



UFAL

INSTITUTO DE QUÍMICA E BIOTECNOLOGIA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO
EM QUÍMICA E BIOTECNOLOGIA

JUAN MANUEL PÉREZ RAMOS

**ESTUDO E APLICAÇÃO DE PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS E
ECOTOXICOLÓGICOS NO TRATAMENTO DE EFLUENTE CONTENDO VERDE
MALAQUITA**

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS

Campus A. C. Simões

Tabuleiro dos Martins

57072-970 - Maceió – AL

JUAN MANUEL PÉREZ RAMOS

ESTUDO E APLICAÇÃO DE PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS E
ECOTOXICOLÓGICOS NO TRATAMENTO DE EFLUENTE CONTENDO VERDE
MALAQUITA

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

Orientador: Prof. Dr. Josealdo Tonholo

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

MACEIÓ, AL

2018

Catálogo na fonte
Universidade Federal de Alagoas
Biblioteca Central
Divisão de Tratamento Técnico

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

P438e Pérez Ramos, Juan Manuel.

Estudo e aplicação de processos oxidativos avançados e ecotoxicológicos no tratamento de efluente contendo verde malaquita / Juan Manuel Pérez Ramos. – 2018.

116 f. : il.

Orientador: Josealdo Tonholo.

Coorientadora: Carmem Lúcia de Paiva e Silva Zanta.

Dissertação (mestrado em Química e Biotecnologia) – Universidade Federal de Alagoas. Instituto de Química e Biotecnologia. Maceió, 2018.

Bibliografia. f. 108-116..

1. Eletroquímica. 2. Processos oxidativos. 3. Avançados. 4. Fenton.
5. Bioensaio. I. Título.

CDU: 544.076.2/.32:543



FOLHA DE APROVAÇÃO

Membros da comissão julgadora da defesa de dissertação de mestrado de **JUAN MANUEL PEREZ RAMOS**, intitulada: “ESTUDO E APLICAÇÃO DE PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS E ECOTOXICOLÓGICOS NO TRATAMENTO DE EFLUENTE CONTENDO VERDE MALAQUITA”, apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química e Biotecnologia da Universidade Federal de Alagoas, no dia 20 de Junho de 2018, às 14h, na sala de reuniões do IQB/UFAL.

COMISSÃO JULGADORA

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

Profa. Dra. Carmem Lucia de Paiva e Silva Zanta
(Coorientadora - PPGQB/IQB/UFAL)

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

Dra. Cenira Monteiro de Carvalho
(PNPD/PPGQB/UFAL)

Dr. Carlos Eduardo de Farias Silva
(PDJ/CNPq/UFAL)

AGRADECIMENTOS

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

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

Ao meu orientador Prof. Dr. Josealdo Tonholo, junto com a Prof. Dra. Adriana Santos Ribeiro, coorientadora Prof. Dra. Carmem Lúcia de Paiva e Silva Zanta, Dra. Cenira Monteiro de Carvalho e Dr. Carlos Eduardo de Farias Silva pelo apoio, motivação e total confiança no meu trabalho e principalmente por abrir as portas do laboratório e me guiar no mundo da pesquisa.

A Cristian Giertyas que me acolheu em Maceió e auxílio em vários questionamentos teóricos tornou-se um grande amigo. A Leydi Katherine por ser minha amiga e confidente por mais de cinco anos, obrigado por tuas palavras de apoio e consolo. Gratidão e admiração a todos os colegas e amigos, em especial ao Debora, Marlon, Uadson, Danilo, Jenivaldo e Nathália por todos os momentos de companheirismo e experiências.

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

Finalmente, gostaria de agradecer a Organização dos Estados Americanos (OEA) e ao grupo Coimbra de Universidades Brasileiras por permitir e financiar minha estadia no Brasil.

“Dentro de veinte años estarás más decepcionado por las cosas que no hiciste que por las que hiciste. Así que suelta las amarras. Atrapa los vientos alisios en tus velas. Explora. Sueña. Descubre.”

Mark Twain

RESUMO

O avanço da piscicultura é um exemplo de tecnologia que foi desenvolvida visando ampliar a produção de pescado, devido ao crescimento populacional e sua necessidade na fabricação de alimentos, no entanto, a produção de pescado é uma atividade causadora de potencial degradação ambiental. O fato é que, na produção de peixes, várias substâncias químicas como o Verde Malaquita são usadas para o controle de doenças e parasitas, no qual muitas destas são refratárias, ao tempo e aos processos de tratamento de efluentes convencionais, e podem se acumular nos corpos receptores afetando o ecossistema e a rede hídrica. Visando diminuir o impacto gerado por tais efluentes, várias metodologias estão sendo desenvolvidas, entre elas destaca-se os Processos Oxidativos Avançados (POAs) com potencial de produzir radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$), espécies altamente oxidantes, capazes de mineralizar a matéria orgânica. Assim, o objetivo deste trabalho foi avaliar a aplicação da reação de Fenton, tratamento eletroquímico e aplicação das tecnologias associadas (Eletroquímico seguido de Fenton, Fenton seguido Eletroquímico, Eletrofenton) no tratamento de efluente contendo Verde Malaquita. Os resultados obtidos nas melhores condições de remoção de cor e DQO para Fenton foram (98,3% e 82%), eletroquímico (87,2% e 81,9%), eletroquímico após Fenton (89,8% e 93,3%), Fenton após eletroquímico (93% e 90,8%) e electro-Fenton (88,6% e 88,5) respectivamente. Embora os parâmetros físico-químicos sejam extremamente importantes na avaliação de um processo de tratamento de efluente, nem sempre eles são representativos quanto ao grau de toxicidade do efluente tratado. Em alguns casos pode-se ter a redução de aproximadamente 100% da carga orgânica original, mas os subprodutos formados são mais tóxicos que o poluente inicial. Visando avaliar a toxicidade do efluente tratado em função do tempo foram realizados teste de toxicidade nas condições ótimas de cada tratamento com diferentes organismos (Alface - *Lactuca Sativa*, *Artemia* sp., Cebola - *Allium cepa* L. e Tomate- *Solanum lycopersicum*) mostrando resultados promissórios em função da biota e biosfera.

Palavras-chave: Processos Oxidativos Avançados, Fenton, Eletroquímica, Bioensaio

RESUMEN

El avance de la piscicultura es un ejemplo de tecnología que se desarrolló con el objetivo de expandir la producción de pescado, debido al crecimiento demográfico y su necesidad en la fabricación de alimentos, sin embargo, la producción de pescado es una actividad potencial que causa gran contaminación. En la producción de peces, se utilizan diversos productos químicos como el Verde Malaquita para el control de enfermedades y parásitos, en los que muchos de estos son refractivos al tiempo que los procesos de tratamiento convencionales no son eficientes, y pueden acumularse en los cuerpos receptores que afectan al ecosistema y la red hídrica. Con el objetivo de disminuir el impacto generado por tales efluentes, se están desarrollando varias metodologías, entre ellas los procesos oxidativos avanzados (POA) con el potencial de producir radicales hidroxila (\bullet OH), especies altamente oxidantes, capaces de mineralizar la materia orgánica. Así, el objetivo de este trabajo fue evaluar la aplicación de la reacción de Fenton, el tratamiento electroquímico y la aplicación de las tecnologías asociadas (una seguida por la otra) y ambas realizadas simultáneamente en el tratamiento del efluente de contenido verde malaquita. Los resultados obtenidos en las mejores condiciones de eliminación de color y COD fueron para Fenton (98,3% y 82%), electroquímica (87,2% y 81,9%), electroquímica después de Fenton (89,8% y 93,3%), Fenton tras electroquímica (93% y 90,8%) y electro-Fenton (88,6% y 88,5) respectivamente. Aunque los parámetros fisicoquímicos son extremadamente importantes en la evaluación de un proceso de tratamiento de efluente, no siempre son representativos en cuanto al grado de toxicidad del efluente tratado. En algunos casos se puede tener la reducción de aproximadamente el 100% de la carga orgánica original, pero los subproductos formados son más tóxicos que el contaminante inicial. Para evaluar la toxicidad del efluente tratado en función del tiempo se realizaron pruebas de toxicidad en las condiciones óptimas de cada tratamiento con diferentes organismos (Lechuga - *Lactuca Sativa*, *Artemia* sp., Cebolla - *Allium cepa* L. y Tomate-*Solanum lycopersicum*) mostrando resultados prometedores en función de la biota y la biosfera.

Palabras claves: Processos Oxidativos Avançados, Fenton, Electroquímica, Bioensaio

ABSTRACT

The advancement of fish farming is an example of technology that was developed aiming at expanding the production of fish, due to the population growth and its need in the manufacture of food, however, the production of fish is a potential activity causing Environmental degradation. The production of fish, various chemicals such as Malachite Green are used for the control of diseases and parasites, in which many of these are refractive, to the time and processes of treatment of conventional effluents, and can accumulate in receiving bodies affecting the ecosystem and the water network. To lessen the impact generated by such effluent, various methodologies have been developed, among them stands out Oxidative processes advanced (AOPs) with potential to produce hydroxyl radicals ($\bullet\text{OH}$), highly oxidizing species, capable of mineralizer organic matter. Thus, the objective of this work was to evaluate the implementation of the Fenton reaction, electrochemical treatment and application of associated technologies (one followed by another) and both held simultaneously in the treatment of wastewater containing Malachite Green. The results obtained in the best conditions and color removal COD were to Fenton (98.3% and 82%), electrochemical (87.2% and 81.9%), Fenton (89.8% after electrochemical and 93.3%), Fenton after 93% and electrochemical (90.8%) and electro-Fenton (88.6% and 88.5) respectively. Although physical and chemical parameters are extremely important in the evaluation of an effluent treatment process, they are not always representative of the degree of toxicity of the treated effluent. In some cases the reduction of approximately 100% of the original organic load can be achieved, but the by-products formed are more toxic than the initial pollutant. In order to evaluate the toxicity of the treated effluent as a function of time, toxicity tests were performed under optimal conditions of each treatment with different organisms (Lettuce - *Lactuca Sativa*, Artemia sp., Onion - *Allium cepa* L. and Tomate - *Solanum lycopersicum*), showing promising results in function of the biota and biosphere.

Keywords: Advanced Oxidative Processes, Fenton, Electrochemistry, Bioassays.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Fórmula estrutural do Verde Malaquita	20
Figura 2 - Distribuição de água no planeta Terra	22
Figura 3 - Organograma das classes de tratamento de efluentes	26
Figura 4 - Mecanismo de oxidação direta e indireta.	35
Figura 5 - Diagrama de especiação para as espécies de cloro ativo para 1 atm e 25°C	39
Figura 6 - Parâmetros necessários para um estudo ecotoxicológico.....	43
Figura 7 - Distribuição dos artigos e patentes ao longo dos últimos 10 anos	48
Figura 8 - Países com maior número de publicações na área de tratamento de efluentes.....	49
Figura 9 - Países com maior número de patentes na área dos POAs	50
Figura 10 - Áreas de depósito de patentes.....	50
Figura 11 - Montagem em fluxo contínuo para Fenton	57
Figura 12 - Eletrodo (ADE) pronto para uso	58
Figura 13 - Montagem em fluxo contínuo para o sistema eletroquímico.....	58
Figura 14 - Esquema do teste <i>Lactuca Sativa</i> (Alface).....	63
Figura 15 - Esquema do teste <i>Artemia</i> sp. (Microscrustáceo)	64
Figura 16 - Esquema do teste de fitotoxicidade aguda com o bioindicador <i>Allium cepa</i> L. (Cebola). Efluente tratado e não tratado.....	65
Figura 17 - Esquema do teste de fitotoxicidade aguda com o bioindicador <i>Solanum lycopersicum</i> (Tomate)	66
Figura 18 - Evolução dos espectros UV-VIS do Verde Malaquita a diferentes pH....	68
Figura 19 – Forma colorida e incolor de Verde Malaquita	69
Figura 20 - Variações dos espectros de absorção UV-VIS para VM durante o processo de Fenton. [VM]=10 mgL ⁻¹ , [H ₂ O ₂]= 2,5 mM, [Fe ²⁺]= 0,5 mM, pH = 3,0, t = 10 min	71
Figura 21 - Comportamento decrescente da concentração do Verde Malaquita. Curva representativa do comportamento experimental [VM]=5 mgL ⁻¹ , [H ₂ O ₂]= 0,5 mM, [Fe ²⁺]= 0,5 mM, pH = 3,0, t = 15 min.....	72
Figura 22 - Cinética de pseudo-primeira ordem do Verde Malaquita - Fenton.....	74
Figura 23 - Efeito da temperatura na reação de Fenton. ([VM] ₀ = 10mg/L, Fe ²⁺ = 0,5 mM, H ₂ O ₂ = 2,5 mM e pH 3,0).	76
Figura 24 - Grafico ln k _{ap} – (1/T) na degradação do VM. ([VM] ₀ = 10mg/L, Fe ²⁺ = 0,5 mM, H ₂ O ₂ = 2,5 mM e pH 3,0).	77
Figura 25 - Variação do espectro de absorção UV-VIS para VM durante o processo eletroquímico. Ensaio 3: [VM] ₀ = 12,5mg/L, T = 27.5°C ⁺ , 30mA/cm ²	79
Figura 26 - Superfície de resposta para o percentual de remoção de cor em função da densidade de corrente e concentração do VM	81
Figura 27 - Diagrama de Pareto do planejamento fatorial completo 2 ³ mostrando a influência das variáveis estudadas no processo eletroquímico.....	82
Figura 28 - Cinética de primeira ordem do Verde Malaquita - Eletroquímico.....	83

Figura 29 - Estudo do efeito toxicológico do Verde Malaquita após a reação de Fenton (24 Horas). Bioensaio de alface (<i>Lactuca sativa</i>).....	88
Figura 30 - Estudo do efeito toxicológico do Verde Malaquita após a reação de Fenton (48 Horas). Bioensaio de alface (<i>Lactuca sativa</i>).....	89
Figura 31 - Estudo do efeito toxicológico do Verde Malaquita após a reação de Fenton (72 Horas). Bioensaio de alface (<i>Lactuca sativa</i>).....	89
Figura 32 - Estudo do efeito toxicológico do Verde Malaquita após a reação de Fenton (96 Horas). Bioensaio de alface (<i>Lactuca sativa</i>).....	90
Figura 33 – Efeito germinativo do bioensaio ecotoxicológicos com alface após 72 horas em contato com os tratamentos: A. Efluente não tratado. B. Efluente tratado	90
Figura 34 - Estudo do efeito toxicológico do Verde Malaquita após a reação eletroquímica (24 Horas). Bioensaio de alface (<i>Lactuca sativa</i>).	91
Figura 35 - Estudo do efeito toxicológico do Verde Malaquita após a reação eletroquímica (48 Horas). Bioensaio de alface (<i>Lactuca sativa</i>).	92
Figura 36 - Estudo do efeito toxicológico do Verde Malaquita após a reação eletroquímica (72 Horas). Bioensaio de alface (<i>Lactuca sativa</i>).	92
Figura 37 - Estudo do efeito toxicológico do Verde Malaquita após a reação eletroquímica (96 Horas) Bioensaio de alface (<i>Lactuca sativa</i>).	93
Figura 38 – Curva representativa da taxa de mortalidade de larvas de <i>Artemia</i> sp. expostas a sete concentrações diferentes de efluente não tratado de verde malaquita, versus o logaritmo de cada dose aplicada	95
Figura 39 – Crescimento radicular de bulbos de cebola expostos a diferentes tratamentos após . dias. A. [VM] ₀ = 10 mg/L B. . [VM] ₀ = 1,25 mg/L C. [VM] ₀ = 0,31 mg/L.....	96
Figura 40 - Decaimento do comprimento das raízes em função da exposição as diferentes concentrações de VM. Tratamento Fenton e eletroquímico	97
Figura 41 - Aparência das raízes após a exposição às diferentes concentrações de VM.....	98
Figura 42 - Aparência das raízes após o ensaio. Medição do CR e CPA. A. Plântulas de tomate durante a leitura. B. Montagem geral do experimento. Condições de radiação ($25 \pm 5 \mu\text{mol photons/ m}^2\text{s}$).....	100

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Vantagens e desvantagens na utilização de POAs para o tratamento de efluentes.....	28
Tabela 2 - Sistemas típicos de processos oxidativos avançados (POAs).....	29
Tabela 3 - Potencial redox de alguns oxidantes	30
Tabela 4 - Número de documentos de patentes e artigos recuperados nas bases do INPI, Derwent, Scielo e Scopus.....	47
Tabela 5 - Principais publicações contendo verde malaquita na área de processos oxidativos avançados.	51
Tabela 6 - Reagentes utilizados nos experimentos	55
Tabela 7 - Equipamentos e acessórios utilizados na metodologia aplicada	56
Tabela 8 - Fatores e níveis avaliados no planejamento fatorial 2 ³	59
Tabela 9 - Planejamento experimental 2 ³ , reação eletroquímica	59
Tabela 10 - Concentrações de Fe ²⁺ e H ₂ O ₂ na remoção de cor e DQO do Verde Malaquita para Fenton.....	69
Tabela 11- Constante de velocidade de pseudo-primeira ordem, k _{ap} (min ⁻¹), para a oxidação do VM corantes em função das condições experimentais estudadas para Fenton.....	75
Tabela 12 - Variação da constante de velocidade com a temperatura na reação de Fenton. [VM] ₀ = 10mg/L, Fe ²⁺ = 0,5 mM, H ₂ O ₂ = 2,5 mM e pH 3,0.	75
Tabela 13 - Dados termodinâmicos para a descoloração do VM pelo reagente de Fenton	77
Tabela 14 - Redução de cor e DQO em função das condições experimentais no processo eletroquímico do Verde Malaquita. Planejamento experimental 2 ³	78
Tabela 15 - Constante de velocidade de primeira ordem, k (min ⁻¹), para a oxidação do VM em função das condições experimentais estudadas no processo eletroquímico.....	83
Tabela 16 - Custo de energia do tratamento eletroquímico na degradação do VM. .	85
Tabela 17 - Associação de tratamentos: Processo eletroquímico seguido de Fenton.	85
Tabela 18 - Associação de tratamentos: Processo Fenton seguido do processo eletroquímico.....	86
Tabela 19 - Rendimento do processo Eletro-Fenton no tratamento do efluente contendo VM.....	86
.Tabela 20 - Rendimentos do uso das tecnologias de forma consecutiva e simultânea - EF(Eletrofenton).....	87
Tabela 21- Avaliação dos tratamentos	87
Tabela 22 – Porcentagem de mortalidade de Artemia sp. em função de concentrações do efluente não tratado (ENT) e do Efluente Tratado (ET) em diferentes tempos	94
Tabela 23 - Concentração letal média do efluente não tratado (ENT)	94

Tabela 24 - Mortalidade <i>Artemia</i> sp.(%) Tratamento Eletroquímico. ENT= Efluente não tratado; ET=Efluente tratado.	96
Tabela 25 - Concentração letal média do efluente tratado (ET)	96
Tabela 26 - Comprimento das raízes da cebola (mm) e inibição do crescimento (%) após sete dias expostas a diferentes tratamentos. CR=Comprimento da raiz; IC= Inibição do crescimento.....	97
Tabela 27- Efeito toxicológico do Verde Malaquita após o tratamento por Fenton e eletroquímico em <i>Solanum lycopersicum</i> (Tomate) no solo. Porcentagem de germinação (G), comprimento da raiz (CR), comprimento da parte aérea (CPA). Coeficiente de variação percentual.	99

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ADE	Âodos Dimensionalmente Estáveis
ANOVA	<i>Analysis of Variance</i>
CONAMA	Conselho Nacional de Meio Ambiente
CRA	Comprimento da Radícula na Amostra
CRC	Comprimento da Radícula no Controle
DSA	<i>Dimensionally Stable Anodes</i>
DQO	Demanda Química de Oxigênio
EF	Eletro-Fenton
NBR	Norma Brasileira
MOx	Oxido metálico
MOx+1	Superóxido
LEAp	Laboratório de Eletroquímica Aplicada
PA	Para Análise
POAs	Processos Oxidativos Avançados
POAEs	Processos Eletroquímicos Oxidativos Avançados
RDO	Reação de Desprendimento de Oxigênio
SGA	Número de Sementes Germinadas da Amostra
SGC	Número de Sementes Germinadas no Controle.
US	Ultrassom
UV-Vis	Ultravioleta Visível
VM	Verde Malaquita

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	18
2. OBJETIVOS	21
2.1 Geral	21
2.2 Específicos	21
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	22
3.1 Água	22
3.2 A aquicultura e suas questões ambientais	23
3.3 Legislação Ambiental aplicada ao reúso de água e ao lançamento de efluentes em corpos hídricos	25
3.4 Tratamento de efluentes industriais	26
3.5 Processos Oxidativos Avançados (POAs)	27
3.5.1 Tratamento por Fenton	31
3.5.2 Tratamento Eletroquímico	33
3.5.2.1 Reações de desprendimento de cloro	38
3.6 Quimiometria e planejamento experimental	39
3.6.1 Superfície de resposta	40
3.7 Alguns parâmetros utilizados na degradação de compostos orgânicos	40
3.7.1 Espectrofotometria na região ultravioleta-visível	40
3.7.2 Cinética de degradação	41
3.7.3 Demanda Química de Oxigênio (DQO)	42
3.8 Avaliação Ecotoxicológica	42
3.8.1 Organismos-Teste	44
3.8.1.1 <i>Lactuca sativa</i> (Alface) e <i>Solanum lycopersicum</i> (Tomate)	44
3.8.1.2 <i>Allium cepa</i> L. (Cebola)	44
3.8.1.3 <i>Artemia</i> sp. (Microcrustáceo)	45
3.9 Revisão bibliográfica e patentária	46
4. MATERIAIS E MÉTODOS	55
4.1 Reagentes	55
4.2 Equipamentos	56
4.3 Reação de Fenton	56
4.3.1 Procedimento experimental	56
4.4 Reação Eletroquímica	57

4.4.1	Preparação dos eletrodos Ânodos Dimensionalmente Estáveis (ADE)	57
4.4.2	Procedimento experimental.....	58
4.5	Aplicação dos sistemas de tratamento associados	60
4.6	Métodos Analíticos	61
4.6.1	Demanda Química de Oxigênio (DQO)	61
4.6.2	Análise Espectrofotométrica.....	61
4.7	Teste de ecotoxicidade	61
4.7.1	<i>Lactuca sativa</i> (Alface)	61
4.7.2	<i>Artemia</i> sp. (Microcrustáceo).....	63
4.7.3	<i>Allium cepa</i> L. (Cebola)	64
4.7.4	<i>Solanum lycopersicum</i> (Tomate).....	66
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	68
5.1	pH.....	68
5.2	Reação de Fenton e DQO	69
5.2.1	Cinética de degradação	72
5.2.1.1	Efeito da temperatura.....	75
5.3	Reação Eletroquímica e DQO	78
5.3.1	Cinética de degradação	82
5.3.2	Consumo energético	84
5.4	Aplicação dos sistemas de tratamento associado. Uso consecutivo das tecnologias.....	85
5.4.1	Reação Eletro-Fenton (EF)	86
5.5	Ensaio Ecotoxicológicos	88
5.5.1	Ensaio de toxicidade aguda com sementes da alface (<i>Lactuca sativa</i>) após reação de Fenton	88
5.5.2	Ensaio de toxicidade aguda com sementes da alface (<i>Lactuca sativa</i>) após reação eletroquímica.....	91
5.5.3	<i>Artemia</i> sp. (Microcrustáceo).....	94
5.5.3.1	Teste de Toxicidade Aguda com o Microcrustáceo <i>Artemia</i> sp., exposto ao efluente tratado por Fenton	94
5.5.3.2	Teste de Toxicidade Aguda com o Microcrustáceo <i>Artemia</i> sp., exposto ao efluente por tratamento eletroquímico.	95
5.5.4	<i>Allium cepa</i> L. (Cebola)	96
5.5.5	<i>Solanum lycopersicum</i> (Tomate).....	99
6.	CONCLUSÃO	101

REFERÊNCIAS	103
-------------------	-----

1. INTRODUÇÃO

A Organização das Nações Unidas para a Educação, a Ciência e a Cultura revelou recentemente que dois terços da população mundial, pelo menos um mês por ano, sofrem privação no acesso e consumo da água. A disponibilidade dos recursos hídricos é afetada pela qualidade da água, uma vez que a poluição das fontes pode impedir seu uso. Além disso, o aumento do despejo de esgotos não tratados e as águas residuais tratadas de forma inadequada pela indústria, vem resultar na degradação da qualidade da água em todo o mundo. Ademais, o desenvolvimento tecnológico/industrial e o crescimento populacional alavancaram, nas últimas décadas, uma crescente interferência do homem no meio ambiente, tanto no que diz respeito à produção e/ou consumo de alimentos como na extração de recursos naturais (UNESCO, 2017).

Como consequência direta, a quantidade de poluentes e dejetos ambientais gerados tem se tornado cada vez maior, gerando uma preocupação crescente em relação à descontaminação e ao reuso da água, principalmente nas regiões onde a quantidade de água é limitada. Esta situação tem preocupado, em especial, as indústrias que utilizam a água como matéria-prima, influenciando a qualidade do produto. Assim, muitas delas estão buscando formas de gerenciar esse recurso em seus processos. O reuso de água pode ser considerado uma boa alternativa, já que o mesmo é parte de uma atividade mais abrangente que é o uso racional ou eficiente da água, o qual compreende também o controle de perdas e desperdícios e a minimização da produção de efluentes e do seu consumo.

De acordo com Martins e colaboradores (2011), os Processos Oxidativos Avançados (POAs) surgem como uma boa alternativa para aumentar a biodegradabilidade de compostos recalcitrantes, diminuindo o tempo de tratamento dos tradicionais processos. Dessa forma, são considerados uma estratégia eficaz do ponto de vista técnico, econômico e ambiental para a degradação de poluentes em águas residuais e efluentes industriais. Nesse sentido, os mesmos caracterizam-se por transformar a grande maioria dos contaminantes orgânicos em dióxido de carbono, água e ânions inorgânicos, por meio de reações de degradação que envolvem espécies transitórias oxidantes, como os radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$), que

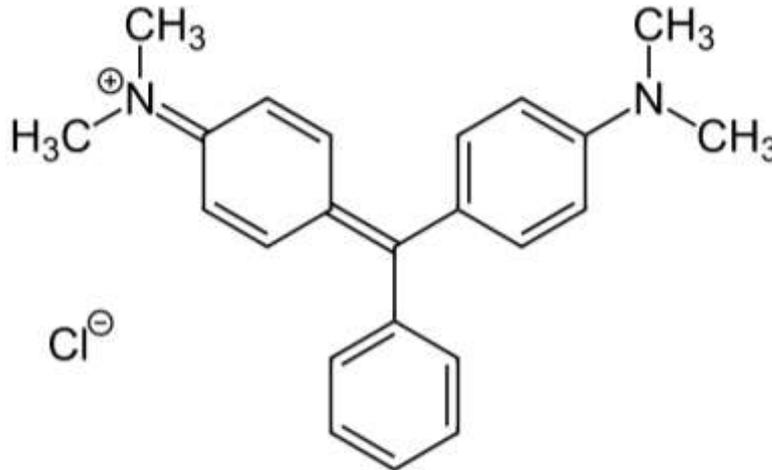
possuem um alto potencial de oxidação (menor somente que o do flúor) com grande relevância científica e industrial. As formas de geração desse radical são diversas, como a utilização de processos físicos, químicos, fotoquímicos ou eletroquímicos (JIMÉNEZ et al., 2018).

Há algumas décadas a avaliação dos efluentes *in natura* ou da água já tratada vindo sendo descrita e recomendada por métodos padrão de várias entidades internacionais como a Organização Internacional de Normalização, a Organização de Cooperação e Desenvolvimento Econômico(OCDE), a Agência de proteção ambiental dos EUA, dentre outras organizações de proteção ambiental (VOSYLIENĚ, 2007). Entre os métodos utilizados estão os ensaios ecotoxicológicos que são bem analisados e em muitos países eles são uma ferramenta padrão para caracterizar a qualidade do efluente (POWER e BOUMPHREY, 2004). Vários bioensaios de toxicidade aguda ou crônica vêm sendo empregados para o monitoramento e avaliação da qualidade da água. Neles são usadas diferentes espécies de organismos, com destaque para as sementes de vegetais, onde é avaliado o índice de germinação e o crescimento da radícula; algas, para a análise da inibição de crescimento celular e microcrustáceos, peixes e minhocas, na averiguação da mortalidade (MAGALHÃES; FERRÃO-FILHO, 2008; OECD, 2006; USEPA, 1996). A utilização destes ensaios prevê a utilização da água em situações nobres, a exemplo da indústria da piscicultura em cativeiro, desenvolvida visando ampliar a produção de pescado. Esta é uma atividade bastante impactante em função de várias substâncias químicas que são utilizadas para o controle de parasitas e outras doenças que podem acometer os criadouros. Vários destes substratos podem acumular nos corpos receptores, afetando o ecossistema e a rede hídrica (HUSSAR et al., 2005).

O Verde de Malaquita também chamado pela IUPAC como 4-[-phenyl-methyl]-N, N-dimethyl-aniline (Figura 1) corante triarilmetano, usado primeiramente na indústria têxtil, mas também como antisséptico tópico amplamente utilizado para tratar parasitas, infecções por fungos, e infecções por bactérias em peixes apresenta elevada solubilidade em água e nos álcoois metílico, etílico e amílico (CUIPING et al., 2013). Em soluções aquosas, apresenta coloração verde azulada com absorção máxima de radiação eletromagnética em 617nm. Varia de cor de acordo com o pH, sendo incolor em pH ≥ 9 , apresentando uma banda de absorção na região vermelha

do espectro eletromagnético; com três anéis benzênicos e fórmula química representada por $C_{23}H_{25}N_2$ (FUENTEALBA et al., 2016).

Figura 1 - Fórmula estrutural do Verde Malaquita



Fonte: Autor, 2017

Segundo Cuiping e colaboradores (2013), o verde malaquita é altamente nocivo por ingestão e inalação, podendo causar irritação, tumores gastrointestinais, e irritações na pele afetando as células e atuando como promotor de tumores no fígado, além de estar relacionado a baixas taxas de fertilidade. Assim, este trabalho tem por objetivo estudar a aplicação de POAs (Fenton e eletroquímico) e realizar testes ecotóxicológicos no tratamento de efluente gerado pela indústria da piscicultura, utilizando uma solução contendo verde malaquita como substrato modelo.

2. OBJETIVOS

2.1 Geral

Estudar a aplicação de POAs e/ou eletroquímicos no tratamento de efluente gerado pela indústria da piscicultura, usando como modelo o efluente sintético contendo verde malaquita.

.

2.2 Específicos

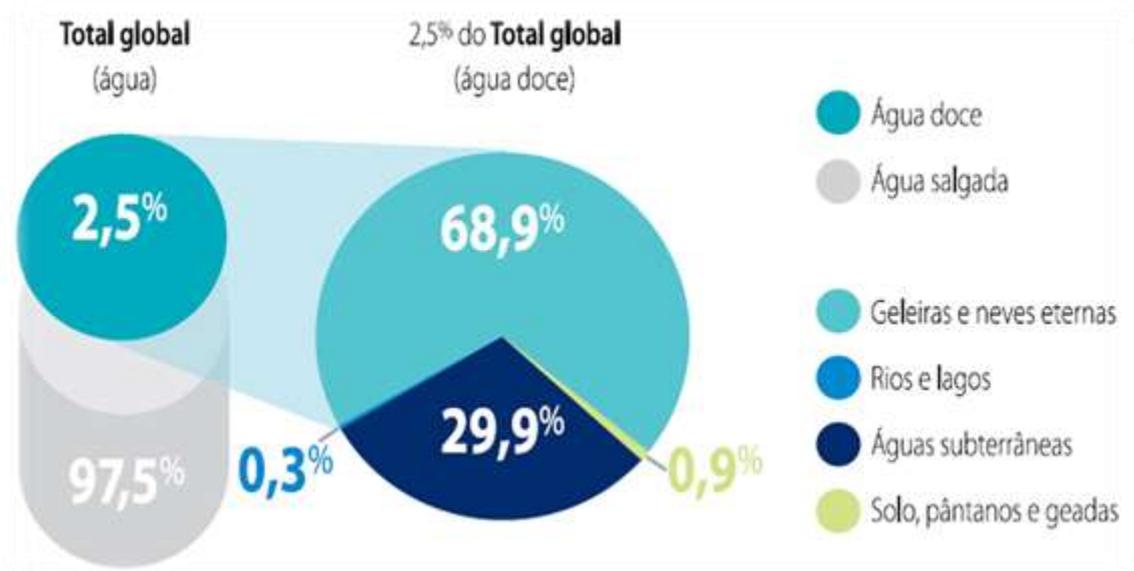
- Avaliar a eficiência dos POAs, (fenton e eletroquímico) na remoção de cor e carga orgânica do efluente sintético;
- Analisar os aspectos cinéticos dos tratamentos propostos;
- Avaliar a possibilidade de combinação de técnicas de tratamento em favor da eficiência do processo (Eletroquímico seguido de Fenton, Fenton seguido Eletroquímico, Eletrofenton).
- Qualificar e quantificar os níveis de ecotoxicidade do efluente pós-tratamento com organismos vegetais e animais.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Água

A água é o elemento fundamental da vida. Seus múltiplos usos são indispensáveis a um largo espectro das atividades humanas, dentre as quais se destacam o abastecimento público e industrial, a irrigação agrícola, a produção de energia elétrica e as atividades de lazer e recreação, bem como a preservação da vida aquática. Aproximadamente 70% da superfície terrestre encontra-se coberta por água em três estados físicos: líquido (rios, lagos, pântanos e oceanos), sólido (geleiras) e gasoso (vapor de água na atmosfera). No entanto, menos de 3% deste volume é de água doce, cuja maior parte está concentrada em geleiras polares e neves das montanhas, restando uma pequena porcentagem de águas superficiais para as atividades humanas. (AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS, 2016). A figura 2 mostra a distribuição de água no planeta Terra.

Figura 2 - Distribuição de água no planeta Terra



Fonte: Organização das Nações Unidas para Alimentação e Agricultura (FAO), 2017

O Brasil é um país distinto com relação à disponibilidade de água. Pois, detém 59% do manancial de água doce disponível na América do Sul e possui o maior rio do

planeta (Rio Amazonas). No entanto, mesmo com grande disponibilidade de recursos hídricos, o país sofre com escassez de água potável em alguns lugares na região Nordeste e Centro-Sul (CERQUEIRA, 2017).

Segundo Jiménez e colaboradores (2018), a escassez e o uso abusivo da água doce constituem hoje, uma ameaça ao desenvolvimento e à proteção do meio ambiente. É necessário e urgente que a gestão dos recursos hídricos se efetue de forma mais eficaz do que vem sendo feita até hoje. A própria urbanização, o crescimento industrial e tecnológico, junto à poluição que advêm destas mudanças tornam o prover de água potável uma tarefa difícil. Portanto, se faz necessário um gerenciamento e uma política séria destes escassos recursos, com um controle da poluição

3.2 A aquicultura e suas questões ambientais

A demanda mundial por alimentos oriundos da pesca e da aquicultura apresentou um aumento significativo nas últimas décadas, principalmente, em função do crescimento da população. O pescado vem se tornando a proteína de fonte animal mais produzida no mundo, com aproximadamente 167 milhões de toneladas. Desse valor, 93 milhões de toneladas foram provenientes da pesca extrativa e 73,8 milhões de toneladas provenientes da aquicultura ou seja, 44,1% da oferta de pescado, tendo valor estimado de US\$ 160,2 bilhões. Assim, a expectativa é de que até 2025 a aquicultura ultrapasse a pesca extrativa em volumes. Na produção mundial de pescado, o continente asiático foi responsável por 89% da produção de todo pescado proveniente da aquicultura com aproximadamente 65 milhões de toneladas. Desse continente destacam-se países como a China, com mais de 60% dessa produção, seguidos da Índia, Vietnã e Bangladesh (FAO, 2017).

O continente americano foi responsável pela produção de aproximadamente 1,7 milhões de toneladas, sendo estimado 2,3% de toda produção mundial de pescado proveniente de aquicultura. O Chile é o principal produtor no continente sul americano, com a produção em torno de 1,2 milhões de toneladas, tendo obtido aproximadamente 1,6% da produção mundial. O Brasil é o segundo maior produtor da América do Sul e também vem se destacando no cenário mundial; entre os 25 principais produtores de

organismos aquáticos, ocupando a 14ª posição e pode ser um dos poucos países que virão atender à crescente demanda por pescado e derivados. A produção aquícola brasileira contribuiu com cerca de 562,5 mil toneladas, gerando R\$ 3,87 bilhões. Desse modo, acredita-se que na próxima década haja um crescimento de 104% dessa produção (FAO, 2017; IBGE, 2017).

Da produção brasileira de pescado, a piscicultura contribuiu em torno de 69,9% da produção nacional, e a carcinicultura com aproximadamente 20,6%, sendo estes, os setores que mais representam a produção nacional. Os demais cultivos como a malacocultura, alevinagem, produção de larvas e pós-larvas de camarão e outros, contabilizaram cerca de 9,6% de pescado produzido. Das principais espécies de peixes cultivadas, a tilápia (*Oreochromis niloticus*) e os peixes redondos dos gêneros *Colossoma* e *Piaractus* merecem destaque. Já na carcinicultura, destaca-se o camarão-branco-do-pacífico (*Litopenaeus vannamei*), originário do Oceano Pacífico (IBGE, 2017).

A produção aquícola pode gerar vários benefícios para população humana, entre eles o suprimento das necessidades alimentares ao redor do mundo. Apesar de fornecer vários benefícios, a aquicultura ainda é uma das atividades mais criticadas por ambientalistas (FROEHLICH et al., 2017). Os principais impactos ambientais causados pela aquicultura, além do conflito pelo uso do corpo de água, são: a destruição de ecossistemas por projetos de aquicultura, conversão de terras agrícolas em viveiros, sedimentação, obstrução dos corpos de água, poluição decorrente da descarga de efluentes de viveiros no meio natural, salinização do solo, disseminação de doenças para as populações nativas, efeitos negativos na biodiversidade pelo escape de espécies alóctones, ou seja, estranhas ao ambiente, poluição por resíduos químicos empregados ao longo do cultivo, entre outros (GULKAYA ; DILEK, 2006). Depois que um corpo de água sofreu eutrofização, pode custar muito mais reverter o dano do que prevenir sua contaminação.

De acordo com Jiménez e colaboradores (2018), existem várias alternativas para o tratamento do efluente da piscicultura, tais como: uso de lagoas aeradas, tratamento através de canteiros com macrófitas aquáticas, uso de lagoas de evaporação e até mesmo o uso agrícola da referida água residuária. As técnicas de

tratamento de efluentes oriundos da piscicultura dependem da composição e do volume do efluente gerado. Esse por sua vez depende do tipo de sistema de criação empregado. Todo material orgânico proveniente da adição de fertilizantes, excreção e restos de ração não consumidos pelos peixes e outros organismos, depositam-se no fundo dos tanques onde se adota a circulação intermitente na maioria dos processos. Estes resíduos encontram-se no efluente, o qual é geralmente disposto em um corpo receptor sem nenhum tipo de tratamento (HUSSAR et al., 2005). Diante dessa problemática, se torna evidente a necessidade de se estudar a viabilidade ambiental de diferentes metodologias, tanto em manejo durante o cultivo como em gerenciamento de rejeitos.

3.3 Legislação Ambiental aplicada ao reúso de água e ao lançamento de efluentes em corpos hídricos

A criação de normas relacionadas à utilização dos recursos hídricos para qualquer finalidade tem como principal objetivo garantir uma relação harmônica entre as atividades humanas e o meio ambiente, além de permitir um melhor equilíbrio de forças entre os vários segmentos da sociedade ou setores econômicos. O conhecimento sobre a legislação, regulamentos e normas relativos ao uso da água e descarte de efluentes é fundamental para se visualizar as possibilidades de reúso industrial (SAUTCHÚK et al., 2013).

Os principais aspectos normativos referentes aos recursos hídricos estão na Constituição Federal de 1988, a qual estabelece, no art.22, IV, que quem deve legislar sobre as águas é a União e na Lei Federal nº 9.433/97, que cria o Sistema Nacional de Gerenciamento de Recursos Hídricos e estabelece os instrumentos de gerenciamento, os quais são: outorga pelo direito de uso de recursos hídricos, cobrança pelo uso da água, enquadramento dos corpos de água em classes de uso, sistema de informações sobre recursos hídricos e planos de recursos hídricos.

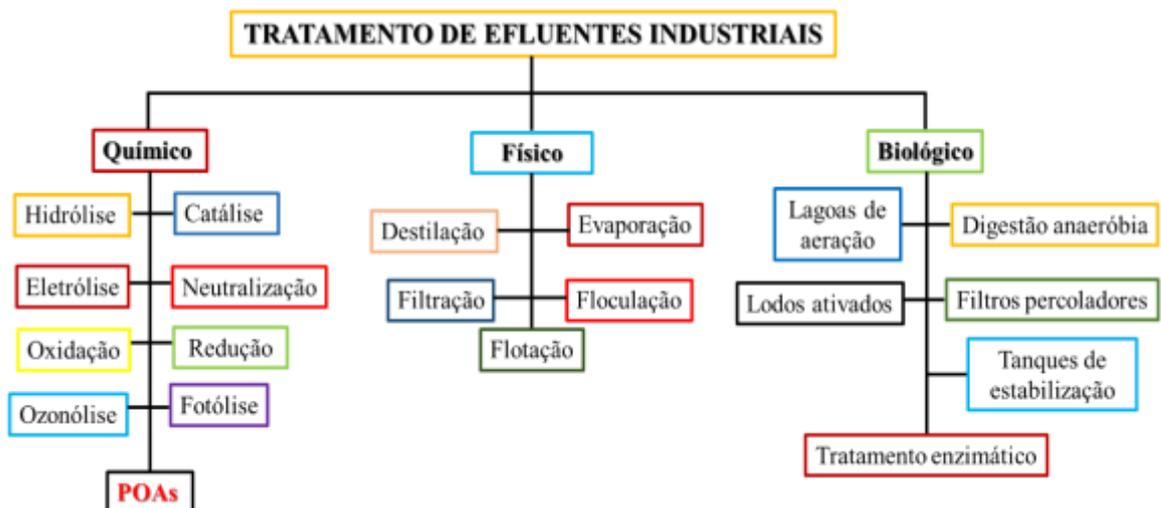
O Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) juntamente com o Conselho Nacional de Recursos Hídricos (CNRH) e a Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) aprovaram dispositivos que dispõem sobre o descarte de efluentes em corpos de água assim como o reúso de água, dentre eles destacam-se:

- Resolução CONAMA nº 430/2011 - Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Além do que complementa e altera a Resolução no 357, de 17 de março de 2005.
- NBR 13969:1997 (Confirmada em 2008) – Dispõe sobre os tanques sépticos - unidades de tratamento complementar e disposição final dos efluentes líquidos - projeto, construção e operação. Esta Norma traz importantes contribuições no que se refere ao reúso local de água.

3.4 Tratamento de efluentes industriais

Existem muitos métodos empregados no tratamento de efluentes, principalmente quando estes contêm compostos orgânicos. Dentre eles, o mais difundido é o tratamento biológico, o qual utiliza microrganismos sejam anaeróbicos ou aeróbicos capazes de degradar a matéria orgânica. Apesar da vantagem de tratamento de grandes volumes de efluente, com custo baixo, os sistemas demandam uma área física grande, ocorre exalação de odores durante o processo e geração de grandes quantidades de lodo. Por outro lado, não é útil no caso da presença de compostos recalcitrantes a degradação biológica (MELO et al., 2009). A figura 3 esquematiza, de maneira geral, os principais métodos de tratamento de efluentes industriais.

Figura 3 - Organograma das classes de tratamento de efluentes



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

Atualmente, sistemas de tratamento baseados em plantas aquáticas, implantados em pântanos, estão sendo empregados no tratamento de efluentes (WANG; WANG, 2016). Se trata de um método sustentável, sendo uma alternativa aos métodos convencionais utilizados nas estações de tratamento de esgoto para a remoção de contaminantes como sólidos suspensos e metais pesados. Nesse sistema, processos químicos, físicos e biológicos podem ocorrer simultaneamente e ajuda na remoção.

Outro tratamento bastante utilizado nas estações de tratamento de esgoto é o físico-químico, em que se destacam os métodos de filtração, adsorção, coagulação e flotação. Caracterizam-se pela separação do poluente da água, no entanto ocorre a formação de grandes quantidades de lodo, sem a efetiva degradação do poluente, que precisa subsequentemente ser tratado (FREIRE; PELEGRINI; DURÁN, 2014). Os tratamentos químicos vêm apresentando uma enorme aplicabilidade em sistemas ambientais. A incineração se constitui como um dos procedimentos mais clássicos para a degradação de resíduos. No entanto, sua utilização pode levar a formação de compostos ainda mais tóxicos. Outra possibilidade é a utilização de compostos químicos altamente oxidantes, entretanto, na maioria dos casos, eles não promovem a total mineralização dos poluentes e possivelmente pode ocorrer também a formação de compostos mais tóxicos principalmente quando se utiliza cloro ativo (JIMÉNEZ et al., 2018).

3.5 Processos Oxidativos Avançados (POAs)

Devido à necessidade de um tratamento mais eficiente dos efluentes industriais, para atender aos limites de uma legislação ambiental cada vez mais exigente, várias novas tecnologias têm sido desenvolvidas nas últimas décadas. Dentre as tecnologias mais promissoras, encontram-se os denominados processos oxidativos avançados.

Os POAs são baseados na geração de radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$), espécies altamente oxidantes e não seletivas que podem promover a degradação de vários compostos poluentes em poucos minutos (JIMÉNEZ et al., 2018; OLLER; SÁNCHEZ-PÉREZ, 2011; TEIXEIRA; JARDIM, 2004). Além disso, os radicais $\bullet\text{OH}$

podem modificar a estrutura química de compostos orgânicos recalcitrantes tornando-os compostos mais simples, com um maior potencial de serem assimilados e metabolizados por microrganismos e conseqüentemente, maior biodegradabilidade (FREIRE; PELEGRINI; DURÁN, 2014).

Segundo Teixeira e Jardim (2004) os radicais hidroxila gerados pelos POAs são principalmente aplicáveis em efluentes contendo compostos biorefratários. Esses compostos são ou podem ser convertidos em produtos menos tóxicos e podem, assim, ser tratados biologicamente. A eficácia dos POAs depende da taxa de geração dos radicais livres e do contato desses com os compostos refratários presentes nos efluentes. Para efetiva oxidação dos compostos orgânicos recalcitrantes, os radicais $\bullet\text{OH}$ devem ser gerados continuamente *in situ* devido a sua elevada instabilidade. Algumas das vantagens e desvantagens do uso dos POAs no tratamento de efluentes estão apresentadas na Tabela 1.

Os POAs podem ser divididos em dois grupos, os que envolvem reações heterogêneas, na presença de catalisadores sólidos metálicos (catalisadores à base de dióxido de titânio ou ferro, por exemplo), e os que envolvem reações homogêneas, como os processos que utilizam H_2O_2 , radiação visível ou UV e O_3 , irradiados ou não (JIMÉNEZ et al., 2018; AMORIM et al., 2013).

Tabela 1 - Vantagens e desvantagens na utilização de POAs para o tratamento de efluentes

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

Fonte: (TEIXEIRA; JARDIM, 2004; JIMÉNEZ et al., 2018).

A versatilidade dos POAs está no fato de que os radicais hidroxila podem ser gerados a partir de diferentes origens; pesquisas têm sido desenvolvidas com várias combinações fotoquímicas, químicas e eletroquímicas para gerar radicais hidroxila para aplicação em tratamento de efluentes industriais. (JIMÉNEZ et al., 2018; OLLER; SÁNCHEZ-PÉREZ, 2011; TEIXEIRA; JARDIM, 2004).

Os processos mais comuns são Fenton (H_2O_2 e Fe^{2+}), que pode ser irradiado ou eletrizado (Foto-Fenton e Eletro-Fenton), a fotocatalise heterogênea (com TiO_2 ou outros catalisadores) com luz solar ou UV, a ozonização (que pode ser combinada com H_2O_2 , radiação UV e catalisadores) e a peroxidação (H_2O_2), que pode ser também irradiada (JIMÉNEZ et al., 2018). Alguns exemplos de sistemas homogêneos e heterogêneos de POAs, submetidos ou não a irradiação, estão apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 - Sistemas típicos de processos oxidativos avançados (POAs)

Sistema Homogêneo		Sistema Heterogêneo	
Com Irradiação	Sem Irradiação	Com Irradiação	Sem Irradiação
US			
O_3/UV	$\text{O}_3 / \text{H}_2\text{O}_2$		
$\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$	$\text{O}_3 / \bullet\text{OH}$	$\text{TiO}_2/\text{O}_2/\text{UV}$	Eletro-Fenton
Feixe de elétrons	$\text{H}_2\text{O}_2/ \text{Fe}^{2+}$	$\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$	
$\text{H}_2\text{O}_2/\text{US}$	(Fenton)		
UV /US			
$\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}/\text{Fe}^{2+}$ (Foto-Fenton)			

Fonte: (HUANG; DONG; TANG, 1993)

O uso do radical hidroxila como agente oxidante, possui um alto potencial oxidativo quando comparado a outros agentes oxidantes como se pode verificar na Tabela 3. Além do potencial de oxidação, as constantes das reações entre os radicais $\bullet\text{OH}$ e os poluentes orgânicos também são muito elevadas (10^8 a $10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) (ESPLUGAS et al., 2002), garantindo a eficácia dos POAs tanto na capacidade de oxidação quanto do ponto de vista cinético.

Tabela 3 - Potencial redox de alguns oxidantes

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

Fonte: (LIDE, 2005)

De acordo com (DENG; ZHAO, 2015), uma vez gerados, os radicais hidroxila $\bullet OH$ podem reagir com os compostos orgânicos por adição de radicais, abstração de hidrogênio, e transferência de elétrons e reações radical-radical. Abaixo se descreve essas reações conforme Stasinakis (2008).

Abstração de átomo de hidrogênio: os radicais hidroxila formados são capazes de oxidar compostos orgânicos por abstração de hidrogênio, gerando radicais orgânicos (Equação 1) e posteriormente ocorre adição de oxigênio molecular formando radicais peróxido (Equação 2), intermediários que iniciam reações térmicas em cadeia levando à degradação até CO_2 , água e sais inorgânicos. A reação por abstração de hidrogênio ocorre geralmente com hidrocarbonetos alifáticos:



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



Reações radical-radical: também podem ocorrer, no entanto, são indesejáveis do ponto de vista de oxidação dos compostos orgânicos, pois consomem

radicais $\cdot\text{OH}$, prejudicando a eficiência do processo de fotodegradação, equações 4 e 5.



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

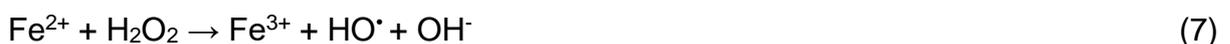
Adição eletrofílica: adição eletrofílica de radical hidroxila a compostos orgânicos que contêm ligações duplas, que resulta na formação de radicais orgânicos, como mostrado na Equação 6. Ocorre, geralmente, com hidrocarbonetos insaturados ou aromáticos:



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

3.5.1 Tratamento por Fenton

O tratamento por Fenton consiste na decomposição de H_2O_2 em radicais hidroxilas em meio ácido catalisada por Fe^{2+} , conforme Equação 7 a seguir, onde Fe^{2+} e Fe^{3+} representam as espécies hidratadas, $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ e $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$, respectivamente (AMORIM et al., 2013).



De acordo com Choi (2014), esta reação depende do pH do meio reacional e as melhores degradações de matéria orgânica acontecem em pH próximo a 3,0. A queda na eficiência do processo em pH acima desse valor é explicada pela formação e precipitado de ferro na forma de $\text{Fe}(\text{OH})_3$, prejudicando a produção de $\cdot\text{OH}$. Por outro lado, em meio mais ácido, ocorre a formação de diferentes espécies complexadas de ferro em solução, que reagem mais lentamente com o peróxido, além da formação do íon estável H_3O_2^+ , que reduz a possibilidade de produção de radicais hidroxila.

Enquanto o peróxido de hidrogênio disponível no sistema, as espécies de ferro serão continuamente cicladas entre Fe^{2+} e Fe^{3+} , a menos que reações adicionais resultem na formação de óxidos e hidróxidos de ferro com baixa solubilidade (CUI et al., 2014), o que depende do pH do meio, ou que o ferro se complexa com algum composto e fique indisponível para a reação. Dentre as várias reações entre o ferro e o peróxido de hidrogênio que ocorrem no sistema reacional, destacam-se (Equações 8 a 11):



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



É importante salientar que diversos mecanismos paralelos às reações descritas acima ocorrem simultaneamente, sendo muitos deles prejudiciais aos processos de

oxidação por sequestrarem radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$), reduzindo a capacidade efetiva do tratamento. Para cada sistema de POAs existem condições ótimas de operação que devem ser estudadas e definidas previamente. As principais variáveis na condução dos processos oxidativos avançados são a dosagem de reagentes, o pH do meio e a temperatura, o tempo de reação, a velocidade de agitação e o comprimento de onda, quando o sistema utiliza radiação (HAMEED; LEE, 2009).

O processo de degradação de contaminantes pelo Fenton vem sendo estudado nos últimos anos por sua simplicidade e pelos bons resultados que vem alcançando (SANTOS et al., 2017). Além disso, esse processo é um dos menos onerosos dentre os POAs. Dentre as desvantagens relacionadas ao uso do processo de Fenton para tratar efluentes estão a necessidade de se ajustar o pH da reação para valores próximos a três e depois neutralizar o efluente, a geração de lodo químico que deve ser adequadamente disposto e a possibilidade de formação de compostos intermediários desconhecidos no processo.

No processo de Fenton, a dosagem ótima de reagentes é fundamental para a eficácia e para melhorar a relação custo-benefício do tratamento, e varia de acordo com o tipo e característica do efluente. Enquanto a quantidade de peróxido é importante no sentido de obter a melhor eficiência de degradação, a concentração de ferro exerce influência sobre a cinética da reação. Entretanto, a presença desses reagentes em excesso pode ser prejudicial, pois ambos podem capturar radicais hidroxila (CHAMARRO; MARCO; ESPLUGAS, 2001).

3.5.2 Tratamento Eletroquímico

O processo eletroquímico fundamenta-se na aplicação de um potencial capaz de reduzir ou oxidar a molécula de interesse. Neste processo os radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$) são produzidos eletronicamente em uma reação anódica, diretamente da água que está sendo tratada, sem a necessidade de adição de substâncias químicas (GARCIA-SEGURAO; OCON; CHONG, 2018). Neste caso o elétron é o principal reagente, evitando o uso de outros compostos químicos que podem ser tóxicos. Surgem então, novos processos que podem evitar algumas das desvantagens dos POAs, são chamados processos avançados de oxidação eletroquímica (POAEs).

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

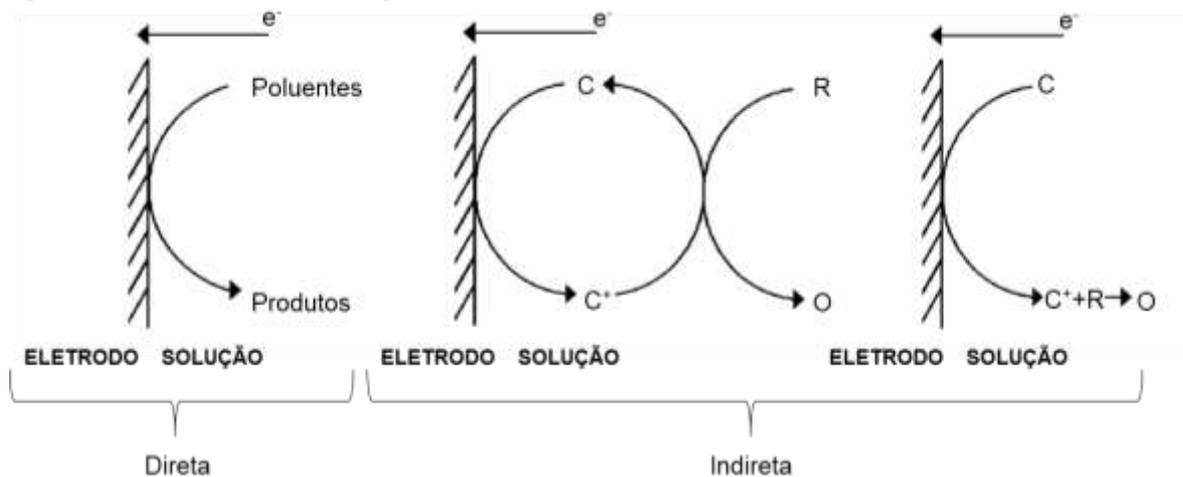
Assim, de acordo com Brillas e Martinez-Huitle (2015), entre as características que tornam atrativo o tratamento eletroquímico, destacam-se: facilidade de automação, compatibilidade ambiental, baixo custo efetivo, versatilidade e eficiência de energia. Podem ocupar uma área física consideravelmente menor,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

As vantagens do emprego da tecnologia eletroquímica nos processos de tratamento de compostos orgânicos são numerosas. No entanto, apresenta o inconveniente de que a transferência de carga (elétrons) é um processo heterogêneo que ocorre sobre superfícies (eletrodos). Isto implica que o processo eletroquímico seja especialmente sensível devido a existência de limitações na transferência da espécie a oxidar ou reduzir na superfície eletródica e as características desta superfície, tais como propriedades eletrocatalíticas, seletividade até uma determinada reação, estabilidade física ou química, entre outros (PANIZZA; CERISOLA, 2010).

A primeira das problemáticas tem sido solucionada melhorando o desenho fluidodinâmico das células eletroquímicas, conseguido melhorar os coeficientes de transferência de matéria das espécies a reduzir ou oxidar, e incrementar as eficiências dos processos. A segunda é mais complexa, pois a correta seleção do material eletródico é um fator crítico para determinar a viabilidade de um processo, devido à influência tanto na seletividade como no consumo específico de energia. Durante os últimos anos tem-se registrado um grande avanço neste campo, devido ao desenvolvimento de diferentes materiais eletródicos (metais, polímeros, óxidos metálicos, carbono, etc.) adequados para sua aplicação em diferentes tecnologias eletroquímicas (EL-GHENYMY et al., 2015).

O processo de tratamento eletroquímico envolvendo oxidação pode ser dividido em duas formas: oxidação direta, onde os compostos orgânicos são adsorvidos e oxidados na superfície do eletrodo (ânodo, neste caso) por meio de transferência direta de elétrons e a oxidação indireta, mediada por radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$) ou por outras espécies oxidantes advindas de sais inorgânicos. Neste tipo de oxidação as espécies oxidantes de oxigênio, do tipo $\bullet\text{OH}$ são produzidas em sítios ativos do material do ânodo, estes radicais podem reagir com os poluentes orgânicos, ou serem decompostos. Na figura 4 pode-se observar o esquema de oxidação direta e indireta.

Figura 4 - Mecanismo de oxidação direta e indireta.



Fonte: (RAJESHWAR; IBANEZ, 1997). Onde "R" representa um poluente e "C" um reagente.

Materiais eletródicos específicos como os Ânodos Dimensionalmente Estáveis (ADE), patenteado pela Diamond Shamrock Technologies S.A. em Genebra-Suíça com o nome de Dimensionally Stable Anodes DSA, tem apresentado resultados promissores, pois, apresentam elevada estabilidade química, mecânica e atividade catalítica para a degradação de vários compostos orgânicos (GARCIA-SEGURA; OCONCH; ONG, 2018). Eles são constituídos por um suporte metálico (frequentemente titânio) sobre o qual é depositada uma mistura de óxidos de metal de transição. Estas, podem ser formadas por óxidos eletrocataliticamente ativos como RuO_2 , IrO_2 e Co_3O_4 , e um ou mais óxidos semicondutores adicionados para melhorar a seletividade e a estabilidade como por exemplo, TiO_2 , Ta_2O_5 , ZrO_2 (CHATZISYMEONA et al., 2010).

O mecanismo de oxidação de substratos orgânicos está relacionado à intermediação do catalisador e dos estados de óxidos superiores envolvidos, os quais apresentam uma dependência do pH do meio reacional. A mudança do mecanismo de oxidação em função do pH da solução é consistente com a propriedade dos eletrodos de óxidos em ter sua superfície coberta por grupos $\bullet\text{OH}$ que dissociam-se resultando em espécies carregadas positivamente ou negativamente, dependendo do pH da solução (CHATZISYMEONA et al., 2010).

Os sítios ativos superficiais carregados se ligam a grupos OH^- ou H^+ do meio, formando espécies hidratadas. Sua composição depende da capacidade de coordenação do metal no látice e do pH da solução. Estas espécies hidratadas são os intermediários responsáveis pela reação entre o eletrodo e as espécies em solução (ZANTA et al., 2010). De acordo com Comninellis e colaboradores (1991), na primeira etapa (Equação 14), H_2O em meio ácido ou OH^- (meio básico) é oxidada(o) na superfície dos eletrodos formando o radical hidroxila adsorvido:



A etapa seguinte do mecanismo depende da natureza do óxido. Para óxidos cujos cátions não apresentam estados de oxidação elevados (p. ex. SnO_2 e PbO_2), o sítio $\text{MO}_x(\text{OH})$ é a espécie catalítica tanto para a Reação de Desprendimento de Oxigênio (RDO) quanto para a oxidação de substratos orgânicos, podendo as reações serem representadas por:



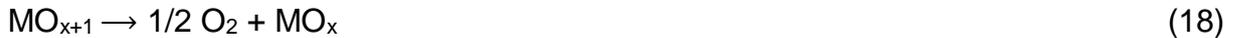
ou



onde a Equação 15 descreve a reação de desprendimento de oxigênio (RDO) e a Equação 16 a oxidação do substrato orgânico (representado por R). Quando o óxido possui cátions com estados de oxidação elevados (p. ex. RuO_2 e IrO_2), a equação 14 é seguida pela seguinte reação:



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



ou



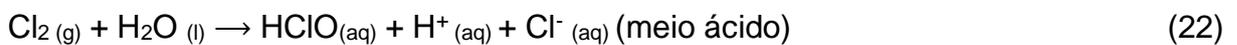
O radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$) tem maior poder de oxidação que o óxido em alto estado de oxidação (MO_{x+1}). Deste modo, quando a oxidação de substratos orgânicos é executada em eletrodos de SnO_2 ou PbO_2 , observa-se a degradação total do substrato à CO_2 (Equação 16), tornando este tipo de óxido de interesse no tratamento e purificação de águas residuais.

Por outro lado, quando a oxidação do substrato é executada em eletrodos de RuO_2 e IrO_2 (ambos são capazes de atingir estados de oxidação elevados), observa-se a oxidação parcial do substrato (Equação 19), tornando estes óxidos interessantes, do ponto de vista eletrossintético (BRILLAS; MARTÍNEZ-HUITLE, 2015).

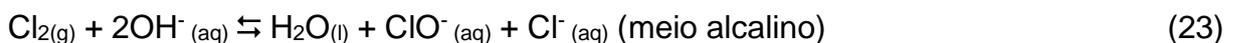
Os eletrodos que possuem estados de oxidação superiores e o processo de oxidação que ocorre através da espécie MO_{x+1} são chamados de eletrodos ativos, já os eletrodos onde a oxidação é medida pelo radical hidroxila adsorvido (espécie $\text{MO}_x(\bullet\text{OH})$) são chamados de eletrodos não ativos. Embora os mecanismos envolvidos estejam bem definidos, existe a possibilidade de que para um mesmo tipo de eletrodo o processo ocorra através de ambas as espécies (MO_{x+1} e $\text{MO}_x(\bullet\text{OH})$), as reações envolvidas dependem fortemente das condições experimentais (COMNINELLIS; PULGARIN, 1991).

3.5.2.1 Reações de desprendimento de cloro

A oxidação eletroquímica da matéria orgânica na presença de íon cloreto se inicia com a etapa da descarga de água, formando o radical hidroxila adsorvido sobre o ânodo como pode-se observar na equação 14. O íon cloreto sofre oxidação direta no ânodo, produzindo cloro solúvel (equação 20); quando a quantidade de cloro solúvel é alta há a formação de bolhas de gás cloro. Este pode reagir com o íon cloreto e formar o íon tricloreto ou ser hidrolisado formando o ácido hipocloroso e íons cloreto (equação 21 e 22), (BRILLAS; MARTÍNEZ-HUITLE, 2015).



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

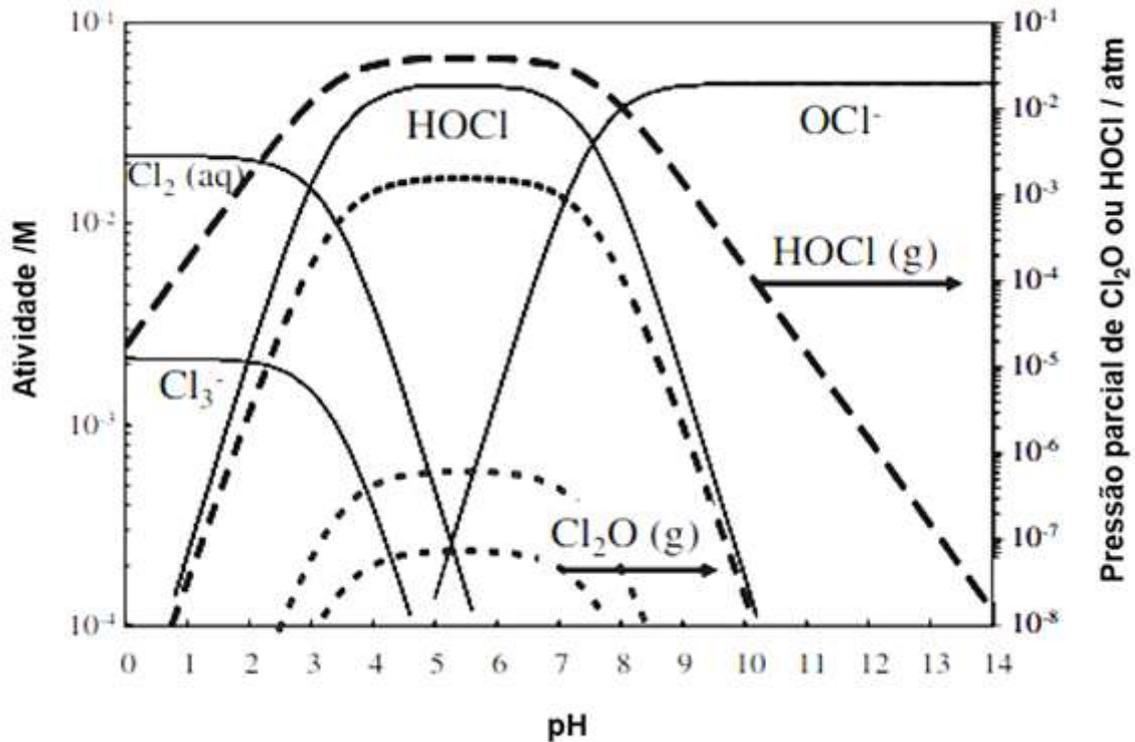


A desprotonação do ácido hipocloroso produzindo hipoclorito pode ser observada na equação 24:



As espécies de cloro (Cl^- , HClO e ClO^-) são dependentes do pH conforme podemos observar na figura 5. O cloro predomina em meio ácido ($\text{pH} < 3$), os íons hipoclorito se encontram presentes em meio alcalino $\text{pH} > 7.5$ e o ácido hipocloroso em $\text{pH} < 7.5$ ($K_a = 2.95 \times 10^{-8}$) (CHENG; KELSALL, 2007).

Figura 5 - Diagrama de especiação para as espécies de cloro ativo para 1 atm e 25°C



Fonte: (CHENG; KELSALL, 2007).

Segundo Cheng e colaboradores (2007) constataram que apesar das espécies oxidantes de cloro muitas vezes auxiliarem na oxidação de compostos orgânicos, um grande problema desse processo é a formação de compostos organoclorados, muitas vezes mais tóxicos e nocivos à saúde humana.

3.6 Quimiometria e planejamento experimental

A quimiometria utiliza ferramentas de trabalho provenientes da matemática, usando planejamentos do tipo fatorial, onde são investigadas as interações entre as variáveis e as respostas dependentes. Com o planejamento fatorial, de número fixo de níveis (l) por cada número de variáveis independentes (m), se elabora o total de combinações $N=l^m$. Esses planejamentos são importantes, pois requerem poucos experimentos por fator estudado e ajudam a explorar a região de fator indicado na melhor direção para a elaboração dos experimentos. As vantagens deste ensaio são: fixar um fator, e monitorar os outros, determinar termos lineares, quadráticos e de interação entre fatores para fazer uma boa otimização de resultados (PEREIRA FILHO, 2015).

3.6.1 Superfície de resposta

A superfície de resposta é um modelo polinomial linear ou quadrático que pode descrever os resultados obtidos no momento de otimizar o sistema. Dessa forma, é possível encontrar a região da superfície considerada ótima, (PEREIRA FILHO, 2015). Segundo o planejamento que é regido pelo ajuste do modelo quadrático da equação 25:

$$Y = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + b_{11}X_{12} + \dots \quad (25)$$

Em que a Matriz X: coeficientes de contraste das variáveis, Matriz Y: valores das variáveis dependentes ou resposta obtida no sistema, o valor de Y indica o vetor das respostas estimadas e b o vetor de regressão conforme a equação 26:

$$Y = Xb \quad (26)$$

O planejamento experimental que fornecerá a superfície de resposta através do modelo matemático deverá reunir menor número de experimentos e fornecer boas estimativas para os coeficientes.

3.7 Alguns parâmetros utilizados na degradação de compostos orgânicos

3.7.1 Espectrofotometria na região ultravioleta-visível

A cor é um parâmetro muito importante no caso de efluentes, pois pequenas concentrações de corantes podem deixar um efluente altamente colorido (KUNZ et al., 2012), o que traz problemas ao corpo hídrico receptor, pois pode inibir processos naturais, que necessitam de luz para acontecer.

Para avaliar a remoção de cor, a espectrometria no UV-vis é uma técnica altamente recomendável. No caso dos corantes, os grupos cromóforos são responsáveis pela sua cor. A técnica consiste em obter um espectro entre os comprimentos de onda de 200 a 800nm, sendo que a parte responsável pela cor está disponível na região de 400 a 800nm (região visível). No espectro UV-vis são

encontradas quatro transições diferentes, sendo estas relacionadas com estrutura eletrônica da molécula. As transições são do tipo $\sigma \rightarrow \sigma$, $\eta \rightarrow \sigma$, $\pi \rightarrow \pi$ e $\eta \rightarrow \pi$, nos quais as duas últimas são as mais importantes. Estas transições são características de grupos e comprimentos de onda específicos (SILVERSTEIN; BASSLER, 2014). Com a diminuição de bandas específicas, por meio do espectro, e possível quantificar a remoção de cor dos corantes.

3.7.2 Cinética de degradação

A cinética química, também conhecida como cinética de reação, é uma ciência que estuda a velocidade das reações químicas e os fatores que as influenciam. Esta parte da química inclui investigações de como diferentes condições experimentais podem influir a velocidade de uma reação química e informações de rendimento sobre o mecanismo de reação e estados de transição, assim como a construção de modelos matemáticos que possam descrever as características de uma reação química (ATKINS; PAULA, 2002).

Geralmente, a taxa de reação é dependente das concentrações dos reagentes, e pode depender das concentrações de outras espécies que não estejam na equação estequiométrica. A dependência da taxa de velocidade com a concentração dos reagentes pode ser expressa matematicamente pela Equação 27 e 28:



onde “a” , “b” , “c” e , “d” são os coeficientes da reação, e os termos [A], [B], [C] e [D], são as concentrações dos reagentes e produtos.

$$r = k [A]^\alpha [B]^\mu \quad (28)$$

onde k a constante de velocidade, a soma dos termos “ α ” e “ μ ” chamada ordem de reação. As reações podem ser classificadas como cinéticas de ordem zero, primeira ordem, segunda ordem, terceira ordem, etc. (CASTELLAN, 1986; AN, 2010) .

Na cinética de ordem zero, a taxa de velocidade de reação é constante e independente das concentrações dos reagentes. As reações de primeira ordem têm

uma taxa de velocidade proporcional à concentração. Um exemplo para reações desta ordem é o fenômeno de decaimento radioativo. Já as reações de segunda ordem têm uma taxa proporcional ao quadrado da concentração de um reagente simples ou de um produto formado (ATKINS; PAULA, 2002).

3.7.3 Demanda Química de Oxigênio (DQO)

A DQO é um parâmetro que diz respeito à quantidade de oxigênio consumido por substâncias orgânicas e minerais que se oxidam sob condições definidas. No caso de águas, o parâmetro torna-se particularmente importante por estimar o potencial poluidor (no caso, consumidor de oxigênio) de efluentes domésticos e industriais, assim como por estimar o impacto dos mesmos sobre os ecossistemas aquáticos.

Na impossibilidade prática de quantificar a demanda de tal oxigênio, o mesmo é convencionalmente substituído por substâncias químicas oxidantes que, tendo sua quantidade medida antes e depois do contato com o material em estudo, revelam o poder redutor ou demandador de oxigênio do mesmo (ZUCCARI; GRANER; LEOPOLDO, 2005).

3.8 Avaliação Ecotoxicológica

A ecotoxicologia, por definição é a junção da ecologia e da toxicologia. Ela tem sido muito utilizada dada a necessidade de obtenção de informações a respeito dos efeitos dos agentes tóxicos no ambiente. Sua aplicação é feita quando se deseja mensurar a proporção dos problemas causados por produtos químicos, resultantes de processos industriais das mais diversas atividades antrópicas (OLIVI e ESPINDOLA, 2008).

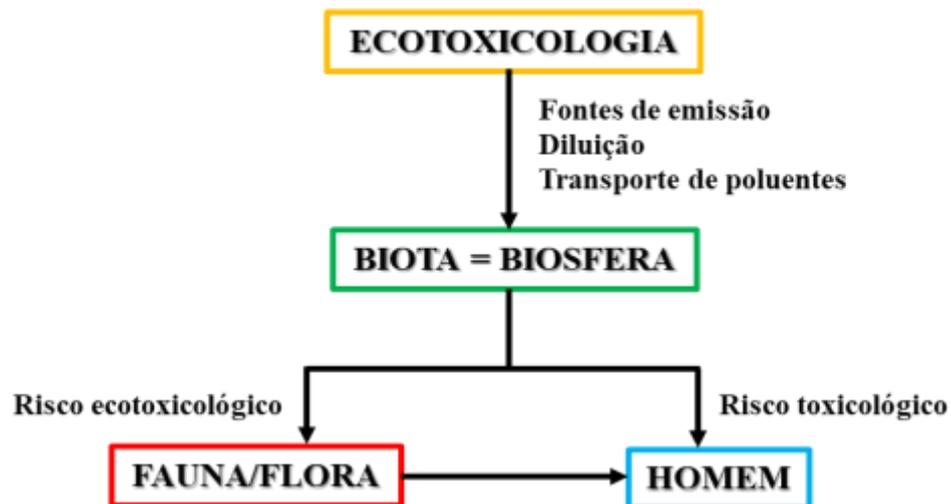
Os ensaios ecotoxicológicos são utilizados para determinar tais efeitos, sendo que para isso são simuladas as reações que os agentes tóxicos causariam estando presentes no meio ambiente: na água, no solo ou em sedimentos e desta forma em contato com organismos que nele vivem. A realização de ensaios ecotoxicológicos é imprescindível para avaliar o sucesso do tratamento de efluentes, uma vez que ele irá acusar sobre a biodisponibilidade das substâncias que ainda persistiram após o

tratamento e quais os efeitos destas nos organismos aquáticos quando submetidos à exposição (OLIVI; ESPINDOLA, 2008).

A degradação de complexos orgânicos por POAs pode gerar compostos intermediário tanto ou mais tóxicos que os compostos iniciais (RIZZO, 2011). Para avaliar este cenário há necessidade de estudos envolvendo a avaliação da toxicidade e seus impactos sobre diversos organismos como bioindicadores. Estes estudos avaliam a integração dos efeitos de todos os contaminantes presentes sobre o meio ambiente, avaliando as causas do despejo das mais complexas misturas de poluentes de um modo abrangente e realístico. Entretanto esta metodologia não isenta a necessidade de análises físico-químicas (RIZZO et al., 2009).

Zagatto (2008), apresenta um esquema representativo do conjunto de parâmetros necessários para um estudo ecotoxicológico (Figura 6), à avaliação integrada do destino e efeitos das substâncias tóxicas no meio ambiente.

Figura 6 - Parâmetros necessários para um estudo ecotoxicológico



Fonte: Adaptado de (ZAGATTO, 2008).

Os bioensaios têm sido aplicados em diversos países há muitos anos na rotina de órgãos ambientais, no âmbito do licenciamento e da fiscalização de atividades potencialmente causadoras de poluição, bem como do monitoramento da qualidade das águas. Particularmente, eles estão sendo aplicados em ações preventivas, ou

seja, para estimar riscos futuros devido à liberação de substâncias perigosas no meio ambiente e não apenas para avaliar danos já causados (KNIE; LOPEZ, 2004).

3.8.1 Organismos-Teste

Os testes ecotoxicológicos são realizados com uma série de organismos de distintas espécies, com metodologias padronizadas por órgãos ou institutos ambientais, levando em consideração a importância ecológica, a facilidade de manutenção em laboratório, estabilidade, e sua relação como membro de uma família que pertença à cadeia alimentar do homem. Dentre os principais grupos de organismos, utilizados em ensaios laboratoriais, destacam-se: microalgas, microcrustáceos, equinóides, oligoquetos, peixes e bactérias. Representando os mais diversos ecossistemas e níveis tróficos (DOMINGUES; BERTOLETTI, 2016).

3.8.1.1 *Lactuca sativa* (Alface) e *Solanum lycopersicum* (Tomate)

A alface e o tomate são hortaliças mundialmente conhecida e consumidas em forma de saladas. Sendo que no Brasil, o consumo médio de hortaliças fica em torno de 41,0 kg per capita/ano, estão entre as principais cultivadas, ocupando as primeiras posições entre as mais produzidas (FAO, 2017).

Para ensaios de toxicidade com a planta, consideram-se as vantagens do teste de germinação, pois são de baixo custo e simplicidade. Sendo que os problemas de toxicidade em uma planta surgem quando constituintes (íons tóxicos) do solo ou da água são absorvidos e acumulados em seus tecidos em concentrações suficientes altas para provocar danos e reduzir seus rendimentos (ANDRADE; OGLIARI, 2010).

3.8.1.2 *Allium cepa* L. (Cebola)

Plantas superiores como *Allium cepa* L. estão sendo empregadas em sistemas para acompanhar a presença de compostos tóxicos em corpos de água. De acordo com Benassi (2004), o parâmetro mais analisado é a fitotoxicidade, onde se observam a inibição do crescimento das raízes, peso das raízes, ganho de peso dos bulbos (cebola) comparando a exposição entre uma substância poluente a o grupo controle.

Este bioteste é rápido e de fácil execução e tem como princípio determinar a qualidade ambiental.

A seleção deste organismo vegetal deve-se a uma série de vantagens dentre as quais estão: fácil cultivo, baixo custo, disponibilidade durante todo o ano e possibilidade de ser usado tanto em teste de toxicidade aguda quanto crônica, em condições laboratoriais e em campo (TEIXEIRA; JARDIM, 2004).

3.8.1.3 *Artemia* sp. (Microcrustáceo)

Este bioindicador da classe Crustácea, e família Artemiidae, é um microcrustáceo zooplancônico que vive nas águas salgadas de praticamente todos os ambientes marinhos da terra. São encontrados em lojas aquaristas, uma vez que são utilizados como fonte de alimentos tanto para invertebrados aquáticos quanto para peixes por serem ricos em nutrientes. Seus embriões podem permanecer inativos por muito tempo em um ambiente sem umidade. De volta ao ambiente propício para o seu desenvolvimento (água salgada), tornam-se novamente hidratados reiniciando assim seu ciclo de vida (GRINEVICIUS, 2006).

A *Artemia* sp. é amplamente indicada para testes ecotoxicológicos, devido sua fácil eclosão, sensibilidade elevada e boa reprodutividade em laboratório, sendo reconhecida internacionalmente como organismos teste. O teste de toxicidade aguda com *Artemia* sp. , consiste em expor organismo teste, representativos do ambiente, a várias concentrações das substâncias analisadas ou a fatores ambientais, durante um curto período de tempo.

O efeito agudo trata-se de uma resposta rápida dos organismos expostos, para avaliar concentração letal ou dose letal (CL₅₀) onde se avalia a morte de 50% dos organismos bioindicadores, quando são expostos aos efluentes em estudo durante um tempo definido (VANHAECKE et al., 1981; GRINEVICIUS, 2006; ABNT NBR 16530, 2016).

3.9 Revisão bibliográfica e patentária

No contexto da remediação de águas servidas em indústria da piscicultura utilizando uma solução contendo verde malaquita como agente antimicrobiano e antiparasitário, apresenta-se um panorama geral de artigos científicos e patentes relacionados a esta temática nos últimos dez anos.

Inicialmente, foram realizadas buscas em bases de dados de patentes nacional e internacional para traçar o panorama tecnológico referente ao escopo desse trabalho. A base nacional utilizada foi a do Instituto Nacional de Propriedade Industrial (INPI) e a base internacional foi a *Derwent Innovations Index* da Thomson Reuters Scientific (DERWENT), sendo esta acessada através do Portal de Periódicos da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), com utilização da Rede CAFe. Para o levantamento em bases científicas, foram realizadas buscas de artigos relacionados ao tema nas bases de dados internacional Scopus e em âmbito nacional, na base Scielo. As palavras chave utilizadas para as buscas descritas são apresentadas na Tabela 4, onde estão especificados os termos utilizados em português, inglês e espanhol, com uso das truncagens necessárias.

Os operadores booleanos “and”, “*” e “or”, que definem ao sistema de busca como a combinação entre os termos ou expressões de uma pesquisa, foram utilizados para limitar as buscas aos termos usados conjuntamente e para incluir os termos equivalentes, respectivamente, sempre atentos aos verbetes em português, inglês e em espanhol. Todas as buscas nas bases de patentes foram realizadas no campo de pesquisa avançada, com a seleção da opção de busca no resumo e considerando apenas os documentos encontrados referentes aos últimos dez anos. As buscas foram realizadas no período de 23/06/2017 à 09/07/2017 e as datas de depósitos foram selecionadas no período de 01/01/2007 à 30/06/2017.

Os mesmos critérios foram considerados para as buscas de artigos científicos, que foram realizadas no dia de 07/07/2017. Com base nos dados coletados, foram realizadas análises relativas ao número de patentes depositadas por ano, aos países de origem das patentes depositadas e uma avaliação comparativa em termos de produção tecnológica e científica referentes ao tema resultaram nas recuperações constantes da Tabela 4 que mostra o número de patentes e artigos científicos.

Tabela 4 - Número de documentos de patentes e artigos recuperados nas bases do INPI, Derwent, Scielo e Scopus

Palavras-chaves	INPI	Derwent	Scielo	Scopus
Fenton	17	2031	194	10229
Advanced oxidat* processes	1	99	29	6517
(eletroquímica or electroch* or electroq*) and (tratam* or treat* or remediation)	0	12732	319	53
((proces* and oxidativo and avan*) or (advanced and oxidat* and process)) and fenton	18	6	10	413
((proces* and oxidativo and avan*) or (advanced and oxidat* and process)) and fenton and (efflue* or efluen* or esgoto or sewage or alcantarill*)	0	1	4	221
(tratam* or treat* or remediation) and ((proces* and oxidativo and avan*) or (advanced and oxidat* and process)) and fenton	9	4	8	152
((dimen* and stable and anode) or (anodo and esta* and dimens*)) and ((proces* and oxidativo and avan*) or (advanced and oxidat* and process)) and fenton	3	0	0	1
((verde and malaq*) or (malac* and green)) and (tratam* or treat* or remediation proces*) and ((oxidativo and avan* or advanced) or (oxidat* and process)) and fenton	1	0	1	4
(eletroquímica or electroch* or electroq*) and ((verde and malaq*) or (malac* and green))	0	21	2	110
(eletroquímica or electroch* or electroq*) and (tratam* or treat* or remediation) and (malac* or malaq*)	0	8	1	53
(eletroquímica or electroch* or electroq*) and (tratam* or treat* or remediation) and (efflue* or efluen* or esgoto or sewage or alcantarill*)	9	732	30	2317
(eletroquímica or electroch* or electroq*) and (tratam* or treat* or remediation) and (efflue* or efluen* or esgoto or sewage or alcantarill*) and (malac* or malaq*)	0	0	0	58

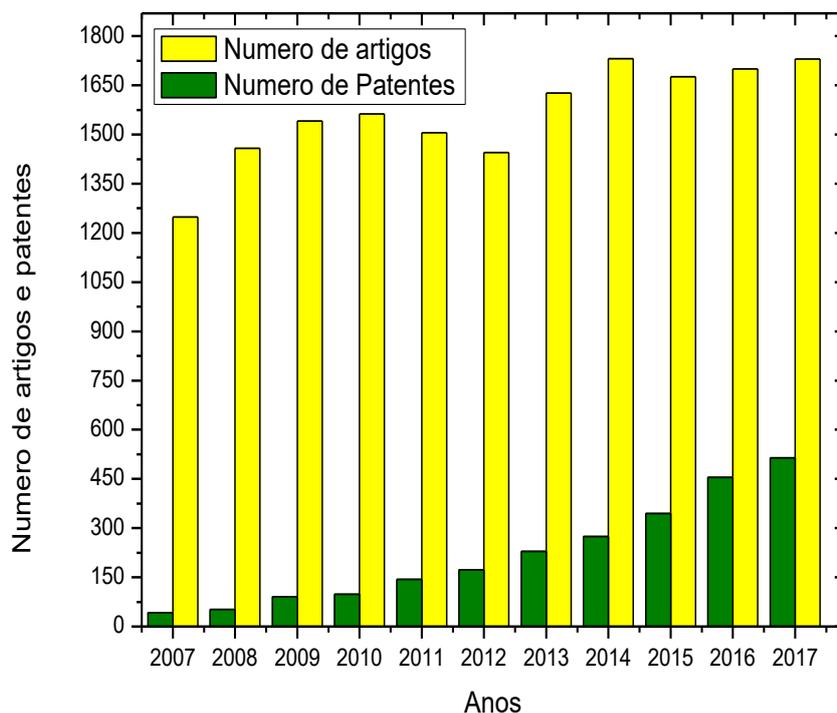
Fonte: Autor, 2017

De acordo com as pesquisas de dados foi possível observar um maior número de artigos e patentes na área de processos oxidativos avançados quando as palavras chave utilizadas na pesquisa foram “Advanced oxidat* processes”, “Fenton” e “electroc*”. Os dados obtidos forneceram informações interessantes acerca da

relevância tecnológica e científica desses processos para o tratamento de águas e resíduos.

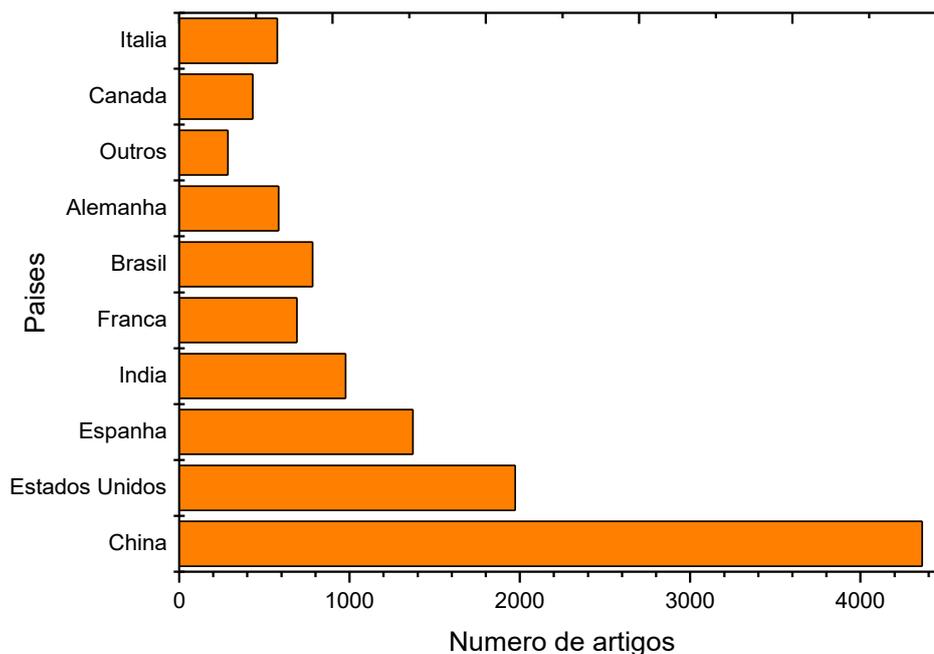
É possível notar um número expressivo de artigos e patentes depositadas relacionados, principalmente ao termo “Fenton”, com 2031 registros encontrados na base de patentes Derwent e 10229 documentos na base de dados Scopus. A inserção do termo “tratam* or treat* or remediation” junto com “eletroquímica or electroch*” na busca possibilitou refinar os resultados, que indicam o desenvolvimento de tecnologias e pesquisas científicas acerca de remediação e eletrodos relacionados aos processos oxidativos avançados ou a referida reação, sendo recuperados 732 documentos de patentes na base Derwent e 2317 artigos na base de dados Scopus. Um fator interessante de ser observado é a tendência constante no número de artigos relacionados na base de dados Scopus e Scielo e um comportamento crescente de patentes nas bases do INPI e do Derwent conforme ilustrado na Figura 7. Tal comportamento pode indicar uma expectativa de mercado para as novas tecnologias que estão sendo desenvolvidas neste campo.

Figura 7 - Distribuição dos artigos e patentes ao longo dos últimos 10 anos



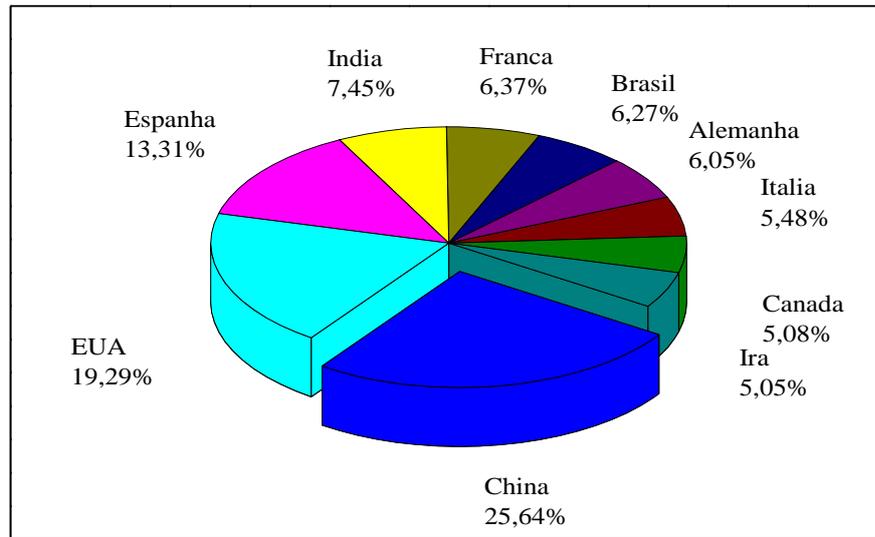
A análise dos dados encontrados no site da base de *Scielo* e *Scopus* demonstrou que os processos oxidativos avançados têm um aspecto de alta relevância no campo de pesquisa científica em países como China que possui mais de 4000 publicações nos últimos dez anos, seguido de Estados Unidos e Espanha com 1950 e 1596, respectivamente, e apenas 782 artigos de origem brasileira descritos no Figura 8.

Figura 8 - Países com maior número de publicações na área de tratamento de efluentes

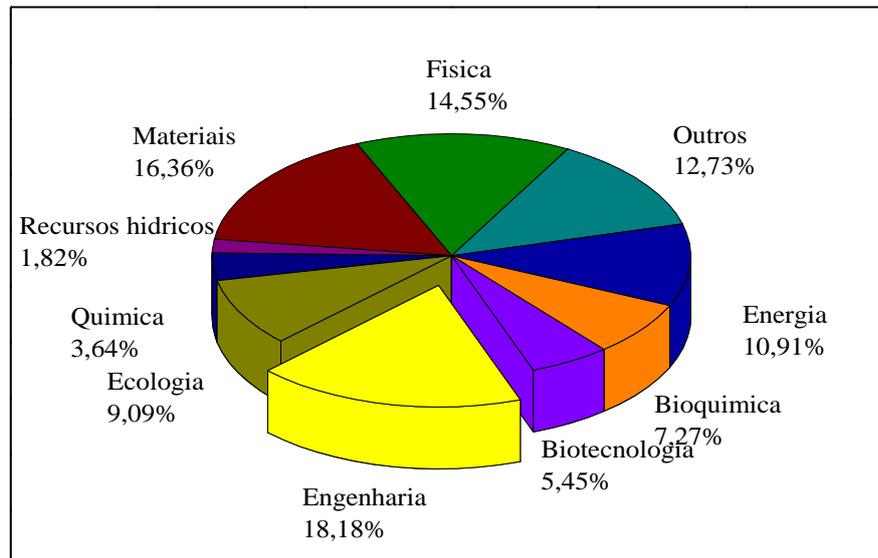


Fonte: Autor, 2017

A busca por patentes na base *Derwent* permitiu a recuperação de 12732 depósitos relacionados com (eletroquímica or electroch* or electron*) and (tratam* or treat* or remediat*) no período. Na distribuição internacional dos depositantes, destacam-se as participações de China, Estados Unidos, Espanha, Índia, França e Brasil, respectivamente com 25,64%, 19,29%, 13,31%, 7,45%, 6,37% e 6,27% dos depósitos, conforme apresentado na Figura 9. Estas patentes são depositadas nas diferentes áreas de conhecimento onde o 18,18% são referentes à área de Engenharia e 16,36% na área de Materiais, já a química contribui para estes dados sendo detentora de 3,64% do total de patentes apresentado no Figura 10.

Figura 9 - Países com maior número de patentes na área dos POAs

Fonte: Autor, 2017

Figura 10 - Áreas de depósito de patentes

Fonte: Autor, 2017

Um fator interessante de ser observado é que apesar do alto número de artigos e patentes retornados nas pesquisas, apenas uma pequena parcela corresponde ao objeto de interesse. De modo restritivo, uma única recuperação foi realizada usando o verbete “((verde *and* malaq*) or (malac* *and* green)) and (tratam* or treat* or

remediation proces*) and ((oxidativo and avan* or advanced) or (oxidative and process)) and Fenton”, numa patente relacionada a Fenton ativado por luz e destinado à redução de bactérias e fungos. Por outro lado, foram recuperados 58 artigos que demonstram uma relação com o uso de tratamento eletroquímico ou Fenton na mineralização do verde malaquita.

Dentre os trabalhos verificados na Tabela 5, pode-se citar o estudo de Gole e colaboradores (2017), o qual aplicou técnicas de oxidação combinada com base em diferentes irradiações aplicando sono-fotocatálise resultado em taxas de remoção próximas a 86% para Demanda Química de Oxigênio (DQO) e Carbono Orgânico Total (COT) e 99.5% para remoção de cor. O estudo de Elhalil e colaboradores (2016) avaliou o efeito de quatro fatores na otimização do processo oxidativo variando as concentrações de peróxido de hidrogênio e ferro e outras variáveis como temperatura, alcançando uma remoção de cor próxima a 96%. Por outro lado, os estudos voltados a processos eletroquímicos concentraram-se no emprego de eletrodos de sacrifício em tratamentos por eletrocoagulação e eletro-oxidação conforme Brillas e colaboradores (2015), onde revelam uma modesta capacidade de remoção no caso estudado com resultados superiores a 90% e acoplamento de técnicas que permitem que seja um processo mais limpo com o meio ambiente.

Tabela 5 - Principais publicações contendo verde malaquita na área de processos oxidativos avançados.

(continua)

Objetivo de Estudo	Técnica	Condições Experimentais	Referência
Tratamento de corante VM usando técnicas de oxidação combinada com base em diferentes irradiações	Sono-Fotocatálise	Um banho ultra-sônico (potência máxima: 120W e frequência: 20kHz) com três transdutores e lâmpada UV.	GOLE; ALHAT, 2017
Desenho experimental fatorial para a otimização da degradação catalítica do corante VM em solução aquosa.	Fenton	Avaliar o efeito de quatro fatores na otimização do processo oxidativo: Concentração de VM, Fe ²⁺ , concentração de H ₂ O ₂ e temperatura.	ELHALIL et al., 2016
Uso de um cátodo de carbono-difusão de óxido de ferro para a mineralização do VM	Electro-Fenton e UVA photoelectro-Fenton	Cátodo de feltro de carbono revestido com óxidos de ferro – Eletrodeposição de Fe ³⁺	GARCÍA et al., 2016

Tabela 5 - Principais publicações contendo verde malaquita na área de processos oxidativos avançados.

(continuação)

Objetivo de Estudo	Técnica	Condições Experimentais	Referência
Comparação das eficiências de sais em Fe^{+3} e Fe^{+2} na degradação de VM	Foto-Fenton	Otimização a concentração de reagentes e o pH para atingir a maior degradação de MG com as menores quantidades de reagentes.	FUENTEALBA et al., 2016
Comparação de oxidação anódica, Eletro-Fenton e Photoelectro-Fenton com Pt ou ânodo de diamante dopado com boro (BDD) para mineralizar o VM	Eletroquímica	Intensidade de corrente de 32 mA/cm^{-2} , pH fortemente ácido (pH = 3) e Na_2SO_4 como eletrólito de suporte.	BRILLAS et al., 2015
O efeito catalisador do complexo Fe(III)-salen/Cl sobre a descoloração e degradação do VM	Fenton	pH ácido, Fe_2SO_4 e H_2O_2 (35% m/m) mudando a concentração de H_2O_2 .	CUIPING et al., 2013
Estudo cinético e termodinâmico sobre a degradação do VM	Fenton-Like	Avaliação de parâmetros como o pH da solução, concentrações iniciais de Fe^{3+} , H_2O_2 e corante, temperatura e eletrólitos adicionados (Cl^- e SO_4^{2-}) sobre a oxidação do corante.	HASHEMIAN, 2013
Degradação de VM em reator catalítico fotoeletroquímico de tanque duplo	Foto-eletroquímica	Utilizou-se um eletrodo de película TiO_2/Ti , e grafite como cátodo e um eletrodo de calomelano saturado como o eletrodo de referência.	DIAOA et al., 2013
Fotodegradação de VM usando luz UV-vis a partir de duas lâmpadas de descarga sem eletrodo com micro-ondas; rotas dominantes e mecanismo	Fotodegradação	Aumento de H_2O_2 usando luz UV-vis a partir de duas lâmpadas de descarga sem eletrodo com micro-ondas (MPEDL-2)	JU, et al., 2013

(continua)

Tabela 5 - Principais publicações contendo verde malaquita na área de processos oxidativos avançados.

(continuação)

Objetivo de Estudo	Técnica	Condições Experimentais	Referência
Degradação de VM em solução aquosa pelo processo de Fenton	Fenton	pH 3,40, Concentração inicial de peróxido de hidrogênio = 0,50mM e Concentração inicial de ferroso = 0,10Mm e Concentração inicial de VM de 20 mg/L.	HAMEED; LEE, 2009
Oxidação de VM catalisada por Fe ³⁺	Eletro-Fenton	Temperatura ambiente e pH 3,0 sob corrente constante em uma célula não dividida equipada com um cátodo de feltro de grafite e um ânodo de Pt	OTURAN, GUIVARCH, et al., 2008
Degradação do VM por UV/H ₂ O ₂ : Influência dos parâmetros operacionais e modelagem cinética	UV/H ₂ O ₂	Fotorreator de lote em diferentes intensidades de luz. H ₂ O ₂ e UV-light mostraram efeito insignificante quando foram usados de forma independente. A eficiência de remoção foi sensível aos parâmetros operacionais, como: Concentração inicial de H ₂ O ₂ , verde malaquita e intensidade da luz.	MODIRSHAHLA BEHNAJADY, 2006

(conclusão)

Fonte: Autor, 2018.

A inserção do termo “proces* and oxidativo and avan* or advanced and oxidative* and process and fenton*” possibilitou refinar os resultados, que indicaram o desenvolvimento de tecnologias e pesquisas científicas com 18 documentos de patentes na base do INPI que abordaram o tratamento de efluentes provenientes da indústria têxtil e de petróleo onde acoplam diferentes metodologias depositadas na maioria pela Universidade de São Paulo (USP), Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ) e Fundação Universidade Federal de Mato Grosso do Sul (UFMS) que envolveram um eletrodo de aço carbono (eletrodo de sacrifício) para o processo de tratamento de efluentes industriais juntamente com o método eletro-Fenton trabalhando em conjunto com corporações líderes do setor químico como Bfclay

Especialidades LTDA empresa nacional e Solvay GmbH, que atuam na área da química ambiental.

Por outro lado, considerando o termo “(eletroquímica *or* electroch* *or* electroq*) and (tratam* *or* treat* *or* remediation) and (efflue* *or* efluen* *or* esgoto *or* sewage *or* alcantarill*)” a pesquisa revelou 732 patentes que envolveram a remediação de águas a nível industrial combinando diferentes técnicas físico-químicas de baixo custo, na sua maioria produzidas pela Universidade de Zhejiang Shuren, China.

A avaliação dos documentos de depósitos de patente e dos artigos científicos publicados, indica um grande interesse em relação aos processos oxidativos avançados e, especificamente, à reação de Fenton e eletroquímica como tecnologia para o tratamento de efluentes. Há destaque na recuperação de trabalhos científicos com uso da tecnologia eletroquímica na remediação de águas contaminadas ou efluentes, independente da presença ou não do Verde Malaquita. De outro lado, o número de patentes produzidas por inventores brasileiros voltados a remediação de águas residuárias ainda é pequeno quando comparado com trabalhos produzidos em outros países, tais como China e Estados Unidos. Prevalece nas patentes o uso das tecnologias eletroquímica clássicas em relação aos processos oxidativos avançados tipo Fenton.

A busca pelas diferentes tecnologias de tratamento (POAs e eletroquímicas) revelou as limitações de processos de tratamento dos efluentes contaminados com Verde Malaquita, mesmo sendo este um modelo de contaminante. Esta limitação de tecnologias pode coibir o uso industrial do substrato como corante na indústria têxtil, mas também como antisséptico tópico para tratar parasitas, infecções por fungos, e infecções por bactérias em peixes. Tanto as patentes recuperadas quanto os artigos apontam para a necessidade de se ter visão mais clara sobre os intermediários da degradação do Verde Malaquita e a necessidade de estudos de ecotoxicidade após o tratamento, para que possam ser jogados a os diferentes corpos receptores.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

A reação de Fenton foi aplicada em um efluente sintético com a finalidade de se obter uma condição ótima na remoção de cor e DQO. Os experimentos com o efluente sintético foram realizados no Laboratório de Eletroquímica Aplicada (LEAp) do Instituto de Química e Biotecnologia da Universidade Federal de Alagoas (UFAL).

Com o objetivo de verificar o potencial do processo fenton e eletroquímico na degradação do efluente contendo Verde Malaquita, bem como definir as variáveis a serem investigadas, foi desenvolvido um estudo preliminar avaliando a redução da absorvância do efluente, o que permitiu a definição de concentrações a serem utilizados nos estudos posteriores conforme os valores limites da resolução CONAMA n° 430/2011.

4.1 Reagentes

Para a realização dos experimentos foram utilizados reagentes dos quais, grande parte, são classificados dentro da classe de reagentes analíticos PA, visando assim uma melhor confiabilidade nos resultados. Os reagentes utilizados durante o processo de tratamento são mostrados na Tabela 6.

Tabela 6 - Reagentes utilizados nos experimentos

Reagentes	Fórmula Química	Marca	Concentração	Massa Molar (g/mol)
Sulfato ferroso heptahidratado	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	Dinâmica	99% P.A.	278.01
Peróxido de hidrogênio	H_2O_2	Cinética	34-37% P.A.	34.01
Verde Malaquita	$\text{C}_{23}\text{H}_{25}\text{ClN}_2$	Synth	99% P.A.	364.90
Hidróxido de sódio	NaOH	Vetec	98% P.A.	40.00
Sulfato de mercúrio	HgSO_4	Vetec	98% P.A.	296.65
Sulfato de prata	Ag_2SO_4	Vetec	99% P.A.	311.80
Dicromato de potássio	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	Vetec	99% P.A.	294.18
Ácido sulfúrico	H_2SO_4	Synth	98% P.A.	98.08
Cloreto de Sódio	NaCl	Dinâmica	99% P.A.	58.44

Fonte: Autor, 2018

4.2 Equipamentos

Os equipamentos e respectivos acessórios utilizados neste trabalho são mostrados na Tabela 7.

Tabela 7 – Equipamentos e acessórios utilizados na metodologia aplicada

Equipamentos/Acessório	Modelo	Marca
Espectrofotômetro UV- Vis	MultiSpec-1501	Shimadzu
Balança analítica	AE 240	Mettler
Digestor Demanda Química de Oxigênio	AL 32	PoliControl
Analizador de Demanda Química de Oxigênio	AguaColor	PoliControl
Medidor de pH	HI 8314	Hanna
Banho Ultra-som	USC – 2850A	Unique
Banho Termostático Digital	MQBTC99-20	Microquímica
Bomba Peristáltica	77200-60	Masterflex
Termômetro	SH-113	Hidrautech
Agitador magnético	PC-310	Corning
Estufa de secagem e esterilização	317 B 232	Quimis
Medidor de Umidade	MO750	Extech
Radiômetro	HD 23020	Delta Ohm

Fonte: Autor, 2018

4.3 Reação de Fenton

4.3.1 Procedimento experimental

Utilizou-se reagente de Fenton, à base de sulfato ferroso heptahidratado e peróxido de hidrogênio. O efluente utilizado foi preparado com uma concentração de 25 mg/L, para sua posterior diluição e assim simular o efluente real. Foi utilizada água destilada por razão da concentração de água de abastecimento público varia muito em seus compostos.

As reações degradativas foram realizadas em um reator de 250 mL com agitação, banho termostático e fluxo contínuo conectado ao espectrofotômetro através de mangueiras para garantir uma leitura constante da absorbância conforme a figura 11, utilizando como efluente sintético uma solução contendo Verde Malaquita a 5,10, 15 e 20 mg/L e pH controlado em torno de 3,0. O ajuste do pH foi feito com o auxílio das soluções de ácido sulfúrico (0,1 mol/L) e de hidróxido de sódio (0,1 mol/L).

Figura 11 - Montagem em fluxo contínuo para Fenton



Fonte: Autor, 2018

Após o ajuste do pH foram adicionados o sulfato ferroso e em seguida o peróxido de hidrogênio, dando início ao período reacional que ocorreu durante 30 minutos por triplicata, este tempo foi previamente avaliado e estabelecido de forma que possibilitasse um monitoramento mais gradual da degradação do efluente. Neste estudo variou-se a concentração dos reagentes de Fenton em 0,05mM; 0,1mM; 0,2mM; 0,5mM de Fe^{2+} e 0,2mM; 0,5mM; 1mM; 2,5 mM e 5mM de H_2O_2 .

4.4 Reação Eletroquímica

4.4.1 Preparação dos eletrodos Ânodos Dimensionalmente Estáveis (ADE)

A partir da tela comercial de ADE de uso industrial, foram montados os eletrodos utilizados nas eletrólises. O ADE estudado apresenta a seguinte composição: 34% de óxido de rutênio (RuO_2) e 66% de óxido de titânio (TiO_2), cuja representação é $\text{Ti/Ru}_{0,34}\text{Ti}_{0,66}\text{O}_2$. Telas de 0,5 mm de espessura foram cortadas nas dimensões de 3 cm x 3 cm, para obter uma área de 9 cm², como são dois lados temos uma área total de 18 cm². Após o corte, os eletrodos de ADE foram soldados a frio a fios de

cobre para depois ser revestida com parafilm e/ou fita de isolamento. A estrutura final do eletrodo é apresentada na figura 12.

Figura 12 - Eletrodo (ADE) pronto para uso

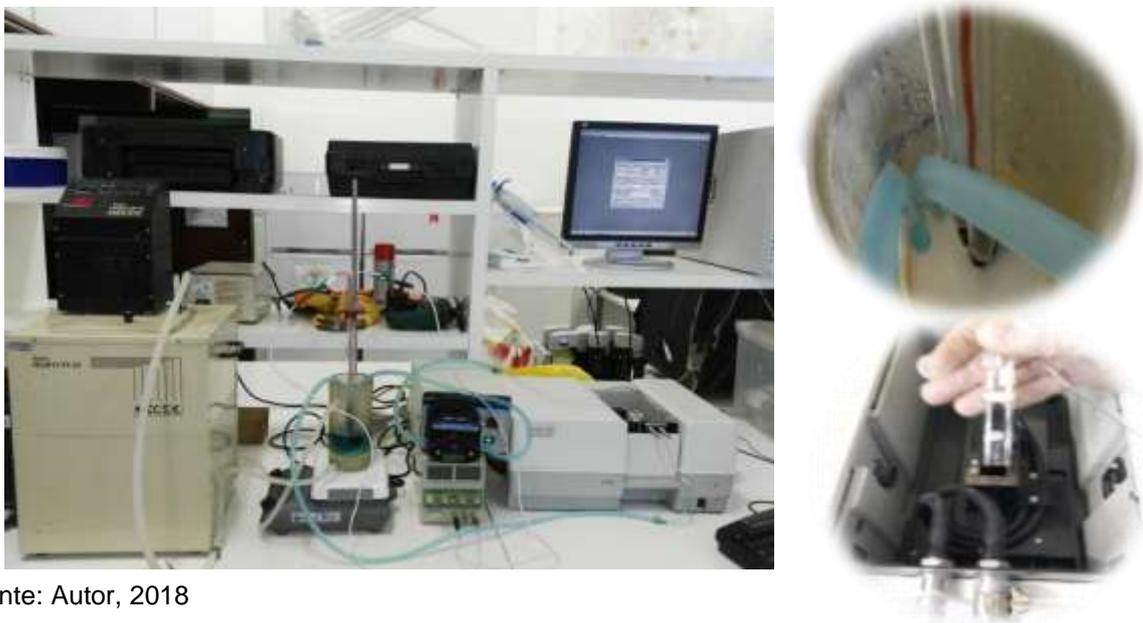


Fonte: Autor, 2018

4.4.2 Procedimento experimental

Semelhante à reação de Fenton o processo eletroquímico também foi realizado em fluxo contínuo (Figura 13). As reações eletroquímicas de oxidação avançada foram conduzidas num reator encamisado contendo 250 mL do efluente sintético. Nele, os eletrodos ADE foram dispostos paralelamente com distância média de 1,5 cm entre eles, conectados a uma fonte de alimentação de corrente contínua durante 60 min ou menos sobre agitação mecânica, usando como eletrólito de suporte uma solução de Cloreto de sódio (NaCl) em concentração de 0,05 mol/L.

Figura 13 - Montagem em fluxo contínuo para o sistema eletroquímico



Fonte: Autor, 2018

Neste estudo, foi utilizado planejamento experimental 2^3 , para determinar as condições ótimas de degradação do VM, sendo avaliada a influência de alguns parâmetros determinados a partir de testes preliminares como concentração do efluente, temperatura e densidade de corrente, sendo cada fator avaliado em dois níveis, inferior (-1) e superior (+1) (Tabela 8).

Tabela 8 - Fatores e níveis avaliados no planejamento fatorial 2^3

		Níveis	
		Mínimo (-)	Máximo (+)
Fatores			
1	Concentração de Verde Malaquita (mg/L)	5	20
2	Densidade de corrente (mA/cm ²)	10	50
3	Temperatura (°C)	10	45

Fonte: Autor, 2018

Tal planejamento foi constituído por 10 experimentos, a Tabela 9 mostra a matriz de planejamento com os fatores avaliados em cada um de seus níveis, bem como as oito combinações possíveis determinados e um ponto central que foi feito em duplicata. Os experimentos foram realizados em triplicata e a variável de resposta foi o percentual de redução da coloração do efluente. Para a análise estatística foram empregados o software *Statistica Release 7*.

Tabela 9 - Planejamento experimental 2^3 , reação eletroquímica

Ensaio	Concentração de Verde Malaquita (mg/L)	Temperatura (°C)	Densidade de corrente (mA/cm ²)
1	20	45	50
2	5	10	10
3	12,5	27,5	30
4	5	45	50
5	20	10	50
6	12,5	27,5	30
7	20	10	10
8	5	45	10
9	5	10	50
10	20	45	10

Fonte: Autor, 2018

Planejamentos fatoriais em dois níveis permitem a construção de modelos lineares nos quais a resposta varia linearmente com a variação dos níveis dos fatores. Para um planejamento fatorial 2^3 completo, o modelo linear, construído com base na significância dos parâmetros, incluindo as interações é descrito pela Equação 28 (BREITKREITZ; SOUZA; POPPI, 2014):

$$Y = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + b_3X_3 + b_{12}X_1X_2 + b_{13}X_1X_3 + b_{23}X_2X_3 + b_{123}X_1X_2X_3 \quad (28)$$

Onde: Y é a resposta de interesse (variável dependente), coeficiente b_0 representa a média global. Os coeficientes b_1 , b_2 e b_3 representam a variação da resposta por unidade de cada um dos fatores e os coincidentes b_{12} , b_{13} , b_{23} e b_{123} , representam as interações e X_1 , X_2 e X_3 são os parâmetros de entrada (variáveis dependentes).

Os modelos foram avaliados através da análise de variância ANOVA, sendo estaticamente confiáveis a 95% ($p < 0,05$) de acordo com o teste da razão F ($F_{cal} > F_{tabelado}$).

4.5 Aplicação dos sistemas de tratamento associados

Após encontrar as melhores condições para cada uma das reações de Fenton e eletroquímicas foi feito um novo estudo associando as tecnologias, a fim de avaliar a possibilidade de combinação de técnicas em favor da eficiência do processo de acordo com a seguinte metodologia durante 20 minutos:

1. Inicialmente, tratou-se 10 minutos o efluente sintético através do sistema eletroquímico e, em seguida, finalizou-se o tratamento através da reação de Fenton;
2. Inicialmente, tratou-se o 10 minutos o efluente através da reação de Fenton e, em seguida, completou-se o tratamento com o processo eletroquímico;
3. Finalmente avaliou-se a eficiência das duas tecnologias simultâneas (Eletro-Fenton).

4.6 Métodos Analíticos

4.6.1 Demanda Química de Oxigênio (DQO)

Para águas, a demanda química de oxigênio (DQO) torna-se particularmente importante por estimar o potencial poluidor (no caso consumidor de oxigênio) de efluentes domésticos e industriais, assim como por estimar o impacto dos mesmos sobre os ecossistemas aquáticos. As análises da DQO, foram determinadas, no início e no final da reação, através do método colorimétrico de refluxo fechado (APHA,2005). De acordo com este método, no tubo de digestão foram adicionados 2,5 mL da amostra, 1,5 mL da solução digestora e 3,5 mL da solução catalisadora. Em seguida os tubos de digestão foram fechados e invertidos cuidadosamente, para homogeneização da solução e logo após levados para digestão em um bloco digestor por 2 horas à temperatura de 150 °C.

Após a digestão as amostras foram resfriadas e avaliadas no fotocolorímetro digital para análise de DQO, o qual determina a quantidade de matéria expressa em unidades equivalentes a mg O₂/L.

4.6.2 Análise Espectrofotométrica

Para monitorar a redução da coloração do efluente e avaliar a eficiência do processo na oxidação, foram realizadas análises espectrofotométricas medindo a absorbância da solução em função do tempo de reação. O espectro de varredura permite a visualização da banda de absorção do Verde Malaquita, onde a altura dessa banda (617nm e 425nm) está relacionada com a concentração no meio e sua redução indica a degradação do grupo azocromóforo, aromático.

4.7 Teste de ecotoxicidade

4.7.1 *Lactuca sativa* (Alface)

O teste de toxicidade foi conduzido segundo a metodologia descrita por Sobrero e Ronco (2004), com algumas modificações. Neste foram utilizadas sementes de alface (*Lactuca sativa* L.) cv. Grandes Lagos Americana, sendo selecionadas aquelas

que se apresentavam quebradas ou danificadas. Foram realizados ensaios preliminares que antecederam os definitivos, para avaliação da fitotoxicidade desconhecida, porém ambos passaram pelos mesmos procedimentos.

Para a prática dos ensaios, foram realizadas diluições com água destilada das amostras do efluente tratado e não tratado (bruto) para verificação da fitotoxicidade. As diluições testadas foram de 100%, 75%, 50%, 25%, 12,5% e 0% (controle água destilada), sendo preparados 50 mL de cada solução. O experimento foi conduzido em placas de Petri de vidro, com 100 mm de diâmetro e altura de 15 mm, que previamente foram lavadas com água destilada, esterilizadas com álcool etílico 70°INPM e secas em estufa a 100° C por uma hora. Após a secagem, as placas foram cobertas com dois papéis de filtro qualitativo (80g, 9cm de diâmetro), para reter o efluente. Com o auxílio de uma pipeta, adicionou-se 5 mL de cada concentração do efluente (tratado e bruto) para manter o papel umedecido. Logo após colocar a solução no papel de filtro foram distribuídas 15 sementes de alface, espaçadamente. Foram realizadas três réplicas para cada concentração do: efluente tratado, efluente bruto e controle (água destilada).

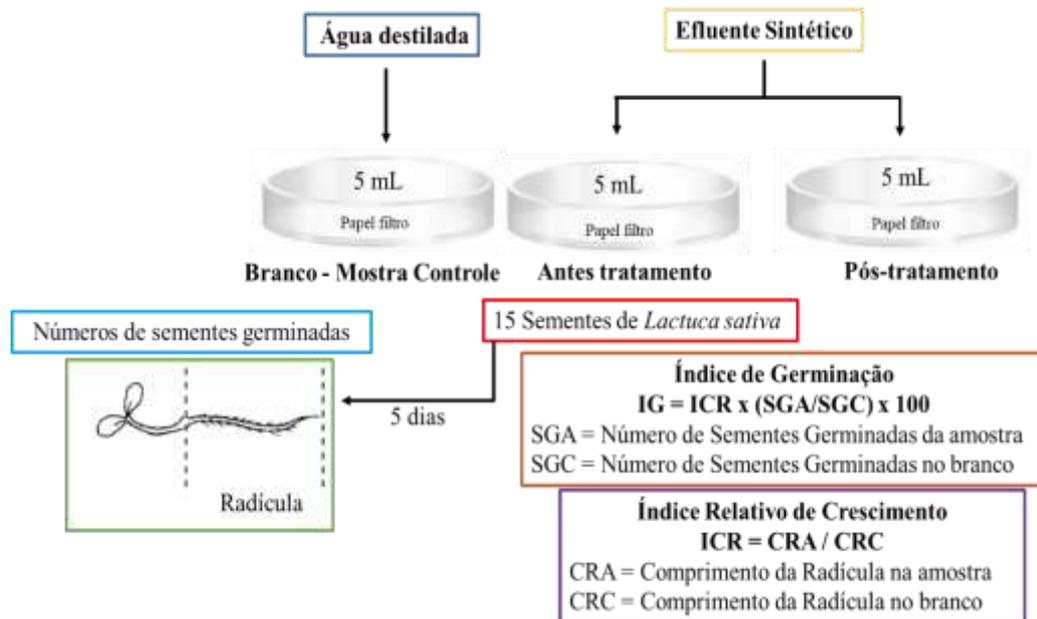
Após a distribuição das sementes as placas foram tampadas para evitar a evaporação e colocadas em uma caixa térmica, na ausência de luz e temperatura controlada ($25 \pm 1^\circ \text{C}$). Após cinco dias de incubação foi realizada a análise em relação à germinação das sementes, obtendo assim o índice de germinação (IG) (Equação 29), e o crescimento da raiz (mm), com auxílio de um paquímetro digital, no qual se obteve o índice de crescimento radicular (ICR) (Equação 30). O esquema encontra-se na figura 14.

$$\% \text{ IG} = \text{ICR} * (\text{SGA}/\text{SGC}) * 100 \quad (29)$$

$$\text{ICR} = \text{CRA}/\text{CRC} \quad (30)$$

Onde, CRA é o Comprimento da Radícula na Amostra, CRC é o Comprimento da Radícula no Controle, SGA é o número de Sementes Germinadas da Amostra e SGC é o número de Sementes Germinadas no Controle.

Figura 14 - Esquema do teste *Lactuca Sativa* (Alface)



Fonte: Autor, 2018

O delineamento experimental foi inteiramente casualizado (DIC), com três repetições, para verificação dos efeitos biológicos. Os dados foram analisados estatisticamente com o programa GraphPad Prism 6.0, para a análise de a variância (ANOVA) e as médias foram comparadas pelo teste Tukey, com um nível de confiança de 95%. Já os gráficos de combinação personalizada (barras e linhas) foram feitos no software Excel (Office-2016). Os resultados obtidos foram comparados entre si (tratado e bruto), nas mesmas concentrações e com o controle, obedecendo ao critério de validação, no qual 80% das sementes devem germinar e ter um índice maior que 1,2 mm de estímulo de alongamento radicular (YOUNG et al., 2012).

4.7.2 *Artemia* sp. (Microcrustáceo)

O ensaio biológico foi realizado conforme a metodologia da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) NBR 16530 (2016). Para isso foi obtido a eclosão de cisto do microcrustáceo (*Artemia* sp.) em laboratório, utilizando 1 litro de água do mar para 15mg de cisto, em temperatura ambiente, pH 7 e na ausência de luz. Após o período de eclosão, 24 h, os microcrustáceos foram expostos a 10 mL da solução contendo Verde Malaquita (tratado e não tratado). Os tratamentos foram

diluídos nas concentrações de: 100%; 50%; 25%; 12,5%; 6,25%; 3,1% e 0% sendo este último, o controle, apenas com água do mar.

O tempo de exposição do organismo-teste nos tratamentos foi igual ao período de eclosão, 48 horas. Após este período, foram distribuídos 10 náuplios de *Artemia* sp por repetição de cada concentração, totalizando 40 indivíduos por concentração. Decorrido o tempo de ensaio proposto (24 horas), foram contados os náuplios mortos e sadios (Figura 15).

Figura 15 - Esquema do teste *Artemia* sp. (Microcrustáceo)



Fonte: Autor, 2018

O resultado foi expresso em \log^{10} da concentração da amostra que causa a morte em 50% dos organismos-teste de *Artemia*, após o período de 24 h (CL₅₀-24 h). Para obtenção dos valores de CL₅₀ foi utilizada a análise PROBIT, através do software *Graphpad Prism 6.0*.

4.7.3 *Allium cepa* L. (Cebola)

O teste de fitotoxicidade foi conduzido conforme descrito por Fiskesjo (1988) com algumas modificações. Os bulbos foram adquiridos no comércio e mantidos em local livre de umidade e ao abrigo da luz. As raízes velhas e secas foram removidas cuidadosamente, tentando não mudar a área radicular. Na sequência foram

preparados 450 mL de cada solução teste com efluente tratado e não tratado, diluindo as amostras de acordo com uma série de concentrações, 100%, 75%, 50%, 25%, 12,5%, 6,25%, 3,1% e controle 0% (água mineral) por triplicata (Figura 16).

Os bulbos foram colocados em copos de plástico com capacidade de 150 mL, com 150mL à temperatura de 20 ± 2 °C, durante sete dias. Cada 24 horas as amostras eram renovadas ou preenchidas com suas respectivas concentrações. Ao final dos sete dias os bulbos foram retirados das soluções para sua pesagem e avaliação no comprimento médio das raízes.

Figura 16 - Esquema do teste de fitotoxicidade aguda com o bioindicador *Allium cepa* L. (Cebola). Efluente tratado e não tratado

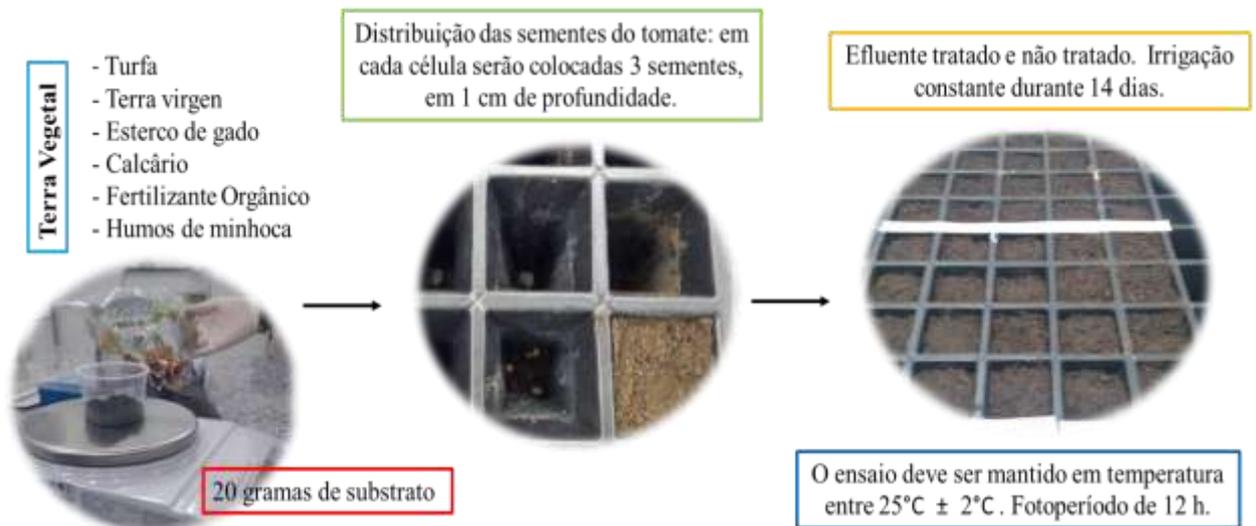


4.7.4 *Solanum lycopersicum* (Tomate)

Neste teste foram utilizadas sementes de tomate Santa Cruz Kada Gigante. Para a prática dos ensaios, foram realizadas diluições com água destilada das amostras do efluente tratado e não tratado (bruto) para verificação da fitotoxicidade. As concentrações testadas foram de 100%, 75%, 50%, 25%, 12,5% e 0% (controle água destilada) em 20 gramas de substrato (terra vegetal) por quadruplicata .

Durante o teste, bandejas de poliestireno, contendo células (tubetes) foram preenchidas com terra vegetal e 3 sementes de tomate distribuídas, por célula, a um centímetro de profundidade (Figura 17) com irrigação constante (duas vezes por dia) durante 14 dias. O ensaio foi ser mantido em temperatura entre $25^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$, com fotoperíodo de 12 h.

Figura 17 - Esquema do teste de fitotoxicidade aguda com o bioindicador *Solanum lycopersicum* (Tomate)



Fonte: Autor, 2018

Para a avaliação de cada tratamento foram contadas as plântulas que germinaram e destas foi realizado: a contagem do número de folhas, a medição da parte aérea e da radícula. A altura das plântulas foi medida com o auxílio de um paquímetro digital, desde o colo até a parte aérea. O comprimento da raiz principal (mm), após retirado o substrato com a lavagem, foi determinado medindo-se do colo da planta até a extremidade inferior da raiz.

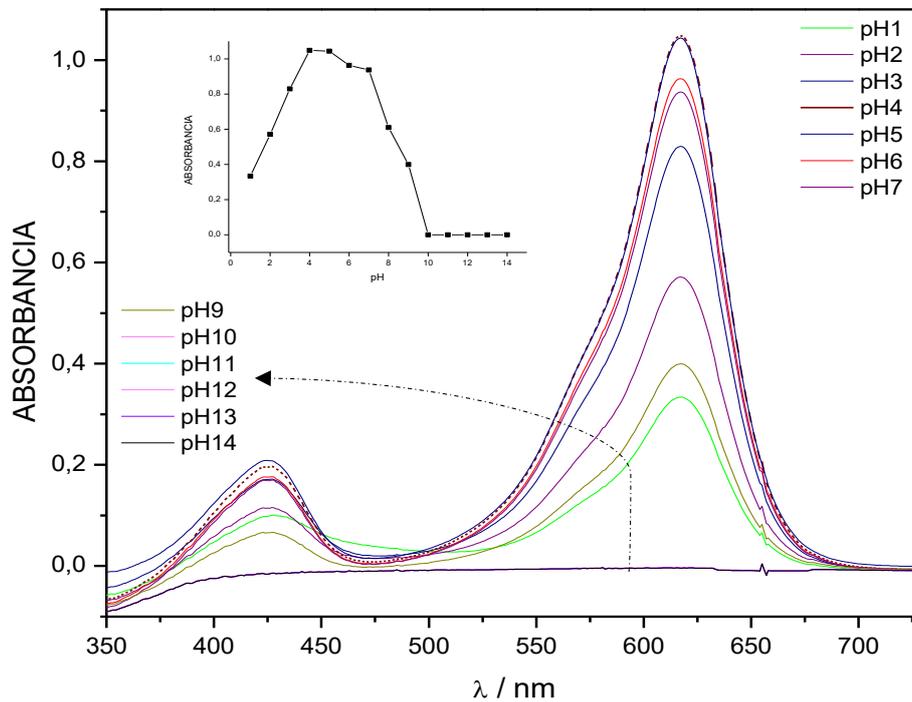
A toxicidade foi determinada comparando o número de plântulas germinadas dos tratamentos em relação ao tratamento controle. Assim como também foi considerado o tempo de germinação, avaliando o retardamento do crescimento e a fisiologia das mesmas.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 pH

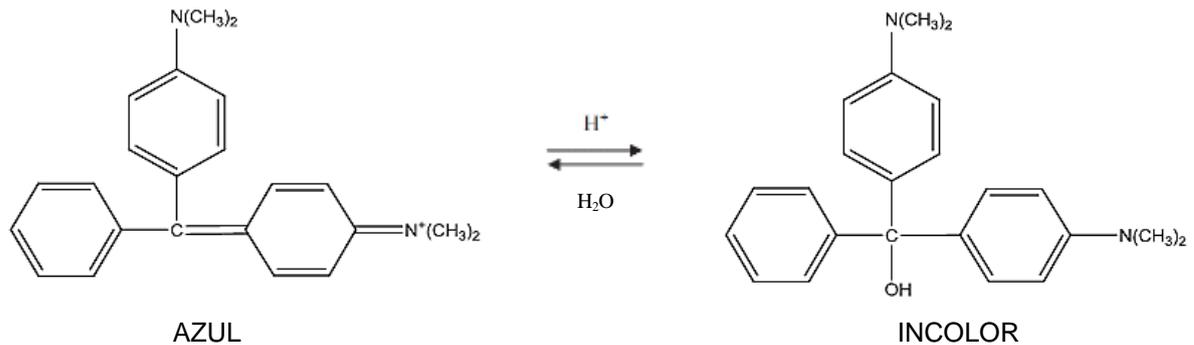
Conforme observado na Figura 18 o espectro de absorbância para Verde Malaquita apresenta picos em 425nm e 617nm pertencentes ao grupo azocromóforo aromático, no entanto, com uma diminuição considerável da absorbância dos picos que pode ser atribuído à descoloração e degradação de intermediários e anéis aromáticos em diferentes valores de pH.

Figura 18 - Evolução dos espectros UV-VIS do Verde Malaquita a diferentes pH.



Autor, 2017

Segundo Guenfoud e colaboradores (2014), o pH da solução é um fator importante para o tratamento de águas residuais por influir em diversos equilíbrios químicos que ocorrem naturalmente ou em processos unitários durante o processo. O Verde Malaquita é uma molécula que pode existir em duas formas dependendo do pH do meio, a cor azul presente em meio ácido e incolor em médio alcalino conforme na figura 19.

Figura 19 – Forma colorida e incolor de Verde Malaquita

Fonte: Adaptado de Guenfoud e colaboradores (2014).

5.2 Reação de Fenton e DQO

Para a aplicação no efluente sintético contendo Verde Malaquita (VM) o processo Fenton foi estudado variando-se as concentrações de Fe^{2+} e H_2O_2 com os valores limites para descarte de efluentes nos corpos receptores na legislação Federal, através da Resolução do CONAMA e estadual no Decreto nº 430/2011, conforme Tabela 10.

Tabela 10 - Concentrações de Fe^{2+} e H_2O_2 na remoção de cor e DQO do Verde Malaquita para Fenton.

Ensaio	VM [mg/L]	H_2O_2 [mM]	Fe^{2+} [mM]	Remoção de cor (%)	Redução DQO (%)
1	5	0,5	0,5	72.9	68
2	10			92.5	74
3	15			84.9	76
4	20			76.9	79
5	10	0,5	0,05	15.6	15
6			0,1	34.5	45
7			0,2	73.9	81
8		0,2	0,5	83.9	67
9		1,0		95.8	69
10		2,5		98.3	82

Fonte: Autor, 2017

De acordo com Gulkaya e colaboradores (2006), a relação concentração de $\text{H}_2\text{O}_2 / \text{Fe}^{2+}$ ($[\text{H}_2\text{O}_2]:[\text{Fe}^{2+}]$) é importante para a otimização da reação, sendo que o principal objetivo é saber a quantidade de ferro necessária a ser adicionada para a máxima produção do radical hidroxila $\cdot\text{OH}$. Essa taxa pode variar muito de acordo com o tipo de produto orgânico a ser tratado. Segundo Neyens (2003), o processo Fenton

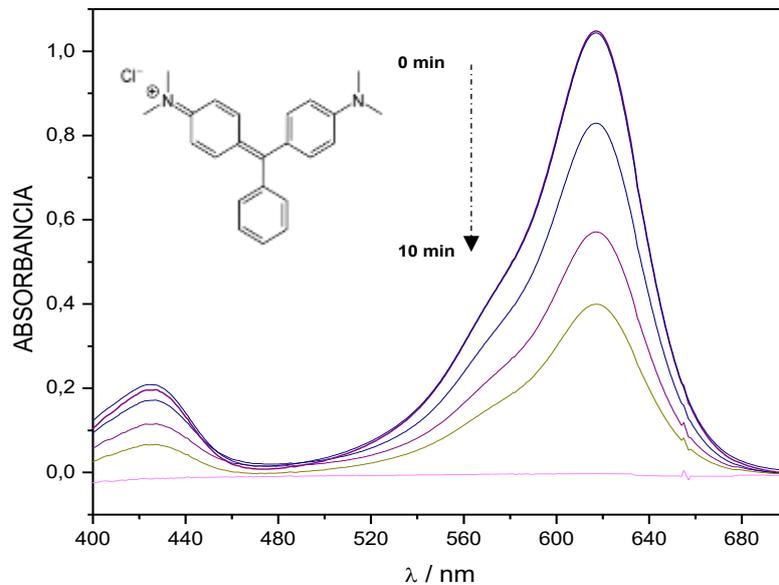
pode apresentar diferentes funções de tratamento, dependendo da relação $[\text{H}_2\text{O}_2]:[\text{Fe}^{2+}]$. Quando a quantidade de H_2O_2 excede a de Fe^{2+} , o tratamento tende a ter efeito oxidante. Do contrário, o tratamento assume caráter de coagulação química com a formação de complexos hidróxido-férricos.

Variando-se as concentrações de H_2O_2 e fixando a concentração Fe^{2+} em 0,5 mM, o melhor resultado obtido foi em concentração de 2,5mM de H_2O_2 alcançando uma remoção de cor em $\text{pH} = 3$ de 98,31%. Na reação de Fenton, nem sempre a maior concentração dos reagentes é a condição mais eficiente, pois dependendo da cinética da reação com o poluente, o excesso de peróxido pode reagir com o radical hidroxila, abstraindo o radical do meio, competindo com o poluente, além da possibilidade do radical hidroxila reagir entre si (BRITO; SILVA, 2012). Devido ao fato dos radicais hidroxila possuírem um alto poder de oxidação de compostos orgânicos, é importante determinar a concentração ideal do H_2O_2 na reação, pois caso a oxidação seja incompleta pode ocorrer a formação de produtos intermediários no final de reação.

O efeito negativo observado com o aumento do número de mols de H_2O_2 pode ser explicado pela reação entre o peróxido de hidrogênio em excesso com os radicais hidroxila livres, conforme apresentado na equação 8 donde o radical hidroperoxila ($\cdot\text{O}_2\text{H}$) é produzido, mecanismo que possivelmente aconteceu nos ensaios 5 e 6 apresentando percentuais inferiores a 35%. Este radical segundo Park e colaboradores (2006), é menos reativo que os radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$) e não contribui para a degradação dos compostos orgânicos, além disto, podem ocorrer reações em série de consumo de radicais que eventualmente reduzem a capacidade oxidativa.

A análise espectroscópica é uma ferramenta simples, rápida e não destrutiva, que dá informações relevantes sobre a concentração do Verde Malaquita (VM), e da oxidação do grupamento cromóforo, conforme na Figura 20 mostra-se o espectro de UV-Vis da solução em função do tempo de reação. No espectro observa-se uma banda ao redor de 617 nm referente ao grupamento cromóforo. A banda de absorção diminui em função do tempo de reação nos primeiros 10 minutos verificando-se a degradação do grupo azocromóforo aromático.

Figura 20 - Variações dos espectros de absorção UV-VIS para VM durante o processo de Fenton. [VM]=10 mgL⁻¹, [H₂O₂]= 2,5 mM, [Fe²⁺]= 0,5 mM, pH = 3,0, t = 10 min



Fonte: Autor, 2017.

No caso do tratamento de efluentes onde se busca a mineralização total do poluente, a análise mais representativa da eficiência do processo é a determinação da DQO da solução. Os valores de redução da DQO (maior do que 80%) corroboram com os dados de UV-Vis. Fica evidente que os valores percentuais de redução do Verde Malaquita, que podem ser observados nos espectros de absorção, são maiores que os percentuais de redução de DQO, o que é explicado pelo fato de que no espectrofotômetro observa-se a diminuição de concentração da molécula orgânica original e a análise de DQO nos fornece o quanto dessa molécula foi mineralizada. A porcentagem orgânica não mineralizada, possivelmente são compostos orgânicos que mesmo após os 30 minutos de reação continuaram a ser mineralizados, em função dos oxidantes gerados no meio com a formação de compostos intermediários mais complexos, que requerem maior tempo de oxidação (ZHANG et al., 2006; BRILLAS et al., 2015).

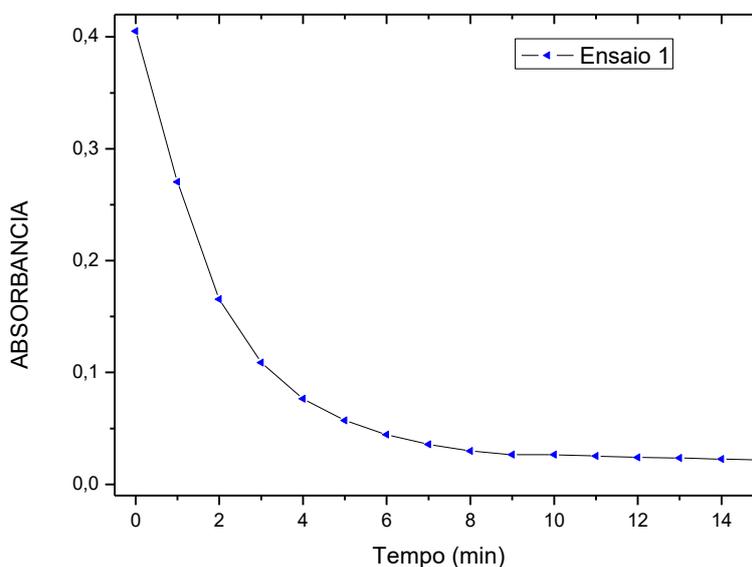
Zhang e colaboradores (2006) observaram pouca redução de carga orgânica durante a degradação do efluente sintético de Acid Orange 7 e que esta redução teve um pequeno aumento após o término do processo de oxidação. Os autores concluíram que a descoloração era a primeira etapa da degradação e que a

velocidade da quebra das ligações azo era muito superior que à das ligações do naftaleno e benzeno, presentes na estrutura desses corantes. Também, Rajkumar e colaboradores (2007) na degradação do corante RB19 identificou os compostos intermediários formados durante o processo após 60 minutos de oxidação por meio de eletrólise. Foram apontados, entre outros compostos, os subprodutos benzeno, álcool benzílico, 2-hidroxilo, benzaldeído e o ácido benzóico, onde a completa remoção dos mesmos só foi alcançada após 8 horas de oxidação.

5.2.1 Cinética de degradação

Conforme o resultado apresentado na Figura 21 que descreve um comportamento decrescente da concentração do Verde Malaquita em função do tempo se pode evidenciar duas reações que acontecem simultaneamente e que se somam. A primeira etapa da reação possivelmente é iniciada pelos radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$), resultantes da reação do H_2O_2 com íons Fe^{2+} . Nesta etapa, o peróxido de hidrogênio é consumido intensamente, devido à formação catalítica dos radicais $\cdot\text{OH}$. Porém, o Fe^{3+} produzido, pode também reagir com o H_2O_2 , formando radicais mais fracos, com menor poder oxidante, os quais diminuem a quantidade do peróxido de hidrogênio. À medida que a concentração de H_2O_2 reduz-se na solução, a formação de radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$) é alterada, começando a etapa lenta da reação.

Figura 21 - Comportamento decrescente da concentração do Verde Malaquita. Curva representativa do comportamento experimental $[\text{VM}] = 5 \text{ mgL}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0,5 \text{ mM}$, $[\text{Fe}^{2+}] = 0,5 \text{ mM}$, $\text{pH} = 3,0$, $t = 15 \text{ min}$



O mecanismo simplificado da degradação, adaptado de Sun e colaboradores (2007), do Verde Malaquita (VM) pode ser representado pelas Equações 31 e 32



onde, S representa todas as espécies intermediárias formadas como excesso de H_2O_2 , Fe^{2+} , $\bullet OH$, $\bullet OOH$, etc e k_i e k_j são os coeficientes de velocidade global das reações. A equação cinética correspondente para Verde Malaquita e o radical) hidroxila ($\bullet OH$ pode ser expressa (Equação 33 e 34) da seguinte forma:

$$\frac{d[VM]}{dt} = -k_i [VM][\bullet OH] \quad (33)$$

$$\frac{d[\bullet OH]}{dt} = k_1 [H_2O_2][Fe^{2+}] - k_i [VM][\bullet OH] - \sum_j k_j [S_j][\bullet OH] \quad (34)$$

Segundo Sun e colaboradores (2007), considerando que a concentração da espécie reativa deve alcançar rapidamente um regime do estado estacionário durante o processo, e contanto que a concentração do oxidante (C_{OH}) pode ser considerado constante, o processo de degradação pode ser tratado como sendo pseudo-primeira ordem, nos termos do consumo do composto orgânico (Equação 35).

$$\frac{d[\bullet OH]}{dt} = 0 \quad (35)$$

Para o Verde Malaquita, foi confirmado que o tratamento oxidativo empregado caracterizou-se por uma reação com cinética de pseudo-primeira ordem, segundo a Equação 36:

$$\frac{-dC_{VM}}{dt} = k C_{VM}^{\alpha} \quad (36)$$

onde,

C_{VM} : concentração do Verde Malaquita submetido à degradação por Fenton;
 k : constante cinética;
 α : ordem da reação;
 t : tempo de reação.

A Equação 36 foi integrada para $\alpha = 1$ (pseudo-primeira ordem), obtendo-se a Equação 37.

$$\frac{C_{VM}}{C_{VM0}} = e^{-kt} \quad (37)$$

Ou, reescrevendo a equação 37 de forma mais simplificada (Equação 38)

$$\ln \left(\frac{[VM]_0}{[VM]} \right) = k_{ap} t \quad (38)$$

A mesma deu origem ao ajuste dos dados experimentais, como apresentado na Tabela 11 e Figura 22.

Figura 22 - Cinética de pseudo-primeira ordem do Verde Malaquita - Fenton

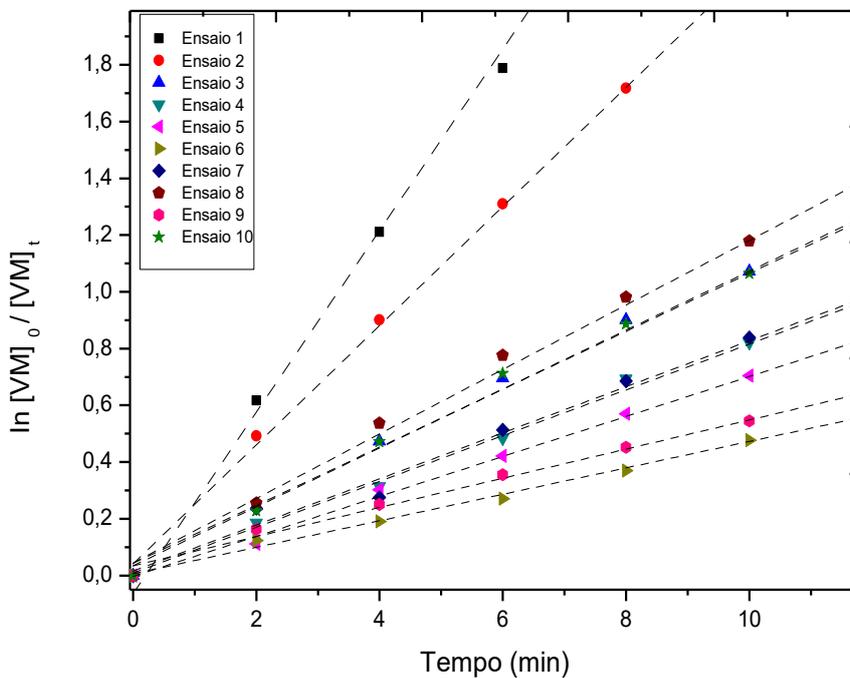


Tabela 11- Constante de velocidade de pseudo-primeira ordem, k_{ap} (min^{-1}), para a oxidação do VM corantes em função das condições experimentais estudadas para Fenton.

Ensaio	VM [mg/L]	H ₂ O ₂ [mM]	Fe ²⁺ [mM]	k_{ap} (min^{-1})	R ²	t _{1/2} (min)
1	5	0,5	0,5	0,31976	0,99	2,16
2	10			0,20989	0,99	3,30
3	15			0,10219	0,99	6,78
4	20			0,08069	0,99	8,58
5	10	0,5	0,05	0,07045	0,99	9,83
6			0,1	0,04664	0,99	14,85
7			0,2	0,08117	0,98	8,53
8		0,2	0,5	0,11367	0,99	6,09
9		1,0		0,05139	0,99	13,48
10		2,5		0,10381	0,99	6.67

Autor, 2018

Segundo a tabela anterior, observa-se que existe uma afinidade entre a concentração de Verde Malaquita e a relação [H₂O₂]:[Fe²⁺]; a menor concentração, maior será a velocidade no processo de oxidação do composto poluente.

5.2.1.1 Efeito da temperatura

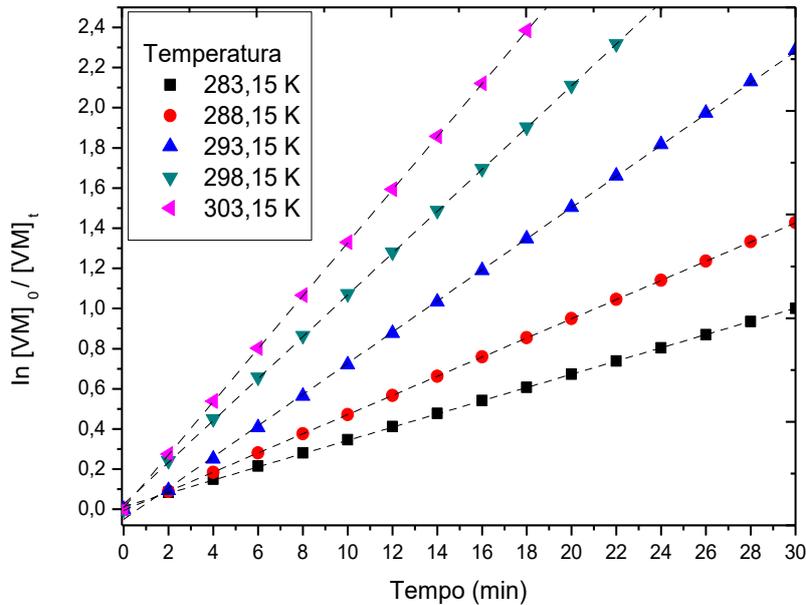
Para estudar o efeito da temperatura, a reação de descoloração do Verde Malaquita, foi estudada nas temperaturas de 10, 15, 20, 25 e 30°C nas melhores condições de teste: [VM]₀ = 10mg/L, Fe²⁺ = 0.5 mM, H₂O₂ = 2.5 mM e pH 3,0. Conforme na Tabela 12 é a Figura 23 existe uma variação da constante cinética (k_{ap}) do Verde Malaquita em função da temperatura. O aumento na temperatura, aumenta a energia cinética das partículas dos reagentes é a quantidade de choques efetivos aumentando a velocidade da reação.

Tabela 12 - Variação da constante de velocidade com a temperatura na reação de Fenton. [VM]₀ = 10mg/L, Fe²⁺ = 0,5 mM, H₂O₂ = 2,5 mM e pH 3,0.

Temperatura (K)	k_{ap} (min^{-1})	R ²	t _{1/2} (min)
283,15	0,03295	0,98	21,03
288,15	0,04775	0,99	14,51
293,15	0,07765	0,99	8,92
298,15	0,10420	0,99	6,64
303,15	0,13196	0,99	5,25

Fonte: Autor, 2018.

Figura 23 - Efeito da temperatura na reação de Fenton. ($[VM]_0 = 10\text{mg/L}$, $\text{Fe}^{2+} = 0,5\text{ mM}$, $\text{H}_2\text{O}_2 = 2,5\text{ mM}$ e $\text{pH } 3,0$).



Fonte: Autor, 2018.

Conforme o resultado apresentado na figura anterior e segundo Haddad e colaboradores (2014), a velocidade das reações químicas aumenta rapidamente com a elevação da temperatura; de forma geral, a velocidade de uma reação, nas proximidades da temperatura ambiente, duplica com a elevação de 10°C . Com o aumento da temperatura, aumenta-se a energia cinética e, conseqüentemente, o número de colisões entre as partículas.

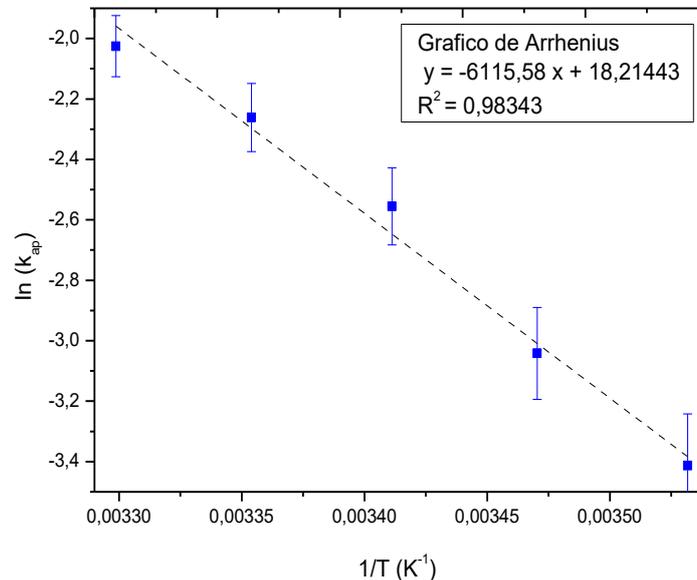
A dependência da constante de velocidade k de uma reação com a temperatura T é descrita pela equação de Arrhenius (Equação 39).

$$k = A e^{-E_a/RT} \quad (39)$$

Onde A é chamado fator “pré-exponencial” e está relacionado com a frequência de colisões entre as moléculas reagentes e com restrições de orientação para que a colisão seja reativa. O fator pré-exponencial também depende da temperatura, entretanto, sua dependência tende a ser muito menos significativa que a do termo exponencial de modo que podemos considerá-lo como uma constante para uma dada

reação; E_a é a energia de ativação (Jmol^{-1}); R é a constante de gás ideal ($8,314 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$) e T a temperatura absoluta da reação (ATKINS; PAULA, 2002). O cálculo do valor de energia de ativação é determinado pela inclinação do gráfico na Figura 24.

Figura 24 - Gráfico $\ln k_{ap} - (1/T)$ na degradação do VM. ($[\text{VM}]_0 = 10\text{mg/L}$, $\text{Fe}^{2+} = 0,5 \text{ mM}$, $\text{H}_2\text{O}_2 = 2,5 \text{ mM}$ e $\text{pH } 3,0$).



Fonte: Autor, 2018.

Portanto, a forma de Arrhenius na degradação do VM nas condições avaliadas podem ser descritas segundo a Equação 40 e Tabela 13 como:

$$k = 8,1362 \times 10^7 \exp\left(\frac{50,84 \times 10^3}{T(\text{K}^{-1})}\right) (\text{min}^{-1}) \quad (40)$$

Tabela 13 - Dados termodinâmicos para a descoloração do VM pelo reagente de Fenton

Temperatura (K)	E_a (Jmol^{-1})
283,15	$5,0844 \times 10^4$
288,15	
293,15	
298,15	
303,15	

Fonte: Autor, 2018

A energia de ativação é a energia mínima para que uma reação química possa ocorrer, ou seja, é um dos fatores determinantes para a ocorrência de uma reação, juntamente com o contato e a colisão favorável entre as moléculas dos reagentes.

Quando há o contato e a colisão entre as moléculas dos reagentes, há a formação de um composto intermediário (antes da formação do produto), denominado complexo ativado. Esse complexo é um grupamento de todos os átomos dos reagentes. Porém, o tempo para formar o complexo ativado indica se uma reação química será mais rápida ou mais lenta que a outra. Assim, a colisão favorável, aliada à energia de ativação, é determinante para a velocidade da reação. É preciso ressaltar que a energia de ativação não cessa enquanto o complexo ativado não estiver formado.

5.3 Reação Eletroquímica e DQO

A taxa de remoção de cor e DQO, em função do tempo de eletrólise é o principal parâmetro de análise na eficiência do processo eletroquímico conforme observa-se na Tabela 14. Nota-se que a eficiência de remoção de cor variou entre 63% e 93%, e DQO entre 70% e 82% . Empregando-se ADE contendo RuO_2 como catalisador, o processo de oxidação do VM pode ser associado a oxidação direta através do sítio RuO_{x+1} e indireta através da espécie $\text{RuO}_x(\bullet\text{OH})$, além de compostos oxidantes formados durante a RDO. Durante o processo eletroquímico, tem-se a geração de gás oxigênio no ânodo e gás hidrogênio no cátodo, arrastando para a superfície da solução o material particulado em suspensão, num processo conhecido como eletroflotação. A maior eficiência, quando utilizado ADE como cátodo, se deve às propriedades electrocatalíticas dos ADE e, conseqüentemente, uma maior eficiência na eletroflotação

Tabela 14 - Redução de cor e DQO em função das condições experimentais no processo eletroquímico do Verde Malaquita. Planejamento experimental 2³.

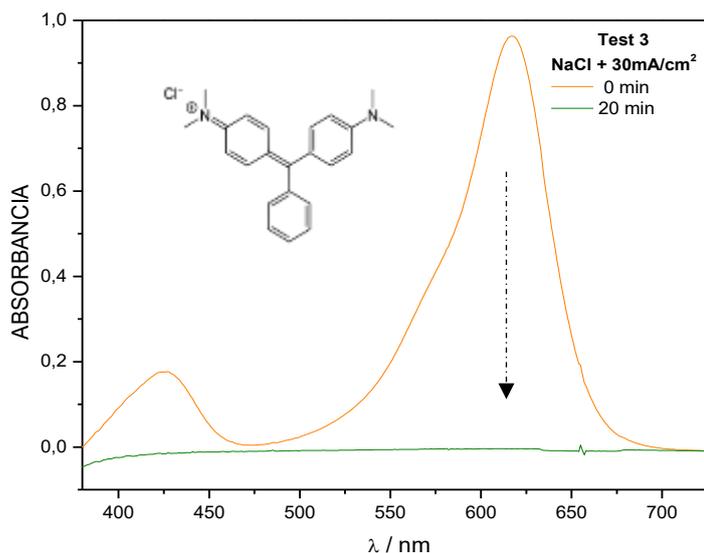
Ensaio	Concentração VM [mg/L]	Temperatura (°C)	Densidade de corrente (mA/cm ²)	Remoção de cor (%)	Redução DQO (%)
1	20	45	50	68,1	71,0
2	5	10	10	83,1	73,3
3	12,5	27,5	30	87,2	81,9
4	5	45	50	93,0	70,2
5	20	10	50	69,1	75,8
6	12,5	27,5	30	81,7	80,5
7	20	10	10	71,1	71,2
8	5	45	10	76,6	71,9
9	5	10	50	93,1	79,0
10	20	45	10	63,4	70,2

Fonte: Autor, 2018.

Inicialmente, analisando-se a remoção de cor, verificou-se o aumento da eficiência de redução em função da densidade de corrente aplicada com baixas concentrações de VM, atingindo a uma redução máxima de 93% aplicando uma densidade de corrente próxima a $50\text{mA}/\text{cm}^2$. A remoção de cor indica apenas a fragmentação do grupo cromóforo do corante. No entanto, estes poluentes podem ser convertidos em outros compostos orgânicos mais simples, por essa razão, a redução da DQO também foi analisada para todas as reações, sendo a maior redução de DQO com o 82% para o ensaio 3.

Para avaliar a eficiência do processo de oxidação do VM, apresenta-se na Figura 25 o decaimento da concentração do corante, quantificada pela absorbância da solução ao longo do tempo de reação. Dependendo do material eletrodico utilizado e do meio reacional, tem-se a possibilidade de formar agentes oxidantes que contribuem efetivamente para a oxidação/degradação do poluente orgânico.

Figura 25 - Variação do espectro de absorção UV-VIS para VM durante o processo eletroquímico. Ensaio 3: $[\text{VM}]_0 = 12,5\text{mg}/\text{L}$, $T = 27,5^\circ\text{C}$, $30\text{mA}/\text{cm}^2$



Fonte: Autor, 2018.

Em meio contendo cloreto, o cloro radical hidroxilo também é gerado sobre a superfície do ânodo, e esta espécie é capaz de oxidar eficientemente a matéria orgânica (BRILLAS et al., 2015). E assim, assumir que a elevada capacidade de oxidação do processo eletroquímico, ocorre principalmente devido a oxidação indireta

do poluente, mediada por espécies de cloro ativo de elevado poder oxidante. As espécies cloradas são geradas em maior quantidade em função da propriedade eletrocatalítica do eletrodo de $\text{Ti/RuO}_2\text{TiO}_2$ para a reação de desprendimento de cloro, o que justifica a sua aplicação na indústria cloro-soda (TRASATTI, 2000).

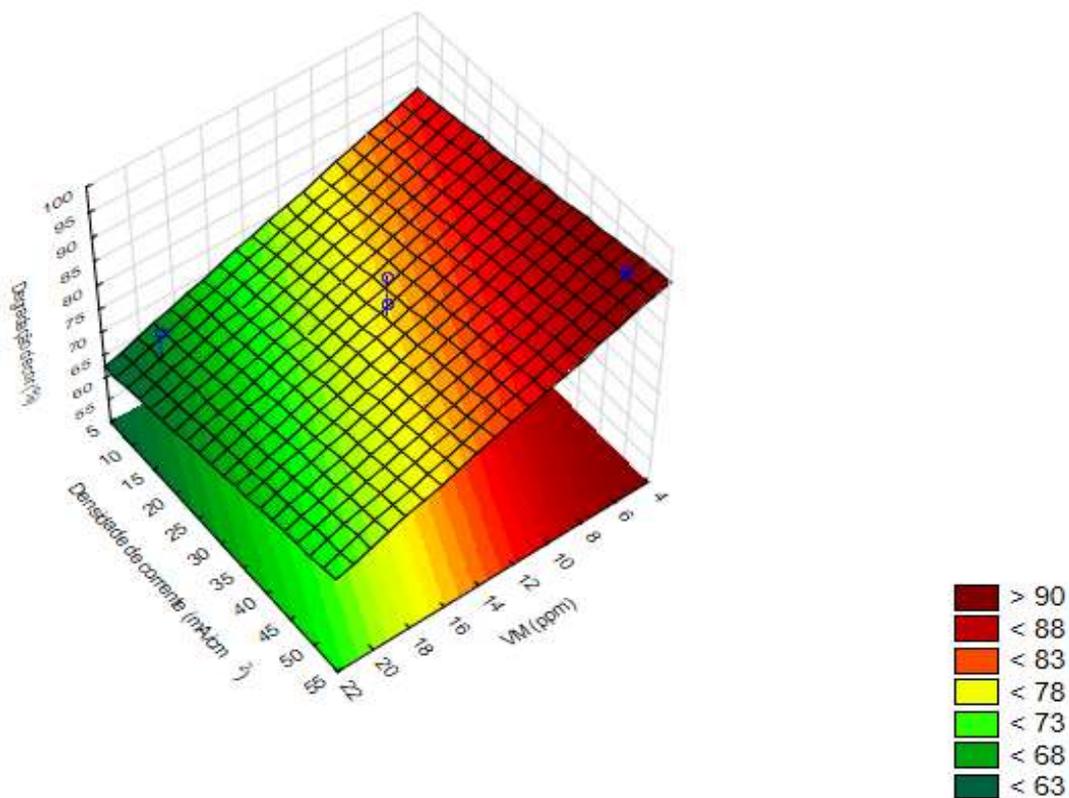
Segundo Silva e colaboradores (2011) na oxidação eletroquímica dos colorantes laranja reativo 16 (RO-16) e azul reativo 4 (RB-4) utilizando ânodos dimensionalmente estáveis de RuO_2 observaram uma maior eficiência dos eletrodos na degradação dos corantes em meio contendo cloreto, no entanto com formação de compostos organoclorados como produto da oxidação. Os autores observaram que existe uma dependência da composição eletrocatalítica com espécies organocloradas formadas. As composições $\text{Ti/Ru}_{0.30}\text{Ti}_{0.70}\text{O}_2$ e $\text{Ti/Ru}_{0.30}\text{Sn}_{0.70}\text{O}_2$ foram os eletrodos mais ativos para a evolução de cloreto, favorecendo o aumento da oxidação de compostos orgânicos e conseqüentemente a formação de espécies de organoclorados. Já o $\text{Ti}/(\text{RuO}_2)_{0.70}(\text{Ta}_2\text{O}_5)_{0.30}$ foi menos ativo para a evolução de cloreto e também levou a menores quantidades de compostos clorados.

Andrade e colaboradores (2007) verificaram que a presença de íons cloreto na solução tem um efeito significativo sobre a taxa de degradação devido à formação de compostos oxidantes de cloro, especialmente usando o eletrodo $\text{Ti/Ru}_{0.34}\text{Ti}_{0.66}\text{O}_2$. De acordo com o diagrama de especiação (Figura 5) para as espécies de cloro ativo ($\text{Cl}_{2(\text{aq})}$, Cl_3^- , HOCl e OCl^-) em função do pH, mostrando a região de predominância de cada uma dessas espécies oxidantes, pode-se observar que concentrações muito baixas de Cl_3^- são formadas até pH 4,0, enquanto que as espécies predominantes são $\text{Cl}_{2(\text{aq})}$ até pH próximo de 3,0. O HOCl é formado na faixa de pH entre 3 e 7,55 e OCl^- em pH maiores que 7,55 (CHENG; KELSALL, 2007).

Segundo Rajkumar e colaboradores (2007), a reação no meio ácido, o cloro está presente na forma do ácido hipocloroso, o qual apresenta maior potencial padrão de redução (1,49V) do que o de hipoclorito (0,94V), o que resulta em um aumento da velocidade de degradação dos compostos orgânicos. No nosso estudo o pH manteve-se constante ao redor de 7,0 prevalecendo o equilíbrio entre as espécies HOCl e OCl^- , espécies ativas que contribuem na degradação dos compostos poluentes.

Observa-se também que a degradação do corante ocorre com maior eficiência em maiores densidades de corrente, uma vez que há maior geração de espécies oxidantes sob estas condições. Em menores concentrações de corante a reação de oxidação é desfavorecida, favorecendo as reações paralelas como a reação de desprendimento de cloro e oxigênio como pode-se observar na superfície de resposta da Figura 26.

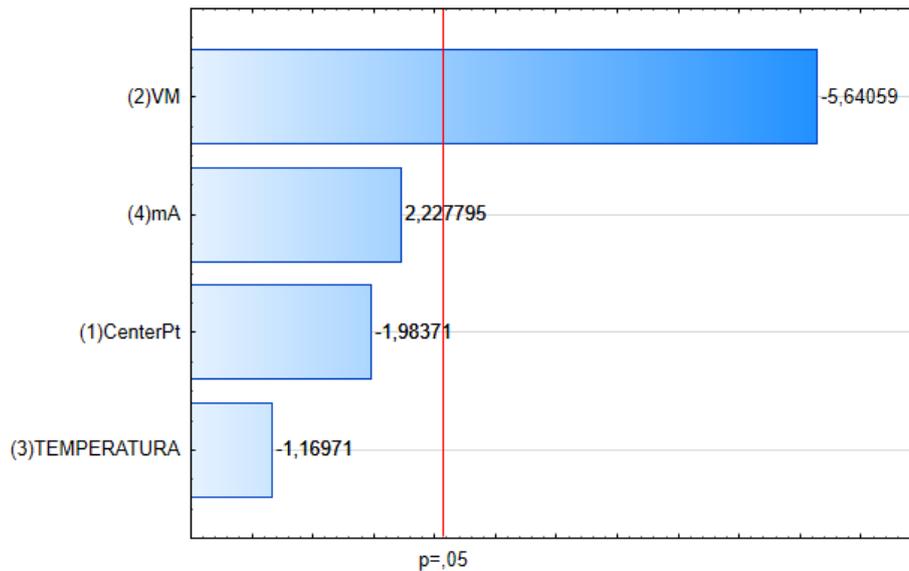
Figura 26 - Superfície de resposta para o percentual de remoção de cor em função da densidade de corrente e concentração do VM



Fonte: Autor, 2018.

Os resultados do planejamento experimental, através do gráfico de Pareto (Figura 27), mostrou a significância das variáveis analisadas em relação à eficiência na redução da cor. Observa-se a significância estatística ao nível de 95% de confiança de todas as variáveis estudadas e de suas interações no tratamento, nota-se que a concentração de VM se destaca sobre as demais variáveis, influenciando de forma negativa a redução de cor, seguida pelo aumento da densidade de corrente, seguido por a variável temperatura. Assim, quanto maior a concentração do corante menor a redução de cor.

Figura 27 - Diagrama de Pareto do planejamento fatorial completo 2^3 mostrando a influência das variáveis estudadas no processo eletroquímico.



Fonte: Autor, 2018.

Considerando os resultados encontrados para os parâmetros estudados é possível concluir que as condições ótimas para a degradação do VM no processo eletroquímico ocorrem em baixas concentrações do corante e altas densidades de correntes.

5.3.1 Cinética de degradação

Considerando que a degradação do VM para o tratamento eletroquímico, obedece a uma cinética de primeira ordem. A equação cinética correspondente para reação de oxidação do corante pode ser expressa segundo a Equação 41

$$\ln \left(\frac{[VM]_0}{[VM]} \right) = k t \quad (41)$$

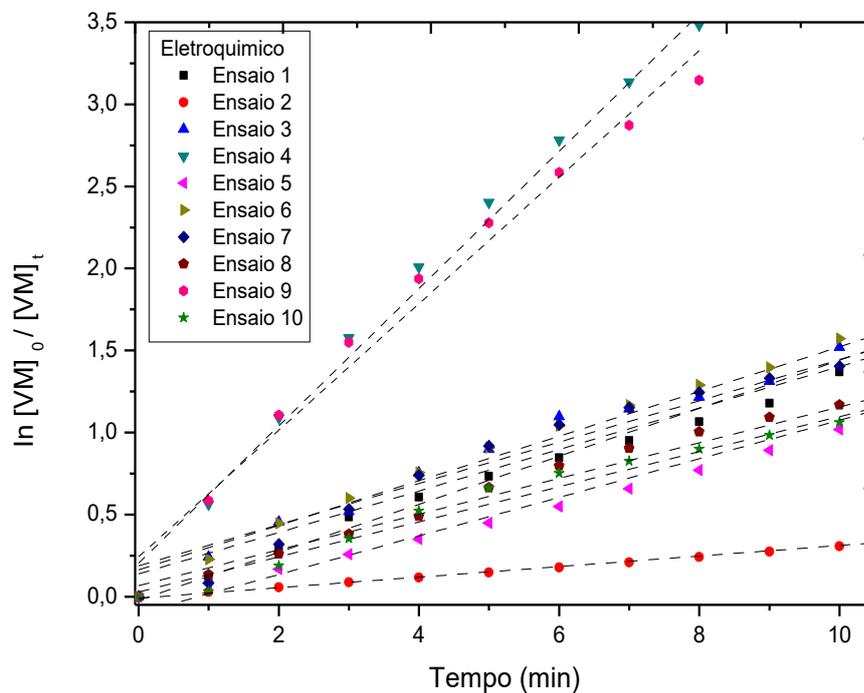
A partir dos gráficos plotados, através da Equação 41, foi possível calcular a constante de velocidade, k (min^{-1}) para todas as condições estudadas. Os resultados são apresentados na Tabela 15 e Figura 28.

Tabela 15 - Constante de velocidade de primeira ordem, k (min^{-1}), para a oxidação do VM em função das condições experimentais estudadas no processo eletroquímico.

Ensaio	Concentração VM [mg/L]	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	Densidade de corrente (mA/cm^2)	k (min^{-1})	R^2	$t_{1/2}$ (min)
1	20	45	50	0,14626	0,99	4,73
2	5	10	10	0,03211	0,99	21,58
3	12,5	27,5	30	0,12573	0,97	5,51
4	5	45	50	0,41833	0,99	1,65
5	20	10	50	0,11752	0,98	5,90
6	12,5	27,5	30	0,13596	0,98	5,09
7	20	10	10	0,12640	0,97	5,48
8	5	45	10	0,10880	0,98	6,37
9	5	10	50	0,38548	0,98	1,80
10	20	45	10	0,10694	0,99	6,48

Fonte: Autor, 2018.

Figura 28 - Cinética de primeira ordem do Verde Malaquita - Eletroquímico



Fonte: Autor, 2018.

Os valores de k obtidos para a degradação do VM no tratamento eletroquímico mostra que de forma geral a concentração do VM é um dos parâmetros que mais interfere na cinética da reação. É possível também notar que as constantes cinéticas são maiores quando são aplicadas maiores densidades de corrente.

5.3.2 Consumo energético

Nesse estudo foi feita uma análise comparativa do consumo energético do tratamento eletroquímico, uma vez que a utilização dessa tecnologia vem sendo considerada uma das alternativas mais promissoras para conciliar o baixo custo energético com uma melhor eficiência no processo, diminuindo também o impacto ambiental.

Durante as eletrólises realizadas, o potencial dos eletrodos (E_{cell}) e o consumo energético ($kWh\ dm^{-3}$) associado aos ensaios, em função do tempo necessário para a máxima eficiência alcançada, foram calculados através da Equação 42 (SILVA et al, 2013).

$$CE = \frac{E_{cell} I t}{V_s} \quad (42)$$

Onde: E_{cell} é diferença de potencial dos eletrodos (V); I é a corrente aplicada (A); t tempo necessário para atingir a máxima eficiência (h) e V_s volume da solução (dm^{-3}). Uma vez determinado o consumo de energia (CE) em $kWh\ dm^{-3}$, foi possível saber o custo monetário para degradar uma unidade de volume de efluente tratado (SILVA et al, 2013).

A equação e dada pelo CE multiplicado pelo valor monetário do kWh do local expedido R\$0.56 (PETROBRAS DISTRIBUIÇÃO ALAGOAS, 2017) dado pela equação 43:

$$Custo(R\$/dm^{-3}) = CE * Taxa \quad (43)$$

A Tabela 16 apresenta os dados de consumo de energia elétrica em kWh necessário para degradar $1\ dm^{-3}$ de solução efluente, calculados em função do tempo necessário para remoção máxima alcançada para cada corante.

Tabela 16 - Custo de energia do tratamento eletroquímico na degradação do VM.

Ensaio	Con. VM [mg/L]	Temp. (°C)	Densidade de corrente (mA/cm ²)	Média do potencial (Volts)	CE (kWh dm ⁻³)	Valor 1 kWh (R\$)	Custo final (R\$/dm ⁻³)
1	20	45	50	8,9	11,53	0.56	6,46
2	5	10	10	3,9	2,53		1,42
3	12,5	27,5	30	7,8	7,24		4,06
4	5	45	50	8,9	9,61		5,38
5	20	10	50	8,9	12,18		6,82
6	12,5	27,5	30	7,8	7,24		4,06
7	20	10	10	3,9	1,29		0,72
8	5	45	10	3,9	1,01		0,57
9	5	10	50	8,9	4,17		2,33
10	20	45	10	3,9	1,26		0,71

Fonte: Autor, 2018.

Uma análise direta da tabela anterior indica que, de forma geral, a degradação com baixas densidades de corrente apresenta menor consumo energético, devido principalmente ao menor potencial de operação, evidenciando assim que a corrente aplicada e consequentemente o potencial da célula (E_{cell}) ditam o consumo energético da reação, sendo um processo caro em quanto a viabilidade econômica nas condições avaliadas

5.4 Aplicação dos sistemas de tratamento associado. Uso consecutivo das tecnologias

Após encontrar as melhores condições para as reação de Fenton ($[\text{VM}]_0 = 10$; $\text{Fe}^{2+} = 0.5 \text{ mM}$ e $\text{H}_2\text{O}_2 = 2.5 \text{ mM}$) e eletroquímica com uma densidade de corrente de 30 mA/cm^2 , o uso consecutivo das tecnologias são apresentadas na Tabela 17 (reação eletroquímica seguido de Fenton) os dados de remoção de cor e DQO.

Tabela 17 - Associação de tratamentos: Processo eletroquímico seguido de Fenton.

Parâmetro	Rendimento após Eletroquímico (%)	Rendimento Eletroquímico seguido de Fenton (%)
Remoção de cor	76.43	89.8
DQO (mg O ₂ /L)	82.33	93,3

Fonte: Autor, 2018.

Segundo a tabela anterior, pode-se observar uma redução considerável dos valores de cor e DQO com valores próximos a 90% depois dos 20 min. Durante este

procedimento o processo eletroquímico removeu a maior parte do material orgânico através da eletroflotação para depois, a reação de Fenton degradar o material solúvel. Os dados de remoção de cor e DQO do tratamento da reação de Fenton seguido pelo tratamento eletroquímico são apresentados na Tabela 18.

Tabela 18 - Associação de tratamentos: Processo Fenton seguido do processo eletroquímico

Parâmetro	Rendimento após Fenton(%)	Rendimento Fenton seguido de Eletroquímico (%)
Remoção de cor	68,0	93,0
DQO (mg O₂/L)	76,7	90,8

Fonte: Autor, 2018.

Ao analisar os resultados de remoção de cor e DQO obtidos pelo tratamento eletroquímico seguido de Fenton, 89,8% e 93,3% respectivamente, e Fenton seguido do eletroquímico 93% e 90,8% respectivamente pode-se observar que o tratamento eletroquímico apresentou melhor resultado sendo que durante este processo tem-se uma rápida flotação do material eliminando a maior parte de carga orgânica durante os primeiros 10 minutos. Iniciando-se o tratamento pela reação de Fenton, a remoção de cor e DQO foi maior, provavelmente à agitação constante durante a reação a formação de espécies intermediárias que bloqueiam a geração do radical hidroxila.

5.4.1 Reação Eletro-Fenton (EF)

Nesse estudo as concentrações do Fe²⁺ e do peróxido de hidrogênio foram 0.5 mM e 2.5 mM, respectivamente, e aplicou-se a densidade de corrente de 30 mA cm⁻². A reação eletroquímica pode ser empregada associada à reação de Fenton para gerar os reagentes de Fenton ou para catalisar a reação, regenerando Fe²⁺ através da redução do Fe³⁺. Neste estudo a eficiência da tecnologia eletroquímica na regeneração do Fe²⁺ foi avaliada através da reação de Fenton simultânea a eletroquímica nas melhores condições. Os valores de remoção de cor e DQO são apresentados na Tabela 19.

Tabela 19 - Rendimento do processo Eletro-Fenton no tratamento do efluente contendo VM

Parâmetro	Rendimento (%)
Remoção de cor	88,6
DQO (mg O₂/L)	88,5

Fonte: Autor, 2018

O tratamento combinado (Eletro-Fenton) mostrou de forma geral resultados interessantes na remoção de cor e DQO de 88,6% e 88,5% respectivamente, degradação que pode-se associar através da formação de um agente oxidante *in-situ* que migra da superfície do eletrodo e reage no seio da solução. Aqui, os radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$) são gerados na reação de Fenton eletroquimicamente assistida através de reagente de Fenton em meio homogêneo. Segundo Brillas e colaboradores (2015) comumente a eficácia de remoção é maior em um processo Eletro-Fenton pelo fato de evitar problemas, tais como limitações de transferência de massa e envenenamento da superfície do eletrodo. No entanto, pode-se observar que o processo eletroquímico seguido de Fenton apresentou uma redução de DQO maior que o processo Fenton seguido de eletroquímico e eletro-Fenton com valores de 93,3%, 90,8% e 88,5% respectivamente (Tabela 20).

Tabela 20 - Rendimentos do uso das tecnologias de forma consecutiva e simultânea - EF(Eletrofenton)

Parâmetro/Processo	Eletroquímico seguido de Fenton	Fenton seguido de Eletroquímico	EF
Remoção de cor (%)	89,8	93,0	88,6
Remoção de DQO (%)	93,3	90,8	88,5

Fonte: Autor, 2018.

Embora as reduções dos parâmetros analisados tenham sido muito próximas, a reação de Fenton gera uma grande quantidade de lodo (FeOx) que exige um descarte adequado, e no processo eletroquímico tem-se flotação do material particulado para a superfície da solução. Nesse caso, parte da eficiência do tratamento se deve à transferência de fase do composto poluente. Deve-se considerar ainda a demanda por reagentes no caso da reação de Fenton, independente do uso consecutivo ou simultâneo ao da eletroquímica. Empregando-se os processos associados e consecutivos, obteve as seguintes reduções, ilustradas na Tabela 21 abaixo

Tabela 21- Avaliação dos tratamentos

Parâmetro/Processo	Fenton	Eletroquímico	Eletroquímico seguido de Fenton	Fenton seguido de Eletroquímico	EF
Remoção de cor (%)	98,3	87,2	89,8	93,0	88,6
Remoção de DQO (%)	82	81,9	93,3	90,8	88,5

Fonte: Autor, 2018.

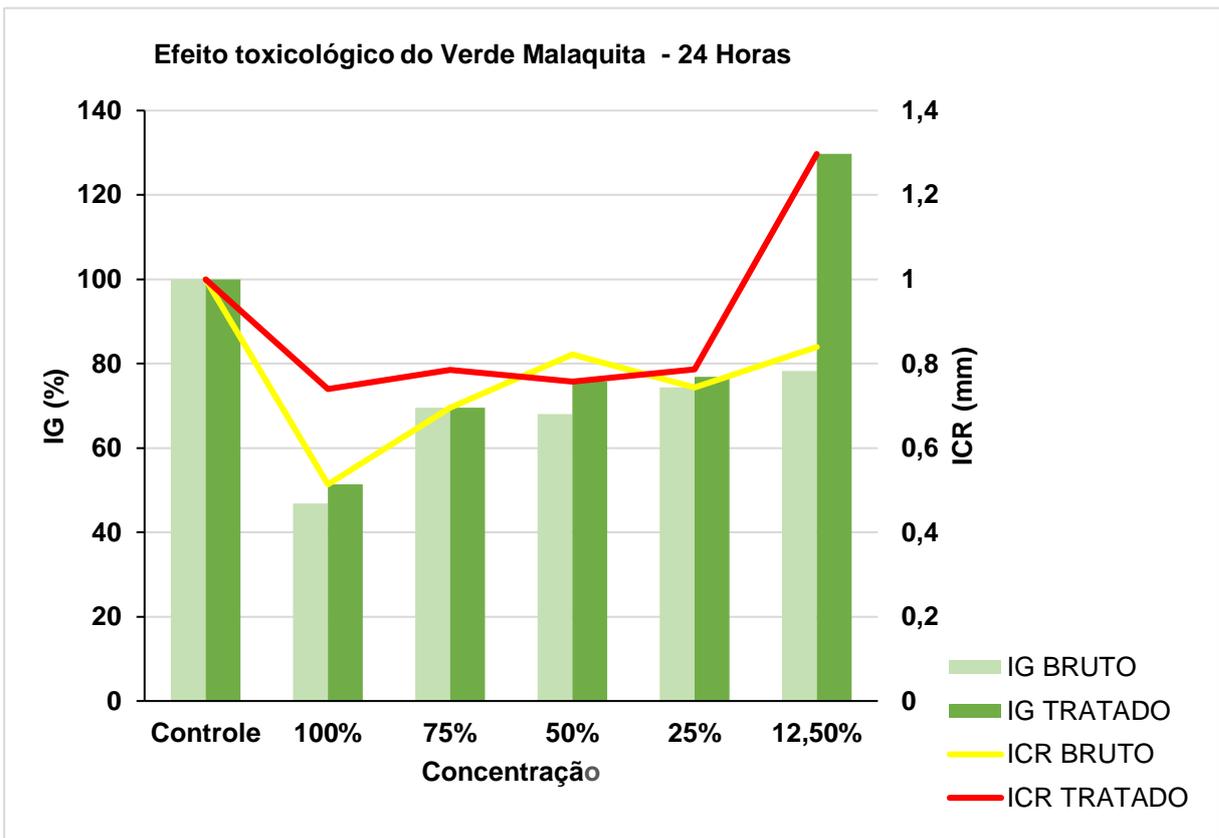
5.5 Ensaios Ecotoxicológicos

5.5.1 Ensaio de toxicidade aguda com sementes da alface (*Lactuca sativa*) após reação de Fenton

Embora os parâmetros físico-químicos sejam extremamente importantes na avaliação de um processo de tratamento de efluente, nem sempre eles são representativos quanto ao grau de toxicidade do efluente tratado. Em alguns casos pode-se ter a redução de aproximadamente 100% da carga orgânica original, mas os subprodutos formados são mais tóxicos que o poluente inicial.

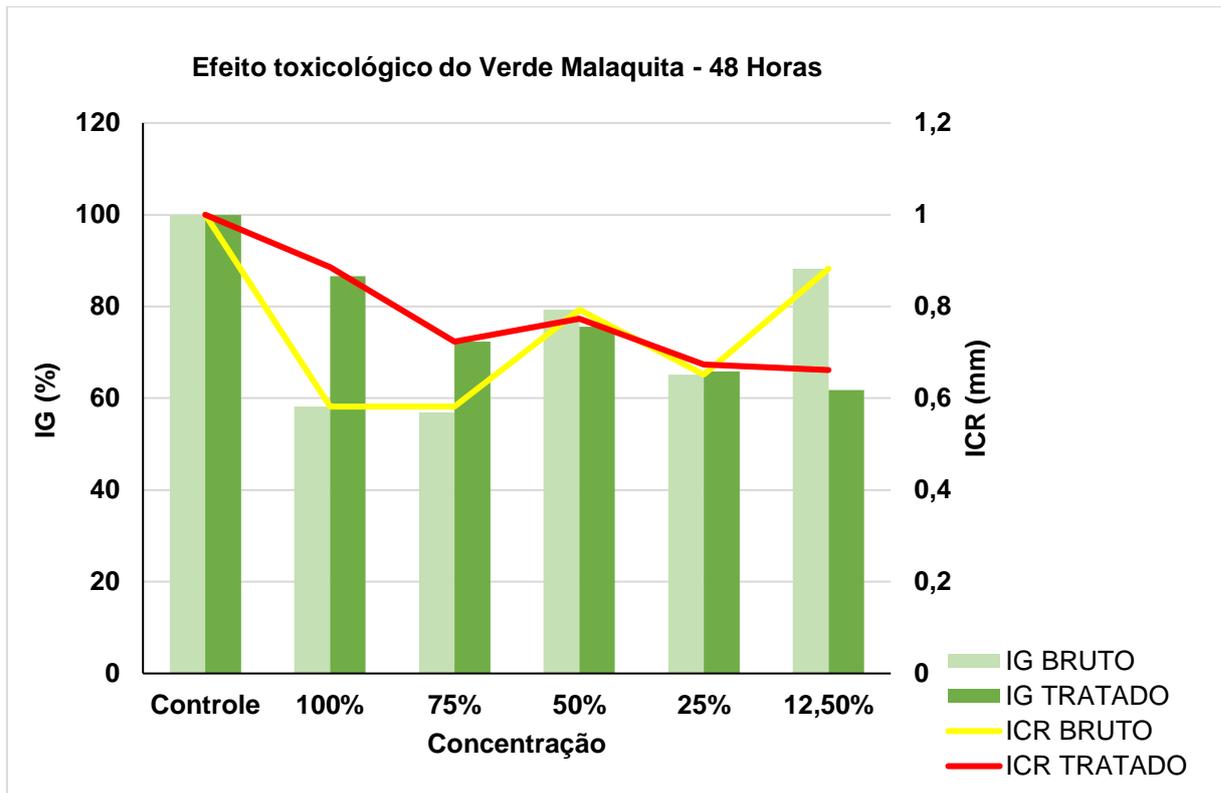
Visando avaliar a toxicidade do efluente tratado em função do tempo foram realizados teste de toxicidade aguda com sementes de alface (*Lactuca sativa*) na germinação e crescimento durante as primeiras 96 horas conforme as Figuras 29, 30, 31 e 32.

Figura 29 - Estudo do efeito toxicológico do Verde Malaquita após a reação de Fenton (24 Horas). Bioensaio de alface (*Lactuca sativa*).



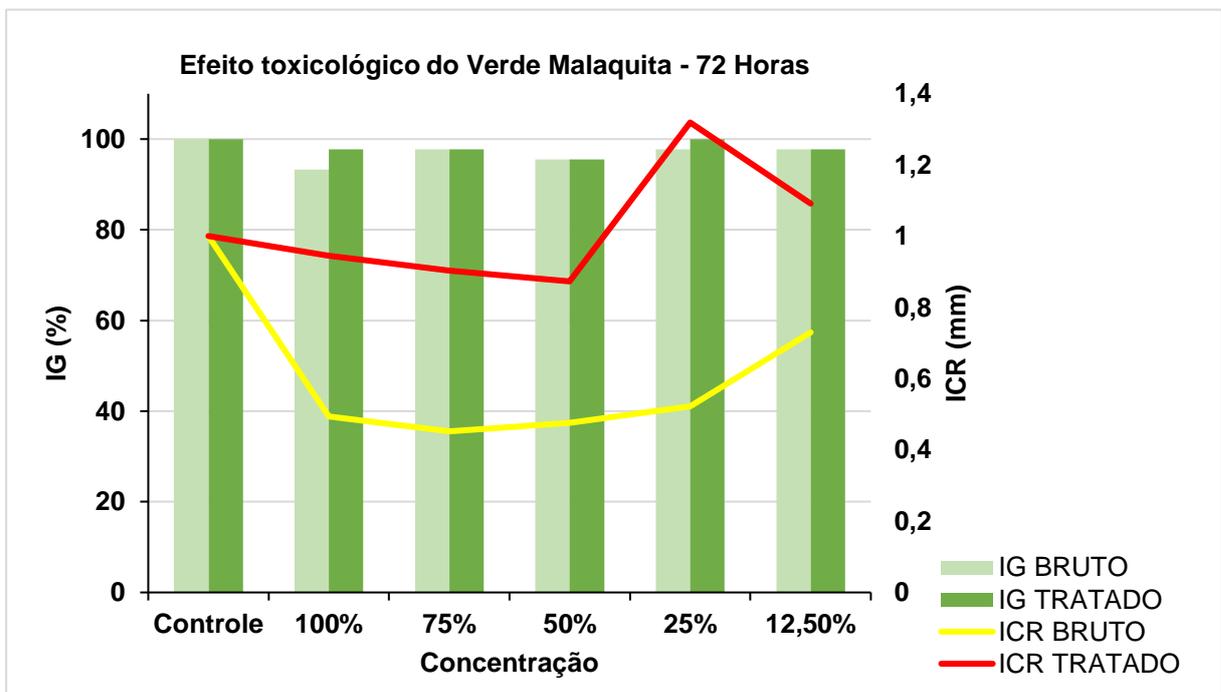
Fonte Autor, 2018.

Figura 30 - Estudo do efeito toxicológico do Verde Malaquita após a reação de Fenton (48 Horas). Bioensaio de alface (*Lactuca sativa*).



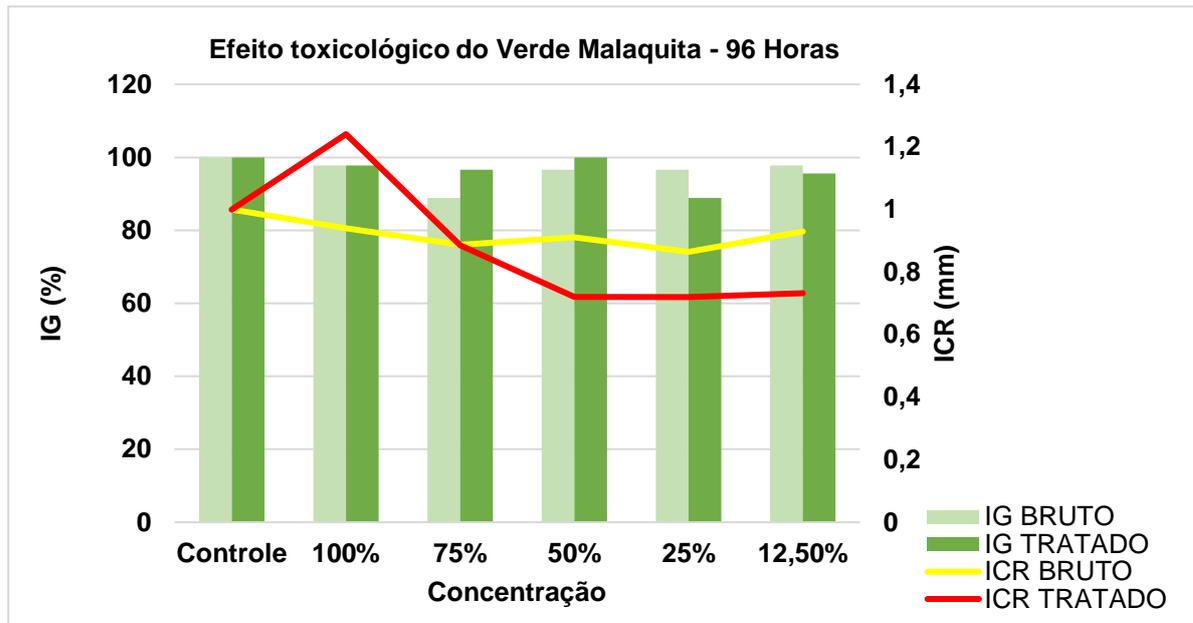
Fonte: Autor, 2018.

Figura 31 - Estudo do efeito toxicológico do Verde Malaquita após a reação de Fenton (72 Horas). Bioensaio de alface (*Lactuca sativa*).



Fonte: Autor, 2018.

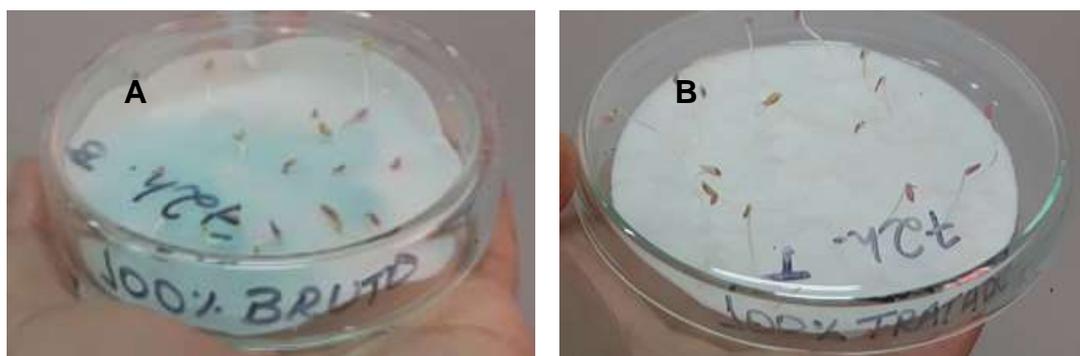
Figura 32 - Estudo do efeito toxicológico do Verde Malaquita após a reação de Fenton (96 Horas). Bioensaio de alface (*Lactuca sativa*).



Fonte: Autor, 2018.

Conforme as figuras anteriores, podemos concluir que para a reação de Fenton, nas concentrações analisadas, a *L. Sativa* apresenta IG próximo a 100% depois de 72 horas de tratamento (Figura 33) comportamento que pode ser atribuído a degradação das espécies intermediárias formadas durante o processo. De acordo com Young e colaboradores (2012), quando o IG está entre 80 a 120% não é considerado efeito significativo, isto é, não apresenta grau toxicológico com um índice de crescimento relativo (ICR) próximo ou superior a 1.2 mm; sendo considerado como inibição do crescimento das sementes todo resultado de IG abaixo de 80%. Durante as primeiras 48 horas (Figura 29 e 30) pode-se observar que o IG apresenta valores inferiores de 80% apresentando grau toxicológico.

Figura 33 – Efeito germinativo do bioensaio ecotoxicológicos com alface após 72 horas em contato com os tratamentos: A. Efluente não tratado. B. Efluente tratado



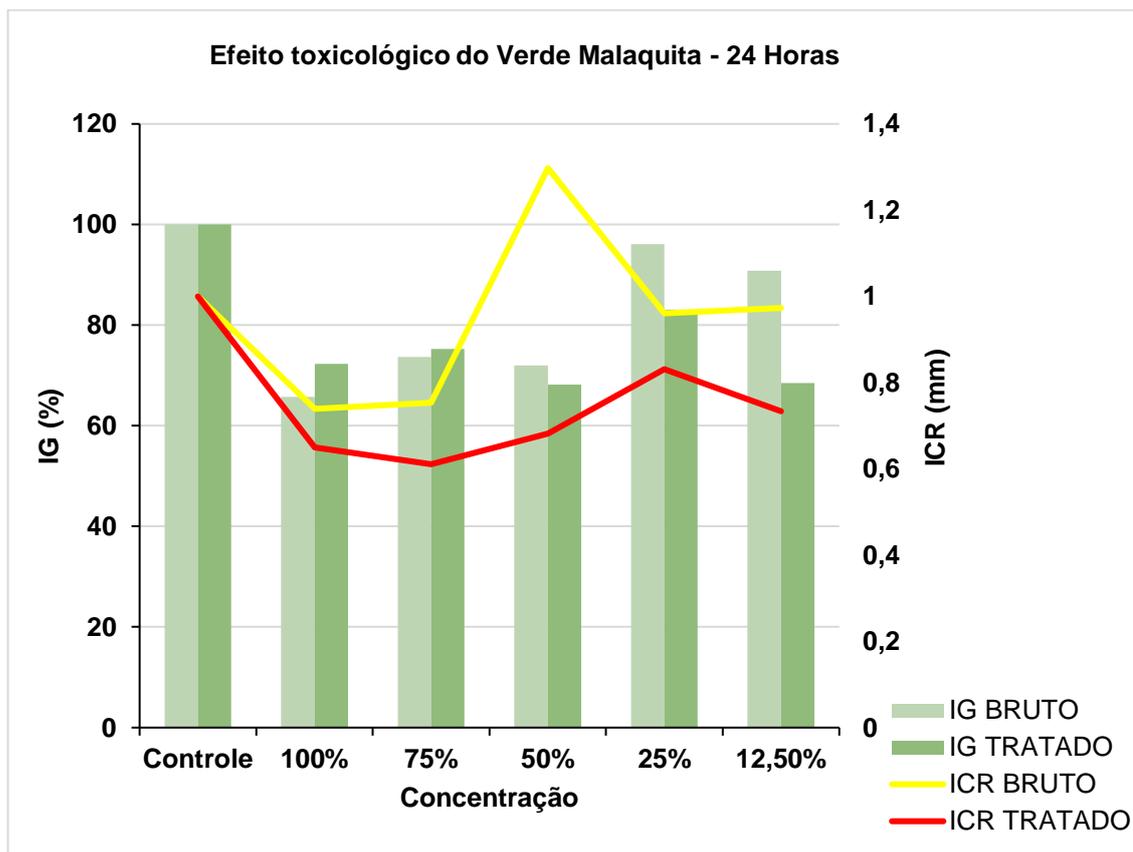
Fonte: Autor, 2018.

Já em relação ao índice de crescimento relativo, durante as primeiras 48 horas este apresentou valores próximos a 1 mm com inibição no crescimento da raiz, apresentando melhores resultados (1.3mm e 1.2mm) para 72 e 96 horas respectivamente.

5.5.2 Ensaio de toxicidade aguda com sementes da alface (*Lactuca sativa*) após reação eletroquímica

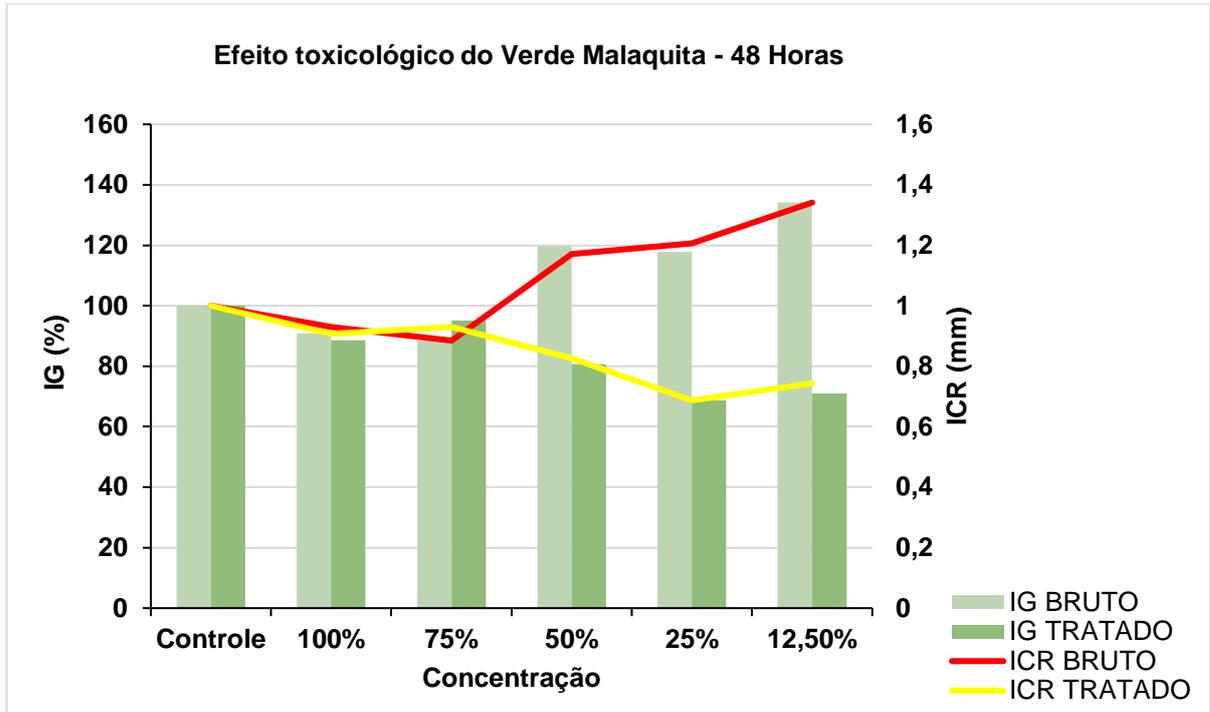
A influência do efluente tratado nos parâmetros como germinação relativa (GR), índice de germinação (IG) e índice de crescimento da radicular (ICR) da *L. Sativa* foram avaliados para a condição otimizada do processo eletroquímico, ou seja, $0,05 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaCl}$ aplicando 30 mA cm^{-2} . Visando avaliar a toxicidade do efluente tratado em função do tempo foram realizados teste de toxicidade aguda com sementes de alface (*Lactuca sativa*) na germinação e crescimento durante as primeiras 96 horas conforme as Figuras 34, 35, 36 e 37.

Figura 34 - Estudo do efeito toxicológico do Verde Malaquita após a reação eletroquímica (24 Horas). Bioensaio de alface (*Lactuca sativa*).



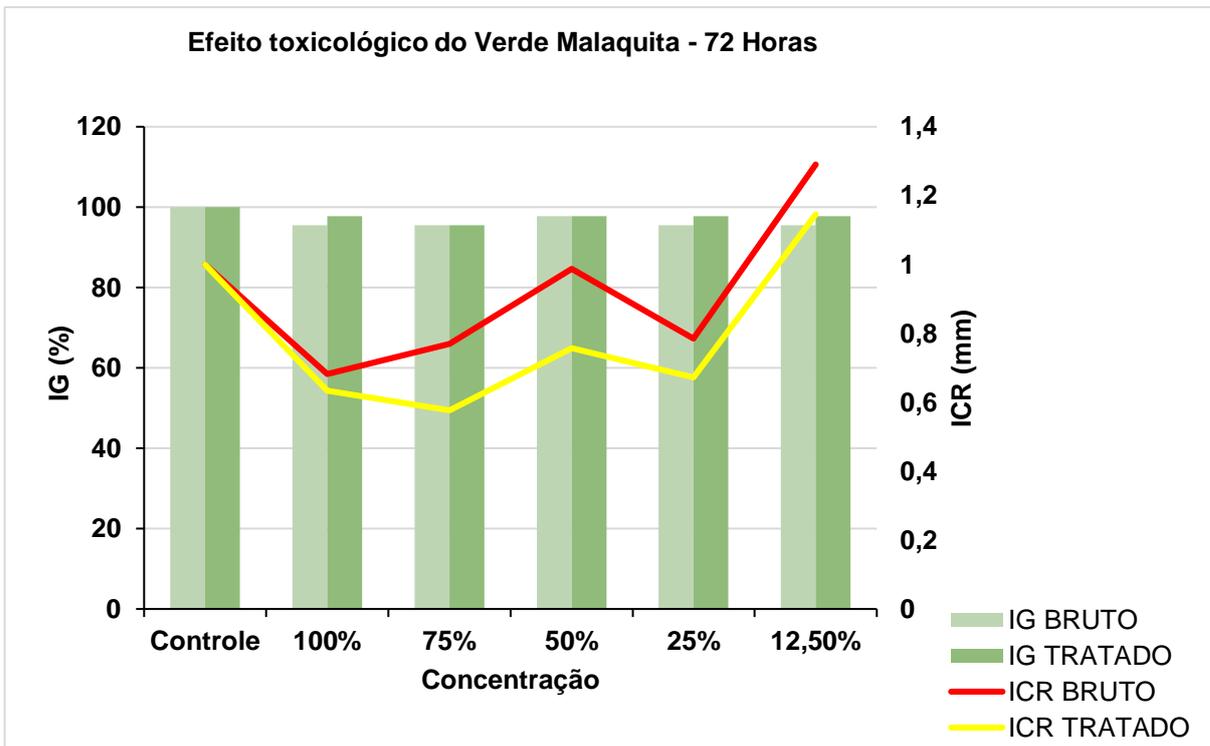
Fonte: Autor, 2018.

Figura 35 - Estudo do efeito toxicológico do Verde Malaquita após a reação eletroquímica (48 Horas). Bioensaio de alface (*Lactuca sativa*).



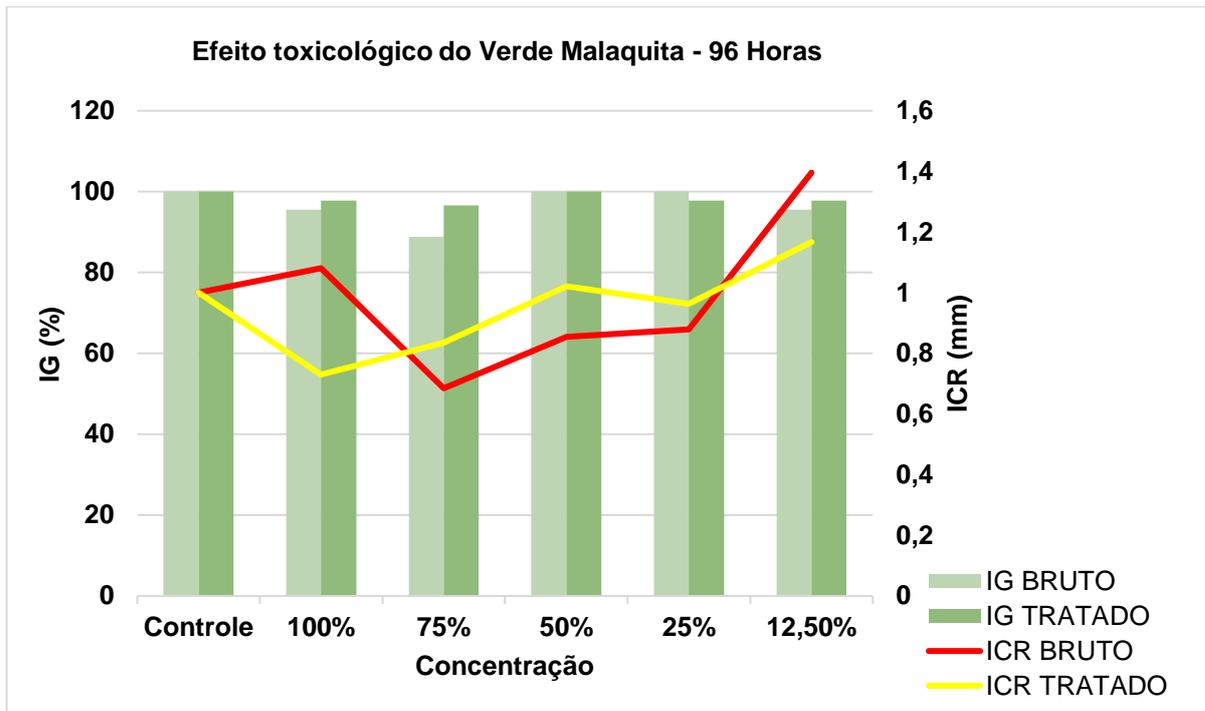
Fonte: Autor, 2018.

Figura 36 - Estudo do efeito toxicológico do Verde Malaquita após a reação eletroquímica (72 Horas). Bioensaio de alface (*Lactuca sativa*).



Fonte: Autor, 2018.

Figura 37 - Estudo do efeito toxicológico do Verde Malaquita após a reação eletroquímica (96 Horas) Bioensaio de alface (*Lactuca sativa*).



Fonte: Autor, 2018.

Nas figuras anteriores, pode-se observar que o IG nas primeiras 48 apresentou valores próximos entre o 60% e 70% interferindo também no ICR, resultados que podem ser atribuídos provavelmente à formação de subprodutos clorados tóxicos com elevada concentração de cloro livre influenciando negativamente no crescimento da radícula. Após 96 horas do tratamento, as concentrações analisadas apresentaram um IG próximo ao 100%, no entanto com o ICR inferior a 1,2mm. Pode-se observar, diante dos dados apresentados, que a salinidade do efluente influencia tanto na germinação quanto no crescimento do organismo testado.

Segundo Oliveira, (2013), o tratamento de efluentes por POAs reduz a toxicidade das águas residuais. Estudos realizados por Garcia e Brillas (2015) na degradação fotocatalítica de efluentes têxteis reais em sistemas TiO_2 e $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ verificaram a redução de toxicidade do efluente tratado comparados ao efluente bruto mediante a germinação e crescimento da *L. sativa*. Observaram também que a toxicidade nas amostras irradiadas durante 6 h na presença de $\text{TiO}_2 / \text{H}_2\text{O}_2$ foi menor do que a observada para as amostras irradiadas com apenas TiO_2 , fato que indica que quanto mais intensa oxidação menos produtos tóxicos são gerados.

De acordo com Palácio (2009) também observou elevada toxicidade de águas residuais de tinturaria têxtil após 30 min de processo eletrocoagulação. O processo de eletrocoagulação não é adequado para ser usado em um único tratamento de efluentes, o que sugere que este processo eletroquímico pode ser utilizado como parte de um sistema de tratamento de efluentes completo.

5.5.3 *Artemia* sp. (Microcrustáceo)

5.5.3.1 Teste de Toxicidade Aguda com o Microcrustáceo *Artemia* sp., exposto ao efluente tratado por Fenton

Os resultados obtidos no teste de toxicidade aguda com *Artemia* sp., apresentaram baixa mortalidade depois de 72 horas de tratamento de acordo com a Tabela 22. Pode-se observar uma diminuição considerável do porcentagem de mortalidade em função do tempo, comportamento que pode ser atribuído a degradação das espécies intermediárias geradas durante a reação de Fenton.

Tabela 22 – Porcentagem de mortalidade de *Artemia* sp. em função de concentrações do efluente não tratado (ENT) e do Efluente Tratado (ET) em diferentes tempos

Concentração [mg/L]	Tempo (Horas)							
	24		48		72		96	
	ENT(%)	ET(%)	ENT(%)	ET(%)	ENT(%)	ET(%)	ENT(%)	ET(%)
10	100	22.5	100	0	100	0	100	0
5	95	15	87.5	12.5	100	0	95	0
2.5	62.5	22.5	60	5	72.5	0	70	0
1.25	37.5	2.5	47.5	7.5	22.5	0	15	0
0.62	15	15	32.5	12.5	10	0	5	0
0.31	10	25	17.5	0	2.5	0	1	0
Controle	0		0		0		0	

Fonte: Autor, 2018.

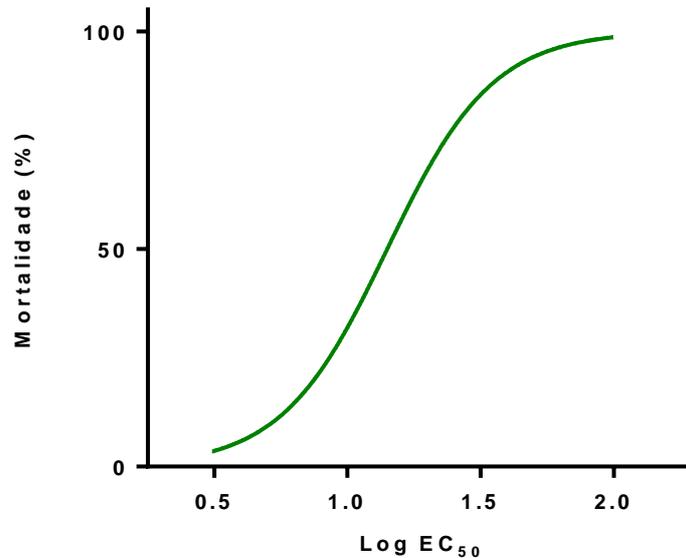
Assim, os resultados obtidos apenas calcular a concentração letal média (CL_{50}) do efluente não tratado conforme na Tabela 23 e Figura 38.

Tabela 23 - Concentração letal média do efluente não tratado (ENT)

Tempo (Horas)	24	48	72	96
CL_{50} - (mg/L)	2,18	2,02	1,80	1,50

Fonte: Autor, 2018.

Figura 38 – Curva representativa da taxa de mortalidade de larvas de *Artemia* sp. expostas a sete concentrações diferentes de efluente não tratado de verde malaquita, versus o logaritmo de cada dose aplicada



Autor, 2018

Embora haja uma diminuição insignificante no valor da concentração letal, esta ação pode ser atribuída à interação de íons cloreto com o corante. Confirmando assim os resultados obtidos, constatou-se que o efluente tratado, não mostrou sinais de toxicidade aguda para o organismo, pois o máximo percentual de mortalidade foi de 22,5%, não sendo possível a determinação do cálculo.

5.5.3.2 Teste de Toxicidade Aguda com o Microcrustáceo *Artemia* sp., exposto ao efluente por tratamento eletroquímico.

Os resultados obtidos no teste de toxicidade aguda com *Artemia* sp., no tratamento eletroquímico apresentou 100% de mortalidade na faixa de 0,62mg/L e 10mg/L durante as primeiras 96 horas. Apesar de ter uma alta porcentagem de remoção de cor e DQO com 87,2% e 81,9% respectivamente, o tratamento eletroquímico para o microcrustáceo *Artemia* sp., devido à formação de subproduto clorado e até mesmo devido à elevada concentração de cloro livre formado resultou sendo mais tóxico que o poluente inicial. A Tabela 24 a seguir mostra o resultado do percentual de mortalidade das *Artemias* expostas.

Tabela 24 - Mortalidade *Artemia* sp.(%) Tratamento Eletroquímico. ENT= Efluente não tratado; ET=Efluente tratado.

Concentração [mg/L]	Tempo (Horas)							
	24		48		72		96	
	ENT(%)	ET(%)	ENT(%)	ET(%)	ENT(%)	ET(%)	ENT(%)	ET(%)
10	100	100	100	100	100	100	100	100
5	100	100	100	100	100	100	100	100
2.5	53.3	100	53.3	100	30	100	50	100
1.25	16.6	100	6.6	100	30	100	16	100
0.62	10	0	3	0	1	0	0	0
0.31	0	0	0	0	0	0	0	0
Controle	0		0		0		0	

Fonte: Autor, 2018.

Assim, os resultados obtidos permitiram calcular a concentração letal média (CL_{50}) do efluente tratado (Tabela 25) com diminuições pouco representativas na concentração.

Tabela 25 - Concentração letal média do efluente tratado (ET)

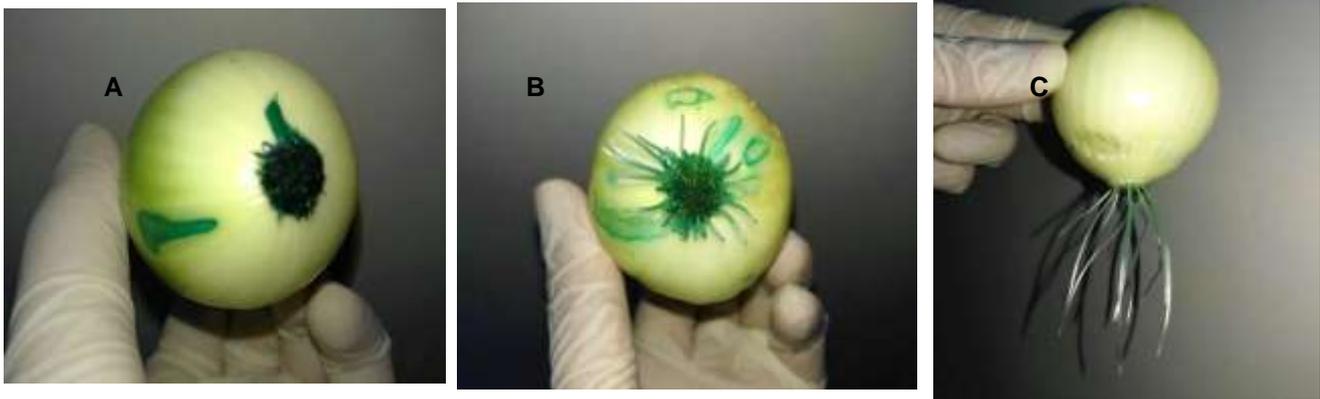
Tempo (Horas)	24	48	72	96
CL_{50} - (mg/L)	0,83	0,76	0,71	0,65

Fonte: Autor, 2018.

5.5.4 *Allium cepa* L. (Cebola)

Após o período de sete dias, foram medidos os comprimentos das raízes para cada um dos tratamentos (Fenton e eletroquímico). A aparência dos bulbos após a exposição ao VM pode ser vista na Figura 39.

Figura 39 – Crescimento radicular de bulbos de cebola expostos a diferentes tratamentos após 7 dias. A. $[VM]_0 = 10$ mg/L B. $[VM]_0 = 1,25$ mg/L C. $[VM]_0 = 0,31$ mg/L



Fonte: Autor, 2018.

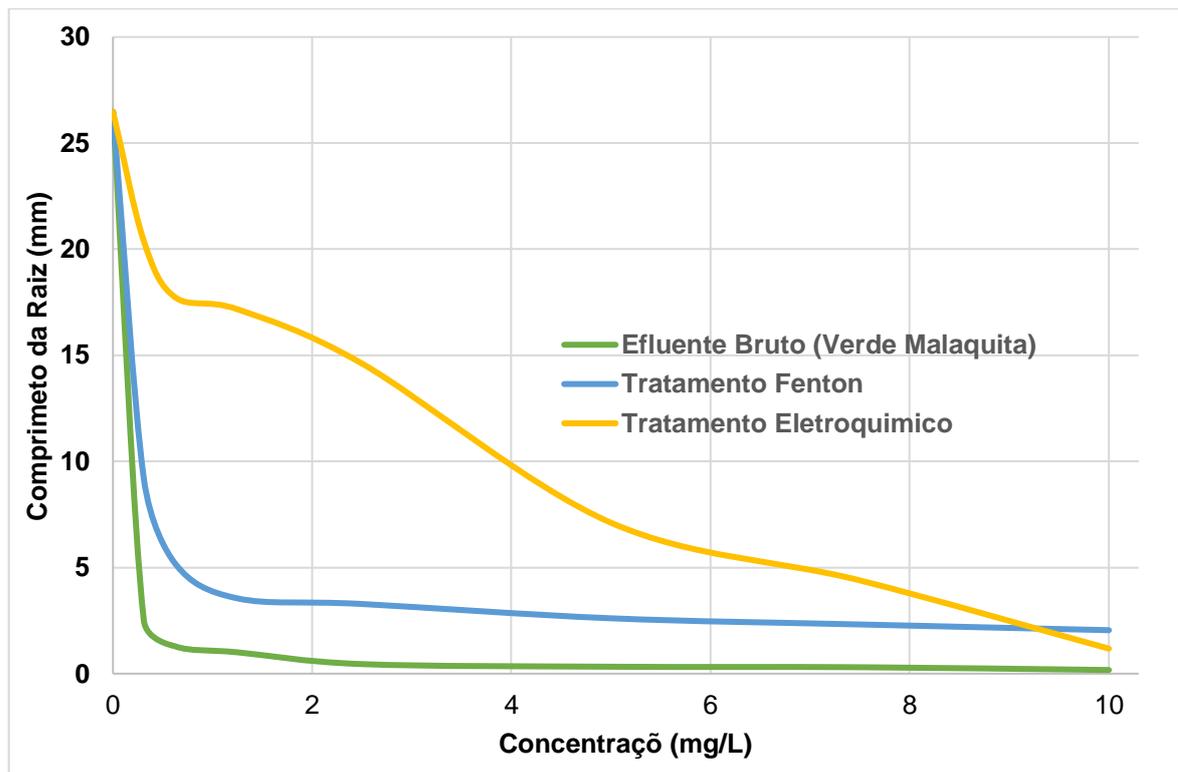
Os resultados mostraram uma inibição no crescimento da raiz conforme aumenta a concentração do VM, no entanto os tratamentos propostos nas melhores condições indicaram um melhoramento no aspecto fitotóxico e sua interação com a Cebola, como apresentado na Tabela 26 e Figura 40.

Tabela 26 - Comprimento das raízes da cebola (mm) e inibição do crescimento (%) após sete dias expostas a diferentes tratamentos. CR=Comprimento da raiz; IC= Inibição do crescimento

Variável [] de VM (mg/L)	Efluente Bruto		Tratamento Fenton		Tratamento Eletroquímico	
	CR(mm)	IC (%)	CR(mm)	IC (%)	CR(mm)	IC (%)
Controle	26.47	0.0	26.47	0.0	26.47	0.0
0.31	2.50	90.6	9.17	65.3	20.37	23.0
0.62	1.28	95.1	5.18	80.4	17.73	33.0
1.25	1.00	96.2	3.54	86.6	17.17	35.1
2.5	0.45	98.3	3.28	87.6	14.61	44.8
5	0.32	98.8	2.60	90.1	7.11	73.1
7.5	0.30	98.9	2.31	91.2	4.39	83.4
10	0.17	99.3	2.04	92.3	1.18	95.5

Fonte: Autor, 2018.

Figura 40 - Decaimento do comprimento das raízes em função da exposição as diferentes concentrações de VM. Tratamento Fenton e eletroquímico

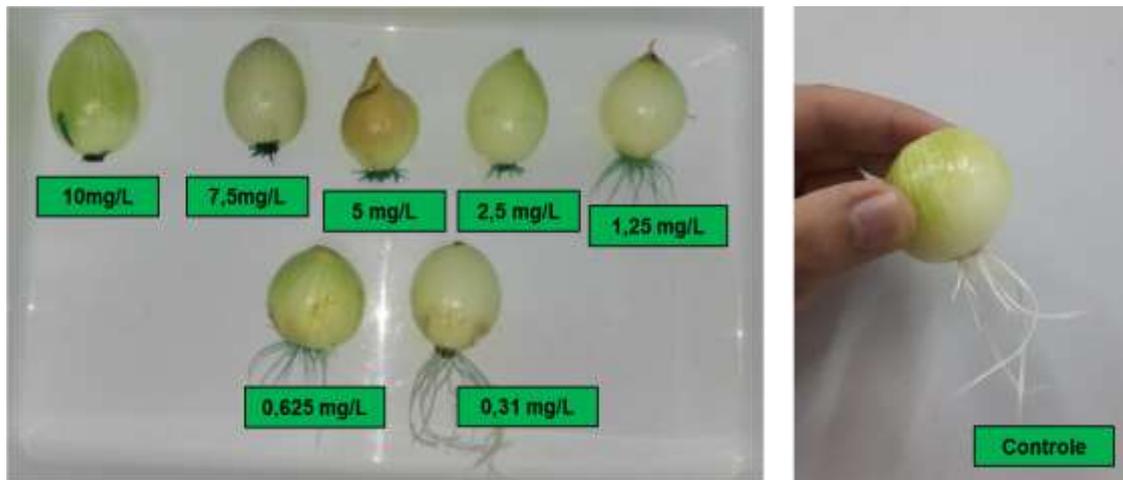


Fonte: Autor, 2018.

A inibição do crescimento das raízes aumenta conforme aumenta a concentração do VM em solução, assim como no tratamento por Fenton e eletroquímico. Houve uma inibição de 90,6%, 65,3% e 23,0% com a menor concentração utilizada (0,31mg/L) e de 99,3%, 92,3% e 95,5% com a maior concentração (10mg/L) respectivamente.

A inibição em baixas concentrações demonstra a alta sensibilidade do organismo-teste (cebola) frente ao efeito tóxico do VM. A aparência dos bulbos após a exposição ao VM junto ao controle pode ser vista na Figura 41.

Figura 41 - Aparência das raízes após a exposição às diferentes concentrações de VM



Fonte: Autor, 2018.

Costa e colaboradores (2008), falaram que é recomendável que o efeito tóxico de uma amostra seja avaliado para mais de uma espécie representativa da biota aquática, de preferência pertencentes a diferentes níveis tróficos da cadeia alimentar (produtores, consumidores primários e secundários) como, por exemplo, algas, crustáceos, peixes e bactérias, isso devido às diferenças de sensibilidade apresentadas por organismos de diferentes espécies frente às substâncias químicas.

Apesar de não ser a espécie mais adequada para avaliar a toxicidade do VM, o bioensaio com cebola justifica-se pela simplicidade, facilidade na aquisição dos materiais, baixo custo de execução e principalmente por fornecer resultados satisfatórios do ponto de vista didático, evidenciando o efeito do composto químico estudado, quando está presente em concentrações altas. Além disso, o efeito

fitotóxico do VM torna-se bastante importante quanto esse elemento encontra-se presente em águas de irrigação ou quando o solo se encontra contaminado por ele.

5.5.5 *Solanum lycopersicum* (Tomate)

Na Tabela 27 apresentam-se os dados dos parâmetros avaliados no tratamento do efluente contendo VM com tomate tipo Kada Gigante em condições de radiação ($25 \pm 5 \mu\text{mol photons/ m}^2\text{s}$) e umidade média. Nota-se que houve diferença significativa entre os tratamentos sobre a porcentagem de germinação, cuja média na solução não tratada, Fenton e eletroquímica foi de 100%, 77,7% e 66,7% respectivamente na concentração de 10mg/L.

Maciel (2012) avaliou de forma fisiológica variedades de tomate, encontraram porcentagem de germinação entre 40 e 92% no tipo cereja. Já para Ferreira e colaboradores (2013) trabalhando com tomate híbrido, encontraram porcentagem de germinação entre 86% e 96%, semelhantes ao obtido no presente estudo.

Tabela 27- Efeito toxicológico do Verde Malaquita após o tratamento por Fenton e eletroquímico em *Solanum lycopersicum* (Tomate) no solo. Porcentagem de germinação (G), comprimento da raiz (CR), comprimento da parte aérea (CPA). Coeficiente de variação percentual.

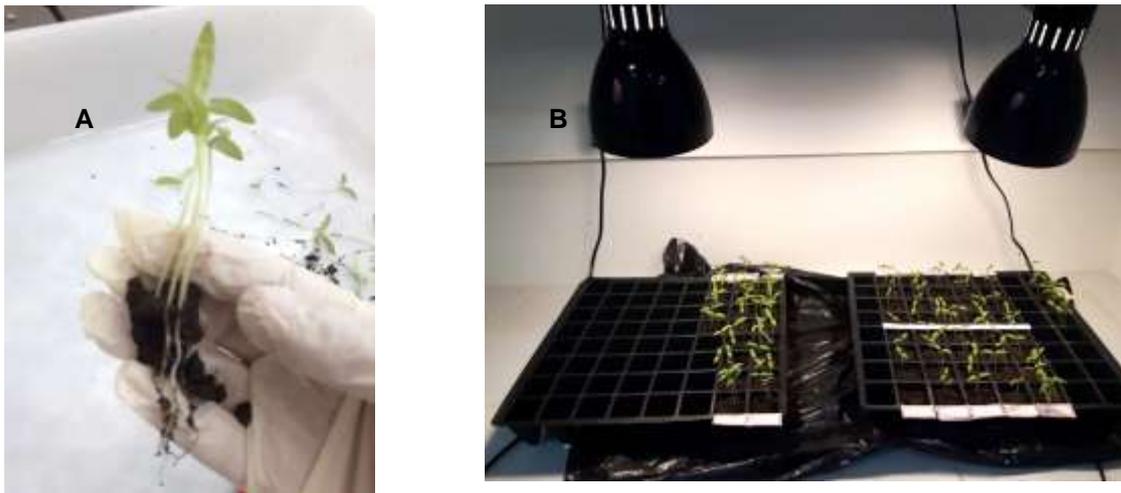
Variável	Efluente Bruto			Tratamento Fenton			Tratamento Eletroquímico		
	G (%)	CR (mm)	CPA (mm)	G (%)	CR (mm)	CPA (mm)	G (%)	CR (mm)	CPA (mm)
[] %									
Controle	100	45.5	56.0	100	45.5	56.0	100	45.5	56.0
100	100	31,6	49,5	77,7	18,0	23,3	66,7	19,9	28,6
75	89,0	33,1	51,5	55,7	12,0	16,0	66,7	27,7	32,8
50	100	25,7	36,2	55,7	9,8	43,1	77,7	29,8	38,2
25	77,7	29,2	40,0	55,7	7,2	15,2	77,7	28,2	37,9
12.5	89,0	34,2	47,1	33,3	3,5	9,5	66,7	26,9	33,8
Média	91,1	30,7	44,8	55,6	10,1	21,4	71,1	22,5	34,2
CV(%)	9.1	9.86	12.9	25.2	48.1	54.5	7.57	31.2	10.3

Fonte: Autor, 2018.

Para o comprimento da raiz (Figura 42) o tratamento eletroquímico apresentou o melhor resultado em relação ao tratamento com Fenton apresentando comprimento de radícula entre 19,9 mm e 29,8mm. No entanto, o efluente bruto apresentou valores próximos (25,7mm – 34,2mm) a amostra controle. Ferreira e colaboradores (2013)

obtiveram valores 1,6mm a 15,6mm no comprimento do sistema radicular em plântulas de tomate submetidas a diferentes temperaturas e Maciel (2012) com valores de 27,4mm e 47,6mm. Quanto o comprimento da parte aérea (CPA) houve diferença nos tratamentos testados, destacando-se que nenhum deles alcançou valores próximos ao controle. Maciel (2012) encontraram CPA variado entre 22,8mm e 28,5mm.

Figura 42 - Aparência das raízes após o ensaio. Medição do CR e CPA. A. Plântulas de tomate durante a leitura. B. Montagem geral do experimento. Condições de radiação ($25 \pm 5 \mu\text{mol photons/ m}^2\text{s}$)



Fonte: Autor, 2018.

Considerando o tempo de germinação, se observou qualitativamente que o efluente bruto junto com o tratamento Fenton apresentou germinação oito dias depois do montagem, seguido pelo tratamento eletroquímico que apresentou germinação depois de 12 dias. Os tratamentos (Fenton e eletroquímico) com diferentes concentrações de água contendo verde malaquita propiciaram diferenças significativas nas variáveis, largura das folhas e altura das plantas de tomate, apresentando-se como alternativa para reuso do ponto de vista ecológico para as plantas, diminuindo o impacto ambiental.

6. CONCLUSÃO

Os processos de Fenton e eletroquímico, utilizados no tratamento de efluentes, apresentam grande eficiência na oxidação de uma ampla variedade de compostos orgânicos. De acordo com esses processos, alguns fatores podem influenciar na velocidade de degradação, como a estrutura química do contaminante, pH, concentração de reagente a aplicar, a carga orgânica presente, densidade de corrente e o tipo de eletrodo. A simplicidade de aplicação dos processos e sua alta eficiência de degradação são alguns de seus principais atrativos.

De acordo com os resultados obtidos, constatou-se que a reação de Fenton apresenta grande eficiência na oxidação de uma ampla variedade de compostos orgânicos. Alguns fatores podem influenciar na velocidade de degradação como o pH, a estrutura química do poluente, concentração de reagentes ou a carga orgânica presente. A eficiência do tratamento de efluente contendo VM, através da reação de Fenton, apresentou uma forte dependência da concentração dos reagentes de Fenton. Segundo a cinética avaliada, existe uma afinidade entre a concentração do poluente e à concentração de H_2O_2 e Fe^{2+} em que quanto menor a concentração de Verde Malaquita, maior será a velocidade no processo de oxidação. Nos estudos eletroquímicos, foi avaliada a influência de diferentes parâmetros como temperatura, densidade de corrente e concentração do VM aplicando eletrodos ADE como ânodo e cátodo com valores superiores ao 70% de degradação de cor e 82% de DQO com uma cinética dependente ao potencial aplicado.

Nesse estudo, verificou-se uma diferença pouco significativa na eficiência entre os processos empregados. Nesse caso, avaliando-se a relação eficiência/custo operacional, seria mais viável aplicar a tecnologia eletroquímica nos primeiros minutos fazendo um pré-tratamento do efluente e, em seguida, a reação de Fenton para a adequação final do efluente. As análises de DQO e toxicidade são de extrema importância tanto em termos ambientais quanto legislativos; nas condições avaliadas, a eficiência para redução da DQO da solução contendo Verde Malaquita não foi completa, valor que pode ser atribuído a subprodutos gerados durante a quebra do grupo cromóforo nas reações, pois este, pertencem ao grupo azo e antraquinona que

são de caráter recalcitrante. Este comportamento refletiu nos testes de toxicidade avaliando a resposta para cada organismo como um bioindicador. A aplicação dos processos associados pode diminuir significativamente o lodo gerado na reação de Fenton, e na reação Eletroquímica o material é flotado. Futuros estudos deverão ser realizados visando mensurar a influência das tecnologias associadas nos resíduos sólidos gerados, assim como a aplicação de outros ensaios ecotoxicológicos com outros organismos

REFERÊNCIAS

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas, NBR-16530. **Ecotoxicologia aquática — Toxicidade aguda — Método de ensaio com *Artemia* sp (Crustacea: Brachiopoda)**, 2016.

AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS. A disponibilidade de água no mundo e no Brasil. **Sistema de Auto avaliação da Eficiência Hidrica**, 2016. Disponível em: <<https://saveh.com.br/artigos/a-disponibilidade-de-agua-no-mundo-e-no-brasil/>>. Acesso em: 17 Novembro 2017.

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION; AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION; WATER ENVIRONMENTAL FEDERATION. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. 23th Edition. ed. Washington DC: American Public Health Association (APHA), 2005.

AMORIM, C. C. et al. Performance of blast furnace waste for azo dye degradation. **Chemical Engineering Journal**, v. 224, p. 59-66, January 2013.

ANDRADE, D.; OGLIARI, P. Estatística para as ciências agrárias e biológicas: com noções de experimentação. Florianópolis, SC: Editora UFSC. P. 348-349, 2010.

ANDRADE, L.S.; RUOTOLO, L.A.M.; ROCHA-FILHO, R.C.; BOCCHI, N.; BIAGGIO, S.R.; INIESTA, J.; GÁRCIA-GARCIA, V.; MONTIEL, V. On the performance of Fe and Fe, F doped Ti-Pt/PbO₂ electrodes in the electrooxidation of the Blue Reactive 19 dye in simulated textile wastewater. **Chemosphere**, v.66, p. 2035-2043, 2007.

AN, T. . Kinetics and mechanism of advanced oxidation processes (AOPs) in degradation of ciprofloxacin in water. **Applied Catalysis B: Environmental**, Guangzhou ,China, v. 94, p. 288-294, December 2010.

ATKINS, P.; PAULA, J. D. **Físico-Química**. 7. ed. Rio de Janeiro: LTC Editora, v. 3, 2002.

BENASSI, J.C. O uso de bioindicadores e biomarcadores na avaliação do processo de remediação de efluente de lixiviação de carvão mineral utilizando microesferas de quitosana. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2004.

BREITKREITZ, M.C.; SOUZA, A.M.; POPPI, R.J. Experimento didático de quimiometria para planejamento de experimentos: avaliação das condições experimentais na determinação espectrofotométrica de ferro II com o-fenantrolina. Um tutorial, parte III. **Química Nova**, São Paulo, v. 37, n. 3, 2014.

BRILLAS, E. et al. Comparative use of anodic oxidation, electro-Fenton and photoelectro-Fenton with Pt or boron-doped diamond anode to decolorize and mineralize Malachite Green oxalate dye. **Electrochimica Acta**, Barcelona, Spain, v. 182, p. 247-256, 2015.

BRILLAS, E.; MARTÍNEZ-HUITLE, C. Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods. An updated review. **Applied Catalysis B: Environmental**, Barcelona, Spain; Natal, Brazil, v. 166-167, p. 603-643, 2015.

BRITO, N. N. D.; SILVA, V. B. M. Processo Oxidativo Avançado e sua aplicação ambiental. **Revista eletrônica de Engenharia Civil**, Goiás, v. 1, n. 3, p. 36-47, 2012.

CASTELLAN, G. **Fundamentos de Fisico-Química**. Rio de Janeiro: LTC Editora, v. 2, 1986.

CAPES. Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior. PERIÓDICOS, (2017). Disponível em: Acessado em: 27 de Junho de 2016.

CERQUEIRA, W. D. Água. **Brasil Escola**, 2017. Disponível em: <<http://brasilecola.uol.com.br/geografia/agua.htm>>. Acesso em: 20 Novembro 2017.

CHAMARRO, E.; MARCO, A.; ESPLUGAS, S. Use of fenton reagent to improve organic chemical biodegradability. **Water Research**, Barcelona, v. 35, n. 4, p. 1047-1051, 2001.

CHATZISYMEONA, E. et al. Anodic oxidation of phenol on Ti/IrO₂ electrode: Experimental studies. **Catalysis Today**, Lausanne, Switzerland, v. 151, p. 185-189, 2010.

CHENG, C. Y.; KELSALL, G. H. Models of Hypochlorite production in electrochemical reactors with plate and porous anodes. **Journal of Applied Electrochemistry**, v.37, p. 1203-1217, 2007.

CHOI, A. D. B. A. W. Review of Iron-Free Fenton-Like Systems for Activating H₂O₂ in Advanced Oxidation Processes. **Journal of Hazardous Materials**, Pohang, Korea, v. 275, p. 121-135, 2014.

COMNINELLIS, C.; PULGARIN, C. Anodic oxidation of phenol for waste water treatment. **Journal of Applied Electrochemistry**, Lausanne, Switzerland, v. 21, n. 8, p. 703-708, 1991.

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

CUI, K. et al. Fenton Oxidation Kinetics and Intermediates of Nonylphenol Ethoxylates. **Environmental Engineering Science**, Guangzhou, China, v. 31, p. 217-224, 2014.

CUIPING, B. et al. Efficient decolorization of Malachite Green in the Fenton reaction catalyzed by [Fe(III)-salen]Cl complex. **Chemical Engineering Journal**, Huangshi, PR China, v. 215-216, p. 227-234, 2013.

DECRETO N° 6.200, DE 01 DE MARÇO DE 1985. Disponível em: http://www.ima.al.gov.br/wp-content/uploads/2015/03/Decreto-nb0-6.200_85.pdf. Acessado em 30 Junho 2017.

DENG, Y.; ZHAO, R. Advanced Oxidation Processes (AOPs) in Wastewater Treatment. **Water Pollution**, Beaumont, USA, v. 1, p. 167-176, 2015.

Derwent Innovations Index, (2017). Disponível em: <http://apps.webofknowledge.com.ez9.periodicos.capes.gov.br/> Acessado em: 27 de junho de 2017.

DIAOA, Z. et al. Degradation pathway of malachite green in a novel dual-tank photoelectrochemical catalytic reactor. **Journal of Hazardous Materials**, Guangzhou, PR China, v. 260, p. 585– 592, 2013.

DOMINGUES, D.F.; BERTOLETTI, E. Seleção, Manutenção e Cultivo de Organismos Aquáticos. *Ecotoxicologia: Princípios e Aplicações*. São Paulo: Editora RIMA. p.153-184. 2016

ELER, M. N.; MILLANI, T. J. Métodos de estudos de sustentabilidade aplicados a aquicultura. **Revista Brasileira de Zootecnia**, v. 36, p. 33-44, 2015.

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

ELHALIL, A. et al. Factorial experimental design for the optimization of catalytic degradation of malachite green dye in aqueous solution by Fenton process. **Water Resources and Industry**, Khouribga, Morocco, v. 15, p. 41-48, 2016.

ESPLUGAS, S. et al. Comparison of different advanced oxidation processes for phenol degradation. **Water Research**, Barcelona, Spain, v. 36, p. 1034-1042, 2002.

FERREIRA, R.L.; FORTI, V.A.; SILVA, V.N.; MELLO, S.C. Temperatura inicial de germinação no desempenho de plântulas e mudas de tomate. **Ciência Rural**, v.43,n.7, 2013

FISKESJO, G. The Allium test as a standard in environmental monitoring. *Hereditas*, v. 102, p. 99-112, 1985.

FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS-FAO. **The State of world fisheries and aquaculture**. Rome, 2017 Disponível em: <http://www.fao.org/home/es> . Acesso em: Março, 2018

FREIRE, R. S.; PELEGRINI, R.; DURÁN, L. T. K. E. N. Novas tendências para o tratamento de resíduos industriais contendo espécies organocloradas. **Química Nova**, Campinas, SP, v. 23, n. 4, p. 504-511, 2014.

FROEHLICH, H.E., GENTRY, R.R., RUST, M.B., GRIMM, D., HALPERN, S. Public perceptions of aquaculture: evaluating spatiotemporal patterns of sentiment around the world. **PloS one**, v. 12, 2017.

FUENTEALBA, D. et al. Comparing Photo-Fenton Degradation of Malachite Green Using FeII and FeIII Salts Under UVA Light Irradiation. **J. Braz. Chem. Soc**, v. 27, n. 2, p. 341-348, 2016.

GARCÍA-RODRÍGUEZ, O. et al. Use of a carbon felt–iron oxide air-diffusion cathode for the mineralization of Malachite Green dye by heterogeneous electro-Fenton and UVA photoelectro-Fenton processes. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, Querétaro, Mexico, v. 767, p. 40-48, 2016.

GARCIA-SEGURA, S.; BRILLAS, E. Combustion of textile monoazo, diazo and triazo dyes by solar photoelectro-Fenton: Decolorization, kinetics and degradation routes. **Appl. Catal. B-Environ.**, v. 181, p. 681-691, 2015.

GARCIA-SEGURA, S.; OCON, J. D.; CHONG, M. N. Electrochemical Oxidation Remediation of Real Wastewater Effluents – A review. **Process Safety and Environment Protection**, Selangor Darul Ehsan, Malaysia, v. 113, p. 48-67, 2018.

GOLE, V. L.; ALHAT, A. Treatment of malachite green dye using combined oxidation techniques based on different irradiation. **Korean J. Chem. Eng**, v. 34, n. 5, p. 1393-1399, 2017.

GUENFOUD, F.; MOKHTARI, M.; AKROUT, H. Electrochemical degradation of malachite green with BDD electrodes: Effect of electrochemical parameters. **Diamond & Related Materials**, Tlemcen, Algeria, v. 46, p. 8–14, 2014.

GULKAYA, I.; DILEK, G. A. S. E. F. B. Importance of H₂O₂/Fe²⁺ ratio in Fenton's treatment of a carpet dyeing wastewater. **Journal of Hazardous Materials**, Ankara, Turkey, v. 136, p. 763–769, 2006.

GREINEVICIUS, V. M.A. Avaliação da remediação de efluentes de uma indústria têxtil utilizando bioindicadores e biomarcadores. Dissertação – Mestrado. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2006.

IBGE, 2017. Produção da pecuária municipal. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE), Rio de Janeiro. Disponível em: <https://www.ibge.gov.br/>. Acesso em: Março, 2018

HADDAD, M. E. et al. Use of Fenton reagent as advanced oxidative process for removing textile dyes from aqueous solutions. **J. Mater. Environ. Sci.**, Safi, Maroc, v. 3, n. 5, p. 667-674, 2014.

HAMEED, B. H.; LEE, T. W. Degradation of malachite green in aqueous solution by Fenton process. **Journal of Hazardous Materials**, Penang, Malaysia, v. 164, p. 468-472, August 2009. ISSN 0304-3894.

HASHEMIAN, S. Fenton-Like Oxidation of Malachite Green Solutions: Kinetic and Thermodynamic Study. **Journal of Chemistry**, Yazd, Iran, v. 1, p. 1-7, June 2013.

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

HUSSAR, G. J. et al. Tratamento da água de escoamento de tanque de piscicultura. **Eng. ambient.**, v. 2, n. 1, p. 046-059, 2005.

INPI. Instituto Nacional de Propriedade Industrial, (2017). Disponível em: <<http://www.inpi.gov.br/>>. Acessado em: 27 de Junho de 2017

JIMÉNEZ, S. et al. State of the Art of Produced Water Treatment. **Chemosphere**, v. 192, p. 186-208, February 2018.

JU, Y. et al. Photodegradation of malachite green using UV–vis light from two microwave-powered electrodeless discharge lamps (MPEDL-2): Further investigation on products, dominant routes and mechanism. **Chemical Engineering Journal**, v. 221, p. 353–362, 2013.

KNIE, JOACHIM L.W.; LOPES, ESTER W.B. Teste Ecotoxicológicos: Métodos, técnicas e aplicações. Florianópolis. p. 288. 2004.

KRAFT, A.; STADELMANN, M.; BLASCHKE, M. Anodic oxidation with doped diamond electrodes: a new advanced oxidation process. **Journal of Hazardous Materials**, v. 103, n. B, p. 247-261, 2013.

KUNZ, A. et al. NOVAS TENDÊNCIAS NO TRATAMENTO DE EFLUENTES TÊXTEIS. **Quimica Nova**, v. 25, n. 1, p. 78-82, 2012.

LIDE, D. R. **Handbook of Chemistry and Physics**. 85. ed. New York: CRC, 2005.

MACIEL, K.S. Qualidade fisiológica de sementes de tomate. Enciclopédia biosfera, Centro Científico Conhecer-Goiânia, v.8 N.14; p.819-826, 2012.

MAGALHÃES, D.P.; FERRÃO FILHO, A.S. A ecotoxicologia como ferramenta no biomonitoramento de ecossistemas aquáticos. **Oecologia Brasiliensis**, 12(3) 355-381, 2008.

MARTINS, L. M. et al. Application of Fenton, photo-Fenton and UV/H₂O₂ in treating synthetic textile. **Eng. Sanit Ambient**, v. 16, n. 3, p. 261-270, 2011.

MELO, S. A. S. et al. Degradação de fármacos residuais por processos oxidativos avançados. **Quimica Nova**, v. 32, n. 1, p. 188-197, Dezembro 2009.

MINHO, A. P.; GASPAR, E. B.; DOMINGUES, R. **Guia Prático para Determinação de Curva Dose-Resposta e Concentração Letal em Bioensaios com Extratos Vegetais**. Embrapa. Bagé, RS, p. 1-9. 2016.

MODIRSHAHLA, N.; BEHNAJADY, M. A. Photooxidative degradation of Malachite Green (MG) by UV/H₂O₂: Influence of operational parameters and kinetic modeling. **Dyes and Pigments**, v. 70, p. 54-59, 2006.

NEYENS, E.; BAEYENS, J. A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique. **Journal of Hazardous Materials**, Heverlee, Belgium, v. B98, p. 33-50, 2003.

OECD. Organisation for Economic Co-operation and Development. 208 OECD GUIDELINES FOR THE TESTING OF CHEMICALS. Terrestrial Plant Test: Seedling Emergence and Seedling Growth Test. 21p. 2006.

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

OLIVEIRA, L. S. de. Avaliação da toxicidade de efluente kraft após tratamento por processos oxidativos avançados, Trabalho de Conclusão de Curso – Curitiba, PR. 2013.

OLLER, I.; SÁNCHEZ-PÉREZ, S. M. E. J. A. Combination of Advanced Oxidation Processes and biological treatments for wastewater decontamination - A review. **Science of the Total Environment**, v. 409, p. 4141-4166, 2011.

OTURAN, M. A. et al. Oxidation pathways of malachite green by Fe³⁺-catalyzed electro-Fenton process. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 82, p. 244–254, 2008.

PANIZZA, M.; CERISOLA, G. Direct And Mediated Anodic Oxidation of Organic Pollutants. **American Chemical Society**, v. 109, n. 12, p. 6541–6569, 2010.

PALÁCIO, S. M. Toxicity assessment from electro-coagulation treated-textile dye wastewaters by bioassays. **J. Hazard. Mater.**, v.172, p.330–337, 2009.

PARK, J.-H.; CHO, I.-H.; CHANG, S.-W. Comparison of Fenton and Photo-Fenton Processes for Livestock Wastewater Treatment. **Journal of Environmental Science and Health Part B**, v. 41, p. 109-120, 2006

PEREIRA FILHO, RODRIGUES EDENIR. Planejamento fatorial em química: Maximizando a obtenção de resultados. Editora da Universidade Federal de São Carlos, EdUFSCar, 2015

PETROBRAS DISTRIBUIÇÃO ALAGOAS. Tarifas convencionais (Resolução ANEEL Nº 2.306 de 26/09/2017). Homologa o resultado do Reajuste Tarifário Anual de 2017 da Companhia Energética de Alagoas - Ceal, a vigorar a partir de 28 de setembro de 2017, e dá outras providências. **Agência nacional de energia elétrica**. Maceió, 2017

POWER, E.A.; BOUMPHREY, R.S. Ecotoxicology, International Trends in Bioassay Use for **Effluent Management**, 13, 377–398, 2004

RAJESHWAR, K.; IBANEZ, J. **Environmental Electrochemistry: Fundamentals and Applications in Pollution Sensors and Abatement**. 3rd Edition. ed. New York: [s.n.], v. 1, 1997.

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 and Pigments**, v. 72, p. 1-7, 2007.

RIZZO, L. Bioassays as a tool for evaluating advanced oxidation. **Water Research**, v. 45, p. 4311-4340, 2011.

RIZZO, L. et al. Degradation of diclofenac by TiO₂ photocatalysis: UV absorbance kinetics and process evaluation through a set of toxicity bioassays. **Water Research**, v. 43, p. 979-988, 2009.

SANTOS, E. M. A. et al. Anaerobic reactor type UASB conjunction with process Fenton to remove color and chemical oxygen demand textile industry of synthetic wastewater. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 22, n. 2, p. 285-292, 2017.

SAUTCHÚK, C. A. et al. **Manual de Conservação e Reúso de Água Para a Indústria**. São Paulo: Federação e Centro das Indústrias do Estado de São Paulo, v. 4, 2013.

SCIELO. 2017. Disponível em: <<http://www.scielo.org/php/index.php>>. Acesso em: 28 Junho 2017.

SCOPUS. 2017. Disponível em: <<https://www.scopus.com/home.uri>>. Acesso em: 29 Junho 2017

SILVA, R.G.; AQUINO NETO, S.; DE ANDRADE, A.R. Electrochemical Degradation of Reactive Dyes at Different DSA[®] Compositions, **J. Braz. Chem. Soc.**, v. 22, p.126-133, 2011.

SILVA, A.J.C; SANTOS, E.V.; MORAIS,C.C.O.; MARTINEZ-HUITLE,C.A.; CASTRO,S.S.L. Electrochemical treatment of fresh, brine and saline produced water generated by petrochemical industry using Ti/IrO₂-Ta₂O₅ and BDD in flow reactor. **Chemical Engineering Journal**. v. 233, p.47-55,2013

SILVEIRA, J. E. et al. Electro activation of persulfate using iron sheet as low cost electrode. The role of the operating conditions. **Environmental Technology**, p. 1-9, May 2017.

SILVERSTEIN, R. M.; BASSLER, G. C. **Spectrometric identification of organic compounds**. Eighth. ed. New York: J. Chem. Educ, v. 11, 2014.

SOBRERO, M. C.; RONCO, A. Ensayo de toxicidad aguda con semillas de lechuga (*Lactuca sativa* L.). In: CASTILLO, G. **Ensayos toxicológicos y métodos de evaluación de calidad de aguas. Estandarización, intercalibración, resultados y aplicaciones**. Canada: IDRC/IMTA, 2004. Cap. 4, p. 71-79.

STASINAKIS, A. S. ADVANCED OXIDATION PROCESSES (AOPs) FOR WASTEWATER TREATMENT. **Global NEST Journal**, Greece, v. 10, n. 3, p. 376-385, June 2008.

SUN, J.-H. et al. A kinetic study on the degradation of p-nitroaniline by Fenton oxidation process. **Journal of Hazardous Materials**, Henan, PR China, v. 148, p. 172-177, February 2007.

TEIXEIRA, C. P. D. A.; JARDIM, W. D. F. Processos Oxidativos Avançados, Conceitos teóricos. **Caderno Temático**, Campinas, v. 3, p. 01-83, 2004.

TRASATTI S. Electrocatalysis: understanding the success of DSA®. **Electrochim. Acta.**, v.45, p.2377–2385, 2000.

UNESCO - Organização das Nações Unidas para a Educação, a Ciência e a Cultura. Águas residuais o recurso inexplorado. Relatório Mundial das Nações Unidas sobre o Desenvolvimento dos Recursos Hídricos 2017. Disponível em: <http://unesdoc.unesco.org/images/0024/002475/247552por.pdf>>. Acesso em março de 2018.

USEPA. UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY Ecological Effects Test Guidelines OPPTS 850.4200 Seed Germination/Root Elongation Toxicity Test. 6p. 1996.

VANHAECKE, P. et al. Proposal for a Short-Term Toxicity Test with *Artemia Nauplii*. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 5, p. 382-387, 1981.

VOSYLIENĖ, M.Z. Review of the methods for acute and chronic toxicity assessment of single substances, effluents and industrial waters. **Acta Zoologica Lituanica**, 2007, Vol. 17, Num. 1, 3-15.

WANG, J.; WANG, S. Removal of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) from wastewater: A review. **Journal of Environmental Management**, , v. 182, p. 620-640, 2016.

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

ZAGATO, P.A . Ecotoxicologia Aquática: Princípios e Aplicações. Bertoleti Eds. São Carlos. Editora RIMA. p. 1-12, 2008.

ZANTA, C. L. P. S. et al. Surfactant degradation by a catechol-driven Fenton reaction. **Journal of Hazardous Materials**, Maceió, Brazil, v. 178, p. 258-263, January 2010.

ZHANG, X. et al. Oxidative decomposition of azo dye C.I. Acid Orange 7 (AO7) under microwave electrodeless lamp irradiation in the presence of H₂O₂. **Journal of Hazardous Materials**, v. B134, p. 183-189, 2006.

ZUCCARI, M. L.; GRANER, C. A. F.; LEOPOLDO, P. R. Determinação da demanda química de oxigênio (DQO) em águas e efluentes por método colorimétrico alternativo. **Energ. Agric.**, Botucatu, v. 20, p. 69-82, 2005.