróbico de fluxo ascendente

UV = Ultravioleta

W = Volt

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	11
2 OBJETIVO	13
3 REVISÃO BIBLIOGRAFICA	14
3.1 Suinicultura – geração de resíduos	14
3.2 Características dos dejetos	15
3.3 Legislação ambiental	16
3.4 Tratamentos dos Efluentes gerados a partir da suinicultura (Clássicos)	18
3.4.1 Tratamentos Físicos	18
3.4.1.1 Separação de Fases	18
3.4.1.1.1 Decantação	18
3.4.1.1.2 Peneiramento	19
3.4.1.1.3 Centrifugação	19
3.4.2 Tratamentos Químicos	19
3.4.3 Tratamentos Biológicos	19
3.4.3.1 Tratamento aeróbico	20
3.4.3.1.1 Compostagem	20
3.4.3.1.2 Lagoas de estabilização: facultativas e aeradas	20
3.4.3.1.2.1 Lagoas anaeróbias	20
3.4.3.1.2.2 Lagoas facultativas	21
3.4.3.1.2.3 Lagoas de aeração natural	21
3.4.3.1.2.3 Lagoas de aeração mecânica	21
3.5 Tratamentos dos Efluentes gerados a partir da suinicultura (atuais)	21
3.6 Biodigestores	24
3.7 Processos Oxidativos Avançados	25

3.7.1 Reação de Fenton -----	26
3.7.2 Reação de Foto-Fenton-----	26
3.7.1 Reação eletroquímica-----	27
4 MATERIAIS E MÉTODOS -----	31
4.1 Reagentes-----	31
4.2 Equipamentos -----	31
4.3 O efluente -----	31
4.4 Avaliação da reação de Fenton-----	32
4.4.1 Otimização do processo -----	32
4.4.2 Filtração-----	33
4.4.3 Oxigenação -----	33
4.4.4 Foto-Fenton-----	33
4.5 Reação Eletroquímica -----	34
4.6 Avaliação dos processos combinados -----	35
4.7 Análise espectrofotométrica -----	35
4.8 Demanda química de oxigênio -----	36
4.9 Turbidez-----	36
4.10 Teste de Toxicidade-----	36
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES -----	38
5.1 Degradação através da reação de Fenton -----	38
5.2 Degradação através da reação de Fenton catalisada com oxigênio-----	40
5.3 Processo combinado de Filtração-adsorção e Fenton -----	41
-----	42

5.4 Processos combinados de Filtração-adsorção e Foto- Fenton	43
5.5 Processos combinados Eletroquímicos – Fenton	44
5.5.1 Influência da composição eletrolítica	44
5.5.2 Influência da temperatura	47
5.5.3 Análise estatística	50
5.5.4 Teste de DQO	53
5.5.5 Teste de Turbidez	54
5.5.6 Custo energético	54
5.5 Combinação Eletroquímica-Fenton	55
5.6 Toxicidade	57
6. CONCLUSÃO	59
7. PERSPECTIVAS	60
8 REFERÊNCIAS	61

1 INTRODUÇÃO

A criação de suínos vem crescendo de forma significativa no Brasil. No ano de 2017, de acordo com a Embrapa, o mesmo ocupou a quarta posição de produção e exportação, com 3725 e 786 milhões toneladas, respectivamente, e a quinta em consumo a nível mundial com 2941 toneladas (EMBRAPA, 2017). O desenvolvimento da suinocultura tem como fator de maior preocupação a quantidade de dejetos produzidos, que apresentam alto teor de poluentes, especialmente quando lançados sem tratamento em corpos hídricos (FREITAS, 2006).

O IBGE divulgou que no terceiro trimestre de 2018 foram abatidas 11,56 milhões de cabeças de suínos, gerando cerca de 67,05 milhões de toneladas de dejetos, esterco e urina, e aproximadamente 99,42 milhões de litros dejetos líquidos.

Embora a atividade traga muitos benefícios nas esferas sociais e econômica, a suinocultura moderna vem chamando a atenção de forma negativa, devido à pouca atenção direcionada às questões ambientais. Assim, acaba se tornando uma atividade potencialmente poluidora, uma vez que necessita de utilizar grandes quantidades de água no seu processo produtivo, na higienização dos ambientes e principalmente para eliminar os dejetos acumulados antes do processo de abate (KUNZ, 2007).

Os dejetos de suínos são definidos como um composto de fezes e de urinas dos animais, resíduos de rações em comedouros, água excedente dos bebedouros, utilizada na higienização das baias, além de pelos e poeira das instalações (DIESEL, 2002 apud ALVES, 2007).

A EMBRAPA Suínos e Aves desenvolveu pesquisas de sistemas capazes de equacionar o aproveitamento e tratamento de dejetos suínos. Estes estudos sugerem a separação das frações sólida e líquida dos dejetos, via decantador, com aproveitamento da primeira como fertilizante, e tratamento da fração líquida. O sistema de tratamento recomendado para a fração líquida é a combinação de um decantador de fluxo ascendente com lagoas de estabilização anaeróbias, facultativas e aguapés. Uma lagoa com alta taxa de degradação também pode ser utilizada como processo de remoção de nutrientes, especialmente de nitrogênio e fósforo. (EMBRAPA, 1998).

Um exemplo de uma tecnologia barata e de fácil utilização, seriam os biodigestores, onde durante o tratamento, são gerados dois produtos, o biogás e o biofertilizante, entretanto, o biofertilizante é muito carregado de matéria orgânica e a longo de médio prazo, pode acarretar a saturação do solo.

O efluente líquido gerado nas granjas suínas é uma matriz muito complexa com elevada carga de poluentes e que necessita de, pelo menos duas tecnologias para adequação desse resíduo para descarte. Dentro desse contexto, é importante o desenvolvimento de novas tecnologias que viabilizem o tratamento desses resíduos. Entre as novas tecnologias os processos oxidativos avançados vem ganhando destaque, pois os mesmos são capazes de gerar radicais hidroxila que tem a capacidade de mineralizar compostos poluentes a CO_2 , H_2O e sais inorgânicos.

No presente trabalho foram avaliados a eficiências de alguns processos oxidativos (reação de Fenton, Foto-Fenton, reações Eletroquímica e os processos associados) no tratamento de um efluente real gerado pelo biodigestor alimentado por resíduo líquido oriundo das granjas de criação de suínos.

2 OBJETIVO

2.1 Objetivo Geral

Avaliar a eficiência dos processos oxidativos avançados no tratamento de efluente gerado a partir de um biodigestor alimentado com dejetos da suinocultura.

2.2 Objetivos Específicos

Avaliar a eficiência das reações de Fenton, Foto-fenton e processos associados a estes na redução da DQO, turbidez e coloração do efluente.

Avaliar a eficiência da tecnologia eletroquímica na redução da DQO, turbidez e coloração do efluente.

Avaliar a eficiência da combinação da reação eletroquímica seguida de Fenton no tratamento do efluente.

Avaliar a toxicidade após tratamento, utilizando a melhor condição da reação de Fenton e a melhor condição da reação eletroquímica, com sementes da espécie *Lactuca Sativa* (semente de alface).

3 REVISÃO BIBLIOGRAFICA

3.1 Suinicultura – geração de resíduos

Os dejetos de suínos são definidos como um composto de fezes e de urinas dos animais, resíduos de rações em comedouros, água excedente dos bebedouros, utilizada na higienização das baias, além de pelos e poeira das instalações (DIESEL, 2002 apud ALVES, 2007).

A quantidade total de resíduos líquidos produzidos varia de acordo com o desenvolvimento ponderal dos animais, cerca de 8,5 a 4,9 % de seu peso vivo/dia, para faixa de 15 a 100 kg (JELINEK, 1977). Um dos componentes que influi marcadamente na quantidade de dejetos líquidos é a produção de urina que, por sua vez, depende diretamente da ingestão de água. (OLIVEIRA, 1993).

A produção de liquame deve ser assumida como sendo diretamente proporcional ao peso vivo do animal. A produção diária de resíduo líquido varia em um fator “K” vezes seu peso vivo, sendo $K = 3,6\%$ em caso de suínos (TAIGANIDES, 1977; NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES, 1977).

O volume total de liquame de um sistema de criação, depende da quantidade de água desperdiçada pelos bebedouros e do volume de água utilizada na higienização das edificações e dos animais (OLIVEIRA, 1993).

A Tabela 1 expressa a quantidade de dejetos gerados por suínos em diferentes fases de crescimento.

Tabela 1: Produção média diária de esterco (kg), esterco + urina (kg) e dejetos líquidos (L) por fase animal:

Categoria de suínos	Esterco	Esterco + urina	Dejetos líquidos
25 – 100 kg	2,30	4,90	7,00
Porcas em gestação	3,60	11,00	16,00
Porcas em lactação	6,40	18,00	27,00
Machos	3,00	6,00	9,00
Leitão desmamado	0,35	0,95	1,40
Média	2,35	5,80	8,60

Fonte: Oliveira, 1993

Embora a atividade traga muitos benefícios nas esferas sociais e econômica, a suinocultura moderna vem chamando a atenção de forma negativa, devido à pouca atenção direcionada às questões ambientais. Assim, acaba se tornando uma atividade potencialmente poluidora, uma vez que necessita de utilizar grandes quantidades de água no seu processo produtivo, na higienização dos ambientes e principalmente para eliminar os dejetos acumulados antes do processo de abate (KUNZ, 2007).

3.2 Características dos dejetos

A composição dos dejetos animais está associada ao sistema de manejo adotado. Os dejetos podem apresentar grandes variações na concentração de seus componentes, dependendo da diluição e da modalidade como são manuseados e armazenados (OLIVEIRA, 1993).

Entre os principais componentes poluentes dos dejetos suínos estão o nitrogênio (N), o fósforo (P) e alguns microminerais com características de metais, como o zinco (Zn) e o cobre (Cu), apesar do nitrogênio e fósforo serem essenciais a vida, os mesmos em excesso podem ocasionar uma série de transtornos. (GASPAR, 2003).

O fósforo excretado pelos animais é proveniente de três vias, o fósforo que estava na forma inorgânica e não foi absorvido, o fósforo endógeno proveniente do metabolismo e lise celular e o fósforo do ácido fítico que não foi disponibilizado no TGI (LELIS et al., 2009). E, além disso, a concepção das instalações, alimentação, tipo de bebedouros, sistema de limpeza e manejo determinam, basicamente, as características e o volume total dos dejetos produzidos (BORDIN et al., 2005).

Produtores e nutricionistas atualmente têm como objetivo a maximização individual da performance dos suínos, mas, atingindo esse objetivo, ocorre a suplementação de nutrientes nas dietas, o que resulta em elevação na quantidade de N, P, K e outros nutrientes nas fezes e urina dos suínos. No caso dos suínos, é estimado que somente de 35% a 45% do nitrogênio proteico consumido é transformado em produto animal (MIRANDA, 2005).

O problema do nitrogênio no solo é sua transformação em nitrato. O nitrato facilmente movimenta-se no solo e dissolve-se na água. O nitrogênio pode também poluir o ambiente na forma de amônia, que pode causar a chamada chuva ácida. O excesso de fósforo, assim como de nitrogênio e de outros nutrientes, favorece o desenvolvimento desordenado de algas. A decomposição destas algas consome o oxigênio dissolvido na água (LUCAS JUNIOR, 2005).

3.3 Legislação ambiental

A legislação brasileira engloba normas tanto no âmbito federal quanto no estadual, onde as empresas devem atender a regras e manipulação dos dejetos em sua forma líquida e sólida.

Quanto aos dejetos líquidos, seu lançamento em efluentes é regulamentado pela Resolução Conama 357, de 18 março de 2005, que dispõe sobre a classificação dos corpos d'água e determina diretrizes ambientais para seu enquadramento, assim como estabelece as condições e os padrões de lançamento de efluentes. Para as águas destinadas ao consumo humano e à preservação do equilíbrio ambiental, os limites máximos tolerados de substâncias poluentes são mais rigorosos (ITO et al, 2016).

Os resíduos sólidos são regulados pela Resolução Conama 313, de 29 e outubro de 2002, que classifica os resíduos orgânicos de processo, como sebo e ossos, em classe 2 ou 3, o que significa que os rejeitos do frigorífico devem ter como destino aterro sanitário devidamente licenciado (ITO et al, 2016).

Existem leis que se enquadram para suinocultura, lista essa citada por Palhares (2008), elucidada na Tabela 2.

Tabela 2 - Legislação ambiental federal – suinocultura.

Legislação	Descrição
Decreto 24.643, de 10 de junho de 1934	Código de Águas
Lei 4.771, de 15 setembro de 1965	Código Florestal
Lei 6.938, de 31 de agosto de 1981	Estabelece a finalidade e mecanismos de formulação e aplicação da Política Nacional do Meio Ambiente (Sisnama) e institui o Cadastro de Defesa Ambiental e o conselho Nacional de Meio Ambiente (Conama).
Lei 7.347, de 24 de julho de 1985	Disciplina a ação civil pública de responsabilidade por danos causados ao meio ambiente e ao consumidor e dá outras providências.
Resolução Conama 1, de 23 de janeiro de 1986	Estabelece diretrizes gerais para uso e implementação da Avaliação Impacto Ambiental e Estudo de Impacto Ambiental.
Lei 9.605, de 12 de fevereiro de 1998	Dispõe sobre as sanções penais e administrativas derivadas de condutas e atividades lesivas ao meio ambiente.
Lei 9.433, de 8 de janeiro de 1997	Institui o Cadastro Técnico Federal de Atividades Potencialmente Poluidoras ou Utilizadoras de Recursos Ambientais.
Lei 9.984, de 17 de julho 2000	Cria a Agência Nacional de Águas (ANA), para implementação a Política Nacional de Recursos Hídricos coordenação do Sistema Nacional de Gerenciamento de Recursos Hídricos.

Fonte: Palhares (2008).

3.4 Tratamentos dos efluentes gerados a partir da suinocultura (Clássicos)

Segundo OLIVEIRA (1993), os tratamentos de efluente estão divididos em três grupos sendo estes físicos, químicos e biológicos.

3.4.1 Tratamentos Físicos

3.4.1.1 Separação de Fases

A separação de fases consiste em separar as partículas maiores contidas nos dejetos da fração líquida e conduzir a obtenção de dois produtos:

- Uma fração líquida mais fluída, mas conservando a mesma concentração em elementos fertilizantes solúveis, que os dejetos brutos;
- Uma fração sólida, resíduo da peneira, com umidade próxima a 70%, mantendo-se agregada e podendo evoluir para um composto.

Na separação de partículas maiores que 10 μm (0,01 mm) contidas nos dejetos líquidos pode-se utilizar os seguintes processos: decantação, peneiramento, centrifugação (OLIVEIRA, 1993).

3.4.1.1.1 Decantação

O processo de decantação consiste em armazenar um volume de dejetos líquidos em um reservatório, por determinado período de tempo, para que a fração sólida em suspensão decante, separando-se então as fases líquida e sólida do líquido.

Ao longo da estocagem dos dejetos de suínos em estrumeiras, estes apresentam uma tendência em separar-se em uma fase líquida e uma fase sólida com alto teor de umidade.

O processo físico-químico de decantação e floculação tem por objetivo aumentar a eficiência da sedimentação natural das partículas ao adicionar-se flocculantes (geralmente polímeros) ao meio líquido. A floculação por polieletrólitos catiônicos sobre dejetos de suínos é eficaz permitindo concentrar o lodo do volume total. O lodo contém de 8 a 10% dos sólidos totais (VERMANDE, 1989).

3.4.1.1.2 Peneiramento

O peneiramento tem como objetivo obter duas frações, bem distintas dos dejetos, uma líquida e a outra sólida. Com a finalidade de facilitar o processamento dos dejetos pois com a separação de fase adota-se sistemas diferenciados no tratamento das fases.

3.4.1.1.3 Centrifugação

A separação por centrifugação ocorre mediante o uso da força gravitacional que incide nas partículas em suspensão nos dejetos (OLIVEIRA, 1993).

No processo de centrifugação uma grande parte da matéria em suspensão é sedimentada, proporcionando uma concentração no sedimento da maior parte dos fosfatos (80-85%), do cobre (80-85%) e do nitrogênio orgânico (60-65%). Por outro lado, o nitrogênio amoniacal e o potássio são concentrados na fase líquida (elementos muito solúveis), (OLIVEIRA, 1993).

A principal vantagem deste processo reside na obtenção de duas fases bem distintas: uma fase líquida (1 a 2% de ST) e outra fase sólida (20 a 25% de ST), (Belli Filho & Castilhos 1990).

3.4.2 Tratamentos Químicos

A adição de produtos químicos em águas residuais tem por finalidade precipitar partículas e material coloidal e deste modo reduzir a demanda de oxigênio (LOEHR, 1974). Entretanto essa metodologia não é apropriada, segundo (LOEHR, 1974) essa metodologia é mais condizente para remover compostos inorgânicos solúveis do que os orgânicos, onde estes são removidos através de precipitados com baixa solubilidade que são formados.

Alguns produtos químicos que são utilizados para essa finalidade são citados por Green & Kramer (1979), como sulfato de alumínio, sais de ferro e hidróxido de cálcio ou óxido de cálcio, etc.

3.4.3 Tratamentos Biológicos

3.4.3.1 Tratamento aeróbico

3.4.3.1.1 Compostagem

A decomposição da matéria orgânica pode ocorrer por dois processos: na presença de oxigênio (aeróbico) e na sua ausência (anaeróbico). De acordo com a disponibilidade de oxigênio livre predominam micro-organismos aeróbios ou anaeróbios, sendo os agentes mais destacados os fungos, bactérias e actinomicetos (PEIXOTO, 1988).

A compostagem é o processo de decomposição aeróbia onde a ação e a interação dos micro-organismos também dependem da ocorrência de condições favoráveis, tais como: temperatura, umidade, aeração, pH, tipo de compostos orgânicos existentes concentração e tipos de nutrientes disponíveis. É importante ter em mente que estes fatores ocorrem simultaneamente e que a eficiência da compostagem baseia-se na interdependência disponível desses fatores (PEIXOTO, 1988).

Também importantes são os micro-organismos e macroorganismos na produção do composto (cogumelos, cupins, formigas, centopeias, lacraias, aranhas, besouros e minhocas) (OLIVEIRA, 1993).

3.4.3.1.2 Lagoas de estabilização: facultativas e aeradas

Para lagoas estabilização existe uma classificação e Silva (1977) aponta como:

- Lagoas anaeróbias
- Lagoas facultativas
- Lagoas aeróbias (aeração natural)
- Lagoas aeradas (aeração mecânica)

3.4.3.1.2.1 Lagoas anaeróbias

As lagoas anaeróbias são aquelas em que não há oxigênio livre na massa líquida, de maneira que os organismos vivos nela existentes utilizam-se do oxigênio combinado, disponível nas moléculas da matéria orgânica (SILVA, 1977).

O propósito das lagoas anaeróbias, segundo Loehr (1974), é a destruição e estabilização da matéria orgânica e não a purificação da água para posterior descarga em corpos receptores.

3.4.3.1.2.2 Lagoas facultativas

As lagoas facultativas possuem uma região aeróbia superficial onde ocorre fotossíntese (algas) e suprimento de oxigênio, da superfície uma zona facultativa na porção central e uma região de anaerobiose no fundo junto com a camada sedimentada (MERKEL, 1981).

3.4.3.1.2.3 Lagoas de aeração natural

As lagoas de aeração natural, apresentam pouca profundidade para uma adequada degradação dos materiais orgânicos, requerendo grandes extensões de áreas, sendo assim economicamente inviáveis e pouco utilizadas.

3.4.3.1.2.3 Lagoas de aeração mecânica

Lagoa de tratamento que necessita de equipamento específico para promover sua aeração, onde mesmo pode ser mecânico ou por ar difuso.

3.5 Tratamentos dos Efluentes gerados a partir da suinocultura (atuais)

Com desenvolvimento científico e tecnológico novas ferramentas foram criadas para não só tratar como aproveitar o efluente gerado na suinocultura, sendo algumas destas apresentadas abaixo:

- (1) Extração de nutrientes:** Pesquisas na área de dejetos de suínos vem sendo desenvolvida com o intuito de extrair o fósforo do efluente e convertê-lo em um produto que possa ser utilizado posteriormente como fertilizante. A remoção do fósforo por precipitação química parece um caminho promissor devido ao menor custo, eficiência e rapidez em relação aos processos físicos e biológicos. Suzin et al. (2013) avaliaram o método químico que consistiu na sedimentação do fósforo em efluente de um reator nitrificante alimentado com efluentes da suinocultura, através da precipitação química

com adição de compostos de hidróxido de cálcio e hidróxido de sódio. Em relação ao P solúvel, na sedimentação utilizando $\text{Ca}(\text{OH})_2$ a concentração inicial era de $99,84 \text{ mg L}^{-1}$ e após 24 h foi de $6,64 \text{ mg L}^{-1}$, resultando em uma eficiência de 93% de remoção de fósforo. Já nos ensaios de sedimentabilidade utilizando NaOH, o efluente inicial apresentava uma concentração de $96,79 \text{ mg L}^{-1}$ de P solúvel e o efluente final $15,72 \text{ mg L}^{-1}$, resultando em 84% de remoção de fósforo, mostrando-se menos eficiente que a sedimentação com $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

(2) SISTRATES: O SISTRATES (Sistema de Tratamento de Efluentes da Suinocultura) é uma tecnologia desenvolvida pela Embrapa Suínos e Aves que visa tratar os efluentes da suinocultura com a possibilidade de redução das emissões de GEE, reuso da água ou lançamento em corpos receptores, produção de biogás para geração de energia elétrica e calor, e a recuperação de um coproduto que é o fósforo de alta pureza que pode ser utilizado como fertilizante. O princípio do método consiste em separação física de sólidos, seguida da biodigestão anaeróbia, remoção biológica de nitrogênio por nitrificação e desnitrificação e precipitação química de fósforo. O SISTRATES pode ser aplicado de maneira modular e adicional, de acordo com as necessidades de tratamento destacando uma vantagem devido ao alto valor inicial de investimento. Outra vantagem que o sistema permite acoplar-se aos biodigestores. Tem como desvantagem o consumo de energia elétrica e insumos químicos (KUNZ et al, 2011; MIELE et al., 2015).

(3) Fertilizantes organominerais balanceados: Recentemente foi publicada uma reportagem mostrando estudos da Embrapa de Solos utilizando dejetos de suínos para produzir fertilizantes organominerais balanceados para uso em culturas como soja, milho e café.

(4) Transformação de dejetos em adubo em 24 horas: Uma empresa de Cingapura, Biomax Tecnologia, desenvolveu um equipamento que transforma os dejetos em adubo orgânico de alta qualidade em 24 horas através da evaporação com a inclusão de enzimas produzidas pela mesma empresa. Em uma visita ao Brasil foi ressaltado o benefício da nova tecnologia interessando ao país, uma vez que a suinocultura brasileira contribui significativamente com altos volumes de dejetos e que se não tratados adequadamente podem poluir o meio ambiente. Na época da visita (2013) dos representantes da empresa, uma desvantagem apontada pelos participantes da reunião foi o alto custo para a implantação dessa tecnologia. A máquina custava cerca de US\$

750 mil. O custo por tonelada de dejetos tratada de U\$ 67. Contudo, é uma possibilidade que poderá ser melhor estudada e desenvolvida e com o tempo passar a ser atrativa também economicamente. (DIAS, C. P. et al, 2016).

(5) Microalgas: Estudos da Embrapa Suínos e Aves comprovaram que microalgas podem ser utilizadas com grande eficiência no tratamento dos dejetos suínos e na geração de biogás. São usadas microalgas que se alimentam justamente dos nutrientes presentes nos dejetos. Elas têm a capacidade de tornar mais eficientes os sistemas de tratamento instalados no campo. No modelo já testado em laboratório pela Embrapa e facilmente aplicável à realidade da suinocultura nacional, as microalgas são recolhidas e inseridas novamente no biodigestor, aumentando significativamente a geração de biogás. Assim, é possível produzir energia elétrica ou gás em maior volume e frequência (EMBRAPA, 2015).

(6) Biodigestores alemães: Os biodigestores Alemães ou reatores que neste material são denominados como “biodigestores modelo Alemão” são bastante utilizados nos países europeus. E atualmente estão sendo introduzidos em algumas propriedades no Brasil, como é o caso da propriedade do Sr. Jan Haasjes em Castro-PR. Este modelo aplica tecnologias mais complexas e conseqüentemente demandam maiores investimentos, prometendo mais eficiência no tratamento dos dejetos e na geração de biogás do que o modelo de biodigestores canadenses, sistema amplamente utilizado no Brasil e que se assemelha a lagoas cobertas. Os biodigestores alemães, atendem principalmente grandes propriedades, ainda não têm resultados consolidados que comprovem a viabilidade técnica e econômica, assim, entendemos que se trata de uma nova tecnologia a ser validada com o tempo. Os biodigestores alemães podem ser utilizados para o tratamento de vários resíduos sólidos orgânicos, entre os principais, os dejetos de animais, os resíduos do setor da agricultura e finalmente os resíduos sólidos orgânicos urbanos.

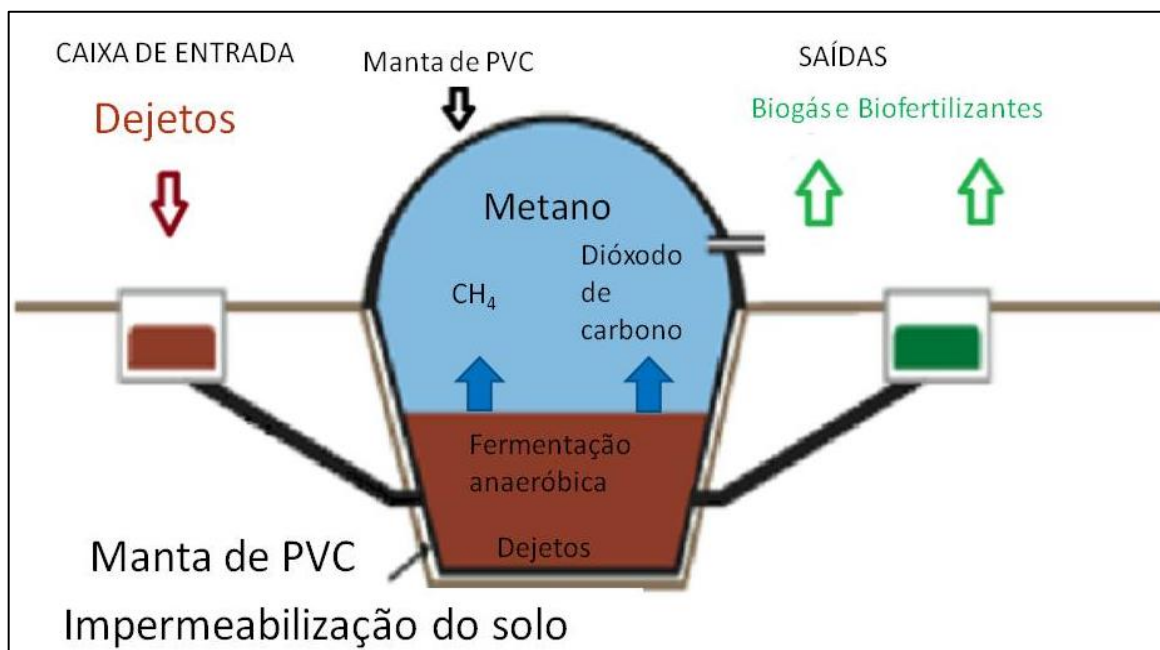
(7) Biodigestores canadenses: Os biodigestores canadenses são horizontais e apresentam uma caixa revestida com manta plástica e simplicidade na sua montagem, diferente do alemão que necessita de grande investimento para se produzir. Sendo este o mais indicado biodigestor canadense é o mais indicado, uma vez que, para 100 animais desta espécie, o volume do biodigestor calculado é de 32,2 m³. Este volume enquadra-se na capacidade de 40 m³ (WENZEL et al 2014).

3.6 Biodigestores

O biodigestor funciona decompondo os dejetos por meio de microrganismos, bactérias e fungos com objetivo de mitigar poluição gerada. Para o tratamento completo é recomendado que os efluentes fiquem inertes por no mínimo 120 dias para estabilizarem sua carga orgânica (SCHULTZ, 2007).

Após tratamento via biodigestor, são gerados dois produtos, o biogás e o biofertilizante. O objeto do estudo em questão foi o biofertilizante, o qual apresenta um possível potencial para o uso como fertilizante, entretanto uma investigação mais aprofundada deve ser realizada a fim de garantir que a grande quantidade de matéria orgânica não impeça que o mesmo seja utilizado no solo ou que o ele seja descartado nos corpos hídricos, já que este poderia causar saturação do solo e danos aos corpos hídricos devido à quantidade elevada de compostos orgânicos. A Figura 1 mostra um exemplo de um biodigestor no modelo canadense. Existem diferentes modelos de biodigestor, porém o modelo canadense é o mais utilizado no Brasil devido a sua praticidade e baixo custo.

Figura 1- Esquema de funcionamento de um biodigestor canadense.



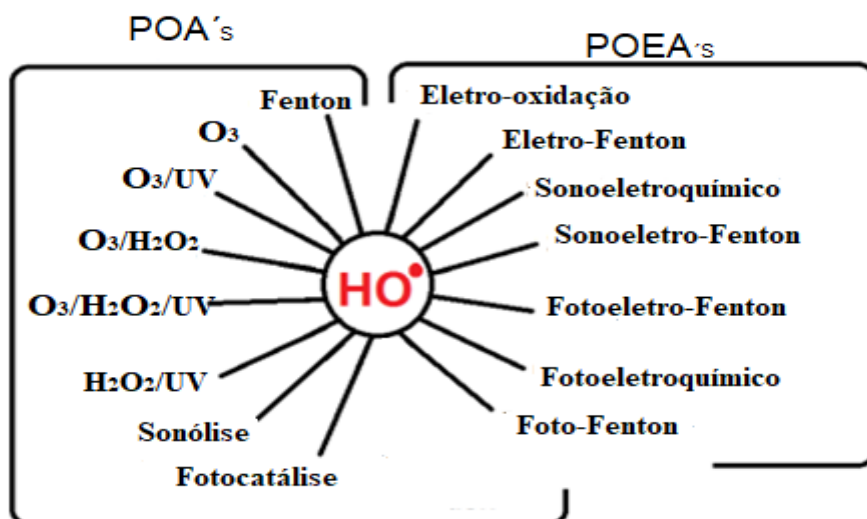
Fonte: Master, Videira/SC 2014.

3.7 Processos Oxidativos Avançados

Apesar do biodigestor apresentar uma eficiência relativamente elevada, é necessário um estudo aprofundado com relação ao biofertilizante e dentro dessa problemática é necessária uma solução que seja eficiente, tenha baixo custo e seja de fácil reprodutibilidade.

Nesse contexto os Processos Oxidativos Avançados (POAs) são considerados uma tecnologia capaz de reduzir estes problemas ambientais, através da mineralização de componentes tóxicos e danosos, os quais são degradados a CO₂, água e sais inorgânicos (OTURAN e AARON 2014; BRILLAS, 2014). Os POAs apresentam vantagens como alta aplicabilidade e baixo custo energético o que faz destes processos uma alternativa ambientalmente sustentável (TISA et al., 2014). A eficiência dos POAs baseia-se na geração de radicais altamente reativos, principalmente os radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$), que são espécies fortemente oxidantes [$E^0(\text{HO}\bullet/\text{H}_2\text{O}) = +2.8 \text{ Vvs NHE}$] e não seletivos (RIBEIRO et al., 2014). Os radicais podem ser gerados por processos químicos e eletroquímicos, sendo os eletroquímicos chamados de Processos Oxidativos Eletroquímicos Avançados (POEAs) (BRILLAS, 2014). A figura 2 apresenta os principais POAs e POEAs.

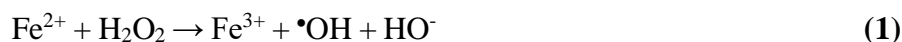
Figura 2 – Principais processos avançados de oxidação e processos de oxidação avançados eletroquímicos.



Fonte: Tavares, et al. 2013.

3.7.1 Reação de Fenton

A reação de Fenton consiste na combinação de um sal de ferro com peróxido de hidrogênio em meio ácido produzindo o radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$), de acordo com a Equação 1 (VILAR et. al., 2017).



Os radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$) formados atacam o composto orgânico levando à sua completa oxidação, produzindo CO_2 e H_2O , ou quando resulta em uma oxidação parcial, geralmente ocorre um aumento da biodegradabilidade do poluente e, neste caso, os compostos orgânicos residuais podem ser removidos por meio de tratamento biológico (PIGNATELLO et. al., 2006; BABUPONNUSAMI, 2014). A eficiência do processo de oxidação do reagente Fenton depende da razão H_2O_2 / teor de matéria orgânica, além do pH, temperatura e concentração de ferro, sendo que diferentes condições de operação podem ser empregadas de modo a alcançar a eficiência máxima na degradação dos poluentes orgânicos, dependendo do tipo de efluente a ser tratado (ARAUJO et. al., 2009).

3.7.2 Reação de Foto-Fenton

O reagente de Fenton é conhecido há bastante tempo (descrito por Fenton no final do século 19), mas só mais recentemente, foi descoberto o efeito catalítico da ação da luz UV na reação, passando o processo a ser chamado de foto-Fenton. A reação de foto-Fenton, tem seu reconhecimento como uma poderosa ferramenta no tratamento de efluentes aquosos contendo poluentes não biodegradáveis (PIGNATELLO, 1992).

No meio racional os íons Fe^{3+} sofrem fotólise (Equação 2), pela ação da radiação UV/Visível, reduzindo-se ao número de oxidação inicial (Fe^{2+}), os quais reagem novamente com o H_2O_2 , promovendo uma contínua fonte de radicais hidroxila.



Estudos mais consagrados (Kiwi et al., 2000; Zhao, 2004), mostram que o Fe^{3+} sofre redução passando a Fe^{2+} a partir de complexos formados com a água (Equações 3-4)



Em que,



Estes complexos por sua vez sofrem fotólise resultando em íons Fe^{2+} e liberando um radical hidroxila (equações 6-7).



Os radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$) são formados pelo ciclo fotocatalítico do sistema $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ e reagem com os compostos orgânicos presentes no meio (RH), oxidando-os (Equação 8), como mostrado por Rossetti *et al.* (2002). O peróxido de hidrogênio é consumido durante o processo.



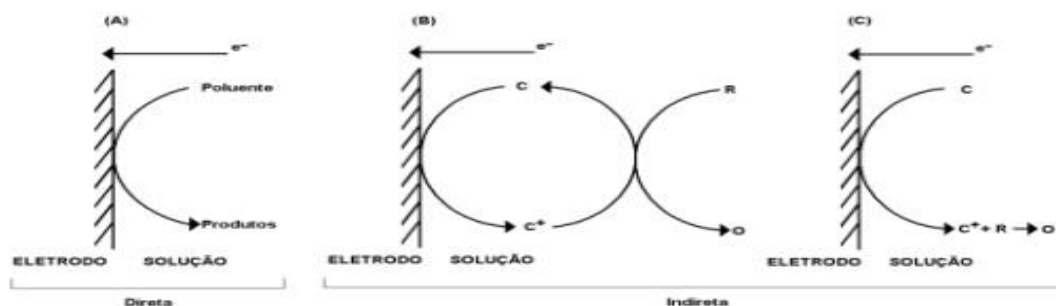
3.7.1 Reação eletroquímica

Esse método baseia-se na aplicação de um potencial capaz de oxidar ou reduzir substratos de interesse, ou gerar espécies que atuam como agentes oxidantes, transformando os poluentes em substâncias mais simples, e às vezes até a completa mineralização. Além disto, a adição de reagentes químicos é normalmente limitada à adição de substâncias que elevem a

condutividade do meio, os chamados eletrólitos suporte. Com a utilização de material eletrodico adequado, a técnica eletroquímica previne a formação de lodo, além de que os parâmetros operacionais (corrente e potencial) podem ser controlado facilitando a automação do sistema (SHEN, 2001).

Durante o processo eletroquímico, os poluentes podem ser destruídos por processos de oxidação direta ou indireta. No processo de oxidação direta, os compostos orgânicos são primeiro adsorvido na superfície do ânodo e, em seguida, destruído pela reação de transferência de elétrons anódica (Fig. 3). No processo de oxidação indireta, oxidantes fortes tais como o hipoclorito/cloro, ozônio e peróxido de hidrogênio são gerados eletroquimicamente e reagem com as moléculas orgânicas poluentes presentes no efluente (RAJKUMAR e KIM,2006; RAJKUMAR et al., 2007).

Figura 3 - Esquema da oxidação: (A) direta; (B) indireta reversível; e (C) indireta irreversível. Sendo “c” um reagente e “R” um poluente.



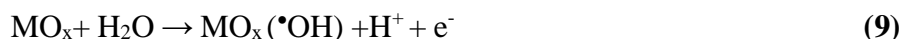
Fonte: RAJESHWAR et al., 1994.

Uma das maiores preocupações nos processos eletroquímicos seria a estabilidade do material eletrodico, com tudo foi descoberto que os óxidos dos metais nobres são catalisadores melhores do que os metais puros, como ouro e platina, e com isso se deu o desenvolvimento de dos anodos dimensionalmente estáveis (DSA[®]), criando uma grande gama de aplicabilidade no tratamento de efluentes.

Devido a sua eficiência, os eletrodos de DSA vêm sendo aplicados em inúmeros processos tecnológicos, principalmente no tratamento de efluentes. Tais eletrodos consistem de uma base metálica, na maioria das vezes de Ti, sobre a qual camada de óxidos metálicos é aplicada, por diferentes técnicas. A camada de óxido nos DSAs é confeccionada misturando-se

óxidos com propriedades catalíticas (RuO₂ e/ou IrO₂) e óxidos que fornecem estabilidade mecânica (TiO₂ ou Ta₂O₅). Os óxidos ativos atuam como eletrocatalisadores, enquanto os óxidos inertes modulam as propriedades eletroquímicas dos componentes ativos, proporcionando alta atividade catalítica e maior tempo de vida útil (ARDIZZONE e TRASATTI, 1996; TRASATTI, 2000;).

Um mecanismo de oxidação utilizando eletrodos do tipo DSA foi proposto por Comninellis et al. (1997). Eles levaram em conta a oxidação eletroquímica da substância orgânica no oxido do ânodo (MO_{x+1}), com simultâneo desprendimento de oxigênio, de acordo com a figura 4. Na primeira etapa ocorre a formação de um radical hidroxila adsorvido através da descarga de H₂O (em meio ácido) ou ⁻OH (em meio básico), conforme mostrado na equação 9.



Ocorre, portanto, a adsorção de OH na superfície do eletrodo. Este radical adsorvido pode interagir com oxigênio presente no oxido e, então, formar o oxido superior MO_{x+1} (equação 10).



Assim pode-se considerar que na superfície do ânodo estão presentes dois estados do “oxigênio ativado”:

- “Adsorção física do oxigênio ativo” (radicais hidroxila adsorvidos).
- “adsorção química do oxigênio ativo” (oxigênio na estrutura do óxido, (MO_{x+1})).

Na ausência de compostos orgânicos que possam ser oxidados, os dois tipos de oxigênio podem produzir oxigênio gasoso (equação 11-12):



Quando há presença de compostos orgânicos oxidáveis, o oxigênio ativo pode ser responsável pela combustão completa dos compostos orgânicos (equação 13) e o “oxigênio ativo” quimicamente adsorvido (MO_{x+1}) participa da formação dos produtos de oxidação seletiva:

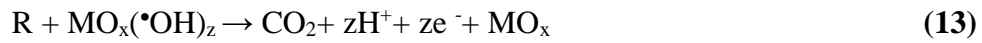
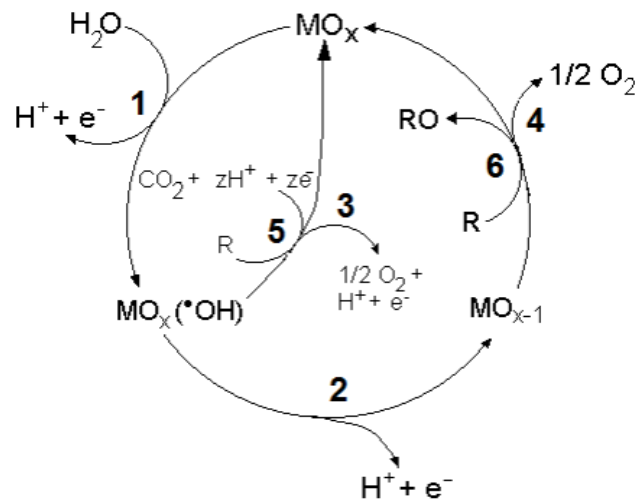


Figura 4 - Esquema do mecanismo de reação DSA, no qual ocorre (1) descarga de água; (2) formação de óxidos superiores; (3) e (4) formação simultânea de O_2 ; (5) oxidação completa; e (6) oxidação seletiva.



Fonte: COMNINELLIS et al. (1997).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Reagentes

Os reagentes utilizados para o desenvolvimento desse trabalho foram: Sulfato de Ferro II ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) (Dinâmica), Peroxido de Hidrogênio, em concentração de 37%, (Cinética[®]), Cloreto de Sódio (NaCl) (VETEC), o sulfato de sódio (Na_2SO_4) (CHEM CRUZ), areia comercial, algodão comercial e carvão ativo de osso bovino para o sistema de filtração. Todos os reagentes foram obtidos comercialmente e utilizados sem purificação prévia.

4.2 Equipamentos

Foi utilizado um agitador magnético da marca Thermo Scientific para todas as reações envolvidas no trabalho. Para as reações de Foto-Fenton, foi utilizado um sistema fechado contendo uma lâmpada de mercúrio de alta pressão de 125 W, sem o bulbo de vidro. Para as reações eletroquímicas uma fonte de corrente contínua foi empregada do modelo *EMG 18134* da marca POWER. Nas análises de turbidez foi empregado um turbidímetro AP 2000, Policontrol e para as análises da cor da solução foi utilizado um espectrofotômetro modelo multipesc-1501 da marca SHIMADZU. Para controle de temperatura, foi utilizado um sistema de refluxo da marca Banho MQBTC-99-20 MICRO QUÍMICA LTDA. A degradação do composto orgânico, medida pela demandade carbono orgânico (DQO), foi determinada com um fotômetro da PoliControl seguindo os métodos padrões (APHA 2017).

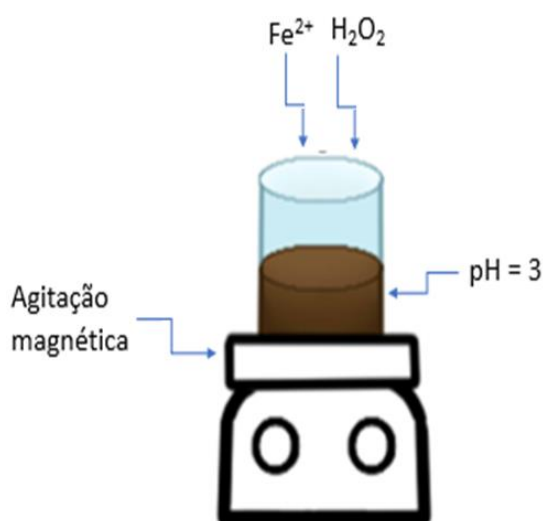
4.3 O efluente

O efluente estudado foi coletado na saída do biodigestor que se encontra instalado no Centro de Ciências Agrárias – CECA/UFAL, estando sob a supervisão do Professor Elton Lima Santos. O biodigestor é alimentado por efluentes sólidos e líquidos gerados na lavagem das granjas de criação de suínos.

4.4 Reação de Fenton

As reações foram realizadas em um reator de bancada em batelada com um volume total de 250 mL de solução (Figura 5), com um sistema de agitação magnética contínuo e pH da solução mantido constante igual a $3,0 \pm 0,1$. O ajuste do pH foi feito com o auxílio das soluções de ácido sulfúrico ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) e de hidróxido de sódio ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$). Nesse estudo variou-se a concentração do peróxido de hidrogênio em 100 e 200 mmol, mantendo-se a concentração de ferro constante em $0,5 \text{ mmol L}^{-1}$ de Fe^{2+} . O tempo reacional foi de 2 horas. Durante a reação foram recolhidas alíquotas para analisar a eficiência da reação de Fenton em função do tempo. As alíquotas foram diluídas em 80% devido à alta concentração de matéria orgânica e foram analisadas a turbidez e a DQO da solução. Após a determinação da condição otimizada, foi analisada a eficiência das combinações dos processos de filtração e oxidação associada a reação de Fenton.

Figura 5 – Esquema da reação de Fenton



Fonte: O autor, 2019.

4.4.1 Otimização do processo

Na melhor condição experimental da reação de Fenton, foi avaliada a eficiência dos processos associados. Foram realizadas análises físico-químicas do efluente tratado combinando a reação de Fenton com o processo de filtração, oxigenação, foto-Fenton.

4.4.2 Filtração

Na filtração foi utilizado um sistema, ilustrado na Figura 6, que compreendeu em uma coluna contendo algodão em sua base seguido de carvão ativado e areia com diferentes granulometrias. A areia utilizada foi lavada para extrair possíveis sais presentes e separado em diferentes granulometrias.

Figura 6 – Sistema de Filtração



Fonte: O autor, 2019.

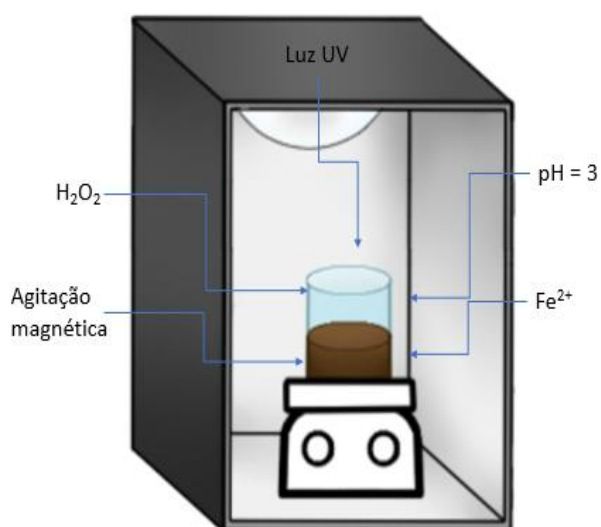
4.4.3 Oxigenação

Durante a reação, ar foi borbulhado na solução de forma a manter o meio saturado de oxigênio utilizando uma bomba compressor de ar para aquários da marca Boyu U-2800.

4.4.4 Foto-Fenton

No processo Foto-Fenton a reação foi conduzida dentro de uma câmara escura que promove uma radiação artificial com uma lâmpada de mercúrio de 125 W como ilustrado na Figura 7.

Figura 7 – Esquema da reação de Foto-Fenton.



Fonte: O autor, 2019

4.5 Reação Eletroquímica

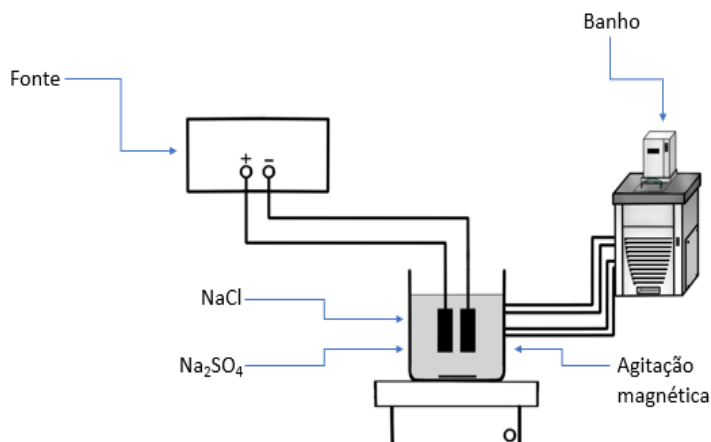
Reações eletroquímicas foram realizadas utilizando um DSA® comercial (Ti / RuO₂TiO₂) como cátodo e ânodo. A influência da temperatura e da composição eletrolítica foram analisadas e correlacionadas através de um planejamento experimental ²². A densidade de corrente se manteve fixa em 30 mA/cm², (Tabela 3). A eficiência do tratamento foi avaliada através espectroscopia UV-Vis, DQO e Turbidez. Seu esquema é representado na Figura 8.

Tabela 3 – Matriz do planejamento experimental ²².

Ensaio	Eletrólito	Temperatura(°C)
1	Na ₂ SO ₄	30
2	Na ₂ SO ₄ + NaCl	30
3	Na ₂ SO ₄	60
4	Na ₂ SO ₄ + NaCl	60

Fonte: O autor, 2019.

Figura 8 – Esquema da reação eletroquímica



Fonte: O autor, 2019.

4.6 Avaliação dos processos combinados

Nessa etapa foram utilizadas as condições que melhor representaram os processos separados, para a reação Fenton, foi utilizado 1 hora de reação com 0,5 mmol de Fe^{2+} e 200 mmol de peróxido de hidrogênio e para a reação eletroquímica foi utilizada a condição onde NaSO_4 e NaCl estão presentes, durante 1 hora e em temperatura ambiente.

4.7 Análise espectrofotométrica

Foram efetuados testes para observar a redução da coloração e a eficiência dos processos de oxidação, utilizando análises espectrofotométricas, medindo a redução da área espectral em função do tempo de reação, conforme a equação 14.

$$\text{Remoção de cor (\%)} = \frac{A_0 - A_t}{A_0} \times 100 \quad (14)$$

Onde A_0 e A_t correspondem a área espectral no tempo zero e no tempo, respectivamente

4.8 Demanda química de oxigênio

As análises foram desenvolvidas a partir do método de colorimétrico de refluxo fechado (APHA, 2017). O método consiste em utilizar 2,5 mL de amostra, 1,5 mL de solução digestora e 3,5 mL de solução catalítica a um tubo ou ampola, o tubo é vedado para que ocorra a mistura dos reagentes e por fim são levados a um digestor a 150 °C, onde ficam por duas horas. Após a remoção dos mesmos do biodigestor e estabilização da temperatura, para a temperatura ambiente, sua análise é feita no equipamento Água Calor, que determina a DQO em mg L⁻¹.

4.9 Turbidez

A determinação da turbidez foi efetuada utilizando uma amostra de 20 mL do efluente, utilizando um turbidímetro AP 2000, Policontrol.

4.10 Teste de Toxicidade

Os testes de toxicidade foram realizados empregando o método de germinação de *Lactuca Sativa* (alface). Neste processo foi avaliada a influência do efluente tratado no processo de germinação da semente, no índice de germinação e o índice de crescimento da radícula. Teste de toxicidade utilizando *L. sativa* apresenta várias vantagens, por ser, simples e confiável, além de não requerer equipamentos sofisticados. Por fim, as plantas podem ser mais sensíveis ao stress ambiental do que outros organismos-teste (GOPALAN, 1999;VALERIO et al., 2007)

As sementes de alface (*Lactuca Sativa*) foram obtidas comercialmente. Em placas de Petri foram colocadas em cada uma, dez sementes sobre o papel-filtro embebido com 5 mL de amostra de efluente tratado, o mesmo procedimento foi realizado com o efluente bruto a nível de comparação. O controle negativo foi constituído da mesma forma utilizando-se água destilada como amostra. Os ensaios foram feitos em duplicatas. Após um período de 120 horas, foram observados os números de sementes germinadas em cada placa e o comprimento dos caules e das radículas. Com esses dados foi possível calcular a germinação relativa (GR), o índice de crescimento relativo (ICR) e índice de germinação (IG) através das Equações (15-17).

$$GR = \frac{SGA}{SGC} \quad (15)$$

Onde: SGA (Sementes Germinadas da Amostra), SGC (Sementes germinadas do controle).

$$ICR = \frac{CRA}{CRC} \quad (16)$$

Onde: CRA (Comprimento de radícula da amostra), CRC (Comprimento da radícula do controle)

$$IG = \frac{GR \times ICR}{100} \quad (17)$$

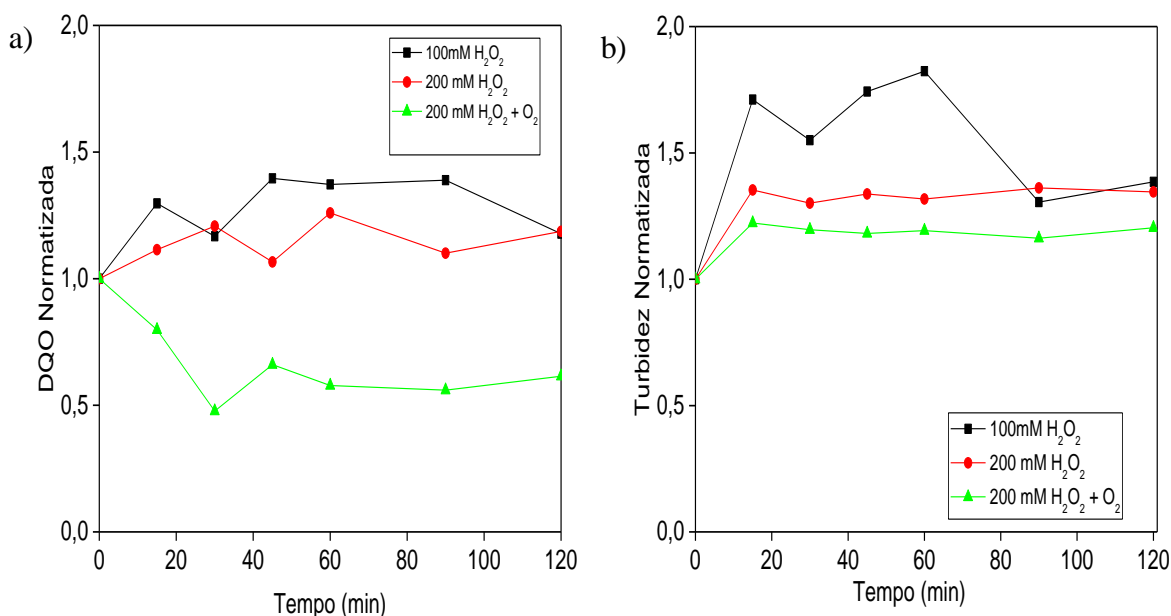
Onde: GR (Germinação relativa), ICR (Índice de crescimento relativo)

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Degradação através da reação de Fenton

Dentre os principais efeitos que afetam o processo de Fenton, estão as concentrações de Fe^{2+} e H_2O_2 , uma vez que a dosagem de peróxido de hidrogênio pode ser associada com a eficiência global de degradação, a concentração de ferro comanda os aspectos cinéticos do processo, a quantidade de reagente pode não só aumentar o custo do processo, mas também potencializar a ocorrência de reações indesejáveis. Por isso a eficiência de degradação do efluente oriundo de biodigestores foi avaliada através da variação da razão $[\text{H}_2\text{O}_2]: [\text{Fe}^{2+}]$ variando-se, para isso, a concentração H_2O_2 entre 100 e 200 mmol L^{-1} e mantendo-se fixa a concentração de Fe^{2+} ($0,5 \text{ mmol L}^{-1}$), $\text{pH}=3$, agitação magnética constante e temperatura ambiente. Os gráficos apresentados na Figura 6 mostram a redução da DQO e da Turbidez durante o processo de degradação.

Figura 9 – Redução de a) DQO e b) Turbidez do efluente de biodigestores em função do tempo em diferentes concentrações de H_2O_2 para o processo de Fenton com concentração de ferro constante, temperatura ambiente, $\text{pH}=3$ e agitação constante.



Fonte: O autor, 2019.

Na Figura 9a estão apresentados os resultados obtidos para DQO e através deles é possível observar que independente da concentração de H_2O_2 utilizada os resultados

mantiveram-se praticamente constantes, não apresentando redução significativa. Esses resultados podem ser explicados, possivelmente devido à grande quantidade de matéria particulada presente no efluente que, possivelmente, inibe o contato da matéria orgânica com os radicais hidroxilas formados. Além disso, as altas concentrações de peróxido de hidrogênio podem também explicar a baixa eficiência observada, isso porque o H₂O₂ é um receptor de radicais hidroxilas, assim se ele estiver em excesso pode capturar os radicais hidroxilas, produzindo radicais HO₂ (Eq. 18) que são menos reativos do que •OH, inibindo, conseqüentemente, o processo de oxidação (RAMESH et. al., 2017).



A influência negativa do excesso de peróxido foi observada por Emine Basturk e Mustafa Karatas (2014) ao estudarem a influência da concentração de H₂O₂ na descoloração do corante Reactive Blue 181, através dos processos de Fenton e sono-Fenton. Os resultados mostram que, para ambos os processos, a partir de certa quantidade o aumento da concentração de peróxido de hidrogênio não influencia na descoloração, porque o excesso de H₂O₂ pode destruir os radicais de hidroxilo formados.

A natureza complexa do efluente tratado é outro fator que pode explicar a baixa eficiência observada no tratamento através da reação de Fenton, pois a presença de algumas substâncias pode diminuir inibir e/ou reduzir o processo de oxidação “sequestrando o radical hidroxila”, além disso, grande quantidade de matéria orgânica presente contribui para a produção compostos mais refratários, dificultando a degradação, o que justificaria o comportamento apresentado na curva de degradação. De forma análoga, observa-se também que variação da concentração de peróxido pouco influenciou na redução da turbidez (Fig.9b). O aumento da turbidez da solução em função do tempo de reação também pode estar associado a quebra do material particulado devido a agitação.

Resultados semelhantes foram encontrados por Costa e colaboradores (2015) no estudo da degradação de lixiviados de aterros de resíduos sólidos de Gericinó e Gramacho, utilizando processos de fenton e foto-fenton solar e observaram que para a reação de fenton uma eficiência de remoção de DQO de 56% e 19%, respectivamente. Os autores justificaram a baixa eficiência observada para lixiviado de Gramacho devido à presença de resíduos industriais, além de elevadas concentrações de alcalinidade e cloreto, que podem agir interferindo na reação de Fenton, pois agem como "sequestrantes" de radicais hidroxilas.

Visando melhorar a eficiência do processo, foram estudadas combinações entre algumas técnicas, sendo esta, uma alternativa vantajosa para a obtenção de resultados mais significativos conforme relatado na literatura.

Santos e seus colaboradores (2016) estudaram a degradação de efluentes têxteis sintéticos através da combinação entre os processos biológicos e oxidativos. Na primeira etapa foi utilizado um reator anaeróbio tipo reator anaeróbico de fluxo ascendente com manta de lodo (UABS), seguido de processo oxidativo avançado (POA) do tipo Fenton na degradação de cor e demanda química de oxigênio (DQO). Com os resultados, foram verificadas remoções de DQO em torno de 82,0% para o reator UASB e de 95,6% para o conjunto. A cor alcançou 96,1% de remoção no reator UASB e 100,0% ao final do processo.

Nachiappan & Muthukumar (2014) estudaram o tratamento de águas residuais farmacêuticas de alta resistência através das técnicas combinadas sono-Fenton-sorção e observaram melhores resultados em relação aos processos individuais, conseguindo reduções de demanda química de oxigênio de 71,9, 48,4 e 43,75%, para as técnicas combinadas, sonoFenton e sono-sorção, respectivamente. A toxicidade do efluente foi consideravelmente reduzida após o tratamento e o consumo de energia elétrica foi significativamente reduzido, quando a sonólise foi acoplada com sorção e o processo de Fenton.

Gonçalves, Machado & Trovó (2017) combinaram os processos de coagulação-floculação e filtração de membrana com reações de Fenton / foto-Fenton para o tratamento de um efluente de biodiesel. Na primeira etapa os processos de coagulação - floculação e filtração de membrana foram aplicadas para remover a turbidez, os sólidos em suspensão, a cor aparente e o óleo e as gorduras. Na segunda etapa, as reações de Fenton / photo-Fenton foram usadas para reduzir a carga orgânica. Na melhor condição alcançada para esta fase (3500 mg L⁻¹ H₂O₂, 25 mg L⁻¹ Fe₂ + e pH entre 2,5 e 2,9), 90% do carbono orgânico dissolvido e a mesma porcentagem de demanda química de oxigênio foram removidos após 24 irradiação. Além disso, obteve-se a mesma ecotoxicidade aguda para *Vibrio fischeri*, em comparação com o efluente tratado na primeira fase e diluído para 20% v / v. Esses resultados demonstram a eficácia do acoplamento de processos físicos com reações foto-Fenton para promover o tratamento de efluentes de biodiesel.

5.2 Degradação através da reação de Fenton catalisada com oxigênio

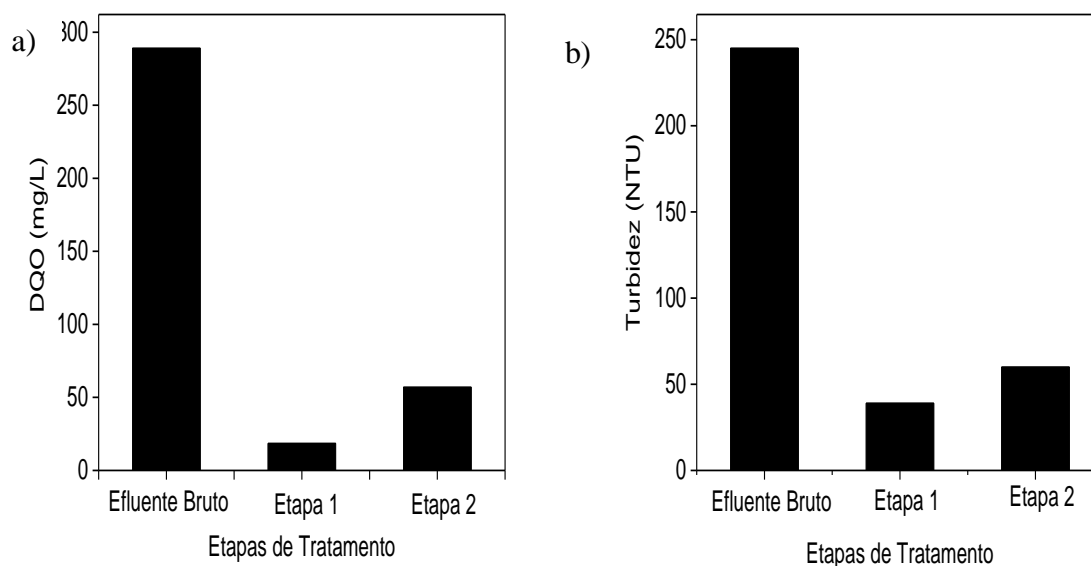
Nesta etapa, oxigênio do ar foi borbulhado na solução saturando-a de oxigênio. De fato, pode-se observar que a presença de oxigênio contribui para a redução da carga orgânica

reduzindo cerca de 40% da DQO da solução (Figura 9a), este resultado pode ser explicado pelo alto poder oxidante do oxigênio que catalisa a reação de Fenton contribuindo na degradação dos compostos orgânicos. No entanto os resultados observados para turbidez (Figura 9b) mantiveram-se constante, esperava-se que a oxigenação pudesse remover parte do material particulado devido à flotação, mas isso não ocorreu, ou seja, a redução da DQO observada foi devido à degradação real da matéria orgânica.

5.3 Processo combinado de Filtração-adsorção e Fenton

Devido a grande quantidade de material sólido e particulado no efluente decidiu-se utilizar os processos de filtração-adsorção como pré-tratamento da reação de Fenton. Os experimentos foram realizados em sequência e os resultados apresentados na Figura 10 mostraram comportamento da DQO e Turbidez durante a reação.

Figura 10 - Remoção da a) DQO e b) Turbidez do efluente de biodigestores pelo processo combinado filtração-adsorção (etapa 1) e reação de fenton (etapa 2).



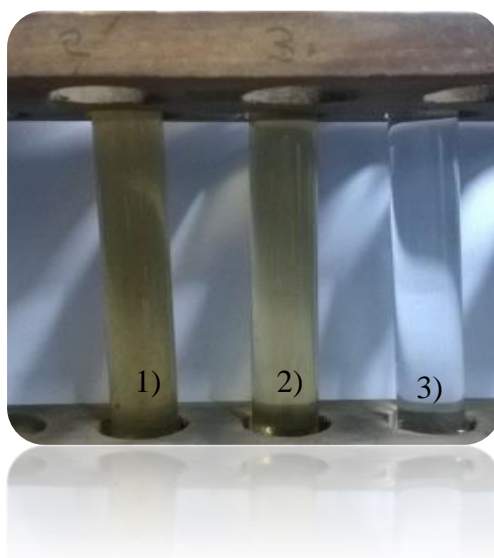
Fonte: O autor, 2019.

Através da Figura 10 é possível observar que de forma geral o processo combinado de Filtração-adsorção e Fenton foi bastante eficiente na remoção dos parâmetros estudados. Entretanto, após a primeira etapa o efluente pré-tratado apresentou uma redução bastante significativa para os parâmetros estudados, cerca de 80% e de 94% para a turbidez e DQO,

respectivamente. Essa diminuição evidencia que grande parte dos contaminantes particulados presente no efluente foram eliminados nesta etapa, é importante salientar ainda, que esses resultados não são atribuídos totalmente à retirada de material particulado, pois a presença de carvão ativado também contribui na redução desses parâmetros devido a sua propriedade adsortiva. Na etapa de Fenton (2) o efluente já apresentava baixa concentração de DQO e Turbidez, no entanto, após essa etapa foi observado um aumento nos parâmetros estudados, evidenciando que este processo não foi capaz de promover uma oxidação completa dos compostos orgânicos ainda presente na solução, possivelmente devido ao excesso de peróxido presente na reação, que provocam reações competitivas que produzem um efeito inibitório para a degradação e/ou pela formação de compostos mais refratários.

Outra possibilidade a ser considerada é a interferência do H_2O_2 residual na análise de DQO. De fato, vários autores apontam que o peróxido de hidrogênio em uma solução ácida forma um complexo com dicromato interferindo os dados de DQO positivamente (TALINLI e ANDERSON 1992); KANG et al. 1999). Kang et al. (1999) apresentam as reações entre H_2O_2 e dicromato e propõem a equação de correlação para corrigir o efeito da concentração de peróxido de hidrogênio na demanda química de oxigênio. Embora os dados de DQO não aponte para uma maior eficiência do tratamento após a reação de Fenton, a solução ficou nitidamente mais clara como pode ser observada na figura 11. A Figura 11 mostra a sequência antes e após cada etapa.

Figura 11 - Fotos antes e após cada tratamento 1) antes do tratamento 2) após processo filtração-adsorção e 3) reação de Fenton.



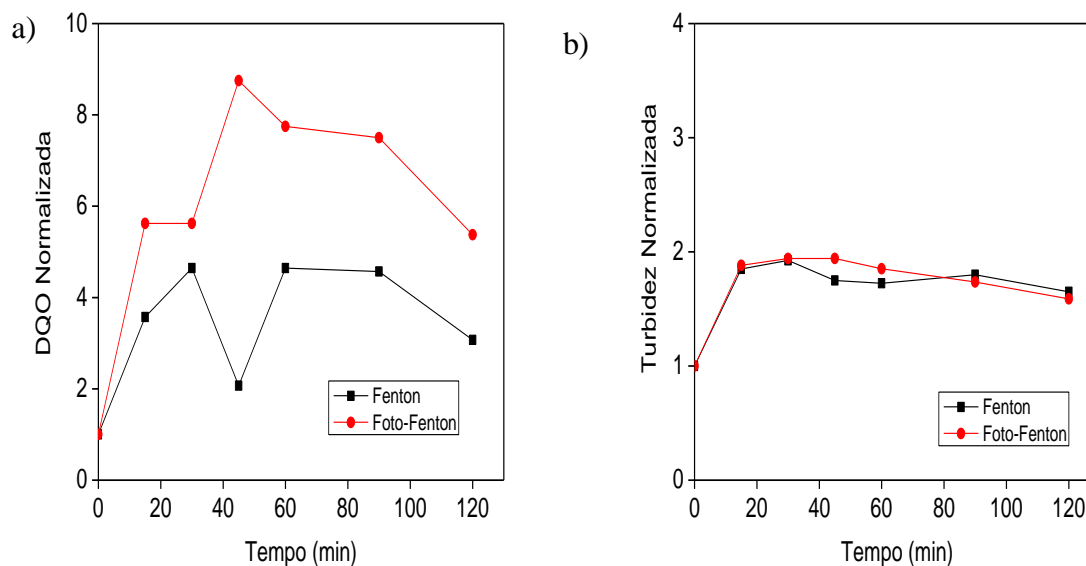
Fonte: O autor, 2019.

Através da Figura 11 é possível fazer uma análise qualitativa do tratamento do efluente estudado. Através da amostra 1 é possível observar que o efluente antes do tratamento apresenta-se com uma coloração escura e bastante turvo, possivelmente devido a presença de materiais particulado, após a saída do filtro (2) a amostra ainda apresenta turbidez e cor e somente após a reação de Fenton o efluente apresenta-se livre de turbidez e cor.

5.4 Processos combinados de Filtração-adsorção e Foto- Fenton

Em virtude da baixa contribuição da reação de Fenton na degradação do efluente, foram realizados os processos combinados, agora na presença da radiação UV. Os resultados para a DQO e turbidez são comparados com a reação de Fenton e apresentados na Figura 12.

Figura 12 - Variação da a) DQO e b) Turbidez do efluente de biodigestores para os processos Filtração-adsorção-Fenton e Filtração-adsorção-Foto-Fenton com concentração de ferro constante, temperatura ambiente, pH=3 e agitação constante.



Fonte: O autor, 2019.

Nota-se, de forma geral, que os processos analisados seguiram a mesma tendência, no entanto as reações foto catalisadas aumentaram ainda mais valor da DQO, esse comportamento indica, possivelmente, que houve uma maior geração de radicais hidroxilas, e isso já era esperado uma vez que as reações fotocatalíticas podem produzir radicais hidroxilas favorecendo

assim a oxidação do efluente e aumentando a eficiência de reação, que favoreceram a formação de produtos intermediários.

Embora tenha apresentados maior potencial de oxidação, os valores apresentados na reação de foto-Fenton não foram significativamente maiores que os obtidos na reação de Fenton, sendo assim, afim de reduzir gastos, os testes posteriores foram feitos utilizando a combinação Filtração/adsorção-Fenton.

5.5 Processos combinados Eletroquímicos – Fenton

Embora a combinação dos processos filtração/adsorção-Fenton tenham apresentado uma alta eficiência, esses processos se caracterizam por apenas transferir o poluente de fase, gerando assim resíduos altamente contaminados que necessitam de tratamentos antes do descarte, sendo assim outra possibilidade de combinação de processos foi testada, a utilização do processo eletroquímico como pré-tratamento do efluente, essa tecnologia além de separar o material particulado através do processo de eletroflotação, contribuirá, simultaneamente, no processo de oxidação, seguido da reação de Fenton. Inicialmente foi feito um estudo preliminar para determinar as variáveis operacionais mais eficazes no processo eletroquímico.

5.5.1 Influência da composição eletrolítica

Na Figura 13a são apresentados os resultados de redução da área espectral com diferentes composições eletrolíticas em função do tempo de reação. Esses resultados nos mostram que, embora o comportamento de degradação apresente uma tendência similar, maiores reduções da área espectral foram obtidas quando o NaCl estava presente no meio reacional, aproximadamente, 91% contra os 56% alcançados quando apenas Na₂SO₄ foi utilizado como eletrólito. Esses resultados indicam que, de forma geral, o processo de oxidação, nessas condições, não ocorreu apenas na superfície do eletrodo, a natureza do eletrólito exerce um papel significativo no processo eletroquímico e consequentemente na oxidação/mineralização do poluente, devido à provável eletrogeração de espécies com diferentes potenciais de oxidação, que atuam indiretamente no processo de oxidação dos poluentes.

A interferência do meio eletrolítico na eficiência da eletrodegradação também observada por Du e colaboradores (2017), que estudaram a degradação do Cromotrop com ânodos de diamante dopado com boro (BDD) utilizando Na₂SO₄, NaCl, Na₃PO₄, NaNO₃ e

Na₂CO₃ como suporte eletrolítico. Os resultados obtidos por eles, mostraram a importância da natureza e da concentração dos eletrólitos usados como suporte para processos de oxidação anódica de BDD, devido as diferentes espécies oxidantes eletro-geradas na superfície do ânodo. Resultados semelhantes foram obtidos por Salazar e colaboradores (2017) no estudo da degradação do corante amarelo dispersivo em diferentes materiais eletrocatalíticos, eles observaram que, embora entre todos os diferentes materiais eletrocatalíticos estudados, apenas em meio contendo NaCl, uma mineralização completa foi obtida.

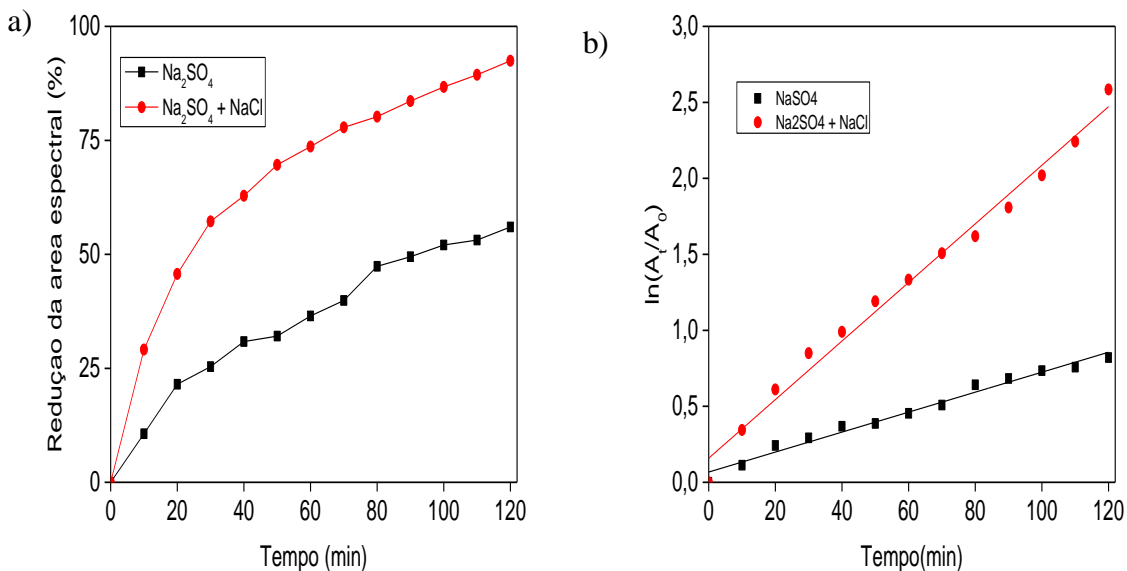
Em meio contendo sulfato as espécies (SO₄⁻)[•] e S₂O₈²⁻ podem ser formadas (Eq. 19 e 20).



Já na presença de cloreto à oxidação indireta do poluente é mediada por espécies de cloro ativo com alto poder de oxidação (Cl₂, HClO e OCl⁻), que podem ser eletrogeradas na superfície do ânodo (Eq. 21), juntamente com o [•]OH (Eq.7), ou na própria solução (Eq. 22 e 23) (ZHANG et. al., 2013, MURUGANANTHANA et. al., 2011, BRILLAS et. al., 2009, RAJKUMAR et. al., 2005).



Figura 13 – a) Redução da área espectral e b) cinética de pseudo primeira ordem para o processo de degradação do efluente de biodigestores com diferentes composições eletrolítica, temperatura constante (30°C) e densidade de corrente de 30mA/cm².



Fonte: O autor, 2019.

É interessante observar que, embora a espécie $S_2O_8^{2-}$, que é eletrogerado pela presença de sulfato de sódio no meio eletrolítico, apresenta maior potencial de oxidação ($E^\circ = 2,01$ V) em comparação com $HClO$ ($E^\circ = 1,5$ V) e ClO^- ($E^\circ = 0,89$ V), as espécies cloradas são preferencialmente geradas em função da natureza eletrocatalítica do eletrodo Ti / RuO_2TiO_2 para a reação desenvolvida com cloro. Além disso, o uso de eletrodos DSA leva à floculação do material particulado através da eletrogeração de oxigênio e / ou cloro que ocorre simultaneamente à reação de oxidação. A taxa de degradação estudada adequa-se ao modelo cinético de pseudo primeira ordem, conforme ilustrado na Figura 13b. Os valores de k (Tabela 4) para a degradação com a presença de $NaCl$ foram aproximadamente 3 vezes superiores aos ensaios realizados apenas com Na_2SO_4 .

Tabela 4 - Constantes cinéticas (k) de pseudo primeira ordem e coeficiente de correlação (R²) para todas as combinações de temperatura e eletrólito estudadas.

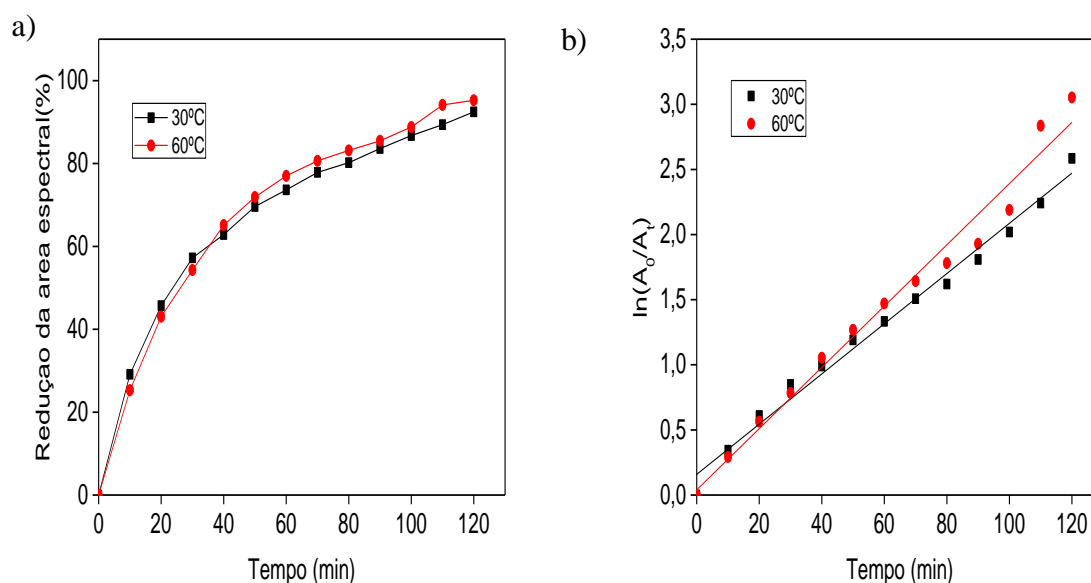
Ensaíos	Eletrólito	Temperatura(°C)	K	R ²
1	Na ₂ SO ₄	30	0,0065	0,9813
2	Na ₂ SO ₄ + NaCl	30	0,0192	0,9878
3	Na ₂ SO ₄	60	0,0088	0,9634
4	Na ₂ SO ₄ + NaCl	60	0,0235	0,9797

Fonte: O autor, 2019.

5.5.2 Influência da temperatura

Na Figura 14a são apresentados os resultados de redução da área espectral quando a temperatura é variada entre 30 e 60° C, mantendo-se fixa a composição eletrolítica Na₂SO₄ + NaCl. Os resultados evidenciam que para essas condições não houve diferenças significativas nas as reduções da área espectral obtidas, indicando assim a baixa influencia desse parâmetro.

Figura 14- a) Redução da área espectral e b) cinética de pseudo primeira ordem para o processo de degradação do efluente de biodigestores com diferentes temperaturas (30 e 60°C), composição eletrolítica fixa (Na₂SO₄ + NaCl) e densidade de corrente de 30mA/cm².

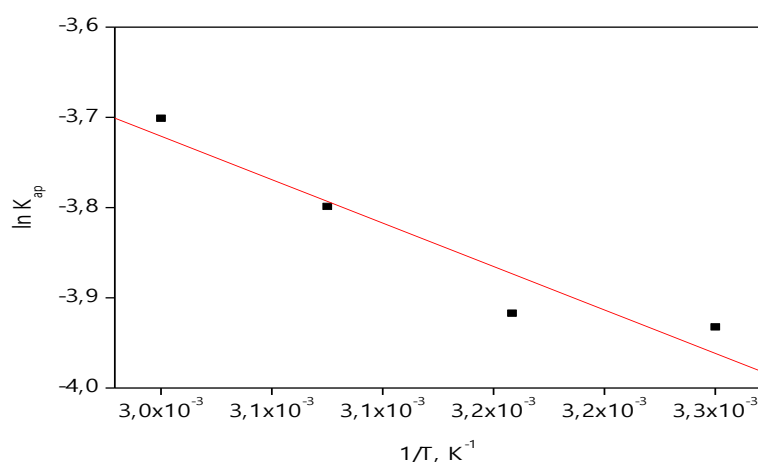


Fonte: O autor, 2019.

A taxa de degradação foi estudada, para os modelos cinéticos de pseudo primeira ordem, conforme ilustrado na Figura 14b. Os resultados apresentados na Tabela 4 mostraram que os valores de k para a degradação com uma temperatura de 30°C são aproximadamente 1,2 vezes superiores aos ensaios com temperaturas elevadas.

O efeito da temperatura foi estudado através da determinação da energia de ativação, para isso foi determinado a constante de velocidade aparente, k_{ap} , das reações em diferentes temperaturas (30, 40, 50 ,60 °C) e construído um gráfico k_{ap} versus $1/T$ (Figura 15).

Figura 15 – Gráfico das constantes aparentes.



Fonte: O autor, 2019.

A energia de ativação aparente encontrada foi igual a 802,3KJ/mol, esses resultados corroboram com a discreta influência da temperatura na eficiência da reação, justificando os resultados obtidos, ou seja, não existe a necessidade de altas temperaturas para a reação de eletroquímica ocorrer nessas condições.

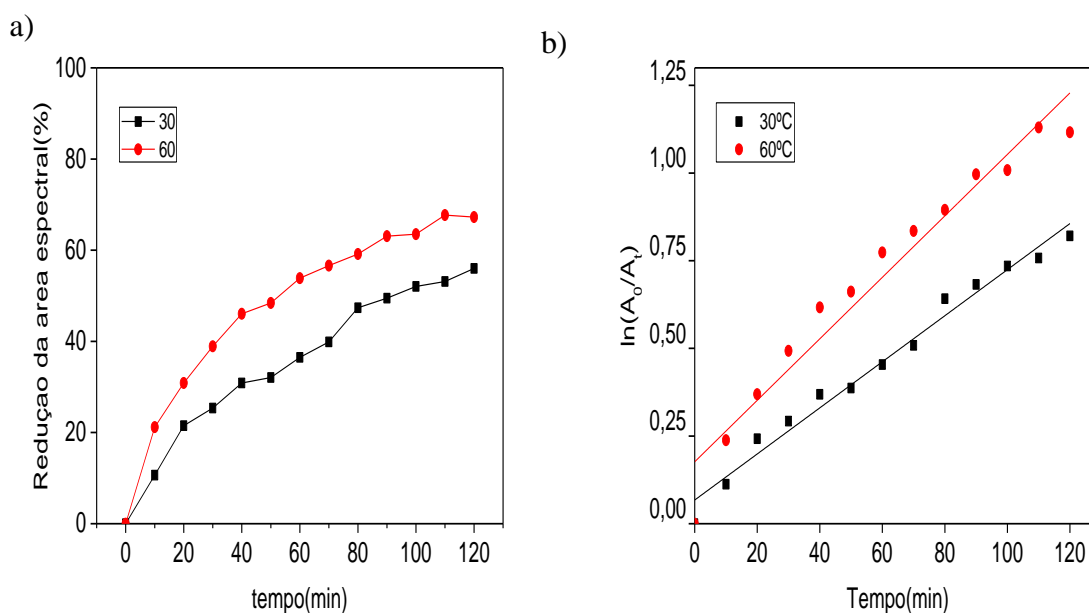
A presença de NaCl na composição eletrolítica desses ensaios pode explicar a baixa influência observada para a temperatura, isso porque os compostos clorados eletrogerados podem se sobrepor ao efeito de outras variáveis. Sendo assim, ensaios contendo apenas Na_2SO_4 como eletrólito foram realizados e resultados apresentados na Figura 16 nos mostram que melhores reduções da área espectral foram obtidos em maiores temperaturas. Esses resultados podem ser justificados pelo fato de o aumento da temperatura favorecer as reações de geração de persulfatos (BRILLAS et. al., 2006). Essas espécies atuam por um mecanismo de reações de oxidação indireta e participam da oxidação da matéria orgânica, tanto na proximidade da

superfície do eletrodo quanto no seio da solução, promovendo uma rápida remoção da matéria orgânica, pelo sinergismo da atuação dos radicais hidroxila e persulfatos. Isto leva ao favorecimento das reações de mineralização, que são reações que exigem uma elevada energia, devido à sua complexidade.

Resultados semelhantes foram encontrados por Lanza e colaboradores (2016) que ao estudarem a influência da temperatura na oxidação eletroquímica dos corantes reativos preto 5 e azul 19 utilizando um eletrodo de diamante dopado com boro não comercial observaram um aumento na taxa de mineralização em maiores temperaturas. Esse comportamento foi atribuído ao favorecimento de reações de geração de persulfato em altas temperaturas.

A taxa de degradação foi adequada ao modelo cinético de pseudo primeira ordem, conforme ilustrado na Figura 16b. Os resultados apresentados na Tabela 4 mostraram que os valores de k para a degradação com uma temperatura de 30°C são aproximadamente 1,2 vezes superiores aos ensaios com temperaturas elevadas.

Figura 16 - a) Redução da área espectral e b) cinética de pseudo primeira ordem para o processo de degradação do efluente de biodigestores em diferentes temperaturas (30 e 60°C), composição eletrolítica fixa (Na_2SO_4) e densidade de corrente de 30mA/cm².



Fonte: O autor, 2019.

5.5.3 Análise estatística

Os dados foram tratados estatisticamente dos resultados do planejamento experimental 2², e os resultados estão resumidos na Tabela abaixo:

Tabela 5 - Percentual de redução de cor após 120 minutos de reação.

Ensaio	Eletrólito	Temperatura(°C)	Redução da área espectral (%)	
1	Na ₂ SO ₄	30	56,00	55,99
2	Na ₂ SO ₄ + NaCl	30	92,45	88,71
3	Na ₂ SO ₄	60	67,23	71,35
4	Na ₂ SO ₄ + NaCl	60	95,28	94,07

Fonte: O autor, 2019.

Através dos dados apresentados na tabela nota-se que ao final do tempo total de reação, houve decaimento bastante significativo da área espectral para todos os parâmetros estudados, esses resultados foram mais pronunciados nos ensaios que contém cloreto de sódio (Ensaio 2 e 4).

Para uma melhor interpretação dos resultados, foi feita uma análise estatística utilizando o *software Statistica*, a partir de um modelo linear com interações avaliado para o planejamento fatorial dado pela equação abaixo:

$$Y=77,635+14,9925x_1+4,3475x_2-2,3x_1x_2 \quad (24)$$

Na Tabela abaixo é apresentada a análise de variância (ANOVA) para o modelo linear proposto para explicar a resposta redução de área espectral em relação aos parâmetros estudados.

Tabela 6 - Resultado da ANOVA para os modelos de redução de cor. FV – Fonte de Variação; SQ-Soma Quadrática; GL- Graus de Liberdade; MQ- Médias Quadráticas.

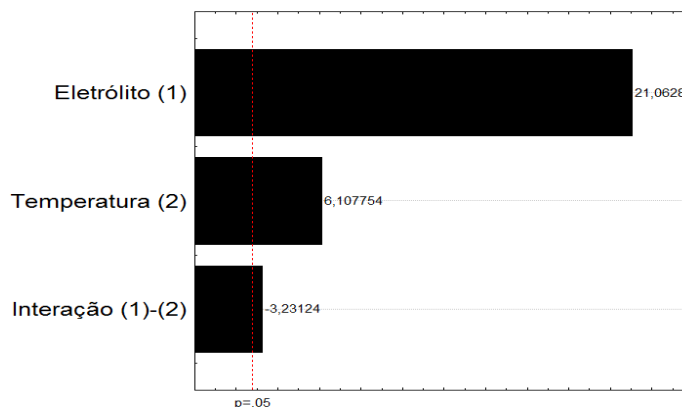
FV	SQ	GL	MQ
Regressão	1991,727	3	663,909
Resíduo	16,213	4	4,05
Total	2007,94	7	-
% de variação explicada	99,19	-	-

Fonte: O autor, 2019.

A partir dos dados apresentados na acima verifica-se que a regressão é significativa para descrever os resultados experimentais e que o modelo linear é válido para prever o comportamento do processo, pois, para o intervalo de confiança de 95% os valores de F calculado (163,92) é maior que do que o valor de F tabelado (3,50), tornando o modelo possível de ser usado para estimar a eficiência na redução dos parâmetros. Como todos os efeitos principais e interações foram significativas o número de níveis do planejamento experimental é igual ao número de parâmetros do modelo o que impossibilita o teste de falta de ajuste.

O resultado do planejamento experimental, expresso através do gráfico de Pareto indica as variáveis analisadas e sua interação influência de forma positiva a redução da área espectral, nota-se ainda que a presença de cloreto de sódio se destaca sobre a temperatura.

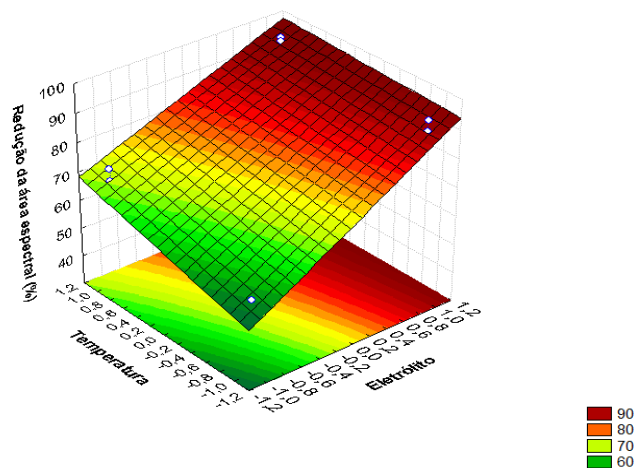
Figura 17- Diagrama de Pareto do planejamento fatorial completo 2^2 mostrando a influência das variáveis estudadas.



Fonte: O autor, 2019.

Para avaliar as condições ótimas no tratamento do efluente foi construído um gráfico de superfície, os resultados nos mostra que com o eletrólito fixado no seu maior nível, ao sair do nível mais baixo da temperatura para o nível mais alto não se percebe influência sobre a resposta, ou seja, independentemente da temperatura a capacidade de redução da área vai ser quase a mesma (4% de diferença na presença do cloreto). Porém, a influência positiva da temperatura é facilmente observada quando fixamos o eletrólito no seu nível mínimo (13 % de diferença). Quando o NaCl está presente no meio reacional não se observa interferência da temperatura.

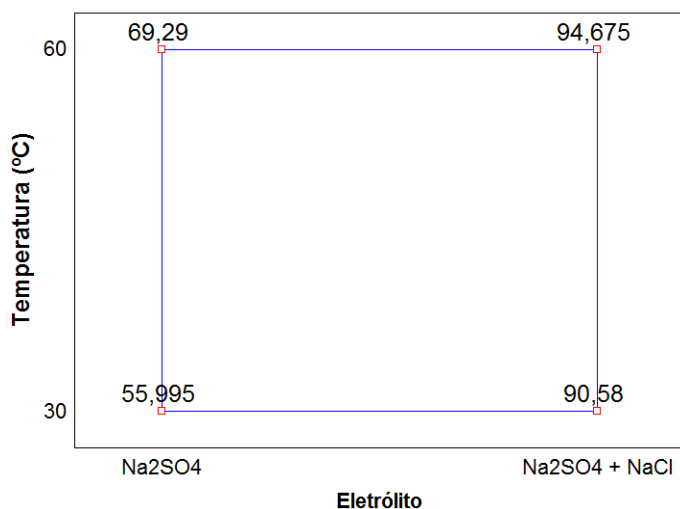
Figura 18- Superfícies de resposta para o percentual de redução da área em função da temperatura e do eletrólito.



Fonte: O autor, 2019.

Para uma melhor visualização, pode-se traçar um diagrama contendo as respostas médias em todas as combinações de níveis das variáveis (Figura 19). Como o efeito de interação é significativo, os efeitos principais devem ser interpretados conjuntamente:

Figura 19- Interpretação geométrica para o percentual de redução da área em função da temperatura e do eletrólito.



Fonte: O autor, 2019.

Portanto, neste estudo podemos observar que:

1. Acrescentando NaCl ao eletrólito, é observado um aumento no percentual de redução, mas esse efeito é muito mais pronunciado no catalisador em baixas temperaturas (+34% contra +25%);
2. O aumento da temperatura aumenta o percentual de redução, no entanto esse efeito é muito mais significativo na ausência de NaCl (13% contra 4%);
3. Os maiores percentuais de redução da área espectral observado (94%, em média) são obtidos a temperatura em 60°C e com NaCl presente na composição eletrolítica.

A elevada capacidade de oxidação do processo eletroquímico na presença de NaCl, ocorre principalmente devido a oxidação indireta do poluente, mediada por espécies de cloro ativo de elevado poder oxidante.

5.5.4 Teste de DQO

A redução de DQO foi estudada para os parâmetros em que obtivemos os melhores resultados da redução da área. Os resultados mostram antes do tratamento eletroquímico o efluente apresentava uma DQO de aproximadamente 768mg/L e que após o tratamento a DQO

passou a ser 150 mg/L, indicando uma redução de 80,46% mostrando a eficiência no tratamento.

5.5.5 Teste de Turbidez

Os testes de turbidez, da mesma forma que o DQO, foram realizados para os parâmetros em que foram obtidos a melhor eficiência na redução de área. Os resultados mostram antes do tratamento eletroquímico o efluente apresentou uma redução na turbidez de 97,91%, saindo de 766 NTU para 16 NTU.

5.5.6 Custo energético

Durantes as eletrólises realizadas, o potencial dos eletrodos (E_{cell}) foram anotados, e os resultados apresentado na tabela abaixo:

Tabela 7 – Potencial (V) obtidos durante a eletrolise.

Ensaio	E_{cell}
1	4,9
2	4,4
3	3,9
4	3,7

Fonte: O autor, 2019.

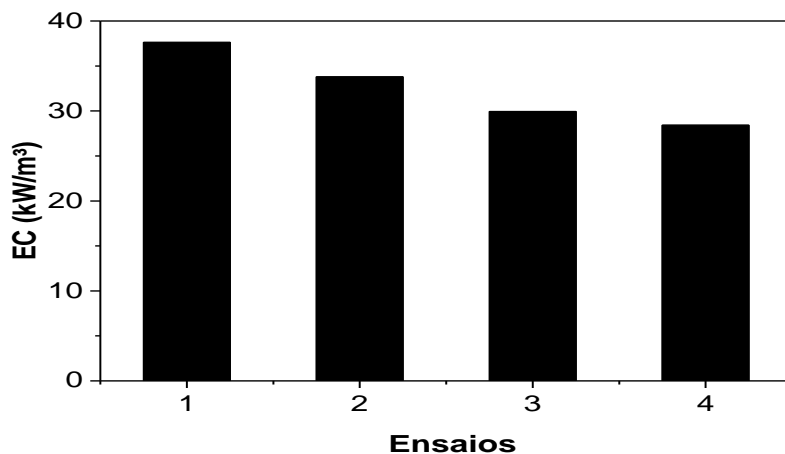
E a partir desses dados consumo energético ($kWh\ m^{-3}$) associado aos ensaios, foram calculados utilizando a Equação 25.

$$EC = \frac{E_{cell} I t}{V_s} \quad (25)$$

Onde: E_{cell} é diferença de potencial dos eletrodos (cátodo x ânodo) (V); I é a corrente aplicada (A); t tempo necessário para atingir a máxima eficiência (h) e V_s volume da solução (m^3).

A Figura abaixo apresenta os dados de consumo de energia elétrica em kWh necessário para degradar $1\ m^3$ de solução efluente.

Figura 20- Consumo energético para a degradação efluente suíno oriundo de biodigestor em função do tempo necessário para a obtenção do máximo percentual de remoção.



Fonte: O autor, 2019.

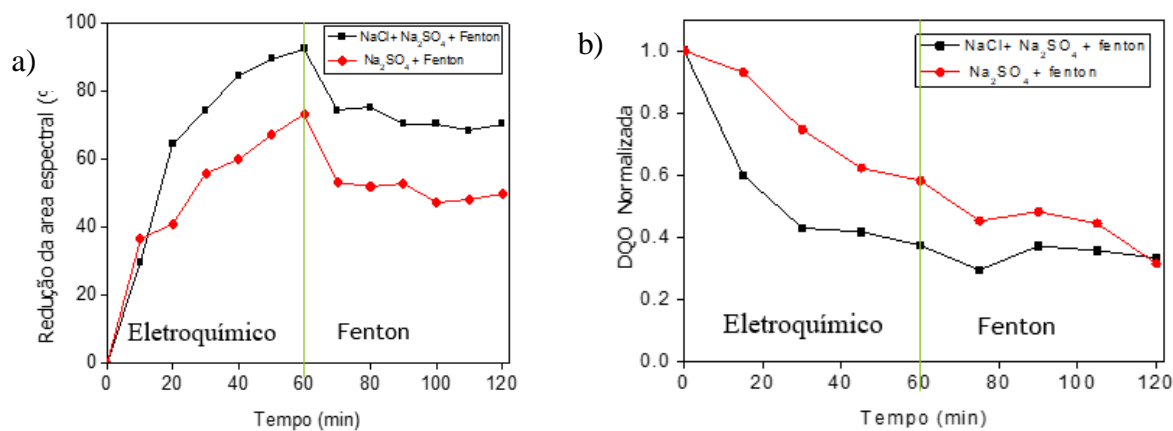
Uma análise direta da Figura 20 indica que, de forma geral, a degradação em altas temperaturas (60°C) apresentou um menor consumo energético, no entanto, pode-se observar ainda uma redução no consumo energético na presença de cloreto de sódio, possivelmente devido ao aumento da condutividade e conseqüentemente da redução da queda ôhmica da solução.

5.5 Combinação Eletroquímica-Fenton

Embora tenham apresentado alta eficiência, o consumo energético associado à tecnologia eletroquímica é um grande problema, sendo assim, a combinação entre os processos eletroquímicos e Fenton foi estudada, diminuindo pela metade o tempo de reação eletroquímica, e conseqüentemente reduzindo o custo energético na mesma proporção.

Os resultados apresentados na Figura 21a, mostram que para redução da área espectral as reações combinadas, apresentaram comportamento semelhante, apresentando uma redução da área espectral durante a reação eletroquímica, sendo esses resultados mais pronunciados no ensaio contendo NaCl, como já era esperado. Quando iniciada a reação de Fenton foi observado um aumento na área espectral, possivelmente pela formação de espécies que absorvam nessa região.

Figura 21- Redução a) da área espectral e b) da DQO para o processo combinado Eletroquímica-Fenton.

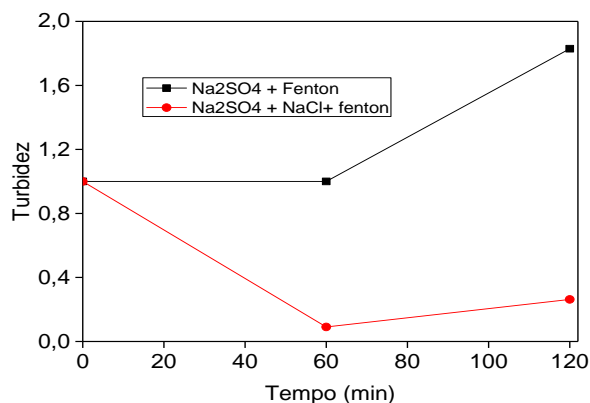


Fonte: O autor, 2019.

Os resultados obtidos para a DQO apresentados na Figura 21b, nos mostram que, diferentemente dos resultados obtidos para redução da área espectral, os dois ensaios apresentaram, ao final do tempo reacional, praticamente a mesma redução de DQO. No entanto é possível observar ainda que, nos ensaios contendo cloreto a redução atinge seu máximo ao final da reação eletroquímica, mantendo-se praticamente constante durante a reação de Fenton, esse fato pode ser explicado pelas reações parasitárias ocorridas entre os compostos clorados, eletrogerados durante a reação eletroquímica, nos ensaios que contem cloreto, com o peróxido de hidrogênio, o ferro, e também com radicais hidroxilas, inibindo, conseqüentemente, a degradação do efluente.

Os dados para remoção de turbidez, apresentados na Figura 22, mostram que, de modo geral, os melhores resultados foram obtidos nos ensaios contendo cloreto. É possível observar ainda que, apenas a reação eletroquímica contribuiu na redução desse parâmetro, chegando a reduzir quase 100% nos ensaios contendo cloreto e mantendo-se constante nos ensaios contendo apenas sulfato. Após a reação de Fenton os dois ensaios apresentaram um comportamento semelhante aumentando a valor da turbidez, possivelmente pela presença de ferro dissolvido.

Figura 22- Comportamento da Turbidez para a combinação Eletroquímica - Fenton.

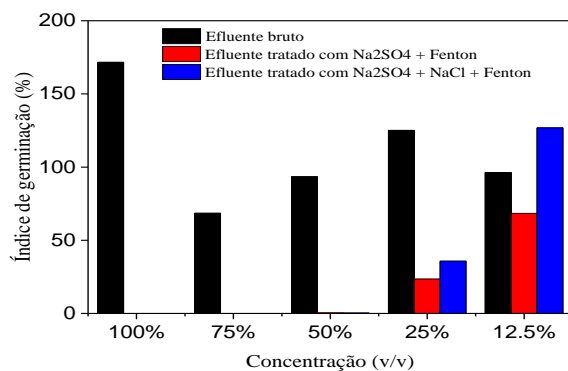


Fonte: O autor, 2019.

5.6 Toxicidade

A fim de avaliar o potencial do tóxico dos efluentes tratados com os processos combinados, testes de toxicidades foram realizados utilizando sementes de *Lactuca Sativa* (alface) como organismo teste. Os resultados estão apresentados na Figura 23 em função dos índices de germinação (IG), que levam em consideração tanto a germinação relativa quanto índice de crescimento, mostram que de forma geral o efluente bruto, ou seja, não tratado, apresentou melhores percentuais de germinação quando comparado com os efluentes tratados, devido, principalmente a presença de nutrientes (entre eles nitrogênio (N) e fósforo (P)) que são necessários ao desenvolvimento das plantas.

Figura 23 - IG da (*L. Sativa*) para o efluente tratado com processos combinados nas condições otimizadas:



Fonte: O autor, 2019.

Através dos dados apresentados na Figura 23 é possível observar ainda que, baixos índices de germinação (0%), foram encontrados para o efluente tratado, em ambos os experimentos, indicando uma toxicidade aguda do efluente após o tratamento, devido, possivelmente, a quebra das moléculas orgânicas durante o processo de degradação originando subprodutos potencialmente tóxicos para o organismo teste. Entretanto, ao aplicar maiores diluições foi observado uma redução da toxicidade para o IG, em ambos os ensaios, sendo esses resultados mais pronunciados nos ensaios contendo NaCl, obtendo-se valores por volta de 130% aproximadamente para o IG. Embora o efluente bruto tenha apresentado uma baixa toxicidade na germinação do organismo teste em comparação ao efluente tratado, a utilização na irrigação como método de descarte não é aconselhável, pois os excessos de nutrientes podem levar a saturação do solo e a contaminação dos recursos hídricos. Portanto, o desenvolvimento de novos sistemas de tratamento desse efluente bem como a avaliação mais aprofundada da toxicidade desse efluente se tornam fundamentais.

6. CONCLUSÃO

Para a primeira etapa do projeto os resultados indicaram a baixa eficiência da reação de Fenton no tratamento do resíduo líquido do biodigestor utilizado no tratamento de efluentes gerados na criação de suínos, possivelmente devido à alta quantidade de material particulado, dificultando assim o possível contato da matéria orgânica e os radicais hidroxila presentes no meio reacional. Os processos combinados de filtração e adsorção seguida da reação de Fenton apresentaram uma redução de 83,24 % e 92,21 % na turbidez e no DQO, respectivamente.

A eficiência do processo combinado foi associada principalmente a etapa de filtração e adsorção. Embora a etapa química (Fenton e Foto-Fenton) não tenha contribuído significativamente no tratamento, o problema pode estar associado à complexidade do efluente que pode estar interferindo nas análises.

Entretanto os ensaios eletroquímicos apresentaram resultados promissores, onde foi possível observar que existe uma influência direta do NaCl presente em solução, pois o mesmo promove a eletroflotação que contribui de forma direta para o tratamento da solução, a presença do mesmo, a temperatura em si traz consigo uma certa influência nos resultados, porém após a determinação da energia de ativação aparente foi observado que temperatura não influencia na eficiência da reação.

O teste de DQO apresentou uma redução por volta 45%, sendo este um bom resultado, visto que a solução não foi diluída, já para a turbidez houve uma diminuição de quase 100%.

Os ensaios de toxicidade se mostraram promissores, principalmente para as maiores diluições e em presença de sal devido ao seu princípio de estimular o crescimento de planta.

7. PERSPECTIVAS

- Desenvolvimento de um reator

Mediante os resultados obtidos nas etapas anteriores, pretende-se desenvolver um reator eletroquímico em escala piloto para o tratamento de efluente em fluxo.

- Testar novos processos oxidativos

Testar a utilização de outros processos oxidativos avançados, acoplado ou não aos processos já utilizados.

- Avaliação da toxicidade do efluente tratado

Testar novas metodologias para avaliar a toxicidade do efluente após o tratamento, por exemplo, sementes diferentes e outros organismos, como exemplo *Lumbrina* (minhoca).

8 REFERÊNCIAS

AGÊNCIA DE NOTÍCIAS IBGE. Disponível em: <<https://agenciadenoticias.ibge.gov.br/agencia-sala-de-imprensa/2013-agencia-de-noticias/releases/23380-abate-de-suinos-sobe-6-8-frente-ao-2-trimestre-e-e-recorde>>. Acessado em: 18/01/2019.

APHA (2017) Standard Methods for examination of water and wastewater. 23rd ed. American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation; Washington, DC pp. 1504. ISBN 978-0-87553-287-5

ARAÚJO, A. L. P.; Cossich, E. S.; Tavares, C. R. G., 2009, Scientia Plena 5, 074201.

ARDIZZONE, S.; TRASATTI, S. Interfacial properties of oxides with technological impact in electrochemistry. **Adv. colloid interfac.**, v.63, p. 173-351,1996.

APHA - American Public Health Association. American Public Health Association. Standard Methods for the Examination of water and wastewater, 20a edithion, Washington, 1998.

BASTURK, E., KARATAS, M. Advanced oxidation of Reactive Blue 181 solution: a comparison between Fenton and Sono-Fenton Process, **Ultrason. Sonochem.**, v.2, p. 1881-1885, 2014.

BELLI FILHO, P.L.; CASTILHOS JUNIOR, A.B.de. **Dejetos de suínos:** aspectos qualitativos, quantitativos e tecnologias para o controle da poluição ambiental. Florianópolis: UFSC, 1990. 19p. (apostila).

Boletim Informativo de Pesquisa—Embrapa Suínos e Aves e Extensão—EMATER/RS Articulação da Embrapa Suínos e Aves com a Associação Riograndense de Empreendimentos de Assistência Técnica e Extensão Rural – EMATER/RS MARÇO/1998.

BORDIN, R. A. et al. A produção de dejetos e o impacto ambiental da suinocultura. **Revista de Ciências Veterinárias**, v. 3, n. 3, p.1-4, 2005.

BRILLAS, E.; SIRÉS, I.; OTURAN, M. A. Electro-Fenton process and related electrochemical technologies based on Fenton's reaction chemistry. **Chem. Rev.**, v.109, p 6570 - 6631, 2009.

BRILLAS, E. et. al., Electrochemical Combustion of Herbicide Mecoprop in Aqueous Medium Using a Flow Reactor with a Boron-Doped Diamond Anode, **Chemosphere**, Vol. 64, No. 6, 2006, pp. 892-902, 2006.

BRILLAS, E. A review on the degradation of organic pollutants in waters by UV photoelectro-Fenton and solar photoelectro-Fenton. **J. Braz. Chem. Soc.**, v.25, n.3, p.393- 417, 2014.

BABUPONNUSAMI A., MUTHUKUMAR, K. J. **of Environ. Chem. Engin.**, 2 557–572, 2014.

COMNINELLIS, C.; SIMOND, O.; SCHALLER, V. Theoretical model for the anodic oxidation of organics on metal oxide electrodes. **Electrochim. Acta.**, v.42, n.13-14, p.2009-2012, 1997.

COSTA, F. M., Tratamento de lixiviados de aterros de resíduos sólidos utilizando Processos Fenton e Foto-Fenton Solar. **Rev. Ambient. Água**,v. 10 n.1, 2015.

DIAS, C. P. et al. TECNOLOGIAS PARA O TRATAMENTO DE DEJETOS SUÍNOS COM VISTAS À SUSTENTABILIDADE. Disponível em: < <https://www.alice.cnptia.embrapa.br/bitstream/doc/1058951/1/final8341.pdf> > acessado em 18/01/2019.

DIESEL, R.; MIRANDA, R. C.; PERDOMO, C. C. Coletânea de tecnologias sobre dejetos suínos. Concórdia, SC: EMATER/RS, EMATER, 2002. (Boletim Informativo BIPERS, 14).

DIESEL, R.; MIRANDA, R.C.; PERDOMO, C.C.; Coletânea de tecnologias sobre dejetos suínos Boletim Informativo de Pesquisa—Embrapa Suínos e Aves e Extensão— EMATER/RS , Articulação da Embrapa Suínos e Aves com a Associação Riograndense de Empreendimentos de Assistência Técnica e Extensão Rural – EMATER/RS, Coor Roberto Diesel. EMATER:2002.

DALMAZO, G. S.; BAZI, S. M.; OLIVEIRA, P. A. V. de.; Biodigestores. in Claudio Rocha de Miranda (org). Dia de Campo: suinocultura e meio ambiente: termo de ajuste de condutas da suinocultura. Concórdia: Embrapa Suínos e Aves, 2009.

DU, X. et. al., Definitive screening design applied to electrochemical degradation of Chromotrope 2R with BDD anodes. **Chemosphere**. v.171, p.362-369,2017.

EMBRAPA SUINOS E AVES. Disponível em: < <https://www.embrapa.br/suinose-aves/cias/estatisticas>>. Acessado em 15/01/2019.

EMBRAPA. Utilização de microalgas no tratamento dos dejetos suínos e geração de biogás. Rural Pecuária, São Jose do Rio Preto, 28 maio 2015. Disponível em: <<http://ruralpecuaria.com.br/tecnologia-e-manejo/novas-tecnologias/embrapa-comprova-utilizacao-de-microalgas-no-tratamento-dos-dejetos-suinos-e-geracao-de-biogas.html>>. Acessado em: 18/01/2019.

FREITAS, W. S. **Desempenho de sistemas alagados construídos, cultivados com diferentes espécies vegetais, no tratamento de águas residuárias da suinocultura**. Tese (Doutorado em Engenharia Agrícola) - Programa de Pós-Graduação. Universidade Federal de Viçosa, 2006.

GASPAR, R. M. B. L. **Utilização de Biodigestores em Pequenas e Médias Propriedades Rurais com Ênfase na Agregação de Valor: Um Estudo de Caso na Região de TOLEDO-PR**. 2003. 119 f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2003.

GREEN, J.H.; KRAMER, A. **Food processing waste management**. Westport: Avi Publishing Company, 1979. 629p.

GOPALAN, H.N.B. Ecosystem health and human well being: the mission of the international programme on plant bioassays. **Mutation Research**, v. 426, p. 99 –102, 1999.

ITO, Minoru; GUIMARÃES, Diego; AMARAL, Gisele. Impactos ambientais da suinocultura: desafios e oportunidades. Agroindústria BNDES Setorial 44, p. 125-156. Disponível em: <https://web.bndes.gov.br/bib/jspui/bitstream/1408/9974/1/BS%2044%20Impactos%20ambientais%20da%20suinocultura_P.pdf>. Acessado em 19/01/2019.

JELINEK, T. Collection, storage and transport os swine wastes. In: TAIGANIDES, E.P. Animal wastes. **Essex, England: Applied Science**. p. 165-74, 1977.

Kang YW, Cho, MJ, Hwang KY (1999) Correction of hydrogen peroxide Interference on standard chemical oxygen Demand test. *Wat. Res.* Vol. 33: 5 : 1247-1251.

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.

KUNZ, A.; ALBINO, J.; MIELE, M.; BORTOLI, M. Sistrate: suinocultura com sustentabilidade ambiental e geração de renda. Concórdia: Embrapa Suínos e Aves, 2011.

KUNZ, A. Adaptação ambiental da suinocultura: Uma visão global. In: Congresso Brasileiro de Veterinários Especialistas em Suínos –ABRAVES, 13, 2007, Florianópolis. **Anais...**, 16 a 19 de outubro de 2007. – Concórdia: Embrapa Suínos e Aves, 2007, p. 365.

LANZA, M. R. V. et. al. Oxidação eletroquímica dos corantes reativos preto 5 e azul 19 utilizando um eletrodo de diamante dopado com boro não comercial. **Quím. Nova**, v.39, 2016.

LELIS, G. R. et al. Suplementação Dietética de Fitase em Dietas para Frangos de Corte. **Revista Eletrônica Nutritime**, Viçosa, v. 6, n. 2, p.875-889, mar./abr. 2009 disponível em:<http://nutritime.com.br/arquivos_internos/artigos/083V6N2P876_889_MAR2009_.pdf>
Acessado em: 18/01/2019.

LOEHR, R.C. **Agricultural waste management: problems, processes, and approaches**. New York: Academic Press, 1974. 576p.

Master Videira SC/ Disponível em: <https://master.agr.br/socio_ambiental/biodigestor.html>.
Acessado em 18/01/2019.

LUCAS JUNIOR, J. DE. Manejo de Dejetos: Fundamentos para a Integração e Agradação de Valor. In: ZOOTEC, 15., 2005, Campo Grande. **Anais**. Campo Grande, MS, p. 1 – 33, 2005.

MIRANDA, C. R. DE. **Avaliação de Estratégias para Sustentabilidade da Suinocultura**. 2005. 264 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Ambiental, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2005.

MERKEL, A.J. **Managing livestock wastes**. Westport: Avi Publishing company, 1981. 419p.

NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES. (Washington). Methane generation from human, animal, and agricultura wastes. Washington, 1977. 131p.

MURUGANANTHAN, M. et. al. Role of electrolyte on anodic mineralization of atenolol at boron doped diamond and Pt electrodes, **Sep. Purif. Technol.** v.79, p. 56–62, 2011.

NICOLOSO, R. S. Estudo técnico da destinação do fertilizante orgânico sólido produzido em uma usina de biogás no município de Concórdia-SC. Concórdia: Embrapa: Suínos e Aves, 2014. (Documentos, 170).

OLIVEIRA, P. A. V. (Coord.). Manual de manejo e utilização dos dejetos de suínos. Concórdia: EMBRAPA-CNPSA, 1993.

OLIVEIRA, P. A. V. de. Tecnologias para o manejo de resíduos na produção de suínos: manual de boas práticas. Concórdia: Embrapa Suínos e Aves, 2004. 109 p. (PNMA II).

OLIVEIRA, P.A.V. Manual de manejo e utilização dos dejetos de suínos. Concórdia: EMBRAPA-CNPSA, 1993. p.188. (Documentos, n. 27).

OTURAN, M. A.; AARON, J. J. Advanced Oxidation Processes in Water/Wastewater Treatment: Principles and Applications. *Crit. Rev. Solid State Mater.*, v.44, p.2577- 2641, 2014.

PEIXOTO, R.T.dos G. **Compostagem:** opção para o manejo orgânico do solo. Londrina: IAPAR, 1988. 48p. (IAPAR. Circular, 57).

PIGNATELLO, J. J.; Oliveros, E., Mackay, A., 2006, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 36:1–84.

PIGNATELLO, J. J. Dark and photoassisted Fe³⁺ catalyzed degradation of chlorophenpxy herbicides by hydrogen peroxide. *Environ. Sci. Technol.*, v.26 p.944-951, 1992.

RIBEIRO, M. A.; GUERRA, N. M. M.; BIDOIA, E. D. *Arq. Inst. Biol.*, v. 71, P.255, 2004.

ROSSETTI, G. H., ALBIZZATI, E. D., ALFANO, O. M. Decomposition of formic acid in water solution employing the photo-Fenton reaction. *Industrial Engineering Research*, v.41, p.1436-1444, 2002.

RAJKUMAR, D.; KIM, J. G. Oxidation of various reactive dyes with in situ electro-generated active chlorine for textile dyeing wastewater treatment. *J. Hazard. Mat.*, v. 135, n. 2, p.203-212, Aug.2006.

RAMESH,,K., et. al. Removal of colour and chemical oxygen demand from textile effluent by Fenton oxidation method.Science, **Current Science**, v. 113, 2017.

RAJKUMAR, D.; SONG, B. J.; KIM, J. G. Electrochemical degradation of reactive blue 19 in chloride medium for the treatment of textile dyeing wastewater with identification of intermediate compounds. *Dyes Pigments*, v. 72, n.1, p, 1-7, 2007.

RAJKUMAR, D., KIM , J.G., PALANIVELU, K. Indirect electrochemical oxidation of phenol in the process of chloride for wastewater treatment. **Chem. Eng. Technol.** v. 28, p. 98–105, 2005.

RAJESHWAR, K.; IBANEZ, J. G.; SWAIN, G. M. *Electrochemistry and the Environment*, J. Appl. Electrochem, v. 24, n. 11, p. 1077-1091, Nov.1994.

SALAZAR, R. Electrochemical degradation of industrial textile dye disperse yellow 3: Role of electrocatalytic material and experimental conditions on the catalytic production of oxidants and oxidation pathway. **Chemosphere**, v.198, p. 21-29, 2017.

SILVA, M.O.S.A.da. **Análises físico-químicas para controle de estações de tratamento de esgotos**. São Paulo: CETESB, 1977. 226p.

SUZIN, L. et al. Precipitação de fósforo em efluente nitrificante utilizando soda cáustica. In: JORNADA DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA -JINC, 7., 2013, Concórdia. **Anais...** Brasília: Embrapa, 2013. p. 33-34.

SCHULTZ, G. *Boas Práticas Ambientais na Suinocultura*. Porto Alegre: SEBRAE/RS, 2007.

SHEN, Z. Degradation of dye solution by activated carbon fiber electrode electrolysis system. **J. Hazard. Mater.**, v. 84, n. 1, p. 107–116, 2001.

SANTOS, E. M. A., Reator anaeróbico tipo UASB conjugado com processo Fenton para remoção de cor e demanda química de oxigênio de água residuária sintética de indústria têxtil. **Eng Sanit Ambient** vol.22, 2017.

NACHIAPPAN, S., MUTHUKUMAR, K. Treatment of pharmaceutical effluent by sono-fenton-sorption, *Clean Soil Air Water* 42 (11) (2014) 1526-1533. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/clen.201200251>> acessado em 25/01/2019.

- TAIGANIDES, E.P. Animal wastes. London: Applied Science Publishers, 1977. 429p.
- Talinli I, Anderson GK (1992) Interference of hydrogen peroxide on the standard COD test. *Was. Res.* 26: 107-110.
- Tavares, M.G., Santos, D.H.S., Torres, S.J.A., Pimentel, W.R.O., Tonholo, J., Zanta, C.L.P.S., Efficiency and toxicity: comparison between the Fenton and electrochemical processes, *Water Science & Technology*, 74,| 2016, 1144-1154
- TISA, F.; RAMAN, A.A.A.; DAUD, W.M.A.W. Applicability of fluidized bed reactor in recalcitrant compound degradation through advanced oxidation processes: A review. **J. Environ. Manage.**, v146, p. 260-275, 2014.
- TRASATTI S. Electrocatalysis: understanding the success of DSA®. **Electrochim. Acta.**, v.45, p.2377–2385, 2000.
- VIVAN, M. et al. Eficiência da interação biodigestor e lagoas de estabilização na remoção de poluentes em dejetos de suínos. **Rev. bras. eng. agríc. ambient.** v.14, n.3, p. 320-325, 2010.
- VERMANDE, P. Curso sobre valorização e tratamento de dejetos suínos e ciclo de conferências em tratamento de resíduos sólidos urbanos e industriais. Florianópolis: UFSC, 1989.
- VILAR, V.J.P; AMORIM, C.C; BRILHAS, E.; LI PUMA,G.; MALATO, S.; DIONYSIOU, D.D.; AOPs: Recent Advances to Overcome Barriers in the Treatment of Water, Wastewater and Air; **Environ. Sci. Poll. Res.**, v,24, p.5987-6398,2 017.
- VALERIO, M.E.; GARCIA, J.F.; PEINADO, F.M. Determination of phytotoxicity of soluble elements in soils, based on a bioassay with lettuce (*Lactuca sativa* L.). **Sci. Total Environ.**, v. 378, p. 63-66, 2007.
- WENZEL, B. M. et al. Avaliação do desempenho de um Biodigestor canadense modificado no Tratamento de dejetos de suínos. *ENGEVISTA*, Niterói, v. 16, n. 4, p. 329-338, dez. 2014.
- ZHANG Y. et. al. Electrochemical degradation of PNP at boron-doped diamond and platinum Electrodes. **J. Hazard. Mater.** v. 244-245, p. 295-302, 2013.

ZHAO, X. K., YANG, G. P., WANG, Y. J., GAO, X. C., Photochemical degradation of dimethyl phthalate by Fenton reagent. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, vol. 161, p. 215-220, 2004.