



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



LÚCIO DE MOURA GOMES

**TRATAMENTO DE EFLUENTE DA PISCICULTURA UTILIZANDO OS
PROCESSOS FENTON E ELETROQUÍMICO: EFICIÊNCIA E TOXICIDADE**

Maceió
2016

LÚCIO DE MOURA GOMES

**TRATAMENTO DE EFLUENTE DA PISCICULTURA UTILIZANDO OS
PROCESSOS FENTON E ELETROQUÍMICO: EFICIÊNCIA E TOXICIDADE**

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

ORIENTADORA: PROF^a. Dr^a. CARMEM LÚCIA DE PAIVA E SILVA ZANTA

COORIENTADOR: PROF. Dr. JOSEALDO TONHOLO

Maceió

2016

Catlogação na fonte
Universidade Federal de Alagoas
Biblioteca Central
Divisão de Tratamento Técnico
Bibliotecário Responsável: Valter dos Santos Andrade

G633t	Gomes, Lúcio de Moura. Tratamento e efluente da piscicultura utilizando os processos fenton eletroquímico : eficiência e toxicidade / Lúcio de Moura Gomes. – 2016. 117 f. : il Orientadora: Carmem Lúcia de Paiva e Silva Zanta. Coorientador: Josealdo Tonholo. Tese (doutorado em Química e Biotecnologia) – Universidade Federal de Alagoas. Instituto de Química e Biotecnologia. Programa de Pós-Graduação em Química e Biotecnologia. Maceió, 2016. Bibliografia. f. 89-105. 1. Tratamento de efluentes. 2. Efluente da piscicultura. 3. Fenton - Reação. 4. Eletroquímica. 5. Toxicidade. I. Título. CDU: 544.653.2/.3
-------	--

LÚCIO DE MOURA GOMES

**TRATAMENTO DE EFLUENTE DA PISCICULTURA UTILIZANDO OS
PROCESSOS FENTON E ELETROQUÍMICO: EFICIÊNCIA E TOXICIDADE**

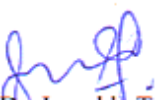
**Tese apresentada à Universidade Federal de Alagoas,
como requisito para obtenção do grau de Doutor em
Ciências.**

FOLHA DE APROVAÇÃO

Membros da Comissão Julgadora da Defesa de Tese do Doutorando **Lucio de Moura Gomes** intitulada: **“Tratamento de efluente da piscicultura utilizando os processos fenton e eletroquímico: eficiência e toxicidade”** apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química e Biotecnologia da Universidade Federal de Alagoas no dia 27 de outubro de 2016, às 08h30, na Sala de Aulas do PPGQB, na Universidade Federal de Alagoas.

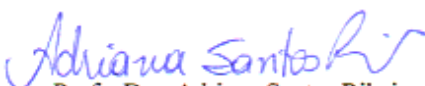
COMISSÃO JULGADORA

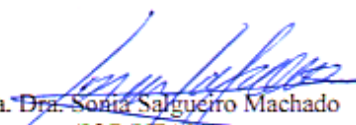

Profa. Dra. Carmem Lucia de Paiva e Silva Zanta
(Orientadora – PPGQB/IQB/UFAL)


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


Prof. Dr. Abel Coelho da Silva Neto
(IFAL)


Prof. Dr. Elton Lima Santos
(CECA/UFAL)


Profa. Dra. Adriana Santos Ribeiro
(PPGQB/IQB/UFAL)


Profa. Dra. Sonia Salgueiro Machado
(IQB/UFAL)

AGRADECIMENTOS

À Deus, em primeiro lugar, por ter me dado o dom da vida e a força para vencer todos os obstáculos até chegar aqui.

Aos meus pais, José Anacleto e Maria Luci, meus irmãos e sobrinhos e toda minha família que sempre estiveram presentes nos momentos que mais precisei e em especial a minha irmã Luciene, pessoa que mais me incentivou a estudar;

À Professora Dr^a. Carmem Lúcia de Paiva e Silva Zanta em especial, pelo apoio, paciência, orientação e ainda ter que me aguentar por seis anos (Mestrado e Doutorado), pessoa pelo qual me ensinou bastante, e que tomarei como espelho.

Ao Professor Dr Josealdo Tonholo, por toda atenção, contribuição no trabalho e oportunidades valiosas de aprendizado;

Ao Professor Nivaldo pelos conselhos e ensinamentos;

À Professora Dr^a. Sônia Salgueiro Machado pelo trabalho em conjunto;

Ao Professor Wagner Roberto pelo apoio e disposição presente;

Aos que fazem parte do laboratório de eletroquímica, pelas contribuições e pelo ambiente de amizade;

Aos que fazem parte do laboratório da professora Sônia, pelo trabalho em conjunto;

À Jaqueline, por trabalharmos durante todo o doutorado, onde aprendi bastante;

Agradeço à CAPES pelo apoio financeiro, que sem este apoio não seria possível concluir mais esta etapa;

Enfim, a todos que contribuíram direta ou indiretamente para a conclusão deste trabalho, o meu obrigado.

Um dia você vai olhar para trás
e ver que os problemas eram, na verdade,
os degraus que te levaram à vitória.

RESUMO

A piscicultura é um importante processo de produção de alimentos que busca atender o crescimento populacional, porém pode ser uma fonte poluidora, gerando grandes volumes de água contaminada, causando poluição ambiental. Visando minimizar esse impacto, esse trabalho teve como objetivo avaliar a eficiência de dois processos oxidativos avançados no tratamento de efluente real gerado pela piscicultura, a reação de Fenton e a eletroquímica. Os tratamentos foram realizados em escalas, piloto (60 L) e de bancada (250 mL). A eficiência das reações foi avaliada pela redução da turbidez e DQO (Demanda Química de Oxigênio) do efluente, bem como a toxicidade do efluente após o tratamento frente à germinação da alface (*Lactuca sativa*) e mortalidade e comportamento sensorial da tilápia do Nilo (*Oreochromis niloticus*). Para a reação de Fenton, avaliou-se a influência da concentração dos seus reagentes (Fe^{2+} e H_2O_2), e para o processo eletroquímico avaliou-se a densidade de corrente aplicada e o eletrólito suporte (Na_2SO_4 , H_2SO_4 e NaCl). De acordo com os resultados das análises físico-químicas, os dois processos apresentaram alta eficiência no tratamento deste efluente, com reduções de 99% (turbidez) e 95% (DQO), para a reação de Fenton seguida de floculação, e para o processo eletroquímico as reduções foram de 95% (turbidez) e 89% (DQO). No processo eletroquímico a eficiência foi associada à oxidação direta e indireta dos poluentes e flotação do material particulado através dos gases eletrogerados. Nos ensaios toxicológicos dos reagentes de Fenton com sementes da alface, as concentrações de Fe^{+2} não apresentaram toxicidade, já as concentrações de H_2O_2 indicaram elevado grau toxicológico. Os ensaios com tilápia do Nilo corroboraram com os resultados das sementes da alface. Após o tratamento com reação de Fenton o efluente tratado com 10 mmol L^{-1} de H_2O_2 e $0,5 \text{ mmol}$ de Fe^{2+} apresentou os mesmos índices de germinação e crescimento da radícula do efluente bruto, já nos testes com tilápia do Nilo o efluente apresentou considerável toxicidade, possivelmente devido a peróxido residual. No processo eletroquímico os melhores resultados foram obtidos quando empregado H_2SO_4 como eletrólito suporte e a menor densidade de corrente (10 mA cm^{-2}). Os testes toxicológicos com alface e tilápia do Nilo indicaram que o efluente tratado apresenta baixa toxicidade com índice de germinação e de crescimento da radícula da alface igual a do controle, e com tilápia do Nilo o índice de mortalidade foi nulo, mesmo após 96h de contato dos peixes com o efluente tratado. As técnicas aplicadas neste estudo apresentaram alta eficácia no tratamento do efluente real da piscicultura, tornando-o adequado para descarte ou mesmo reutilizado em sistema de ciclo fechado.

Palavras-Chave: Efluente da Piscicultura. Tratamento de Efluente. Reação de Fenton. Processo Eletroquímico. Toxicidade Aguda.

ABSTRACT

Fish farming is an important process of food production that seeks to meet the population growth, however is a source of pollution generating large volumes of contaminated water, causing environmental pollution. In order to minimize this impact, this study aimed to evaluate the efficiency of two advanced oxidative techniques to treat real effluent from fish farming, the Fenton reaction and electrochemistry. Treatments were carry out on a pilot scale (60L) and laboratory scale (250 mL). The efficiency of the reactions was assessed by the reduction of turbidity and COD of the effluent, as well as the toxicity of the effluent after treatment in germination lettuce (*Lactuca sativa*) and mortality and sensory performance of the Nile tilapia (*Oreochromis niloticus*). For the Fenton reaction, it assessed the influence of the concentration of Fenton reagent (Fe^{2+} and H_2O_2), and the electrochemical process evaluated the applied current density and the supporting electrolyte (Na_2SO_4 , H_2SO_4 and NaCl). According to the results of the physicochemical analyzes, both technologies were also effective in the treatment of this effluent, with reductions of 99% and 95% of the turbidity and COD respectively, for the Fenton reaction followed by flocculation; and 95% to 89% in turbidity and COD respectively, for the electrochemical process. In the electrochemical process the efficiency was associated with direct and indirect oxidation of pollutants and flotation of the particulate material through electrogenerated gas. In toxicological test of Fenton reagent with lettuce seeds, the Fe^{2+} concentrations showed no toxicity, since the H_2O_2 concentrations indicated high toxicity. Tests with Nile tilapia corroborate the results of lettuce seeds. After the treatment with Fenton's reaction effluent treated with 10 mmol of $\text{H}_2\text{O}_2 \text{ L}^{-1}$ and 0.5 mmol Fe^{2+} had the same germination and root growth rates of the raw wastewater, as in the tests with Nile tilapia effluent showed considerable toxicity, possibly due to residual peroxide. In the electrochemical process the best results were obtained when employed the H_2SO_4 as supporting electrolyte and the lowest current density (10 mA cm^{-2}). The toxicology tests with lettuce and Nile tilapia indicated that the treated effluent has low toxicity with germination rate and lettuce radicle growth equal to control, and Nile tilapia the mortality rate was zero, even after 96 hours of fish contact with the treated effluent. The techniques applied in this study showed high efficiency in the treatment of real effluent from fish farming, making it adequate for disposal or reutilization.

Keywords: Effluent from fish farming; Effluent treatment; Fenton reaction; Electrochemical process; Acute toxicity.

LISTA DE SIGLAS

CE – Consumo Energético

CRA - Comprimento da Radícula na Amostra

CRC - Comprimento da Radícula no Controle Negativo

DQO - Demanda Química de Oxigênio

ENH - Eletrodo Normal de Hidrogênio

IC₅₀ - Inibição de Crescimento 50%

ICR – Índice de Crescimento Radicular

IG – Índice de Germinação

NTU - Unidade de Turbidez Nefelométrica

PA - Para Análise

POAs - Processos Oxidativos Avançados

POPs – Poluentes Orgânicos Persistentes

RDCl - Reação de Desprendimento de Cloro

RDO - Reação de Desprendimento de Oxigênio

RDH - Reação de Desprendimento de Hidrogênio

SGA - Sementes Germinadas da Amostra

SGC - Sementes Germinadas no Controle Negativo

USEPA - United States Environmental Protection Agency

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Distribuição de água no planeta.....	19
Figura 2 - Participação relativa das regiões brasileiras na produção da aquicultura em 2014.	22
Figura 3 - Sistema de produção em tanques escavados.....	24
Figura 4 - Sistemas de tanques-rede em água doce.....	26
Figura 5 - Sistemas de fluxo contínuo (raceway) em tanques retangulares.	27
Figura 6 - Estruturas de cultivo utilizadas na engorda de organismos aquáticos.....	27
Figura 7 - Fluxograma indicando como é formado os sedimentos em tanques da piscicultura. Dados baseado na taxa de conversão alimentar de 1:1,5 (matéria seca).	29
Figura 8 - Organograma com os processos biológico, físico e químico, utilizados no tratamento de efluentes industriais.	31
Figura 9 - Processo da reação entre sais de Fe^{2+} com H_2O_2	36
Figura 10 - Mecanismo de oxidação direta e indireta.	46
Figura 11 - Mecanismos de oxidação anódica da matéria orgânica com cloro ativo. (a) A transferência eletrônica direta entre o poluente orgânico e a superfície do eletrodo; (b) A oxidação indireta reversível com cloro ativo (gas cloro, ácido hipocloroso ou hipoclorito) eletrogerado a partir da oxidação de íons cloreto presente no efluente tratado; e (c) A oxidação indireta irreversível por meio de radicais hidroxilas obtidos a partir da hidrólise da água.	47
Figura 12 - Diagrama de especiação para as espécies de cloro ativo calculado a 25°C e 1 atm.	50
Figura 13 - Tanque de Piscicultura do Centro de Ciências Agrárias da UFAL.	59
Figura 14 - Caracterização do efluente bruto da piscicultura (E.B.P.).....	59
Figura 15 - a) fonte de alimentação, b) eletrodos, c) barra magnética, d) agitador magnético e e) termômetro.	62
Figura 16 - Turbidez do efluente em função do tempo da reação de Fenton e seguida de floculação.....	68
Figura 17 - DQO do efluente em função do tempo da reação de Fenton e seguida de floculação.....	68
Figura 18 - Porcentagem de redução da turbidez e DQO do efluente após a reação de Fenton seguida de floculação.....	69
Figura 19 – Influência dos reagentes de Fenton separados (Fe^{2+} e H_2O_2) no IG e ICR da <i>L. sativa</i>	71
Figura 20 - Toxicidade aguda com sementes de alface, após as reações de Fenton A, B, C e D.	71

Figura 21 - Turbidez do efluente em função do tempo da reação de Fenton, seguida de floculação.....	74
Figura 22 - DQO do efluente em função do tempo da reação de Fenton, seguida de floculação.	75
Figura 23 - Porcentagem de redução da Turbidez e DQO do efluente após a reação de Fenton seguida de floculação.....	75
Figura 24 - Curva de calibração do H_2O_2 utilizada para determinação do peróxido de hidrogênio residual das reações Fenton.	77
Figura 25 - Acompanhamento da concentração de peróxido de hidrogênio durante e após a reação de Fenton em função do tempo (h). Concentração de H_2O_2 inicial 10 mmol L^{-1}	78
Figura 26 - Índice de germinação e índice de crescimento radicular da alface após 96 horas de exposição ao efluente de piscicultura tratado por reação de Fenton seguida de floculação.....	79
Figura 27 - Alterações comportamentais individuais dos peixes: tempo (%) nas áreas do tanque.	82
Figura 28 - Alterações comportamentais individuais dos peixes: velocidade média de natação.	82
Figura 29 - Alterações comportamentais individuais dos peixes: velocidade máxima.....	83
Figura 30 - Alterações comportamentais individuais dos peixes: distância total percorrida. ..	84
Figura 31 - Alterações comportamentais individuais dos peixes: freezing.	84
Figura 32 – Redução da turbidez normalizada durante o tratamento do efluente por processo eletroquímico de oxidação avançada, utilizando Na_2SO_4 como eletrólito suporte em diferentes densidades de corrente.....	87
Figura 33 - Redução DQO normalizada durante o tratamento do efluente por processo eletroquímico de oxidação avançada, utilizando Na_2SO_4 como eletrólito suporte em diferentes densidades de corrente.....	87
Figura 34 – Redução da turbidez normalizada durante o tratamento do efluente por processo eletroquímico de oxidação avançada, utilizando H_2SO_4 como eletrólito suporte em diferentes densidades de corrente.....	89
Figura 35 – Redução da DQO normalizada durante o tratamento do efluente por processo eletroquímico de oxidação avançada, utilizando H_2SO_4 como eletrólito suporte em diferentes densidades de corrente.....	89
Figura 36 – Redução da turbidez normalizada durante o tratamento do efluente por processo eletroquímico de oxidação avançada, utilizando $NaCl$ como eletrólito suporte em diferentes densidades de corrente.....	91
Figura 37 – Redução da DQO normalizada durante o tratamento do efluente por processo eletroquímico de oxidação avançada, utilizando $NaCl$ como eletrólito suporte em diferentes densidades de corrente.....	91

Figura 38 - Percentual de redução de turbidez do efluente, após o tratamento por processo eletroquímico de oxidação avançada em diferentes, eletrólitos e densidades de corrente.	93
Figura 39 - Percentual de redução de DQO do efluente, após o tratamento por processo eletroquímico de oxidação avançada em diferentes, eletrólitos e densidades de corrente.	93
Figura 40 - Estudo do custo energético para as reações eletroquímicas de oxidação avançada.	97
Figura 41 - Toxicidade apresentada após a utilização da concentração de $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ dos seguintes eletrólitos suporte Na_2SO_4 , H_2SO_4 e NaCl em reações eletroquímicas de oxidação avançada.	98
Figura 42 - Toxicidade apresentada após a utilização da concentração de $0,025 \text{ mol L}^{-1}$ dos seguintes eletrólitos suporte Na_2SO_4 , H_2SO_4 e NaCl em reações eletroquímicas de oxidação avançada.	98
Figura 43 - Percentual de redução da DQO e turbidez do efluente real da piscicultura após o tratamento por processo eletroquímico de oxidação avançada em condição otimizada.	99
Figura 44 - Teste de toxicidade aguda com sementes de alface após o tratamento do efluente real da piscicultura em escala piloto por processo eletroquímico de oxidação avançada em condição otimizada.	100

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Distribuição percentual dos recursos hídricos brasileiros por suas regiões.	20
Tabela 2 - Potencial padrão de redução de alguns agentes oxidantes.	33
Tabela 3 - Sistemas típicos de processos oxidativos avançados.	34
Tabela 4 - Dados referentes à atração do radical hidroxila adsorvido junto à superfície de diversos eletrodos.	48
Tabela 5 - Estudo da variação da concentração de H_2O_2 e Fe^{2+}	67
Tabela 6 - Toxicidade aguda com os reagentes de Fenton (Fe^{+2} e H_2O_2), utilizando tilápia do Nilo.	73
Tabela 7 - Estudo da avaliação da concentração de Fe^{+2}	74
Tabela 8 - Análises do efluente bruto da piscicultura (E.B.P.) e tratado com reação de Fenton em diferentes concentrações de Fe^{2+}	80
Tabela 9 - Ensaio de toxicidade aguda com tilápia do Nilo (<i>Oreochromis niloticus</i>) após o efluente tratado por reação de Fenton em escala piloto.	85
Tabela 10 - Potenciais da célula medidos durante as reações eletroquímicas de oxidação avançada nos tempos pré-determinados.	95
Tabela 11 - Custo de energia do tratamento eletroquímico do efluente da piscicultura.	96
Tabela 12 - Teste de toxicidade com tilápia do Nilo após o tratamento do efluente real da piscicultura, por processo eletroquímico de oxidação avançada em condição otimizada.	101

SUMÁRIO

RESUMO.....	6
ABSTRACT	7
1 INTRODUÇÃO	16
2 REVISÃO DA LITERATURA	19
2.1 Água: o combustível da vida.....	19
2.1.1 Cenário das águas brasileiras.....	20
2.2 Aquicultura	21
2.2.1 Produção aquícola brasileira.....	21
2.2.2 Sistemas de produção	22
2.2.2.1 Sistema Extensivo	22
2.2.2.2 Sistema Semi-intensivo	22
2.2.2.3 Sistema Intensivo.....	23
2.2.2.4 Sistema Superintensivo	23
2.2.3 Tipos de tanques de criação de peixe	23
2.2.3.1 Tanques escavados	24
2.2.3.2 Tanques redes	25
2.2.3.3 Tanques de alto fluxo (Raceways).....	26
2.2.4 Impactos dos efluentes de aquicultura.....	28
2.3 Tipos de processos de tratamento de efluentes: físicos, químicos e biológicos.	30
2.3.1 Processos físicos.....	31
2.3.2 Processos químicos.....	32
2.3.3 Processos biológicos.....	32
2.4 Processos químicos oxidativos	32
2.4.1 Reação de Fenton.....	35
2.4.1.1 Concentração de Fe^{+2}	38
2.4.1.2 Concentração de H_2O_2	39
2.4.1.3 Valor do pH	39
2.4.1.4 Coagulação/floculação.....	40
2.4.2 Reação eletroquímica de oxidação avançada	42
2.4.2.1 Eletrocoagulação	43
2.4.2.2 Eletroflotação.....	43
2.4.2.3 Oxidação eletroquímica.....	44
2.4.2.5 Reações paralelas durante oxidação eletroquímica.....	47
2.4.2.5.1 Reações de desprendimento de oxigênio (RDO).....	47
2.4.2.5.2 Reações de desprendimento de cloro (RDCI).....	49

2.5 Análises químicas.....	50
2.5.1 Demanda Química de Oxigênio (DQO)	51
2.5.2 Turbidez.....	52
2.6 Análises ecotoxicológicas.....	52
2.6.1 Toxicidade aguda.....	53
2.6.2 Toxicidade crônica	53
2.6.3 Organismos testes	53
2.6.3.1 Ensaios com sementes da alface (<i>Lactuca sativa</i>).....	54
2.6.3.1.1 Testes de Germinação e Crescimento Radicular	54
2.6.3.2 Ensaios com tilápia do Nilo (<i>Oreochromis niloticus</i>)	55
3 OBJETIVOS	57
3.1 Objetivo geral.....	57
3.2 Objetivos específicos.....	57
4 METODOLOGIA.....	58
4.1 Reagentes	58
4.2 Equipamentos e acessórios.....	58
4.3 Coleta do efluente de piscicultura	58
4.4 Reação de Fenton.....	60
4.4.1 Procedimento experimental	60
4.5 Reação eletroquímica de oxidação avançada	61
4.5.1 Preparação dos eletrodos - Ânodos Dimensionalmente Estáveis (ADE).....	61
4.5.2. Procedimento experimental	61
4.5.3. Consumo energético e parâmetros de monitoramento da eficiência.	62
4.7 Análises toxicológicas	63
4.7.1 Ensaios de toxicidade aguda com sementes da alface (<i>Lactuca sativa</i>).....	63
4.7.2. Ensaios de toxicidade aguda com tilápia do Nilo (<i>Oreochromis niloticus</i>)	64
4.7.2.1. Aclimação dos peixes tilápia do Nilo (<i>Oreochromis niloticus</i>).....	65
4.7.2.2. Experimentação dos ensaios toxicológicos agudo e crônico com tilápia do Nilo (<i>Oreochromis niloticus</i>).....	65
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	67
5.1 Reação de Fenton em escala de bancada	67
5.1.1. Teste de toxicidade após reações de Fenton em escala de bancada	70
5.1.1.1. Ensaios de toxicidade aguda com alface após reação de Fenton em escala de bancada	70

5.1.1.2. Ensaio de toxicidade aguda com tilápia do Nilo (<i>Oreochromis niloticus</i>) com os reagentes de Fenton separados e após a reação.	72
5.2 Reação de Fenton em escala piloto.....	73
5.2.1 Determinação do peróxido de hidrogênio residual.....	76
5.2.2 Teste de toxicidade após reações de Fenton em escala piloto.....	79
5.2.2.1 Ensaio de toxicidade aguda com alface (<i>Lactuca sativa</i>) após reação de Fenton em escala piloto.....	79
5.2.2.2 Ensaio de toxicidade aguda com tilápia do Nilo (<i>Oreochromis niloticus</i>) após reação de Fenton em escala piloto	81
5.3 Reações eletroquímicas de oxidação avançada em escala de bancada	86
5.3.1 Estudo do eletrólito suporte e da densidade de corrente em escala de bancada.....	86
5.3.2 Consumo energético das reações eletroquímicas	94
5.3.3 Teste de toxicidade após o estudo com eletrólito suporte e densidade de corrente.....	97
5.3.3.1 Ensaio de toxicidade aguda com sementes da alface (<i>Lactuca sativa</i>) após reação eletroquímica de oxidação avançada em escala de bancada.....	97
5.4. Reação eletroquímica de oxidação avançada aplicada em escala piloto	99
5.4.1 Aplicação da reação otimizada em escala piloto	99
5.4.2 Ensaio de toxicidade aguda com sementes da alface (<i>Lactuca sativa</i>) após reação eletroquímica de oxidação avançada em escala piloto	100
5.4.3 Ensaio de toxicidade aguda com tilápia do Nilo (<i>Oreochromis niloticus</i>) após reação eletroquímica de oxidação avançada em escala piloto	101
6 CONCLUSÕES.....	102
REFERÊNCIAS	104

1 INTRODUÇÃO

A água é um recurso essencial para o desenvolvimento econômico, para a produção de energia e a produção industrial. Sendo um recurso natural essencial para a espécie humana e para o funcionamento dos ecossistemas, seu valor econômico e sua importância estratégica são reconhecidos como promotores das economias locais, regionais, das bacias hidrográficas e dos continentes. Há uma relação direta de causa e efeito entre água e desenvolvimento econômico (JIMENEZ-CISNEROS, 2015).

Segundo a FAO (2014) em todo o mundo, 70% do consumo total de água doce é destinado à agricultura, chegando a 90% em países subdesenvolvidos, o consumo da área industrial, incluindo a produção de energia, chega a 20% e o doméstico 10%.

Assim como a agropecuária, o acentuado crescimento da aquicultura nos últimos anos está relacionado com a necessidade de aumento da produção de alimentos para o abastecimento da população mundial, tornando essa atividade de cultivo um importante agronegócio em escala mundial. Entretanto, para atender essa demanda, densidades de estocagem cada vez mais altas têm sido utilizadas nos sistemas de criação, e isso pode acarretar alterações nas funções fisiológicas e bioquímicas dos peixes, além de causar impactos ambientais, principalmente a eutrofização do meio natural decorrente da descarga de efluentes de viveiros (TOLEDO et al., 2003).

A cadeia de produção da aquicultura no Brasil compõe-se das principais modalidades: piscicultura, carcinocultura, malacocultura e ranicultura. Entre essas culturas, a piscicultura é uma atividade que pode gerar grandes volumes de resíduos líquidos de potencial degradação ambiental. As fezes dos peixes, os nutrientes derivados da ração não consumida e várias substâncias químicas utilizadas para a reversão sexual e controle de parasitas e doenças, são alguns resíduos encontrados nesses efluentes (ZANIBONE, 1997; FARIA, 2013). A descarga desse tipo de efluente nos cursos de águas naturais pode causar poluição, prejudicando diretamente as comunidades aquáticas do corpo receptor, reduzindo a qualidade da água destinada a outros usos e benefícios (SILAPAJARN; BOYD, 2005). O fósforo é o principal nutriente na produção primária em ecossistemas de água doce e o excesso desse elemento no efluente causa eutrofização artificial de ambientes aquáticos (MCDANIEL et al. 2005).

Diante deste cenário, é muito importante o desenvolvimento de tecnologias limpas capazes de remover os poluentes presentes no efluente antes do lançamento nos corpos receptores (ALTENHOFEN; RODRIGUES; GONÇALVES, 2011).

Os Processos Oxidativos Avançados (POAs) se apresentam como alternativa para tratamento deste tipo de efluente. Os POAs têm objetivo de mineralizar ou diminuir a recalcitrância dos compostos orgânicos mais complexos, de modo a convertê-los em substâncias biodegradáveis ou inertes, como dióxido de carbono, água e compostos inorgânicos, diferentemente dos métodos que envolvem somente transferência de fase (MARMITT et al., 2010).

Os POAs são baseados na geração do radical hidroxila ($\text{HO}^\bullet$), altamente reativo devido ao seu alto potencial padrão de redução (2,8 V), o qual é capaz de desencadear uma série de reações que têm a capacidade de destruir completamente muitos poluentes orgânicos. Quando a mineralização dos compostos orgânicos não é completa, os POAs podem transformar compostos altamente complexos em substâncias que são mais facilmente degradadas por processos biológicos (FREIRE, 2012).

A reação de Fenton e o processo eletroquímico de oxidação avançada são algumas das tecnologias empregadas para se produzir radicais hidroxilas. A reação de Fenton consiste na combinação de um sal de ferro com peróxido de hidrogênio em meio ácido produzindo o radical hidroxila ($\text{HO}^\bullet$), os quais atacam o composto orgânico podendo levar à sua completa mineralização a CO_2 e H_2O ou, quando resulta em uma mineralização parcial, geralmente ocorre um aumento da biodegradabilidade dos poluentes e, neste caso, os compostos orgânicos residuais podem ser removidos por meio de tratamento biológico. A eficiência do processo de oxidação do reagente Fenton depende da razão H_2O_2 / carbono orgânico, do teor de matéria orgânica, pH, temperatura e concentração de ferro, sendo que diferentes condições de operação podem ser empregadas de modo a alcançar a eficiência máxima na degradação dos poluentes orgânicos, dependendo do tipo de efluente a ser tratado (ARAUJO; COSSICH; TAVARES, 2009).

O processo eletroquímico de oxidação avançada se dá mediante a aplicação de uma corrente elétrica em uma célula eletroquímica, composta por um ou mais pares de eletrodos, e, quando polarizados, produzem reações de oxi-redução. Nesse processo, o material anódico que é revestido por óxidos metálicos são capazes de promover a geração de radicais hidroxilas ($\text{HO}^\bullet$) (GUERRINI; TRASATTI, 2006).

A partir da geração dos radicais hidroxilas, uma série de reações pode levar à oxidação ou mineralização do poluente. O grau de degradação depende, dentre outros fatores, do material anódico empregado e do meio reacional (COMNINELLIS; DE BATTISTI, 1996).

Dessa forma, o objetivo deste trabalho é aplicar a reação de Fenton e o processo eletroquímico de oxidação avançada no efluente gerado pela piscicultura, avaliando a

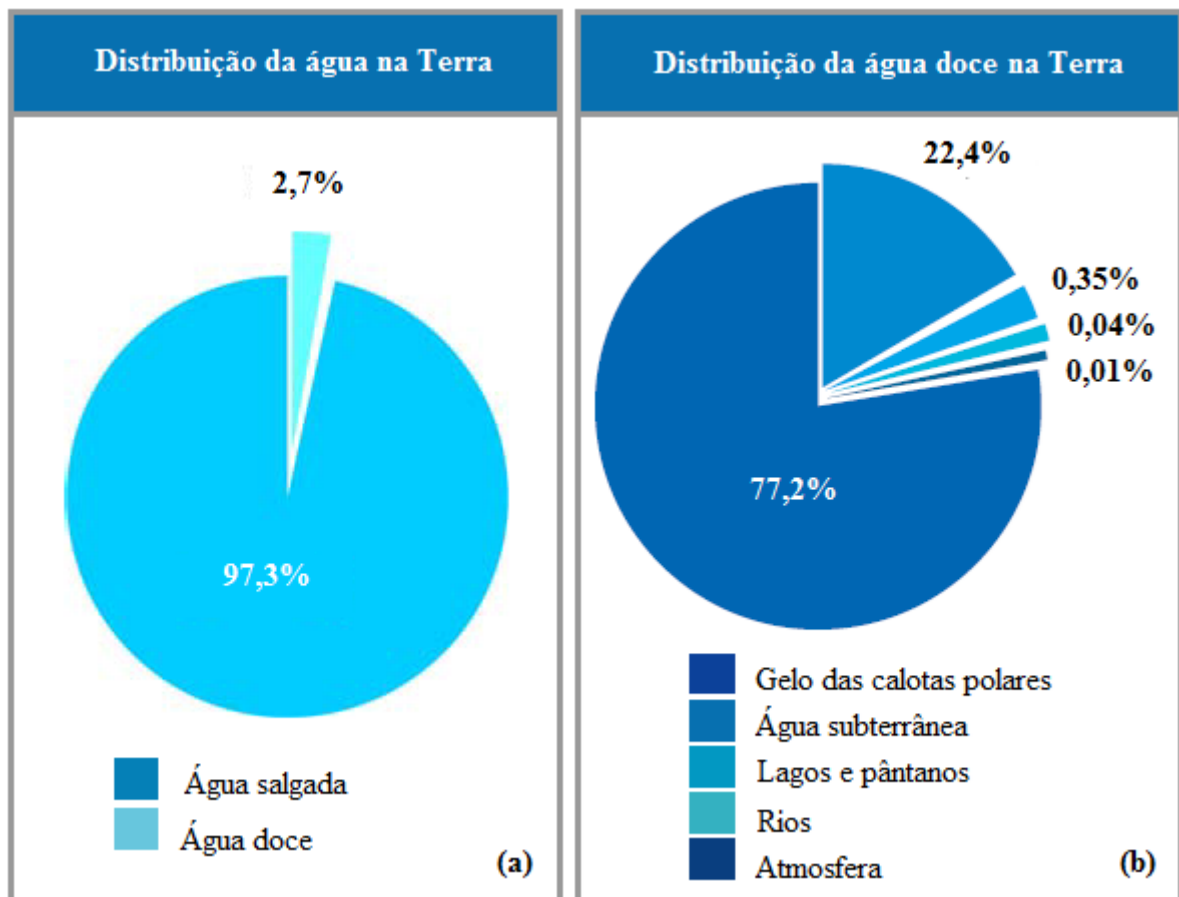
eficiência do tratamento com as análises químicas (turbidez e DQO) e o grau de toxicidade deste efluente após o tratamento, com bioensaios em sementes da alface (*Lactuca sativa*) e com tilápia do Nilo (*Oreochromis niloticus*).

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Água: o combustível da vida

Recurso natural de valor econômico, estratégico e social, essencial à existência, ao bem-estar do homem e à manutenção dos ecossistemas, a água é o maior bem da humanidade. Quem pensa que tanta água está disponível para o consumo humano está enganado, pois somente 2,7% são de água doce e grande parte está congelada ou embaixo da superfície do solo. (VIEIRA; COSTA; BARRÊTO, 2006). As figuras 1a e 1b mostram a distribuição de água no planeta.

Figura 1 - Distribuição de água no planeta.



Fonte: (VIEIRA; COSTA; BARRÊTO, 2006)

Embora o Brasil tenha uma posição privilegiada no mundo em relação à disponibilidade de recursos hídricos, há disparidades regionais importantes. Na região Nordeste, por exemplo, existem áreas cuja disponibilidade de água por habitante/ano é menor

que o mínimo de 2.000 litros recomendados pela ONU (BICUDO; TUNDISI; SCHEUENSTUHL, 2010).

2.1.1 Cenário das águas brasileiras

O Brasil é um país privilegiado com relação à disponibilidade de água, detém 53% do manancial de água doce disponível na América do Sul e possui o maior rio do planeta (rio Amazonas). Embora o país seja detentor de um vasto estoque de água, essa se distribuiu de maneira desigual. A tabela 1 permite verificar que a região Norte é a que detém maior parcela desse recurso (68,5%), seguida pela Centro-Oeste (15,7%), Sul (6,5%), Sudeste (6%) e Nordeste (3,3%). Há que se destacar, ainda, que embora a região Norte seja a que apresenta maior concentração de água, em seus limites, é a segunda menor região em relação à população. Já a região Sudeste concentra 42,65% da população e responde por apenas 6% dos recursos hídricos brasileiros. Em situação análoga a da região Sudeste encontra-se a região Nordeste que concentra 28,91% da população e responde por, somente, 3,3% da água existente no Brasil (BARROS; AMIN, 2007).

Tabela 1 - Distribuição percentual dos recursos hídricos brasileiros por suas regiões.

Região	Recurso (%)	Superfície (%)	População (%)
Norte	68,50	45,30	6,98
Centro-Oeste	15,70	18,80	6,41
Sul	6,50	6,80	15,05
Sudeste	6,00	10,80	42,65
Nordeste	3,30	18,30	28,91

Fonte: (BARROS; AMIN, 2007)

No entanto, a desigualdade brasileira existente, no tocante a disponibilidade dos recursos hídricos, aliada com o desmatamento, o lançamento de esgotos em rios e córregos, a expansão desordenada dos centros urbanos e a gestão inadequada dos ecossistemas aquáticos, terminam por gerar problemas que conduzem a escassez do recurso (BARROS; AMIN, 2007).

A escassez e o uso abusivo da água doce constituem uma ameaça crescente ao desenvolvimento e à proteção do meio ambiente. A saúde e o bem-estar de milhões de pessoas, a alimentação, o desenvolvimento sustentável e os ecossistemas estão em perigo. É

necessário e urgente que a gestão dos recursos hídricos se efetue de forma mais competente e eficaz. Essa conclusão não é apenas teórica, nem se refere a um futuro remoto. O problema é atual e afeta toda a humanidade. A própria urbanização, o crescimento industrial e tecnológico e a poluição que advêm destas mudanças tornam o prover de água potável uma tarefa difícil. Portanto, faz-se necessário um gerenciamento e uma política séria destes escassos recursos, com um controle radical da poluição (FERNANDES, 2009).

2.2 Aquicultura

O conceito do segmento da aquicultura é compreendido pela combinação da pesca e agricultura. Porém, os conceitos da agricultura se aplicam melhor à aquicultura, já que ambas as atividades têm como pilar principal o ato de cultivar. Já a pesca é semelhante à caça, pois o conceito melhor se aproxima da extração/captura. A aquicultura é o cultivo de organismos aquáticos, como peixes, crustáceos, moluscos e plantas aquáticas, a qual envolve o cultivo de água doce e de água salgada em organismos sob condições controladas. A aquicultura é responsável pela produção da metade dos peixes e moluscos consumidos diretamente pela população mundial (SEBRAE, 2015).

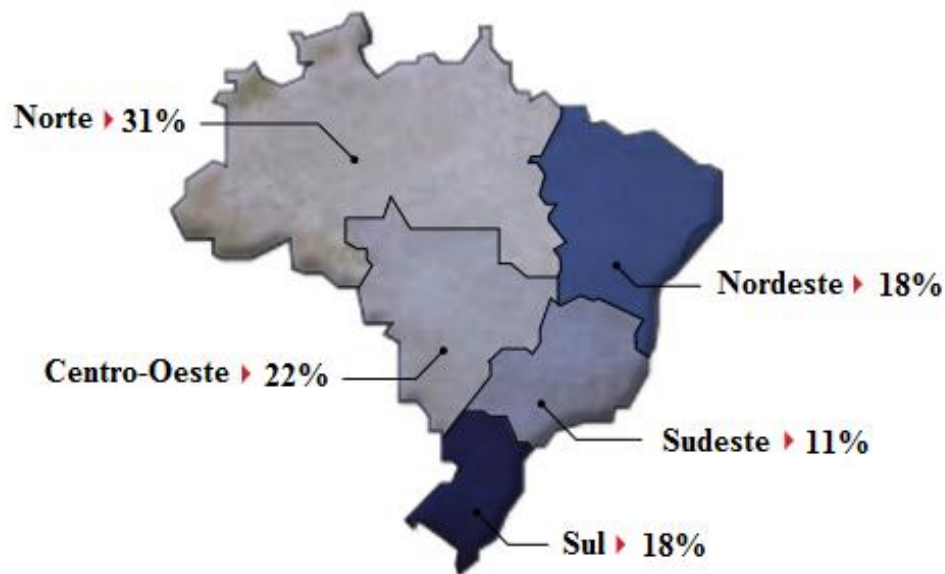
2.2.1 Produção aquícola brasileira

Em 2014, segundo o IBGE, as 27 Unidades da Federação e os 2871 municípios brasileiros apresentaram uma produção de R\$ 3,87 bilhões em produtos da aquicultura, sendo a maior parte (70,2%) oriunda da criação de peixes, seguida pela criação de camarões (20,5%) (IBGE, 2014).

A cadeia de produção da aquicultura no Brasil compõe-se das principais modalidades: piscicultura (criação de peixes), carcinocultura (camarões) e malacocultura (moluscos: ostras, mexilhões e escargot). Ainda, outras modalidades de produção aquática, como a ranicultura (rãs) e o cultivo de algas, que são praticadas, mas em menor escala (FAO, 2014).

Em destaque, a produção total da piscicultura brasileira foi de 474,33 mil toneladas em 2014, representando um aumento de 20,9% em relação à registrada no ano anterior. Já na Região Norte, que em 2013 ficou à frente apenas da Região Sudeste, despontou na liderança da participação entre as grandes regiões. Esse crescimento da Região Norte, em 2014, foi impulsionado, sobretudo pelo Estado de Rondônia, que subiu para a primeira posição do ranking das Unidades da Federação (figura 2) (IBGE, 2014).

Figura 2 - Participação relativa das regiões brasileiras na produção da aquicultura em 2014.



Fonte: (IBGE, 2014), dados adaptados

2.2.2 Sistemas de produção

Os sistemas de produção são diferenciados conforme o grau de interferência do criador no ambiente aquícola (densidade de estocagem, práticas de manejo e uso de insumos), das trocas de água na unidade de criação e da produtividade. Segundo Faria et al (2013) os sistemas de produção de peixes podem ser classificados em:

2.2.2.1 Sistema Extensivo

Nesse sistema de criação, os peixes dependem do alimento natural presente no corpo d'água (açude, represa), não sendo utilizados ração e suplementos alimentares. Geralmente não há renovação contínua de água e nem maiores cuidados com a qualidade da água. A taxa de estocagem de peixes por viveiro é baixa, podendo ser utilizada uma ou mais espécies conjuntamente.

2.2.2.2 Sistema Semi-intensivo

São construídos viveiros próprios para a criação comercial, permitindo controle sobre o abastecimento e escoamento da água. São usadas a calagem e a fertilização para o

incremento do alimento natural, tornando a água levemente esverdeada, juntamente com o fornecimento regular de ração balanceada e controle da qualidade da água. É comum a utilização de duas ou mais espécies com hábitos alimentares diferentes (policultivo) e dependendo da espécie, qualidade de ração, níveis de fertilização etc. A produtividade pode variar em torno de 8 mil a 10 mil quilos por hectare/ano. Todavia, em determinadas regiões brasileiras com pouca incidência de chuva, como no caso do semiárido, é possível a criação de peixes em viveiros sem circulação de água, desde que tenha o mínimo para compensar as perdas por evaporação e infiltração. Desta forma, de acordo com essas perdas é recomendada a recomposição do nível normal de água do viveiro. Nesse sistema, o volume de peixes no viveiro é menor em comparação ao sistema com renovação de água. É um sistema que exige muita atenção do piscicultor.

2.2.2.3 Sistema Intensivo

Neste sistema de criação os viveiros apresentam maior taxa de renovação de água, podendo utilizar aeração suplementar. Normalmente, a opção é pelo monocultivo, com densidades mais elevadas (dependendo da espécie, acima de 20 mil alevinos por hectare), utilizando-se ração de qualidade superior e maior frequência de alimentação. Este sistema permite atingir produtividade acima de 20 mil quilos por hectare/ano.

2.2.2.4 Sistema Superintensivo

Neste sistema, é utilizada alta densidade de peixes por m^3 e alimentação intensiva. Por isso, é necessária alta taxa de renovação da água para permitir a eliminação das fezes e metabólitos excretados pelos peixes. Para suportar o alto fluxo de renovação de água necessária são utilizados tanques de concreto ou de fibra de vidro com aproximadamente $30m^3$ de água. Esse sistema, também conhecido como raceway, necessita de acompanhamento de um profissional capacitado.

2.2.3 Tipos de tanques de criação de peixe

A escolha do sistema de produção na piscicultura é totalmente dependente de fatores, como poder econômico, localização, espécie, mercado e ambiente, tendo cada um seu melhor custo-benefício em situações distintas. Determinados sistemas de produção podem receber

mais de uma classificação. Exemplos são os sistemas de tanques escavados, que podem ser extensivos e semi-intensivos; os sistemas de tanques-rede, que são abertos e intensivos; e os sistemas de alto fluxo (receways) de água, que são denominados fechados e intensivos (CREPALDI et al., 2006).

2.2.3.1 Tanques escavados

O cultivo de peixes em viveiro é o sistema produtivo mais antigo na aquicultura. Os viveiros são áreas escavadas sem qualquer revestimento interno, preenchidos com água (figura 3). O cultivo em viveiros é conduzido de forma extensiva e semi-intensiva, sendo variável o grau de tecnologia aplicada, o uso de equipamentos de suporte e aspectos construtivos que otimizem o manejo, como caixas de despesca e monges (CREPALDI et al., 2006).

Figura 3 - Sistema de produção em tanques escavados.



Fonte: (AUTOR, 2016)

Nesse tipo de criação, necessita-se de água para o enchimento dos viveiros e para a reposição das perdas causadas por infiltrações e evaporação. Em muitos países em desenvolvimento, esse tipo de produção tem um baixo status sócio-econômico-cultural, além de acesso limitado à tecnologia, mercados e crédito (QUEIROZ, 2003).

No sistema de produção semi-intensivo em viveiros escavados, modelo predominante no Brasil, a despesca constitui a fase em que ocorre a maior concentração de poluentes no

efluente, uma vez que exige a completa drenagem das instalações, acarretando em maior aporte de nutrientes e matéria orgânica presentes no sedimento (ZANIBONI FILHO et al., 2005).

Um ponto importante a ser observado é o impacto ambiental causado no momento da despesca dos viveiros, visto que um grande volume de água rica em matéria orgânica será drenado de uma só vez. Uma provável alternativa é a utilização dessa água para a irrigação de lavouras, já que o efluente gerado é extremamente rico em matéria orgânica, nitrogênio e fósforo, que são ótimos nutrientes para as plantas (CREPALDI, et al., 2006).

2.2.3.2 Tanques redes

É uma modalidade de sistema de produção intensiva que deve ser conduzida de forma planejada para garantir o desenvolvimento sustentável da atividade e o uso múltiplo do recurso hídrico (AYROZA et al., 2006) com alta e contínua renovação de água visando manter a qualidade de água dentro dos tanques-rede e, remover os metabólitos e dejetos produzidos pelos peixes (ONO; KUBITZA, 2003).

Trata-se de excelente alternativa para o aproveitamento de corpos d'água inexplorados pela piscicultura convencional (COLT; MONTGOMERY, 1991) e de ambientes aquáticos existentes, dispensando o desmatamento de grandes áreas e evitando problemas de erosão e assoreamento (CARDOSO et al., 2005). A técnica pode ser implantada no mar, estuários, lagos, rios, em represas formadas por nascentes, antigos locais de mineração, canais de irrigação e grandes reservatórios (COELHO; CYRINO, 2006). A criação de peixes em tanques-rede tem crescido nos países como China, Indonésia e Brasil e tende a tornar-se o mais importante sistema de criação de peixes em países que desenvolvem a aquicultura, devido às vantagens que apresenta sobre os sistemas convencionais de cultivo (ZANIBONI FILHO et al., 2005). A figura 4 mostra os tanques redes.

Figura 4 - Sistemas de tanques-rede em água doce.



Fonte: (CODEVASF, 2013)

2.2.3.3 Tanques de alto fluxo (Raceways)

Os sistemas de fluxo contínuo baseiam-se no abastecimento contínuo de água nos tanques de cultivo. São geralmente tanques retangulares ou circulares de concreto ou outro material que resistam ao atrito constante da água em suas paredes, são rasos e permitem uma grande densidade de estocagem (CREPALDI et al., 2006).

O fluxo ótimo de água nos tanques varia de acordo com a espécie e o estágio de vida, sendo recomendáveis 4 a 6 trocas de toda água dos tanques de cultivo em cada hora. À medida que a água passa pelos tanques, o oxigênio dissolvido diminui e a concentração de amônia aumenta devido à atividade metabólica dos peixes (LANDAU, 1992). Raceways podem ser sistemas abertos, ou seja, a água que entra não é reutilizada, ou fechados, em que a água pode ser reutilizada após tratamento e bombeamento, mas tal sistema pode se tornar inviável devido aos altos custos com energia (AVAVULT, 1996).

Com a lei de controle do uso e qualidade da água, os sistemas de raceway (figura 5) estão seriamente ameaçados, visto que o tratamento de um volume tão grande é economicamente impraticável devido ao alto custo para bombeamento e reutilização de água (CREPALDI et al., 2006).

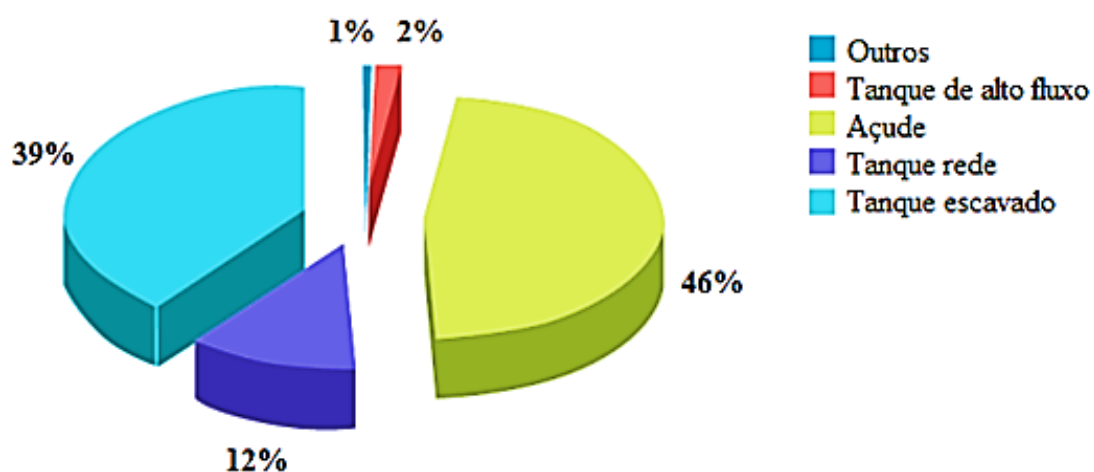
Figura 5 - Sistemas de fluxo contínuo (raceway) em tanques retangulares.



Fonte: (FAO, 2014)

De acordo com Ministério da Pesca e Aquicultura, com relação às estruturas, a exploração da piscicultura predomina em viveiros escavados representando 39% em relações a outras estruturas (figura 6).

Figura 6 - Estruturas de cultivo utilizadas na engorda de organismos aquáticos.



Fonte: (MPA, 2016)

2.2.4 Impactos dos efluentes de aquicultura

O impacto ambiental dos efluentes da aquicultura depende das espécies que estão sendo cultivadas, da intensidade do cultivo, da densidade de animais, da composição da ração utilizada, das técnicas de alimentação dos animais e da hidrografia da região (OLIVEIRA; LUCA, 2000).

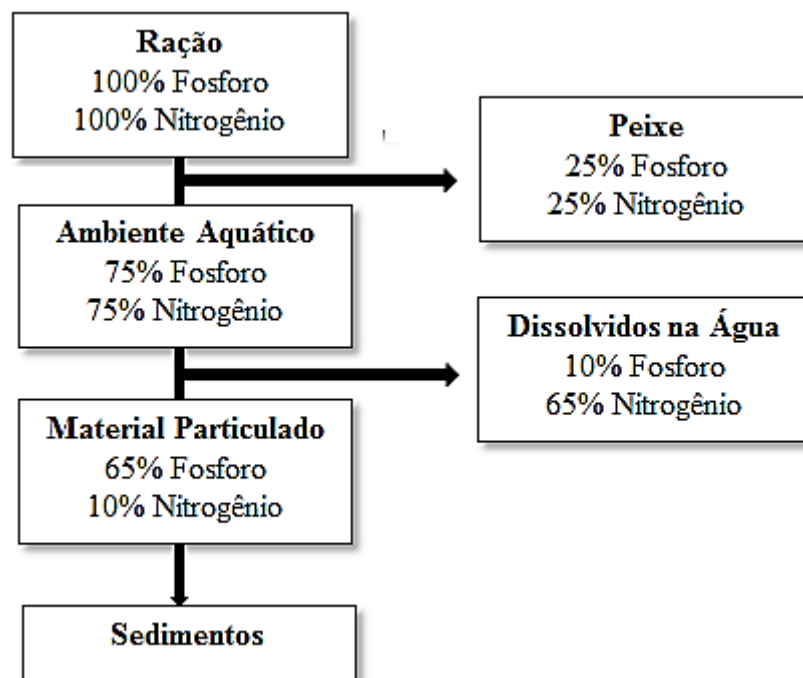
Dentre os principais impactos potenciais, destaca-se que a quantidade elevada de matéria orgânica e nutrientes, como nitrogênio e fósforo nos efluentes, os quais podem comprometer a qualidade da água nos cursos hídricos. Em sistemas de produção tradicionais, o aporte significativo de nutrientes e matéria orgânica da ração poderá levar ao excesso de fitoplâncton, à baixa concentração de oxigênio dissolvido, à alta concentração de amônia e a condições insatisfatórias do sedimento de fundo dos viveiros, pois o sedimento reflete as condições alóctones, como por exemplo, processos erosivos das margens, no caso de viveiros escavados, e também fatores internos, como altas concentrações de sólidos em suspensão na água (QUEIROZ; BOEIRA; SILVEIRA, 2004).

O aumento da concentração de nutrientes em ecossistemas aquáticos, em especial fósforo e nitrogênio, favorece o crescimento excessivo de biomassa. Este fenômeno, denominado eutrofização, traz como consequências aumento na demanda biológica de oxigênio, alteração de pH, turbidez da água, liberação de toxinas, podendo ocasionar morte dos peixes e outros animais (AVELLAR; COTTA; NEDER, 2015).

O nitrogênio dos efluentes das atividades de aquicultura provém principalmente da proteína das rações, sendo que parte é excretada pelos organismos na forma de amônia, enquanto o restante é eliminado pelas fezes na forma de nitrogênio orgânico. O fósforo é encontrado nos fertilizantes orgânicos, compostos vegetais e/ou esterco de animais domésticos, ricos em micronutrientes, utilizados na forma de adubo seco (curtido) e nas rações. Estimativas indicaram que as taxas de excreção de nutrientes por peixes mantidos por uma dieta com 35-40% de proteína e, com conversão alimentar de 1:1,5 são de aproximadamente 0,025 kg de nitrogênio e 0,033 kg de fósforo/kg de biomassa produzida (COCHAVA et al., 1990). A figura 7 mostra como é formado parte dos sedimentos nos tanques de criação de peixes.

Figura 7 - Fluxograma indicando como é formado os sedimentos em tanques da piscicultura.

Dados baseado na taxa de conversão alimentar de 1:1,5 (matéria seca).



Fonte: (BERGHEIM et al., 1991)

Os principais parâmetros de qualidade de água a serem monitorados na piscicultura destacam-se: transparência, pH, alcalinidade, oxigênio dissolvido, condutividade elétrica, temperatura e nutrientes (nitrogênio e fósforo). Dentre as variáveis de qualidade da água, o fósforo é o que apresenta maior dificuldade de retirada em sistemas de tratamento, portanto, deve-se evitar as concentrações elevadas e aportes deste elemento para dentro do sistema de produção (COMEAU et al., 2001). Deve ser ressaltado ainda que efluentes que contêm resíduos de antibióticos, costumam ser resistentes à degradação biológica (MELO et al., 2009).

O uso de antibióticos e outros agentes químicos na aquicultura também podem causar impactos negativos no ambiente como propiciar o desenvolvimento de bactérias patogênicas resistentes, no qual a utilização de probióticos é uma alternativa para minimizar este tipo de impacto (AMÉRICO et al., 2013).

O uso de antibióticos é geralmente realizado pela administração dessas substâncias na ração. Em alguns casos específicos, via injeção ou banho também. Esses procedimentos são adotados de forma tática, ou seja, previamente a eventos que possivelmente estressarão os peixes e predisporão o aparecimento de doenças. Geralmente feitos um tempo antes e por um período após manejos como: transporte de animais, reciclagem, entre outros. Além do

impacto direto na produção, o uso dessas substâncias pode ser altamente nocivo para o meio ambiente. Principalmente em pisciculturas realizadas em tanques-rede, onde esses estão localizados em grandes bolsões de água como represas, lagos e rios, resíduos desses medicamentos podem alterar a flora microbiana do local. Parte dos antibióticos incorporados à ração se dissolve na água antes dos peixes se alimentarem e outra parte passa pelo intestino sem ser absorvido, sendo esses resíduos liberados no ambiente. Uma vez eliminadas no corpo de água essas moléculas podem se depositar no sedimento ou são ingeridas por outros animais ali presentes, alterando o perfil de microorganismo e induzindo a seleção daqueles que são resistentes à droga (FIGUEIREDO, 2016).

Outro agravante é o hormônio utilizado para a reversão sexual. O processo é iniciado convencionalmente, quando as larvas possuem de 7 a 12 dias de vida, com 9 a 11 mm de comprimento total, utilizando-se doses do hormônio 17- α -metiltestosterona pelo período de 21 a 28 dias. A utilização de 17- α -metiltestosterona em piscicultura pode ser realizada pela adição do hormônio na ração dos peixes ou no banho de imersão, sendo a primeira alternativa mais viável ambientalmente, pois é necessária uma menor quantidade de hormônio para mesma população de alevinos. O problema focal na utilização desse substrato é o descarte dessa água residual nos rios e mares, contaminando-os, levando a um desequilíbrio ambiental com a masculinização dos peixes da região e consequentemente a extinção da espécie (GABRIEL NETO, 2006).

Diante da caracterização do problema associado a importância da aquicultura, justifica-se a intensificação dos estudos de tratamento deste efluente na tentativa de otimizar os métodos existentes e tentar desenvolver novas metodologias que possibilitem a diminuição das agressões ambientais.

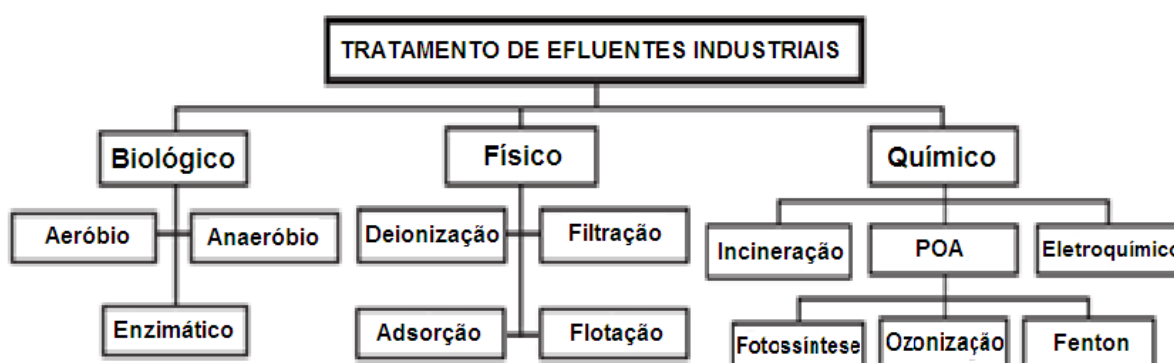
2.3 Tipos de processos de tratamento de efluentes: físicos, químicos e biológicos.

A grande diversidade das atividades industriais ocasiona, durante o processo produtivo, a geração de efluentes, os quais podem poluir/contaminar o solo e a água, sendo preciso observar que nem todas as indústrias geram efluentes com poder impactante nesses dois ambientes. Em um primeiro momento, é possível imaginar serem simples os procedimentos e atividades de controle de efluente na indústria. Todavia, as diferentes composições físicas, químicas e biológicas, as variações de volumes gerados em relação ao tempo de duração do processo produtivo, a potencialidade de toxicidade e os diversos pontos de geração na mesma unidade de processamento recomendam que os efluentes sejam caracterizados, quantificados e

tratados e/ou acondicionados, adequadamente, antes da disposição final no meio ambiente (CIMM, 2011).

As características físicas, químicas e biológicas do efluente industrial são variáveis com o tipo de indústria, com o período de operação, com a matéria-prima utilizada, com a reutilização de água etc. Com isso, o efluente líquido pode conter materiais solúveis ou sólidos em suspensão, com ou sem coloração, orgânico ou inorgânico, com temperatura baixa ou elevada. Entre as determinações mais comuns para caracterizar a massa líquida estão as determinações físicas (temperatura, cor, turbidez, sólidos etc.), as químicas (pH, alcalinidade, teor de matéria orgânica, metais etc.) e as biológicas (bactérias, protozoários, vírus etc.) (CIMM, 2011). A figura 8 esquematiza, de uma maneira geral, os principais métodos de tratamento de efluentes industriais.

Figura 8 - Organograma com os processos biológico, físico e químico, utilizados no tratamento de efluentes industriais.



Fonte: (FREIRE et al., 2000)

O tema tratamento de resíduos líquidos industriais compõe o programa de gestão ambiental, sendo elemento chave para a prevenção da contaminação dos mananciais pela atividade industrial, fator visado prioritariamente pelos órgãos ambientais na proteção do meio ambiente. Segundo Silva (2005), os processos de tratamento de efluentes utilizados são classificados em:

2.3.1 Processos físicos

Os processos físicos estão sempre associados aos tratamentos preliminares e primários, promovem a remoção de sólidos flutuantes (ou não) geralmente de dimensões relativamente grandes, de sólidos em suspensão, areias, óleos e gorduras. Para essa finalidade, são utilizados

principalmente grades, peneiras, caixas de areia, tanques próprios para a remoção de óleos e graxas, flotadores, decantadores e filtros.

2.3.2 Processos químicos

Os processos químicos podem ser subdivididos em dois tipos: os processos químicos tradicionais que atuam pela ação de produtos químicos coagulantes; e processos químicos eletrolíticos que utilizam a eletrólise para a geração do agente coagulante. Os processos químicos tradicionais consistem em transformar em flocos ou compostos insolúveis, as impurezas em estado coloidal, suspensões, metais pesados, corantes, óleos, compostos tóxicos e etc. As reações que provocam a precipitação química ocorrem por adição de produtos químicos coagulantes (normalmente, sulfato de alumínio ou cloreto férrico), e/ou pela variação no pH do resíduo líquido

2.3.3 Processos biológicos

Os processos biológicos dividem-se em aeróbios, anaeróbios e facultativos. O tratamento biológico procura reproduzir os mecanismos naturais de depuração da matéria orgânica biodegradável. É um processo de tratamento contínuo, geralmente ocupa grandes áreas, sendo mais utilizado para tratamento de efluentes sanitários. Quando empregado no tratamento de resíduos industriais atua como um complemento ao tratamento físico-químico.

2.4 Processos químicos oxidativos

Os tratamentos químicos têm apresentando uma enorme aplicabilidade em sistemas ambientais, na purificação de ar, desinfecção e purificação de água e tratamento de efluentes urbanos e industriais. Em função da crescente necessidade de procedimentos que apresentem uma maior eficiência no tratamento de efluentes (FREIRE, et al., 2000; OLLER et al., 2011; TIJANI et al., 2014; POURAN; AZIZ; DAUD, 2015). Os tratamentos químicos podem ser aplicados adequadamente, resultando num processo com alta eficiência e baixo custo para a remoção de vários compostos contaminantes (TIJANI et al., 2014; POURAN; AZIZ; DAUD, 2015).

Os Processos Oxidativos Avançados (POAs), têm sido apontados como metodologia alternativa para tratamento da maioria dos compostos orgânicos poluentes. A empregabilidade

dos POAs e de processos combinados, apresentam vantagens em comparação com diferentes métodos. Os tratamentos químicos podem ser utilizados para aumentar a biodegradabilidade de compostos recalcitrantes, diminuindo o tempo de tratamento dos tradicionais processos biológicos (FREIRE, et al., 2000, OLLER et al., 2011, TIJANI et al., 2014; POURAN; AZIZ; DAUD, 2015). A tabela 2 mostra o potencial padrão de redução de alguns agentes oxidantes.

Tabela 2 - Potencial padrão de redução de alguns agentes oxidantes.

Agentes Oxidantes	Reação	Potencial padrão de redução (V)
Flúor	$F_{2(g)} + 2e^- \rightleftharpoons 2F^-_{(aq)}$	3,03
Radical hidroxila	$HO^*_{(g)} + H^+_{(aq)} + e^- \rightarrow H_2O$	2,80
Oxigênio atômico	$^*O_{(g)} + 2H^+_{(aq)} + 2e^- \rightleftharpoons H_2O$	2,42
Ozônio	$O_{3(g)} + 2H^+_{(aq)} + 2e^- \rightleftharpoons O_2 + H_2O$	2,07
Peróxido de hidrogênio	$H_2O_{2(aq)} + 2H^+_{(aq)} + 2e^- \rightleftharpoons 2H_2O$	1,77
Permanganato	$MnO_4^-_{(aq)} + 4H^+_{(aq)} + 3e^- \rightleftharpoons MnO_2 + 2H_2O$	1,67
Cloro	$Cl_{2(g)} + 2e^- \rightleftharpoons 2Cl^-_{(aq)}$	1,36
Dióxido de cloro	$ClO_{2(g)} + H^+_{(aq)} + e^- \rightleftharpoons HClO_2$	1,28
Oxigênio molecular	$O_{2(g)} + 4H^+_{(aq)} + 4e^- \rightleftharpoons 2H_2O$	1,23

Fonte: (PERA - TITUS et al., 2004)

Os POAs podem ser definidos como métodos de oxidação da fase aquosa, baseados na intermediação de espécies altamente reativas em mecanismos que levam a destruição dos poluentes (BRILLAS; SIREs; OTURAN, 2009; SIRÉS et al., 2014), onde o radical hidroxila (HO^*), considerado um oxidante forte, é capaz de destruir a maior parte dos contaminantes orgânicos e organometálicos até a sua completa mineralização.

A tabela 3 mostra algumas das metodologias utilizadas para a formação dos radicais hidroxilas e outras espécies ativas. As metodologias podem ser divididas em sistemas homogêneos e heterogêneos, catalisadas por radiação ou não. Renou et al., (2008) lista os principais sistemas de POAs reportados na literatura divididos por suas características.

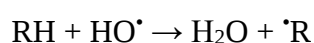
Tabela 3 - Sistemas típicos de processos oxidativos avançados.

Sistemas homogêneos		Sistemas heterogêneos	
Com irradiação	Sem irradiação	Com irradiação	Sem irradiação
O ₃ /UV	O ₃ /H ₂ O ₂	TiO ₂ /O ₂ /UV	Eletro/Fenton
H ₂ O ₂ /UV	O ₃ /OH	TiO ₂ /H ₂ O ₂ /UV	DDB (Diamante Dopado com Boro)
Feixe de elétrons	H₂O₂/Fe²⁺ (Fenton)		ADE (Ânodo Dimensionalmente Estável)
Ultrassom (US)	Oxidação eletroquímica		
H ₂ O ₂ /US	Ultrassom (US)		
UV/US	Oxidação ar-molhado		
H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ /UV (foto-Fenton)			
UV			
H ₂ O ₂ /O ₃ /UV			
Fotocatálise			
Microondas			

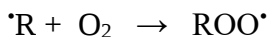
Fonte: (RENOU et al., 2008).

Para os processos de tratamento de efluentes citados acima, exceto a ozonização direta, a geração do radical hidroxila é fenômeno que interessa para uma maior eficiência no tratamento, a considerar seu elevado potencial padrão de redução (2,8 V). Uma vez gerado o radical hidroxila é proporcionado o ataque à matéria orgânica através de mecanismos distintos, como mostram as sequencias reacionais.

a) Abstração de átomo de hidrogênio: com o ataque do radical hidroxila abstraindo um próton, radicais orgânicos são formados. Estes reagem com o oxigênio molecular formando espécies radicalares, como o radical peroxila, que podem ser levados à mineralização em CO₂; H₂O e ânions inorgânicos (equações 01 e 02) (FIOREZE; SANTOS; SCHMACHTENBERG, 2014; MARTINS, et al., 2011; BRITO; SILVA, 2011). A reação por abstração de hidrogênio ocorre geralmente com hidrocarbonetos alifáticos:

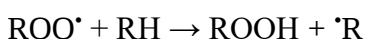


Equação 01

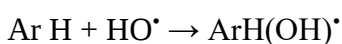


Equação 02

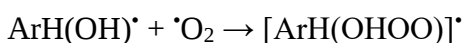
b) Adição eletrofílica: o radical hidroxila ($HO\cdot$) atua como um agente eletrofílico e ataca os elétrons pi (π) de hidrocarbonetos insaturados e anéis aromáticos. Como resultado, radicais orgânicos são formados, originando uma série de reações radicalares que podem levar a mineralização do contaminante orgânico, como é mostrado nas equações 3-6 (FIOREZE; SANTOS; SCHMACHTENBERG, 2014; MARTINS, et al., 2011).



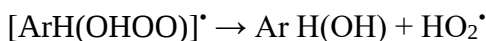
Equação 03



Equação 04

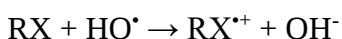


Equação 05



Equação 06

c) Transferência eletrônica: a transferência eletrônica ocorre quando no composto orgânico, a presença de grupos fortemente eletronegativos, como compostos clorados, inibe a adição eletrofílica e a abstração de hidrogênio, com isto o radical ataca o composto orgânico formando o radical $RX^{\cdot+}$ que proporciona a degradação do contaminante (equação 07) (FIOREZE; SANTOS; SCHMACHTENBERG, 2014; MARTINS, et al., 2011).



Equação 07

A predominância de uma ou outra reação dependerá de vários fatores, entre eles a presença e concentração do substrato orgânico, bem como sua biodegradabilidade. Dos POAs relacionados anteriormante, o reagente Fenton e a oxidação eletroquímica se destacam na degradação de uma grande variedade de compostos orgânicos presentes em efluentes, pela reatividade, tempo gasto, aplicação simples e alta eficiência.

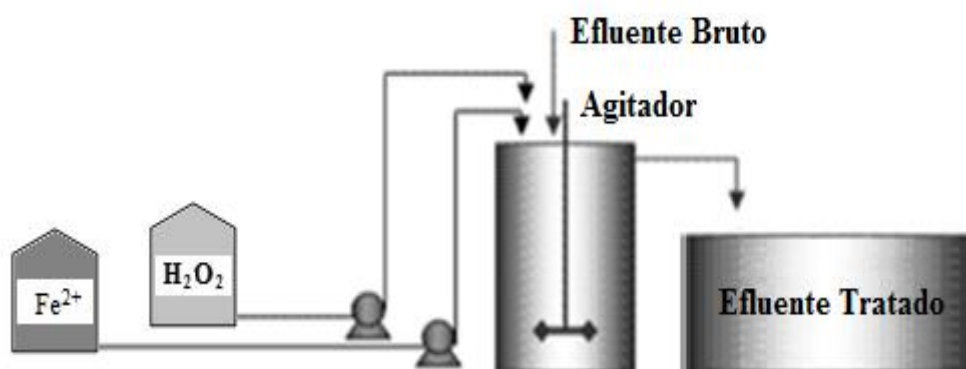
2.4.1 Reação de Fenton

A mistura reacional conhecida como reagente de Fenton foi desenvolvida por Henry John Horstman Fenton na década de 1890, quando o mesmo avaliou a mistura entre peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e sais de ferro II (Fe^{+2}) em oxidar os ácidos tartáricos, málicos entre

outros compostos orgânicos. Sua aplicação na destruição de contaminantes orgânicos só teve início nos anos de 1960 (PEREIRA et al., 2011).

A reação de Fenton tem seu mecanismo reacional ligado à geração do radical hidroxila ($\text{HO}^\bullet$) a partir da decomposição do peróxido de hidrogênio (H_2O_2) em meio ácido sob ação catalítica de íons ferrosos (Fe^{+2}) conhecida como reação de fase 01 (equação 08) (WANG et al., 2012). A figura 9 mostra o esquema do processo de tratamento em batelada que envolve a adição de sais de Fe^{2+} e H_2O_2 .

Figura 9 - Processo da reação entre sais de Fe^{2+} com H_2O_2 .



Fonte: (PEROXITEC, 2011)



O mecanismo geral da ação destes reagentes se apresenta em duas etapas: a primeira pela oxidação química por meio do radical hidroxila ($\text{HO}^\bullet$) e a segunda pelo processo de coagulação/floculação a partir da hidrólise de íons ferro II e ferro III (MALEKI et al., 2015). A capacidade oxidante do radical hidroxila ($\text{HO}^\bullet$) na ausência do substrato orgânico promove o ataque deste radical ao catalisador Fe^{+2} , promovendo sua oxidação a Fe^{+3} com consequente alcalinização do meio (equação 09).



No entanto a formação de íons Fe^{+3} , a partir da reação entre $\text{HO}^\bullet$ e Fe^{+2} é um processo importante que ocorre em etapas intermediárias à reação de Fenton. Os íons Fe^{+3} gerados também catalisam a decomposição do peróxido de hidrogênio proporcionando a regeneração

do catalisador Fe^{+2} acidificando o meio, e formando o radical hidroperoxila ($\text{HO}_2^\bullet$), conhecida como reação de fase 02 (equações 10 e 11) (LOURES, 2011; ZBILJÍČ et al., 2009).



A fase 02 da reação de Fenton apresenta além da regeneração do catalisador, a formação do radical hidroperoxila ($\text{HO}_2^\bullet$). Este também ataca a matéria orgânica promovendo sua mineralização, no entanto, seu potencial padrão de redução (1,42 V) é inferior ao potencial padrão de redução do radical hidroxila ($\text{HO}^\bullet$) que é de 2,80 V, o que diminui a taxa de degradação dos compostos orgânicos (GÓMEZ et al. 2012). Além de reagir de forma oxidativa na degradação da matéria orgânica, o radical hidroperoxila pode reagir com íons Fe^{+2} e Fe^{+3} , como mostram as equações 12 e 13, em uma via gerando o ânion hidroperoxila e em outra acidificando o meio e liberando oxigênio molecular (GOMES, 2009; SOUZA, 2011; WU et al., 2011).



Além das reações já mencionadas, o radical hidroperoxila pode ainda reagir com o peróxido de hidrogênio ainda não decomposto. Esta etapa assegura o aumento da formação do radical hidroxila, o que pode ser uma via de aumento na eficiência do reagente de Fenton. Contudo, por se tratar de uma reação de cinética lenta (equação 14), esta normalmente é desconsiderada em comparação às outras reações que envolvem o radical hidroperoxila (SILVA, 2010).



Embora seja um processo eficiente, o reagente de Fenton apresenta algumas especificações que a condiciona a algumas particularidades em relação à concentração dos reagentes químicos e valor de pH, como pode ser descrito na seção 2.4.1.1 a seguir.

2.4.1.1 Concentração de Fe^{+2}

A ação catalítica dos íons Fe^{+2} é fundamental na reação de Fenton, uma vez em solução, uma relação adequada entre $[\text{Fe}^{+2}]$ e $[\text{H}_2\text{O}_2]$ é condição para a eficiência do processo. Se a razão entre $[\text{Fe}^{+2}]/[\text{H}_2\text{O}_2]$ é elevada, a reação entre os íons Fe^{+2} com o radical hidroxila (equação 18) pode ocorrer; consumindo o radical do meio. Por outro lado, se a relação é baixa significa uma alta concentração de peróxido de hidrogênio que também consumirá o radical hidroxila do meio (equação 15). Sendo que cineticamente a equação 09 tem maior probabilidade de ocorrer (TAO et al., 2013; MA; XIA, 2009; LIU et al., 2015).



Na ausência do substrato orgânico, o radical hidroxila, por não possuir certa seletividade consome tanto os íons Fe^{+2} quanto o peróxido de hidrogênio. A reação entre o radical hidroxila e o peróxido de hidrogênio, embora não seja desejada, forma o radical hidroperoxila ($\text{HO}_2^{\bullet}$), que, mesmo possuindo menor poder de oxidação que o radical hidroxila, também atua na degradação de contaminantes orgânicos. No entanto, a reação entre Fe^{+2} e $\text{HO}^{\bullet}$ é cerca de dez vezes mais rápida que a reação entre peróxido de hidrogênio e $\text{HO}^{\bullet}$, sendo então a equação 09 o efeito negativo a ser considerado sobre a elevada concentração de Fe^{+2} (LUSTOSA et al., 2013). Portanto, a relação considerada adequada entre $[\text{Fe}^{+2}]/[\text{H}_2\text{O}_2]$ varia de 1:5 a 1:10, no entanto, esta relação é dependente da matriz contaminante presente no efluente (RAGASSON, 2013). Quando a relação $[\text{Fe}^{+2}]/[\text{H}_2\text{O}_2] \geq 2$ na ausência do substrato orgânico, as reações em cadeia envolvendo o radical hidroxila é rapidamente finalizada. Tal motivo se deve principalmente ao efeito sequestrador dos íons Fe^{+2} sobre o radical hidroxila (equação 09). Tanto a decomposição do H_2O_2 quanto o sequestro de $\text{HO}^{\bullet}$ por parte dos íons Fe^{+2} são conhecidos como sistema ferroso. Se a relação $[\text{Fe}^{+2}]/[\text{H}_2\text{O}_2]$ é menor que 1, o excesso de H_2O_2 reage de forma lenta com os íons Fe^{+3} de acordo com as equações 10 e 11, caracterizando o sistema férrico, que gera o radical hidroperoxila que possui menor poder de oxidar a matéria orgânica do que o radical hidroxila. Como a decomposição do peróxido de hidrogênio pela ação catalítica de íons Fe^{+2} é de interesse principal na geração do radical hidroxila, principal oxidante do substrato orgânico, a baixa concentração de Fe^{+2} , diminui efetivamente a eficiência do tratamento (LOURES, 2011; GOMES, 2009).

2.4.1.2 Concentração de H₂O₂

A decomposição do peróxido de hidrogênio na reação de fase 01 (equação 08) dá origem à formação do radical hidroxila, portanto, a existência deste em solução determina a ocorrência do processo Fenton. Em baixas concentrações de H₂O₂, os íons Fe⁺² terão prioridade em reagir com o radical hidroxila (equação 09) devido a uma maior cinética reacional. No entanto em elevadas concentrações o peróxido de hidrogênio compete com o substrato orgânico pelo radical hidroxila (equação 15) diminuindo a eficiência do tratamento como descrito anteriormente (ELMOLLA; CHAUDHURIB, 2011; DUKKANCI et al., 2014).



Uma vez em solução, o ataque radicalar ao substrato orgânico pode não ser tão rápido quanto à recombinação radicalar do radical hidroxila (equação 16). Assim, o excesso de peróxido de hidrogênio no sistema promove uma formação desproporcional do radical e com isso uma relação inadequada de [Fe⁺²]:[H₂O₂]:Substrato desfavorece a eficiência do reagente de Fenton (GUO et al., 2010; FANG et al., 2015).



2.4.1.3 Valor do pH

Um dos problemas decorrentes na aplicação do reagente de Fenton é a estreita faixa de pH de sua ação. De acordo com a reação fase 01 da equação 08, condições ácidas de pH determinam a geração do radical hidroxila, contudo, a faixa de valores para o pH é restrita e pode sofrer pequenas variações dependendo da matriz contaminante do efluente. O condicionamento do tratamento via reagente de Fenton a uma faixa ácida de pH se justifica pelo deslocamento de equilíbrio provocado na reação de fase 01 (equação 08) pela elevada concentração de íons H⁺. Estes em solução consomem os íons OH⁻, deslocando o equilíbrio na direção da formação do radical hidroxila (TAO et al., 2013).



Em pH baixo, na faixa de 2 a 3, o Fe^{+2} se hidrolisa formando o complexo $\text{Fe}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5^{+2}$, espécie estável nesta faixa de pH, o que inativa o efeito catalítico do Fe^{+2} na decomposição do peróxido de hidrogênio para a formação do radical hidroxila (SOUZA, 2011). Em condições de pH abaixo de 2,0 o peróxido de hidrogênio reage com os íons H^+ formando o íon oxônio H_3O_2^+ , atingindo certa estabilidade e perdendo sua efetividade na geração do radical hidroxila. Além deste fator, os íons Fe^{+2} em pH abaixo de 2,0 formam complexos $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{+2}$, perdendo sua ação catalítica na decomposição do peróxido de hidrogênio (ÖZBAY, et al., 2014; WU et al., 2011; MANDAL et al., 2010).

O peróxido de hidrogênio em pH próximo da neutralidade apresenta baixa estabilidade. Sua auto-decomposição ocorre de forma instantânea, o que diminui a formação do radical hidroxila (MA; XIA, 2009). O pH quando controlado próximo da neutralidade ou alcalinidade, favorece a desativação dos íons Fe^{+2} e Fe^{+3} que por hidrólise sofrem complexação durante a formação de hidróxidos, que embora possuam poder coagulante, diminui a taxa de formação do radical hidroxila, o que diminui a eficiência na mineralização do contaminante orgânico (WU et al., 2011). Sendo que segundo a literatura um pH adequado para um tratamento via reagente de Fenton varia de 3,0 a 3,5 visto que valores próximos e maiores que 7 de pH promovem a inibição da formação e precipitação do insolúvel $\text{Fe}(\text{OH})_3$, composto que exerce papel importante na remoção do contaminante orgânico pelo seu potencial de coagulação (GOMES, 2009). Esta faixa de pH é a mais utilizada em tratamentos envolvendo o reagente de Fenton. Por exemplo, GUO e colaboradores (2010) que alcançaram os melhores resultados para tratamento de chorume utilizando o reagente de Fenton em um pH 3,0. Este mesmo valor de pH foi otimizado por PEREIRA e colaboradores (2011) para tratamento de esgoto doméstico. Já MANDAL e colaboradores (2010) utilizando o reagente de Fenton integrado ao processo biológico por decomposição aeróbia, otimizou o pH em 3,5. O que mostra que, mesmo com uma alternância entre valores, a faixa de 3,0 a 3,5 é a mais observada para tratamentos via reagente de Fenton.

2.4.1.4 Coagulação/floculação

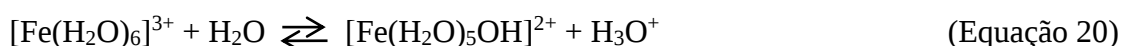
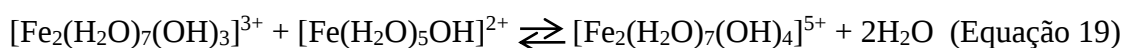
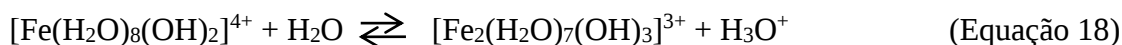
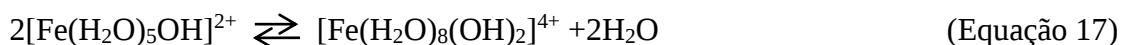
O processo de coagulação/floculação compreende um importante processo de tratamento de efluentes industriais. Processo físico-químico de tratamento, sua grande utilização muito se deve à facilidade e simplicidade de operação. Alguns parâmetros como

dose do coagulante/floculante, temperatura, agitação e tempo de retenção determinam a eficiência do processo. Portanto a otimização destes parâmetros aumenta significativamente a eficiência do tratamento (WANG et al., 2012). A coagulação química compreende uma importante etapa no tratamento de efluentes. Integrada a outras tecnologias, a coagulação auxilia na remoção partículas coloidais, presentes no efluente de difícil sedimentabilidade (MA; XIA, 2009). Uma solução coloidal formada por partículas com tamanho a cerca de 10^{-2} cm pode ser facilmente tratada por tempo de sedimentação. No entanto, partículas com dimensões coloidais iguais e menores que 10^{-4} cm não sofrem sedimentação e formam dispersões estáveis que não podem ser removidas por filtração, sendo necessária a adição de um agente coagulante para o tratamento residual (GEROMEL, 2012).

Em águas superficiais as impurezas são encontradas de diversas formas; sólidos dissolvidos na forma não ionizada, gases dissolvidos, compostos orgânicos dissolvidos, matéria em suspensão e coloides. A maioria destas impurezas possui cargas elétricas negativas, que se repelem por forças de repulsão eletrostática impedindo o agrupamento e a formação de flocos, mantendo certa estabilidade na suspensão por um tempo demasiadamente longo (FRANCO, 2009). Ainda segundo GEROMEL (2012) a estabilidade dos coloides é dependente da repulsão mútua entre as cargas negativas das partículas constituintes. Se um sistema coloidal apresenta baixa coagulação, este apresenta uma estabilidade cinética elevada. No entanto, se o mesmo apresenta uma elevada capacidade de coagulação, significa que possui baixa estabilidade cinética. Por possuírem em geral cargas negativas, as partículas coloidais a partir do movimento Browniano ao se aproximarem apresentam entre si, forças de atração e forças de repulsão (interação eletrostática), a última impede a agregação entre as partículas e a formação do floco para posterior sedimentação (DI BERNARDO; SABOGAL PAZ, 2009).

A partir da adição de um coagulante (sais de alumínio e ferro) estes sofrem hidrólise, que em meio alcalino formam hidróxidos comumente chamados de gel, compostos de carga residual positiva. Como os coloides apresentam carga superficial negativa, os íons formados durante a hidrólise desestabilizam os coloides diminuindo o potencial zeta a um valor chamado de ponto isoelétrico permitindo a aproximação e aglomeração das partículas coloidais e possibilitando a formação de um floco coeso (GEWHER et al., 2013). Os agentes coagulantes utilizados geralmente são sais metálicos divalentes ou trivalentes, que se hidrolisam facilmente em água formando resíduos catiônicos, os quais são adsorvidos por partículas coloidais de cargas negativas resultando em uma redução simultânea da carga de superfície destas partículas, possibilitando a formação do floco (SUOPAJÄRVI et al., 2013).

A utilização do reagente de Fenton para tratamento de efluentes apresenta função dupla no que tange a classificação do processo. Sob condições ácidas, íons Fe^{+2} catalisam a decomposição do peróxido de hidrogênio formando o radical hidroxila ($\text{HO}^\bullet$) de ataca a matéria orgânica promovendo sua decomposição. No entanto, os íons Fe^{+2} presentes em solução e os íons Fe^{+3} formados na reação de fase 01 do reagente de Fenton (equação 08) atuam como agentes coagulantes formando complexos a partir do processo de hidrólise. Estes complexos formam certa quantidade de floco, que, por sedimentação otimiza a remoção dos contaminantes orgânicos, como mostram as equações 17-21 (MA; XIA, 2009; GOMES, 2009).



De acordo com as reações representadas pelas equações 17-21, o processo de coagulação/floculação promovido pela existência de complexos de ferro, integra esta tecnologia ao reagente de Fenton, o que acentua a eficiência na remoção do contaminante presente no efluente. Tal efeito comprova o aumento na eficiência de um tratamento quando se processa a partir de integração de tecnologias.

2.4.2 Reação eletroquímica de oxidação avançada

A técnica eletroquímica de oxidação avançada é fundamentada na aplicação de um potencial capaz de oxidar ou reduzir substratos de interesse como íons metálicos, cianetos, compostos organoclorados, hidrocarbonetos aromáticos e alifáticos. O método se baseia na promoção do radical $\text{HO}^\bullet$ através de uma eletrólise convencional, utilizando como ânodos, eletrodos metálicos revestidos de óxidos de metais nobres, e propiciando a geração desse radical fisicamente adsorvido na superfície do ânodo durante a eletrólise da água (equação 22) (XAVIER, (2012; ARAÚJO, 2014; PANIZZA; SIRÉS; CERISOLA, 2008).



Eletrólise é um processo que separa os elementos químicos de um composto através do uso da eletricidade ao percorrer um eletrólito. O fenômeno ocorre na superfície dos condutores metálicos (eletrodos) através dos quais a corrente entra e sai da solução eletrolítica. O eletrodo que conduz a corrente para a solução é o ânodo; o outro, através do qual a corrente abandona o eletrólito, é o cátodo. O primeiro tem um potencial elétrico mais elevado (o positivo) que o segundo (o negativo). Um sistema eletroquímico deve ser composto, no mínimo, por dois eletrodos (condutores elétricos) imersos em um eletrólito que transporta íons (TICIANELLI; GONZALES, 2005).

Os fenômenos associados ao processo de eletrólise podem ser explicados por alguns fatores que atuam em conjunto, como por exemplo, em um sistema de tratamento eletrolítico. A seguir estão descritos alguns fenômenos associados à eletrólise como, eletrofloculação, eletrocoagulação, eletroflotação, eletrólise da água e da solução com íons cloreto.

2.4.2.1 Eletrocoagulação

Esta metodologia utiliza uma corrente elétrica capaz de dissolver ânodos de ferro (ou aço) ou alumínio, esses ânodos são chamados ânodos de sacrifício. Nela ocorre a coagulação das partículas, através da reação do metal carregado positivamente com as partículas de cargas negativas. Nesta etapa é de grande interesse que a hidrólise resulte em hidróxido, uma vez que esse composto será o maior responsável por remover as impurezas do efluente. Entretanto, outras reações também podem ocorrer como, a adsorção e a neutralização, causando algumas limitações no processo, porém, seus efeitos são bem menos expressivos quando comparados com a ação dos hidróxidos formados a partir da oxidação do ânodo (FORNARI et al., 2009).

2.4.2.2 Eletroflotação

Segundo Mollah et al. (2004), esta etapa consiste na flotação das impurezas ou eletroflotação ocasionada pela geração de microbolhas de hidrogênio (geradas no cátodo). A eficiência da flotação depende do tamanho das bolhas e também da mistura das mesmas com o efluente. Pequenas bolhas promovem maiores áreas superficiais de contato, resultando em melhor eficiência de separação no processo.

2.4.2.3 Oxidação eletroquímica

Duas vias para a oxidação anódica de componentes orgânicos são conhecidas, são elas:

- ✓ Conversão eletroquímica: Causa a oxidação de compostos orgânicos transformando-os em outros compostos orgânicos intermediários à sua mineralização (CO₂ e H₂O), sendo capaz de transformar compostos não biodegradáveis altamente tóxicos em compostos biodegradáveis com menor toxicidade.
- ✓ Combustão eletroquímica: Todos os contaminantes orgânicos são oxidados até a sua total mineralização.

A partir dessas duas vias Comninellis (1994) e Trasati (2000) propuseram em seus estudos um modelo simplificado, sobre como ocorre o processo de oxidação anódica de compostos orgânicos, amplamente aceito na comunidade acadêmica. Sobre a superfície de um eletrodo revestido com óxidos metálicos (MO_x), usado como ânodo em uma célula eletroquímica, o processo de oxidação inicia com a descarga da água em meio ácido (ou OH⁻ em meio básico) para dar lugar a formação do radical hidroxila adsorvido sobre o ânodo, segundo a reação:



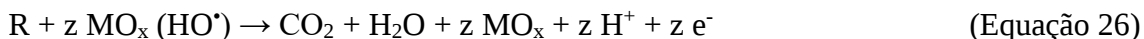
O radical hidroxila adsorvido sobre o ânodo pode reagir com o oxigênio presente nos óxidos metálicos, que envolvem o ânodo, formando um óxido superior conforme:



Considera-se, portanto, que sobre o ânodo há dois estágios de oxigênio ativo, um ligado quimicamente (equação 23) e outro fisicamente adsorvido sobre o óxido metálico (equação 22). Na ausência de matéria orgânica oxidável, ambos os estágios de oxigênio ativo produzem O₂, conforme:



Quando há matéria orgânica oxidável (R) a interação desta com os dois estágios de oxigênio ativo presente sobre o ânodo ocorre conforme as reações 26 e 27 abaixo.



A equação 26 apresenta a reação de combustão eletroquímica enquanto a equação 27 apresenta a reação de conversão. Observa-se, portanto, que altas concentrações do radical hidroxila adsorvidos sobre a superfície do ânodo favorecem a combustão eletroquímica. Isso ocorre quando a equação 22 ocorre mais rapidamente que a equação 23 para o material anódico. Quanto maior a relação entre a combustão e a conversão eletroquímica maior será a eficiência de corrente do processo.

Entretanto, a combustão por oxidação eletroquímica ocorre também por duas possíveis rotas: a combustão direta, onde o composto orgânico é degradado a CO_2 em uma única etapa, ou a combustão indireta, que compreende a hidroxilação (equação 28) e a desidrogenação (equação 29) de compostos orgânicos (R e $\text{R}'\text{H}$) com radicais hidroxila.



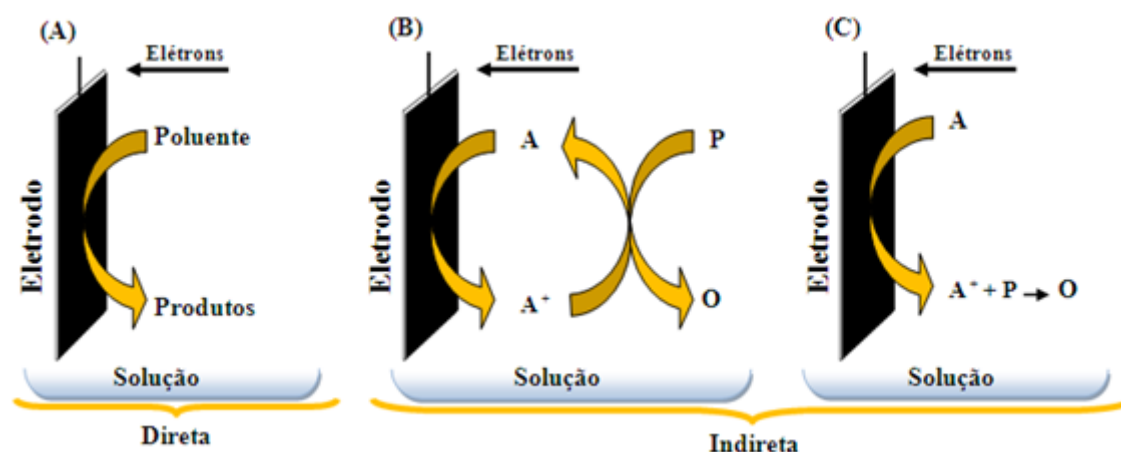
O radical orgânico R'' , formado na reação 29, pode reagir com o oxigênio resultando num radical hidroperóxido $\text{R}'\text{OO}^\bullet$ (equação 02), o qual é suficientemente ativo para subtrair um hidrogênio de outro contaminante $\text{R}''\text{H}$ (equação 03). Os hidroperóxidos são instáveis e podem quebrar sua estrutura molecular gerando outros intermediários. Estas reações seguem um ciclo até a mineralização do composto orgânico produzindo ao final CO_2 , água e íons inorgânicos.



De acordo com SIRÉS e BRILLAS (2011), os processos de oxidação eletroquímica podem ser divididos em duas categorias principais de oxidação: a direta e a indireta. Na figura

10 é apresentado o mecanismo de oxidação direta (A) e indireta (B e C). A oxidação indireta divide-se em (B) reversível e (C) irreversível. P representa um poluente e A um reagente.

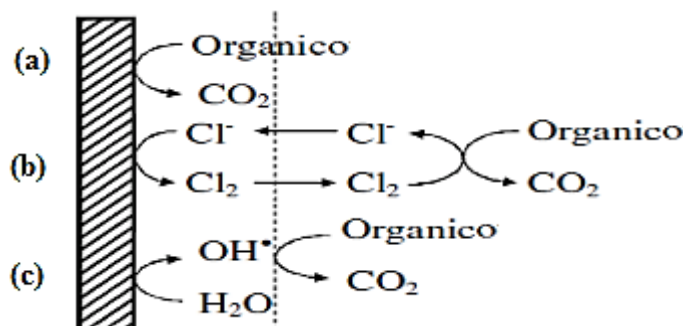
Figura 10 - Mecanismo de oxidação direta e indireta.



Fonte: (RAJESHWAR; IBANEZ, 1997)

De maneira direta ocorre a transferência de elétrons da superfície do eletrodo com a matéria orgânica (ânodo com alta atividade catalítica) ou ainda a reação com radicais, que estão adsorvidos quimicamente na superfície do eletrodo ativo. De forma indireta, a reação ocorre pela mediação das espécies eletroativas oxidantes geradas no meio ($\text{HO}^\bullet$, $\text{Cl}^\bullet$, ClO^- , Cl_2 , O_2 , O_3 , H_2O_2), atuando como intermediários para a transferência de elétrons entre o eletrodo não ativo e a matéria orgânica, sendo capaz de oxidar os poluentes no seio da solução. Na oxidação indireta pode ocorrer um processo reversível ou irreversível. No primeiro processo, o reagente redox é transformado e reciclado inúmeras vezes, enquanto no processo irreversível, temos produtos oxidantes fortes como no caso do peróxido de hidrogênio, peroxidissulfato, percarbonatos, per(bromatos), radicais hidroxila, cloro, que são gerados *in situ* para oxidar a matéria orgânica (figura 11) (ALVES, 2010; PANIZZA; CERISOLA, 2009; OLIVEIRA et al., 2012).

Figura 11 - Mecanismos de oxidação anódica da matéria orgânica com cloro ativo. (a) A transferência eletrônica direta entre o poluente orgânico e a superfície do eletrodo; (b) A oxidação indireta reversível com cloro ativo (gas cloro, ácido hipocloroso ou hipoclorito) eletrogerado a partir da oxidação de íons cloreto presente no efluente tratado; e (c) A oxidação indireta irreversível por meio de radicais hidroxilas obtidos a partir da hidrólise da água.



Fonte: (PANIZZA; CERISOLA, 2009)

O material anódico influencia diretamente na seletividade e na eficiência do processo de oxidação eletroquímica de compostos orgânicos (FERREIRA et al., 2013). Os eletrodos que possuem estados de oxidação superiores e o processo de oxidação ocorre através da espécie MO_{x+1} são chamados de eletrodos *ativos*, deste modo, a oxidação de substratos orgânicos é executada em eletrodos de SnO_2 ou PbO_2 , obtendo a degradação total do substrato à CO_2 (equação 26), tornando este tipo de óxido de interesse no tratamento e purificação de águas residuais, já os eletrodos onde a oxidação é medida pelo radical hidroxila adsorvido (espécie $MO_x(HO^\bullet)$) são chamados de eletrodos *não ativo*, onde 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 27), tornando estes óxidos interessantes, do ponto de vista eletrossintético. Embora os mecanismos envolvidos estejam bem definidos, existe a possibilidade de que para um mesmo tipo de eletrodo o processo ocorra através de ambas as espécies (MO_{x+1} e $MO_x(HO^\bullet)$), as reações envolvidas dependem fortemente das condições experimentais (COMNINELLIS; PULGARIN, 1991; FÓTI et al., 1999).

2.4.2.5 Reações paralelas durante oxidação eletroquímica

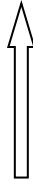
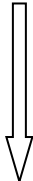
2.4.2.5.1 Reações de desprendimento de oxigênio (RDO)

A oxidação eletroquímica pode ocorrer em potenciais abaixo da evolução de oxigênio, porém, a velocidade da reação geralmente apresenta uma cinética baixa, que depende da

atividade electrocatalítica do ânodo. O problema da oxidação electroquímica ocorrer em valores de potenciais baixos (menores que a RDO), se deve a diminuição da atividade catalítica, devido ao efeito de envenenamento, que ocorre devido à formação de um filme polimérico na superfície do ânodo (PANIZZA; CERISOLA, 2007; OLIVEIRA et al., 2012; XAVIER, 2012).

Panizza e Cerisola (2009) descreveram também que os compostos orgânicos presentes em meio aquoso podem ser oxidados via electroquímica sem que ocorra a incrustação do eletrodo, desde que a electrólise seja realizada em altos potenciais anódicos na região da descarga da água, onde há a participação de intermediários da evolução de oxigênio (RDO). Porém, a eletroxidação da matéria orgânica compete com a RDO, diminuindo a eficiência do processo. Tal fato tem despertado interesse dos pesquisadores em desenvolver materiais semicondutores imobilizados em eletrodos, com o intuito de minimizar essa competição (tabela 4).

Tabela 4 - Dados referentes à atração do radical hidroxila adsorvido junto à superfície de diversos eletrodos.

Eletrodo	Potencial padrão de redução (V)	Sobrepotencial de desprendimento de O ₂ (V)	Força de Adsorção M - (HO [•])	Capacidade oxidante do ânodo
RuO ₂ – TiO ₂ (DSA – Cl ₂)	1,4 - 1,7	0,18	Forte	Baixa
IrO ₂ – Ta ₂ O ₅ (DSA – O ₂)	1,5 – 1,8	0,25		
Ti/Pt	1,7 – 1,9	0,30		
Ti/PbO ₂	1,8 – 2,0	0,50		
SnO ₂ –Sb ₂ O ₅	1,9 – 2,2	0,70		
p-Si/BDD	2,2 – 2,6	1,30	Fraca	Alta

Fonte: (KAPALKA et al., 2008)

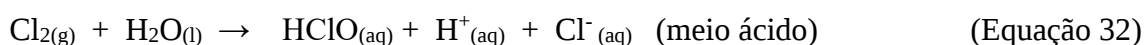
Conforme Kapalka et al., (2008), quanto maiores os potenciais de oxidação do eletrodo e de desprendimento de oxigênio, mais fraca será a interação do radical HO[•] com a superfície do ânodo de diversos materiais eletródicos, em meio ácido.

2.4.2.5.2 Reações de desprendimento de cloro (RDCl)

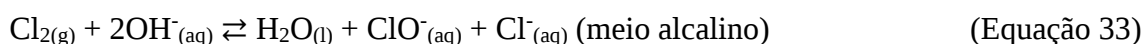
A oxidação eletroquímica da matéria orgânica na presença de íon cloreto se inicia com a etapa da descarga de água (equação 22), formando o radical hidroxila adsorvido sobre o ânodo.



O íon cloreto sofre oxidação direta no ânodo, produzindo cloro solúvel (equação 30); 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 (equações 30 e 32), (MARTÍNEZ-HUITLE; BRILLAS, 2009).



Uma vez gerado o ácido hipocloroso, ele pode se dissociar, originando o ânion hipoclorito, de acordo com a equação 33:

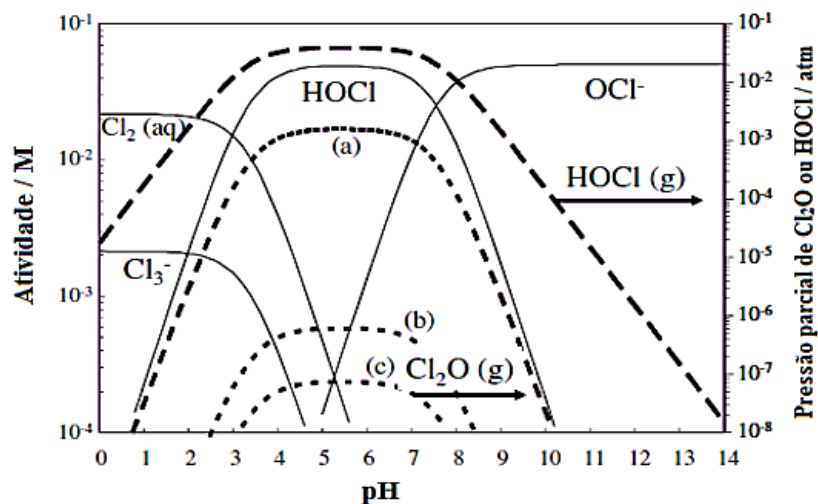


A desprotonação do ácido hipocloroso produzindo hipoclorito pode ser observada na equação 34:



As espécies de cloro (Cl^- , HClO e ClO^-) são dependentes do pH conforme podemos observar na figura 12. O cloro predomina em meio ácido ($\text{pH} < 3$), os íons hipocloritos se encontram presentes em meio alcalino $\text{pH} > 7,5$ e o ácido hipocloroso em $\text{pH} < 7,5$ ($K_a = 2,95 \times 10^{-8}$) (CHEN, 2004).

Figura 12 - Diagrama de especiação para as espécies de cloro ativo calculado a 25°C e 1 atm.



Fonte: (CHENG; KELSALL, 2007).

Comninellis e Nerine (1995) 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.

Algumas das vantagens da oxidação eletroquímica são: sua facilidade de operação e automação, utilização do elétron como reagente, uso do catalisador na forma de revestimento de eletrodos metálicos e formação de espécies reativas na superfície do eletrodo, fornecendo uma alternativa promissora aos métodos tradicionais.

2.5 Análises químicas

As caracterizações físico-químicas da água e de soluções aquosas têm como objetivo identificar e quantificar os elementos e espécies iônicas presentes nesses compostos e associar os efeitos de suas propriedades às questões ambientais, permitindo a compreensão dos processos naturais ou alterações no meio ambiente. O conhecimento das propriedades físicas e químicas de átomos e moléculas e de suas interações permite responder a questões como, quais e em que níveis eles podem ser adversos aos ecossistemas e à saúde humana. Os teores determinados nas amostras analisadas são comparados aos padrões conhecidos, os quais são especificados em portarias e resoluções legais, que dão subsídios aos laboratórios na expedição de seus laudos. Para que essas determinações sejam realizadas, há uma série de técnicas analíticas que são capazes de identificar os componentes presentes em determinada

amostra e quantificar suas concentrações com grande sensibilidade (PARRON; MUNIZ; PEREIRA, 2011).

2.5.1 Demanda Química de Oxigênio (DQO)

A DQO é um parâmetro que indica a 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 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 e LEOPOLDO, 2005). A substância química oxidante utilizada para essa finalidade é o dicromato, embora a literatura mostre também o uso do cério (IV), iodato e permanganato.

O dicromato, entretanto, tem sido de longe o oxidante mais utilizado na determinação da demanda química de oxigênio, pois:

- a) face aos redutores que demandam oxigênio em águas, é o que tem maior poder oxidante;
- b) na forma de sal de potássio é substância de referência, estável tanto no estado sólido como em soluções (o que não acontece com o permanganato);
- c) tem preço relativamente baixo;
- d) a determinação do seu excesso pertence à categoria dos métodos clássicos utilizados em química analítica.

Os métodos analíticos inerentes ao uso desse sal fundamentam-se empiricamente na oxidação de redutores por excesso conhecido de dicromato, à quente, em meio de ácido sulfúrico, catalisada por íons prata e na presença de mercúrio (II) como complexante/eliminador de cloretos (ZUCCARI, GRANER e LEOPOLDO, 2005).

Como desvantagens Von Sperling (1998), cita:

- a) no processo de avaliação da DQO são oxidadas, tanto a fração biodegradável, quanto a fração inerte do efluente, o que leva a uma superestimação do oxigênio consumido;
- b) o teste não fornece informação sobre a taxa de consumo da matéria orgânica ao longo do tempo;
- c) certos constituintes inorgânicos podem ser oxidados e interferir no resultado;

d) as análises feitas levam a geração de resíduos, contendo cromo e mercúrio que devem ser dispostos em aterros industriais adequados, ou tratados, gerando custos elevados.

2.5.2 Turbidez

A turbidez é um parâmetro no qual se relaciona a quantidade de luz que passa por uma quantidade de líquido. A refração da luz pode ser alterada com concentrações de partículas em suspensão ou coloidais. A unidade da medida de turbidez é NTU - *Nephelometric Turbidity Unity*. Para a obtenção de medidas a partir de um turbidímetro, o mesmo deverá ser anteriormente calibrado com soluções padrões, de 0 NTU à 1000 NTU.

2.6 Análises ecotoxicológicas

Os ensaios ecotoxicológicos são de suma importância na disposição de qualquer efluente em corpos hídricos, pois somente os parâmetros químicos, como demanda química de oxigênio (DQO), carbono orgânico total (COT), entre outros, não tem a capacidade de diferenciar substâncias que afetarão os sistemas de tratamentos biológicos, sendo insuficientes para a avaliação do risco ambiental dos contaminantes. Contudo os ensaios toxicológicos não substituem as análises físico-químicas, que identificam e quantificam contaminantes, e sim avaliam os efeitos biológicos destes em corpos hídricos receptores, de forma que ambos se complementam mutuamente (PIRES; CHAPARRO, 2010).

Os estudos ecotoxicológicos utilizando diversos organismos de níveis tróficos diferentes, são uma ferramenta de comprovada eficiência para avaliar quão perigoso é um efluente, quando liberado em corpos hídricos, pois integram interações entre misturas complexas de contaminantes presentes no efluente, independentemente de composição física e química (PEREIRA et al., 2009).

Antes de descarregar efluentes tratados no meio ambiente, devem ser feitas avaliações da toxicidade remanescente, através de bioensaios, e não somente analisando-se o potencial de destruição da matéria original e a quantidade de Carbono Orgânico Total (PINTAR et al., 2004). Os ensaios de toxicidade podem ser divididos em dois grupos: agudos e crônicos.

2.6.1 Toxicidade aguda

Os ensaios de toxicidade aguda são testes de curta duração com respostas rápidas do efeito tóxico causado ao organismo usado (LOMBARDI, 2016), sendo que permite verificar a relação entre a dose administrada e a intensidade de todos os efeitos observados (MALUF, 2008).

Rubinger (2009) afirma que o teste de toxicidade aguda é um método de teste biológico usado para avaliar a concentração de uma substância capaz de produzir um efeito tóxico em um organismo quando exposto ao mesmo.

O objetivo do teste de toxicidade aguda é determinar as concentrações letais médias de 50% dos organismos, denominadas CL_{50} . Geralmente estes testes variam entre 24 a 48 horas de exposição. A CL_{50} é, portanto, definida como a concentração do material tóxico que causa 50% de mortalidade dos organismos que estão sendo avaliados (LOMBARDI, 2016).

2.6.2 Toxicidade crônica

Os testes de toxicidade crônica são utilizados sempre que os testes de toxicidade aguda não são suficientes para caracterizar os efeitos tóxicos avaliados. Sendo assim, para realizar os testes de toxicidade crônica é necessário primeiramente os testes de toxicidade aguda, pois eles dependem diretamente dos resultados obtidos nos testes agudos e as concentrações subletais são calculadas a partir da CL_{50} , utilizando assim a concentração com o maior valor de mortalidade no menor período de tempo (MAGALHÃES; FERRÃO FILHO, 2008).

Nos ensaios de toxicidade crônica a principal característica é a longa duração que os organismos testes ficam submetidos aos agentes tóxicos. Este tipo de estudo avalia os possíveis efeitos não letais nos organismos aquáticos como distúrbios fisiológicos, deformidade nos tecidos, alteração no crescimento e reprodução do organismo (LOMBARDI, 2016).

2.6.3 Organismos testes

Segundo Medeiros (2008), os testes de avaliação da ecotoxicidade em organismos bioindicadores são os mais utilizados para monitoramento de um corpo de água possivelmente contaminado com substâncias tóxicas que prejudicam a biota ali existente.

Os métodos de ensaios biológicos são desenvolvidos com organismos como peixes, microcrustáceo, vegetais, entre outros. Estes são expostos em amostras de efluentes ou soluções aquosas em várias concentrações que estarão contidas em frascos testes como béqueres ou tubos de ensaio, isto por um período de 24 a 48 horas, possibilitando assim a verificação dos efeitos danosos na capacidade do organismo se locomover ou causando morte (RUBINGER, 2009).

2.6.3.1 Ensaios com sementes da alface (*Lactuca sativa*)

Bioensaios utilizando-se da alface como modelo são considerados eficientes para avaliar potenciais riscos ambientais de compostos tóxicos (GOPALAN, 1999). A alface está entre os dez modelos vegetais considerados adequados pela Agência de Proteção Ambiental Norte Americana para avaliação dos impactos ecológicos de substâncias tóxicas (US EPA, 1996). Outras organizações como a ISO (1995) também consideram a alface como modelo para testes toxicológicos.

O ensaio utilizando a alface avalia o efeito tóxico das amostras sobre a germinação e sobre o crescimento de sua raiz. Isto significa que o ensaio avalia ao mesmo tempo, dois processos (germinação e alongação da raiz), que podem apresentar sensibilidade a diferentes compostos em diferentes níveis.

O bioensaio com sementes da alface tem sido bastante utilizado para avaliar a toxicidade de distintos sistemas de tratamento de efluentes. Compete salientar que o ensaio com sementes de alface pode ser realizado com amostras líquidas, assim como também pode ser realizado sobre amostras sólidas.

2.6.3.1.1 Testes de Germinação e Crescimento Radicular

Consiste em expor sementes de um modelo vegetal, comumente a alface como visto nos trabalhos de Charles et al., (2011), Koo et al., (2011) e Young et al., (2012), a um determinado agente tóxico e avaliar tanto a presença ou não de germinação como a alongação radicular. É considerado um dos testes toxicológicos mais simples para o biomonitoramento ambiental e foi desenvolvido com o intuito de avaliar o efeito de amostras de líquidos contaminados no crescimento e germinação de sementes (ARAÚJO et al., 2001; WANG; KETURI, 1990; WANG; WILLIAMS, 1990). Esse tipo de teste tem aplicação e se mostra

efetivo para avaliar desde a toxicidade de resíduos inorgânicos (ANDRADE; DAVIDE; GEDRAITE, 2010) ou orgânicos (YOUNG et al., 2012).

Um parâmetro importante de se determinar com base no ensaio de crescimento radicular é o IC₅₀ (Inibição de Crescimento 50%), que corresponde à concentração do agente testado em que o tamanho das raízes do modelo vegetal é 50% menor que o das raízes do tratamento controle (LIN; XING, 2007).

2.6.3.2 Ensaio com tilápia do Nilo (*Oreochromis niloticus*)

As tilápias apresentam uma considerável tolerância a altas salinidades, o que pode ser devido à sua provável origem marinha, suportam baixas concentrações de oxigênio dissolvido, assim como ampla faixa de alcalinidade e toleram altas concentrações de amônia, comparadas à maioria dos peixes. Em relação ao pH, considera-se o intervalo 7 e 8, como aquele ideal (TAVARES-DIAS, 2003; ZANIBONI FILHO, 2004, KUBITZA, 2000).

A espécie *Oreochromis niloticus* pertence a um importante grupo de peixes, sendo reconhecida como modelo biológico, devido à sua fácil manipulação, adaptação ao cativeiro, manutenção em laboratório e sensibilidade a presença de poluentes (WU; LIN; YANG, 2008; ALMEIDA et al, 2002). Todos esses atributos levam a espécie a ser considerada adequada para ensaios laboratoriais de toxicidade, sendo um ótimo modelo para avaliação do ecossistema aquático. Devido a isso, as mesmas são utilizadas frequentemente para a investigação da toxicidade de substâncias contaminantes em ecossistemas aquáticos (GIRÓN-PÉREZ et al., 2007; ALVES-COSTA, 2001).

Dentro desta premissa, a tilápia do Nilo pertence a um dos mais importantes grupos de peixes que é reconhecida como modelo biológico, devido à sua fácil manipulação, à adaptação ao cativeiro e à manutenção em laboratório. Além disso, observou-se que as tilápias apresentam respostas diretamente relacionadas às adaptações resultantes da presença de metais poluentes em ensaios toxicológicos. (WU; LIN; YANG, 2008).

Um exemplo de biomarcadores são os de exposição, onde os parâmetros bioquímicos são avaliados em peixes com relação a suas respostas a substâncias tóxicas. Entre os indicadores mais investigados nesses animais encontram-se as enzimas presentes no tecido hepático, envolvidas na desintoxicação de xenobióticos e seus metabólitos, englobando as enzimas de biotransformação de fase I e fase II e cofatores de enzimas antioxidantes (LECH; VODICNIK, 1985).

Existe similarmente outra classificação dos biomarcadores enzimáticos (PEAKALL, 1992) mais abrangente, defendida por alguns autores que consideram a classificação anterior bastante limitada, do ponto de vista fisiológico ou funcional, nominalmente:

a) biomarcadores de enzimas de biotransformação (indução vs. inibição das atividades das enzimas de biotransformação após exposição a um xenobiótico, tais como a glutathione S-transferase e UDP -glicuroniltransferases); b) biomarcadores de alteração de proteínas reguladoras (como por exemplo, medição dos níveis de proteínas de estresse, como as metalotioneínas); c) biomarcadores de disfunção endócrina e reprodutiva (por exemplo, avaliação dos níveis de estrogênio, anomalias no sistema reprodutor e capacidade de reprodução); d) biomarcadores de genotoxicidade (análise de alterações em nível da estrutura do DNA) e imunotoxicidade como a concentração de imunoglobulinas; e) biomarcadores histopatológicos (por exemplo, detecção de lesões tecidulares ou necrose); f) biomarcadores de metabolismo energético (teor de reservas lipídicas); g) biomarcadores de neurotoxicidade (como por exemplo, a avaliação da atividade das colinesterases); h) biomarcadores de estresse oxidativo (por exemplo, avaliação da atividade de enzimas antioxidantes, tais como a catalase, glutathione reductase e glutathione peroxidase); i) biomarcadores comportamentais (como por exemplo, avaliação de categorias morfofuncionais de acordo com reações morfofisiológicas (distúrbios respiratórios, distúrbios natatórios, distúrbios tegumentares e reprodutivos; dentre outros); Como os aspectos comuns entre organismos diferentes se acentuam principalmente em nível molecular, muitos biomarcadores moleculares possuem a vantagem de poderem ser aplicados a uma ampla variedade de organismos vivos (LAM; GRAY, 2003). Sua metodologia é geralmente baseada em um princípio básico para o destino respectivo molécula/enzima e, em seguida, adaptadas de acordo com o organismo utilizado.

Os biomarcadores gerais respondem aos principais tipos de estresse ambiental e fornecem uma medida quantitativa de performance animal ou condição física, enquanto os específicos respondem a grupos particulares de compostos químicos e, por este motivo, são o diagnóstico das referidas condições de exposição.

3 OBJETIVOS

3.1 Objetivo geral

Promover a degradação dos poluentes presentes em um efluente real de piscicultura, aplicando a reação de Fenton e o processo eletroquímico de oxidação avançada, avaliando a eficiência das duas técnicas e o grau toxicológico deste efluente após o tratamento.

3.2 Objetivos específicos

- i. Verificar a eficiência dos Processos Oxidativos Avançados (Fenton e eletroquímico) no tratamento de efluentes da piscicultura, visando à adequação para descarte;
- ii. Avaliar a razão entre as concentrações do sulfato ferroso e peróxido de hidrogênio (reação de Fenton) e da densidade de corrente com o eletrólito suporte (processo eletroquímico de oxidação avançada) em escala de bancada;
- iii. Aplicar as melhores condições experimentais encontradas nas reações de Fenton e eletroquímica (reações de bancada), em escala piloto;
- iv. Verificar o grau de toxicidade do efluente da piscicultura, após tratamento via reação de Fenton e processo eletroquímico de oxidação avançada, com sementes da alface (*Lactuca sativa*) e com tilápia do Nilo (*Oreochromis niloticus*).

4 METODOLOGIA

Este estudo buscou encontrar a melhor condição experimental para os processos Fenton e eletroquímico de oxidação avançada, para o tratamento do efluente real da piscicultura. A eficiência dos processos foi avaliada através de análises físico-químicas e teste de toxicidade do efluente tratado.

4.1 Reagentes

Para a realização dos experimentos foram utilizados reagentes classificados dentro da classe de reagentes analíticos PA. O peróxido de hidrogênio, sulfato de mercúrio, hidróxido de sódio, sulfato ferroso heptahidratado, sulfato de prata e dicromato de potássio foram adquiridos da vetec, Ácido sulfúrico da Cromoline e o metavanadato de amônio da Merck®.

4.2 Equipamentos e acessórios

Os instrumentos utilizados neste trabalho como, pHmetro (Hanna®), Digestor de DQO (Água Lytic®), turbidímetro e analisador de DQO (ambos da Policontrol®) foram utilizados para caracterização do efluente.

A determinação da turbidez do efluente foi realizada através de um turbidímetro previamente calibrado, conforme publicado no (APHA/AWWA, 1998).

Utilizou-se o espectrofotômetro Shimadzu® (modelo UV-1800), para determinar a concentração do peróxido de hidrogênio residual durante e após a reação de Fenton.

Os ensaios de eletrólise foram feitos utilizando uma fonte geradora de corrente da Power Supply POL-16 e um agitador magnético da Corning®.

4.3 Coleta do efluente de piscicultura

Amostras do efluente real foram coletadas nos tanques do Núcleo de Piscicultura de Rio Largo - Centro de Ciências Agrárias (CECA/UFAL), para realização dos estudos (figura 13), o qual é caracterizado a nível de manejo aplicado como sendo semi-intensivo. A coleta foi feita após a agitação do fundo do tanque, simulando a etapa da despesca. Após a coleta das amostras foi realizado o procedimento de caracterização e análises de pH, Demanda Química de Oxigênio (DQO) e turbidez. Nesse estudo foram realizadas duas técnicas dos POAs para o

tratamento desse efluente, no primeiro estudo aplicou-se a reação de Fenton, no segundo, aplicou-se a reação eletroquímica de oxidação avançada.

Figura 13 - Tanque de Piscicultura do Centro de Ciências Agrárias da UFAL.



Fonte: (AUTOR, 2016)

Foram determinados os seguintes parâmetros iniciais para a sua caracterização: fósforo, sólidos suspensos, nitrato, nitrito, amônia, ferro total, Demanda Química de Oxigênio (DQO), Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO) e turbidez (figura 14).

Figura 14 - Caracterização do efluente bruto da piscicultura (E.B.P.).

Análises	Unidade	E.B.P.
Fósforo (P)	mg L ⁻¹	5,37
SS - Sólidos Suspensos	mg L ⁻¹	2040
Nitrato (Expresso em N)	mg L ⁻¹	0,21
Nitrito (Expresso em N)	mg L ⁻¹	1,21
Amônia (NH ₃ ⁺)	mg L ⁻¹	1,21
Ferro Total (Fe)	mg L ⁻¹	2,79
DBO (5)	mg L ⁻¹	8,2
DQO	mg L ⁻¹	140
Turbidez	NTU	3000

Fonte: (AUTOR, 2016)

A caracterização físico-química foi realizada para determinar as substâncias presentes no efluente real da piscicultura, o qual apresentou alto índice de turbidez, DQO e sólidos suspensos.

4.4 Reação de Fenton

4.4.1 Procedimento experimental

As reações de Fenton foram realizadas em duas etapas, a primeira em escala de bancada e a segunda em planta piloto.

Primeira etapa: as reações de Fenton foram conduzidas num reator em batelada (bancada) contendo 250 mL do efluente real. Em estudo de otimização, as reações foram conduzidas por 1 hora sob agitação magnética constante, onde variou-se a concentração de sulfato ferroso heptahidratado (0,1 e 0,5 mmol L⁻¹) e de peróxido de hidrogênio (10 e 100 mmol L⁻¹), o pH foi ajustado e mantido em torno de 3,0 ±0,1. Durante a reação, amostras foram coletadas para os tubos de análises de DQO, os quais já tinham hidróxido de sódio (0,1 mol L⁻¹), nos tempos pré-determinados em 0, 5, 10, 20, 30, 45 e 60 minutos, para que a reação fosse finalizada nos respectivos tempos de coleta das amostras e ao término dos 60 minutos, a reação foi neutralizada com hidróxido de sódio (0,1 mol L⁻¹) para parar a reação de Fenton, precipitando o ferro da solução na forma de hidróxido férrico. Posteriormente as amostras ficaram em repouso por 24 horas para decantação do hidróxido férrico e a eliminação do peróxido de hidrogênio residual, em seguida foi recolhida a última amostra no reator e foram destinadas para análises, química (turbidez e DQO) e toxicológica (sementes da alface).

Segunda etapa: após determinar a melhor concentração para o peróxido de hidrogênio (primeiro estudo), foram realizados os estudos utilizando volume de 60 L (planta piloto) do efluente real da piscicultura num reator em batelada com agitação mecânica, onde manteve-se constante a concentração do peróxido de hidrogênio em 10 mmol L⁻¹ e variou-se a concentração do sulfato ferroso heptahidratado em 0,1; 0,3 e 0,5 mmol L⁻¹. Nesta etapa, além das análises realizadas nas reações em bancada também realizou-se testes toxicológicos com tilápia do Nilo.

Determinou-se também a concentração de peróxido de hidrogênio residual, que foi medida por colorimetria através da geração de peroxivanádio, formado pela reação do H₂O₂ com o metavanadato de amônio (FREIRE, 2012). A leitura da amostra foi realizada no

comprimento de onda de 450 nm em espectrofotômetro conforme o método descrito em Nogueira, Oliveira e Paterlini (2005).

4.5 Reação eletroquímica de oxidação avançada

4.5.1 Preparação dos eletrodos - Ânodos Dimensionalmente Estáveis (ADE)

A partir da tela comercial de ADE de uso industrial fornecido pela De Nora do Brasil[®], 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 4 cm x 4 cm, para obter uma área de 16 cm², como são dois lados temos uma área total de 32 cm², para as reações de bancada e para a planta piloto foram cortadas 4 eletrodos com dimensões de 31 cm x 31 cm, sendo dois cátodos e dois ânions. Após o corte, os eletrodos de ADE foram soldados a frio a fios de cobre através de pasta coloidal condutora a base de prata dissolvida em álcool isopropílico. Após a secagem da pasta de prata, que teve duração mínima de 24 horas, a região da solda foi revestida com parafilm e/ou fita de politetrafluoretileno (veda rosca), para isolamento do fio/solda da solução.

4.5.2. Procedimento experimental

Semelhante à reação de Fenton o processo eletroquímico também foi realizado em duas etapas, a primeira em escala de bancada e a segunda em planta piloto.

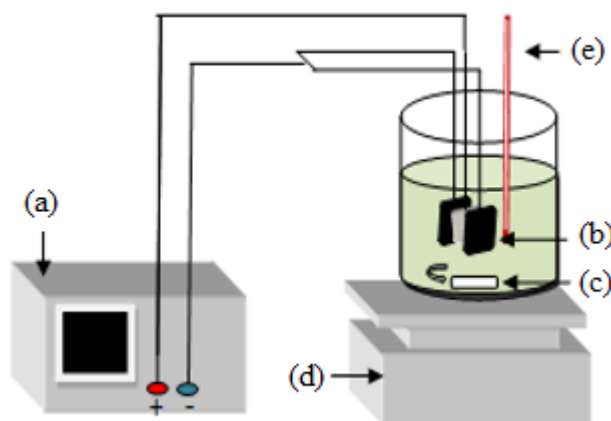
Primeira etapa: as reações de eletroquímicas de oxidação avançada foram conduzidas num reator em batelada numa única célula contendo 250 mL do efluente real da piscicultura. Nele, os eletrodos foram dispostos paralelamente com distância média de 1,5 cm entre eles, conectados a uma fonte de alimentação de corrente contínua.

Neste estudo foi utilizado o ADE comercial (composição $\text{Ti/Ru}_{0,34}\text{Ti}_{0,66}\text{O}_2$ da DeNora do Brasil[®]) tanto ânodo como no cátodo, a temperatura ambiente (25 °C). As reações foram conduzidas por 2 horas sob agitação magnética constante, onde variou-se a densidade de corrente (10, 20 e 40 mA cm⁻²), e o eletrólito suporte (sulfato de sódio, ácido sulfúrico e cloreto de sódio), fixando a concentração de 0,1 mol L⁻¹ para cada eletrólito. O pH foi mantido livre. Durante a reação, amostras foram coletadas nos tempos pré-determinados em 0,

5, 10, 20, 30, 45, 60 e 120 minutos, e foram destinadas para análises, química (turbidez e DQO) e toxicológica (sementes da alface).

Segunda etapa: após determinar as melhores condições experimentais, o ácido sulfúrico como eletrólito suporte e a densidade de corrente de 10 mA cm^{-2} (primeira etapa), foram realizados estudos utilizando volume de 60 L (planta piloto) do efluente real da piscicultura num reator em batelada com agitação mecânica. Nesta etapa, acrescentou os testes toxicológicos com tilápia do Nilo, além das análises utilizados para as reações em bancada. O esquema do processo eletroquímico utilizado é apresentado na figura 15.

Figura 15 - a) fonte de alimentação, b) eletrodos, c) barra magnética, d) agitador magnético e e) termômetro.



Fonte: (OLIVEIRA, 2015)

4.5.3. Consumo energético e parâmetros de monitoramento da eficiência.

Com os valores da DQO foi possível calcular a porcentagem de redução da DQO pela equação 35 (MARTÍNEZ-HUITLE; BRILLAS, 2009):

$$\text{DQO (\%)} = \frac{\Delta \text{DQO}}{\text{DQO}_0} \times 100 \quad (\text{Equação 35})$$

Onde: ΔDQO é a diferença entre a Demanda Química de Oxigênio no tempo inicial ($t = 0$) e final (t), em $\text{g O}_2 \text{ dm}^{-3}$, e DQO_0 é o valor inicial da Demanda Química de Oxigênio no $t = 0$.

Adicionalmente, durante as eletrólises foram monitorados o potencial da célula e do eletrodo. A média do potencial da célula foi utilizada para a determinação do CE e a

eficiência dos processos eletroquímicos de degradação foi avaliada em termos de porcentagem de degradação e consumo energético (RAMALHO, et al., 2010).

A eficiência de corrente (EC) é um parâmetro importantíssimo para avaliar a eficiência dos processos eletroquímicos, sendo definida como a fração da corrente utilizada para que a reação de interesse ocorra.

Para avaliar o consumo de energia por unidade de volume da água da piscicultura kW h m^{-3} utilizou-se a equação 36 (SILVA et al., 2013):

$$CE = \frac{\Delta E_c \times I \times t}{1000 \times V} \quad (\text{Equação 36})$$

Onde: ΔE_c é a média do potencial da célula (Volts), I é a corrente aplicada (Amperes), t é o tempo de eletrólise (h), V é o volume (m^3).

Uma vez determinado o consumo de energia (CE) em kW h m^{-3} , foi possível saber o custo monetário para degradar uma unidade de volume de efluente tratado. A equação é dada pelo CE multiplicado pelo valor monetário do kWh do local, dado pela equação 37 (RAMALHO et al., 2010):

$$\text{Custo (R\$/m}^3) = CE \times \text{taxa} \quad (\text{Equação 37})$$

4.7 Análises toxicológicas

4.7.1 Ensaios de toxicidade aguda com sementes da alface (*Lactuca sativa*)

Este ensaio foi baseado no protocolo 850.4200 (US EPA, 1996). As sementes foram obtidas comercialmente, e não foram tratadas com nenhum tipo de herbicida ou inibidor de crescimento, para que não houvesse interferência na análise. Elas foram armazenadas em geladeira (temperatura média de 10°C) até os ensaios, para garantir a longevidade do lote. Antes da realização dos ensaios de toxicidade, foi realizada a carta-controle dos lotes de sementes para avaliar a sua sensibilidade em relação a um agente tóxico (glifosato), a sua viabilidade e variabilidade nos resultados. Em uma placa de petri, foram colocadas dez sementes sobre papel-filtro embebido com 5 mL de solução de glifosato em diversas

concentrações (0,25%; 0,5%; 0,75%; 1% e 2%). Da mesma forma, sementes expostas a água deionizada constituíram o controle negativo. As placas foram envolvidas em filme plástico para evitar evaporação das soluções e incubadas a 23 °C por 5 dias. Foram realizados 10 ensaios em triplicata para compor a carta controle. Para cada novo lote de sementes, o mesmo procedimento foi realizado.

Após este período foi analisado o número de sementes germinadas em cada placa bem como foi medido o comprimento das radículas de cada semente germinada.

Posteriormente a realização da carta controle, o teste de toxicidade foi realizado sem fazer diluições do efluente bruto e tratado. Em uma placa de petri, foram colocadas dez sementes sobre papel-filtro embebido com 5 mL de efluente bruto de piscicultura (controle positivo). Da mesma forma, sementes expostas à água deionizada constituiu o controle negativo. Os ensaios foram realizados em triplicata. O mesmo método foi utilizado para o efluente tratado por reação de Fenton e reação eletroquímica de oxidação avançada. Após este período foi observado o número de sementes germinadas em cada placa bem como o comprimento das radículas.

A partir dos dados de germinação e comprimento de radícula foi calculado o Índice de Crescimento Relativo (ICR) e o Índice de Germinação (IG), para uma melhor e mais clara visualização da influência dos efluentes (YOUNG et al., 2012). O cálculo desses valores foi feito seguindo as equações (38) e (39) a seguir:

$$\text{ICR} = \text{CRA}/\text{CRC} \quad (\text{Equação 38})$$

$$\text{IG} = \text{ICR} \times (\text{SGA}/\text{SGC}) \times 100 \quad (\text{Equação 39})$$

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

4.7.2. Ensaios de toxicidade aguda com tilápia do Nilo (*Oreochromis niloticus*)

O teste de toxicidade aguda é utilizado para detectar e avaliar a capacidade do agente tóxico em produzir efeitos deletérios em organismos vivos (CETESB, 1999). Os resultados deste tipo de teste acusam a concentração do agente tóxico que proporciona 50% de

mortalidade (CL_{50} = Concentração Letal Média) nos organismos em um determinado tempo de exposição.

4.7.2.1. Aclimação dos peixes tilápia do Nilo (*Oreochromis niloticus*)

Para manutenção dos peixes foram utilizados reservatórios de 1000 L localizados na estação de piscicultura do Centro de Ciências Agrárias (CECA/UFAL). Estes possuíam sistema de aeração e eram abastecidos com água filtrada, contando com um sistema de renovação, onde seu volume era trocado diariamente durante todo o período de aclimação que seria entre 7 a 10 dias.

4.7.2.2. Experimentação dos ensaios toxicológicos agudo e crônico com tilápia do Nilo (*Oreochromis niloticus*).

O efeito agudo é definido como sendo uma resposta severa e com rapidez dos organismos aquáticos a um estímulo que pode se manifestar num período de até 96 horas, causando quase sempre a letalidade (CETESB, 1990).

Os peixes foram doados pela estação de piscicultura do Centro de Ciências Agrárias (CECA/UFAL), e foram definidos grupos uniformes de dez peixes por cada aquário com capacidade máxima de 20 L (com 40 cm de comprimento por 25 cm de altura e 20 cm de largura), porém, foram utilizados 15 L do efluente, no qual os peixes foram colocados e filmados por 10 minutos. Após a exposição ao efluente tratado com reação de Fenton, as filmagens foram analisadas no programa Matlab/Simulink[®], versão 5.2.

Inicialmente foram realizados ensaios para avaliar a toxicidade das concentrações dos reagentes de Fenton: peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e sulfato ferroso heptahidratado (Fe^{2+}).

Os reagentes foram testados separadamente.

1º Ensaio: foram colocados 15 L de efluente em dois aquários e foram adicionadas as concentrações de 10 mmol L⁻¹ e 100 mmol L⁻¹ de peróxido de hidrogênio, os ensaios foram realizados em triplicata.

2º Ensaio: foram colocados 15 L de efluente em dois aquários e foram adicionadas as concentrações de $0,1 \text{ mmol L}^{-1}$ e $0,5 \text{ mmol L}^{-1}$ de sulfato ferroso heptahidratado, os ensaios foram realizados em triplicata.

3º Ensaio (mistura dos reagentes): entre os reagentes de Fenton analisados, só o peróxido de hidrogênio apresentou efeito tóxico aos peixes, e a concentração com 10 mmol L^{-1} expôs o menor efeito toxicológico (1º ensaio). Daí realizou-se um terceiro ensaio, onde manteve-se constante a concentração do peróxido de hidrogênio em 10 mmol L^{-1} , e variaram-se as concentrações de sulfato ferroso heptahidratado em $0,1$; $0,3$ e $0,5 \text{ mmol L}^{-1}$. Em um aquário com 15 L de efluente adicionou a concentração de 10 mmol L^{-1} de peróxido de hidrogênio e $0,1$; $0,3$ e $0,5 \text{ mmol L}^{-1}$ de sulfato ferroso heptahidratado (reação de Fenton), para a realização da toxicidade aguda (ensaios em triplicata).

4º Ensaio (teste de toxicidade crônico): a razão do reagente de Fenton (3º ensaio) que obteve o menor valor de CL_{50} (10 mmol L^{-1} de $\text{H}_2\text{O}_2/0,5 \text{ mmol L}^{-1}$ de Fe^{2+}) foi utilizada para a determinação da toxicidade crônica. Após a reação de Fenton o efluente foi diluído (50; 25; 12,5 e 6,25%) e a toxicidade em função da concentração do efluente foi determinada (ensaios em triplicata).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Reação de Fenton em escala de bancada

Inicialmente as reações de Fenton foram conduzidas num reator em batelada contendo 250 mL do efluente real da piscicultura em diferentes concentrações de sulfato ferroso heptahidratado (Fe^{+2}) e peróxido de hidrogênio (H_2O_2). As concentrações de Fe^{+2} utilizadas foram em 0,1 e 0,5 mmol L⁻¹ e de H_2O_2 em 10 e 100 mmol L⁻¹ como mostra a tabela 5. A concentração de Fe^{+2} foi utilizada dentro dos valores limites para descarte de efluentes nos corpos receptores na legislação Federal, através da Resolução do CONAMA 357/2005 e Estadual através do Decreto nº 6.200/1985. A concentração limite de ferro de acordo com o CONAMA é de 0,5 mmol L⁻¹.

Tabela 5 - Estudo da variação da concentração de H_2O_2 e Fe^{2+} .

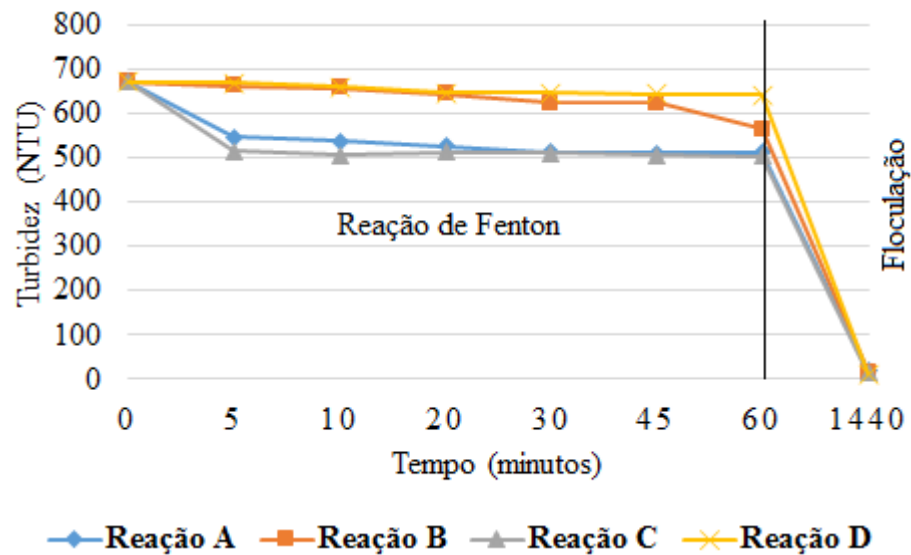
Reações	[Fe^{2+}] mmol L ⁻¹	[H_2O_2] mmol L ⁻¹
A	0,1	100
B	0,5	10
C	0,1	10
D	0,5	100

Fonte: (AUTOR, 2016)

Os valores de DQO e da turbidez da solução em função do tempo de reação são apresentados nas figuras 16 e 17. De acordo com os resultados expostos na figura 18 observa-se que a concentração do peróxido de hidrogênio em 10 mmol L⁻¹ (reações B e C) apresentou índice de redução de DQO um pouco maior que em 100 mmol L⁻¹ (reações A e D). Comportamento semelhante foi observado por Gomes et al., (2014), na degradação de efluente oriundo da indústria de processamento do coco, por Sun et al., (2007) na degradação da *p*-nitrianilina e por Zanta et al., (2008) na degradação de surfactantes. Esse comportamento foi associado ao fenômeno chamado de concentração crítica do peróxido de hidrogênio. Geralmente, abaixo da concentração crítica, a velocidade de degradação de diferentes compostos orgânicos aumenta com o aumento da concentração de H_2O_2 , devido à maior produção dos radicais hidroxila. Acima da concentração crítica, a velocidade de degradação de compostos orgânicos diminui com o aumento da concentração de peróxido, devido à reação dos radicais hidroxila com o peróxido formando $\text{HO}_2^\bullet$ (equação 15). O radical

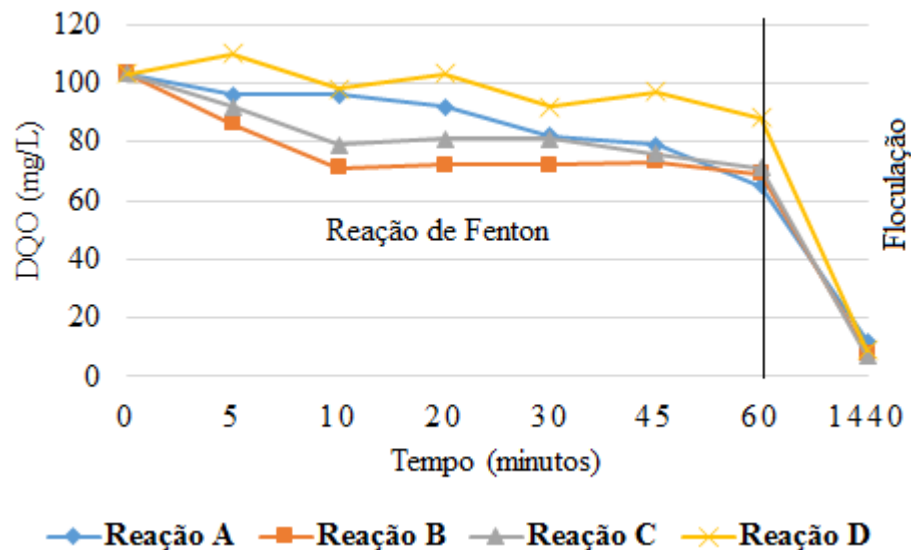
hidroperóxido, além de capturar o radical hidroxila, apresenta menor capacidade de oxidação que $\text{HO}^\bullet$ (MALIK; SAHA, 2003), diminuindo a eficiência do processo.

Figura 16 - Turbidez do efluente em função do tempo da reação de Fenton e seguida de floculação.



Fonte: AUTOR, 2016

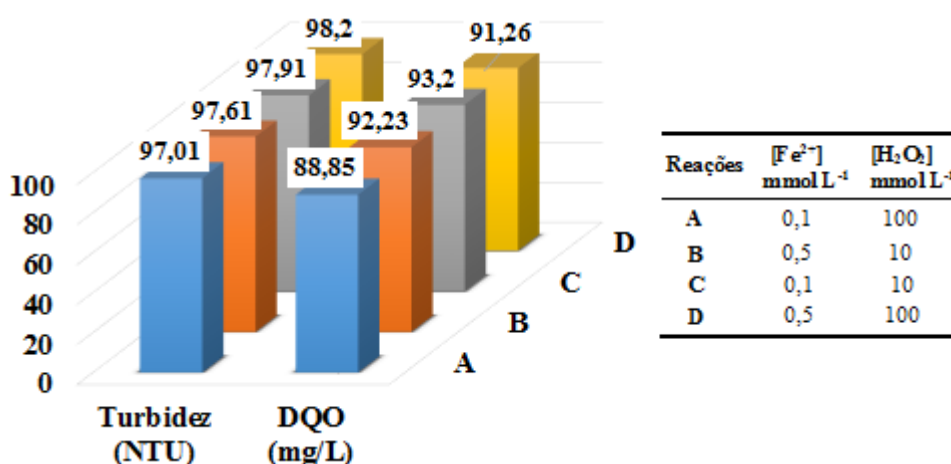
Figura 17 - DQO do efluente em função do tempo da reação de Fenton e seguida de floculação.



Fonte: AUTOR, 2016

É interessante observar que a eficiência das reações de Fenton foi baixa, tendo sido atingida a redução máxima de 23% da turbidez e 20% da DQO durante uma hora de reação. Após a neutralização e decantação do hidróxido de ferro, observou-se a redução significativa dos parâmetros: para a turbidez a redução foi de 97% e a DQO ao redor de 90% (figura 18).

Figura 18 - Porcentagem de redução da turbidez e DQO do efluente após a reação de Fenton seguida de floculação.



Fonte: AUTOR, (2016)

A utilização do reagente de Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$) decorre da possibilidade de se ter a pré-oxidação das substâncias estranhas (Xenobióticos) por Fenton e como ambos os íons Fe^{2+} e Fe^{3+} são coagulantes, o processo poder ser associado à floculação e decantação (QIANG; CHANG; HUANG, 2003; DE JULIO et al., 2006). A eficiência dos processos associados depende muito das características do efluente, ou seja, da presença de materiais particulados, turbidez e carga orgânica solúvel.

A eficiência do processo de floculação é evidenciada nos resultados apresentados nas figuras 16, 17 e 18. No entanto, a floculação é um processo físico-químico onde tem-se apenas a transferência de fase dos poluentes da solução para o lodo. Os compostos solúveis, que na maioria das vezes são mais tóxicos, permanecem em solução sendo resistentes a esse tratamento, se acumulando no meio ambiente. Exemplo desses compostos são hormônios, fármacos, desreguladores endócrinos etc. A aplicação da reação de Fenton associada à floculação é importante justamente pela eficiência da reação em degradar os poluentes orgânicos persistentes (POPs) refratários aos processos convencionais.

Apesar da eficiência do processo, a possibilidade de formação de compostos residuais mais tóxicos que as espécies iniciais, é eminente. Nesse caso, os processos físico-químicos analisados não inferem em qualquer informação sobre a toxicidade do efluente tratado. Neste contexto, foram realizados testes de toxicidade empregando inicialmente como organismo teste a alface (*Lactuca sativa*).

5.1.1. Teste de toxicidade após reações de Fenton em escala de bancada

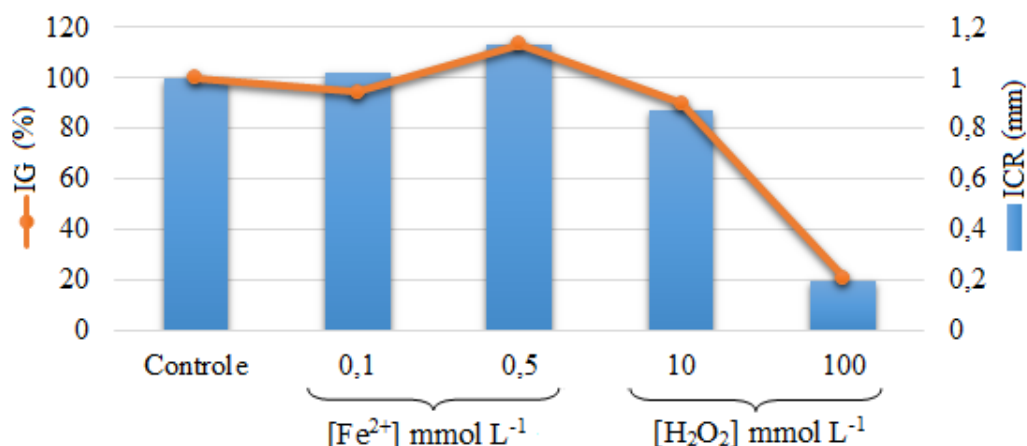
5.1.1.1. Ensaio de toxicidade aguda com alface após reação de Fenton em escala de bancada

Os testes ecotoxicológicos foram realizados após o tratamento do efluente por reações de Fenton, com a intenção de observar a possível permanência ou geração de compostos tóxicos durante a degradação da matéria orgânica. A fitotoxicidade pode ser expressa como atraso de germinação, inibição de crescimento e de germinação, e qualquer outro efeito adverso causado por substâncias específicas ou condições ambientais (RUDNIK, 2008). É considerado como inibição do crescimento das sementes todo resultado de IG abaixo de 80% (de 80 a 120% não é considerado efeito significativo e valores acima de 120% são considerados estímulo de crescimento) (YOUNG et al., 2012).

A alface é um organismo indicado para análises ecotoxicológicas por representar um vegetal amplamente cultivado, utilizado em grande escala na alimentação, humana e animal, e vulnerável a contaminações por irrigação contendo águas residuárias (GIORGETTI et al., 2011). Segundo PELEGRINI et al. (2009), as sementes de alface foram excelentes organismos para bioensaios de toxicidade de efluentes tratados por processos de fotocatalise UVC/H₂O₂ pois, apresentaram alta sensibilidade ao estresse químico, bem como rápidas germinação e reidratação, garantindo a reprodutibilidade do ensaio.

Os resultados de fitotoxicidade foram obtidos a partir dos dados de germinação e comprimento da radícula, sendo calculado o Índice de Crescimento Relativo (ICR) e o Índice de Germinação (IG), para verificar a influência do tratamento de efluente por reação de Fenton com alface. Utilizando bioensaios com sementes de alface, verificou-se o grau toxicológico dos reagentes de Fenton separados (sais ferrosos heptahidratado e peróxido de hidrogênio). A figura 19 apresenta esses resultados.

Figura 19 – Influência dos reagentes de Fenton separados (Fe^{2+} e H_2O_2) no IG e ICR da *L. sativa*.

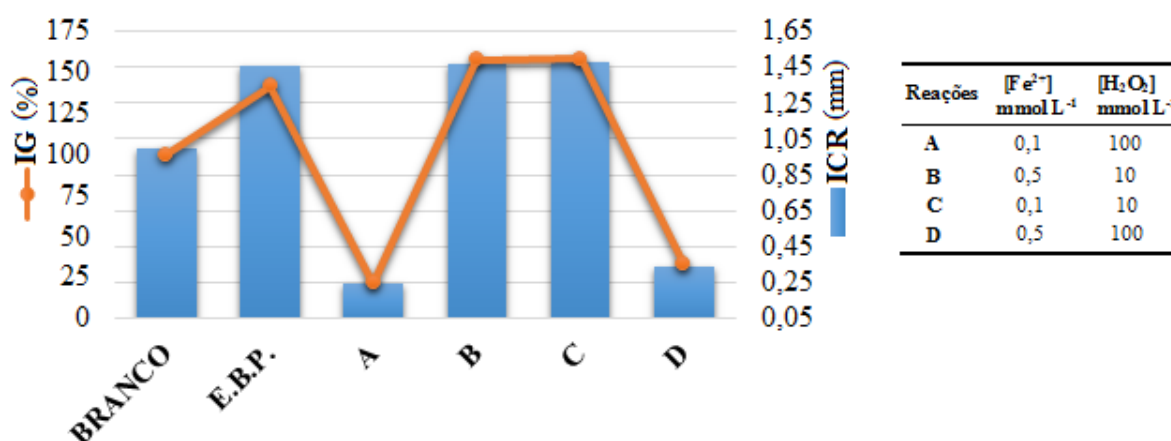


Fonte: (AUTOR, 2016)

Analisando a figura 19, podemos concluir que dentre os reagentes de Fenton, nas concentrações dos sais ferrosos heptahidratado analisadas, a *L. sativa* apresentaram IG próximos a 100%. De acordo com Young et al., 2012, quando o IG está entre 80 a 120% não é considerado efeito significativo, isto é, não apresenta grau toxicológico. É considerando como inibição do crescimento das sementes todo resultado de IG abaixo de 80%, e analisando o efeito do peróxido de hidrogênio, observa-se que o aumento da concentração de 10 para 100 mmol L^{-1} de H_2O_2 , diminuiu o IG de aproximadamente 90 para 20%, indicando elevada toxicidade na maior concentração.

Testes realizados com o efluente bruto (Figura 20) indicaram que o efluente sem tratamento atua como fertilizante, pois estimulou a germinação e o crescimento das sementes com valores de IG e ICR maiores que o do controle.

Figura 20 - Toxicidade aguda com sementes de alface, após as reações de Fenton A, B, C e D.



Fonte: (AUTOR, 2016)

De acordo com a figura 20, inicialmente pode-se observar que o efluente sem tratamento apresentou índices que indicam que o efluente bruto atua como fertilizante para a *L. sativa*. Nesse ponto é interessante salientar que embora o efluente não apresente toxicidade ele pode conter micro-poluentes que são bioacumulativos e persistentes e que podem se biomagnificar no meio ambiente. Essa é uma preocupação atual e que tem despertado interesse de vários pesquisadores, haja vista as 10600 publicações científicas indicadas pelo Google Acadêmicos quando pesquisado "persistent organic pollutants" entre os anos de 2015 e 2016, o que incentiva a dar continuidade a nossos estudos.

O efluente tratado com 100 mmol L⁻¹ de peróxido apresentou elevada toxicidade reduzindo consideravelmente os índices de IG e ICR. Já o efluente a 10 mmol L⁻¹ de H₂O₂ apresentou os mesmos índices do efluente bruto. Portanto, foi possível verificar que as reações B e C apresentaram melhores resultados para a reação de Fenton, corroborando assim com as análises químicas. É interessante observar que a toxicidade do efluente tratado com 100 mmol L⁻¹ de peróxido pode estar associada concentração de peróxido residual. De fato, estudos posteriores comprovaram tal afirmação.

5.1.1.2. Ensaio de toxicidade aguda com tilápia do Nilo (*Oreochromis niloticus*) com os reagentes de Fenton separados e após a reação.

Devido a alface indicar elevado grau toxicológico após o efluente tratado com 100 mmol L⁻¹ de H₂O₂ no reagente de Fenton separado e na reação, decidiu-se avaliar a toxicidade dos reagentes de Fenton (Fe⁺² e H₂O₂) separados e em diferentes concentrações usando uma outra espécie, a tilápia do Nilo (*Oreochromis niloticus*).

Foi analisado o efeito da toxicidade dos reagentes de Fenton individualmente, em concentrações de 0,1 e 0,5 mmol L⁻¹ de Fe⁺² e 10 e 100 mmol L⁻¹ de H₂O₂. Na tabela 6 são apresentados os resultados das análises de toxicidade em duplicata, onde foram colocados 10 peixes por aquário, com 15 L cada um.

A análise toxicológica com tilápia do Nilo possibilitou verificar que as concentrações de Fe⁺² não afetaram aos organismos teste, já que não houve mortalidade de nenhum peixe durante as 96 horas de exposição. Os ensaios com 100 mmol L⁻¹ de H₂O₂ indicaram a mortalidade de 100% dos peixes nas primeiras 24 horas, e com 10 mmol L⁻¹, só houve mortalidade no intervalo entre 24 e 48 horas, onde foram contabilizados 13 animais mortos e 7 vivos, após as 72 horas verificou-se a mortalidade dos demais peixes que estavam em

exposição, totalizando 100% das mortes. A concentração de 10 mmol L⁻¹ de H₂O₂ apresentou menor efeito tóxico comparado a 100 mmol L⁻¹, indicando o mesmo resultado da alface.

Tabela 6 - Toxicidade aguda com os reagentes de Fenton (Fe⁺² e H₂O₂), utilizando tilápia do Nilo.

Tempo de exposição dos peixes (horas)	Controle	10 mmol L⁻¹ H₂O₂	100 mmol L⁻¹ H₂O₂	0,1 mmol L⁻¹ Fe²⁺	0,5 mmol L⁻¹ Fe²⁺
24	0	0	10	0	0
24	0	0	10	0	0
48	0	6	-	0	0
48	0	7	-	0	0
72	0	10	-	0	0
72	0	10	-	0	0
96	0	-	-	0	0
96	0	-	-	0	0

*Cada concentração foi testada em duplicada e com dez indivíduos em cada aquário.

Fonte: (AUTOR, 2016)

Portanto definiu-se nessa etapa do estudo que a melhor concentração do H₂O₂ a ser usada seria de 10 mmol L⁻¹, tanto para as análises químicas (turbidez e DQO) quanto para as toxicológicas (sementes de alface e tilápia do Nilo).

5.2 Reação de Fenton em escala piloto

Após determinar as melhores concentrações dos reagentes de Fenton em escala de bancada (250 mL), entre as analisadas neste estudo, decidiu-se realizar os estudos em escala piloto com capacidade para 60 L fixando a concentração de H₂O₂ em 10 mmol L⁻¹ e avaliou-se as concentrações em 0,1; 0,3 e 0,5 mmol L⁻¹ de Fe²⁺ como mostra a tabela 7.

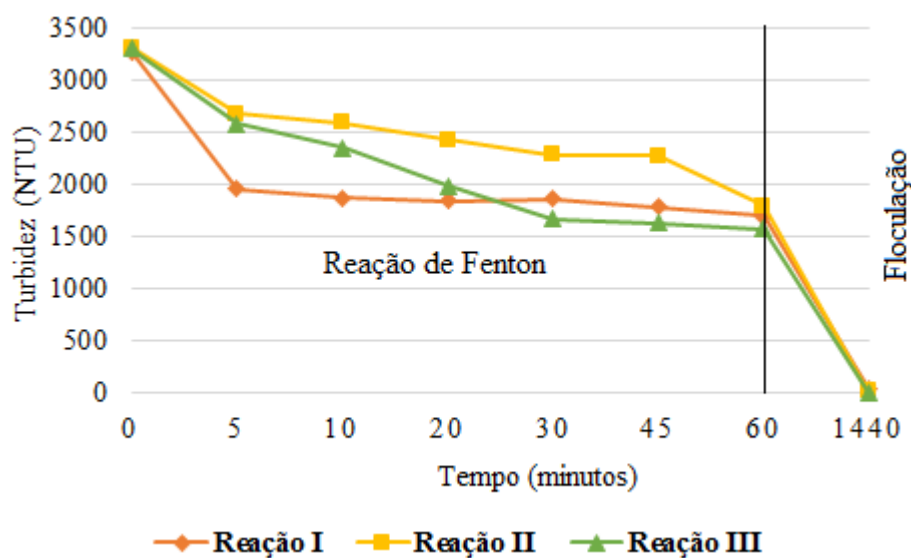
Tabela 7 - Estudo da avaliação da concentração de Fe^{2+} .

Reações	$[\text{Fe}^{2+}] \text{ mmol L}^{-1}$	$[\text{H}_2\text{O}_2] \text{ mmol L}^{-1}$
I	0,1	10
II	0,3	10
III	0,5	10

Fonte: (AUTOR, 2016)

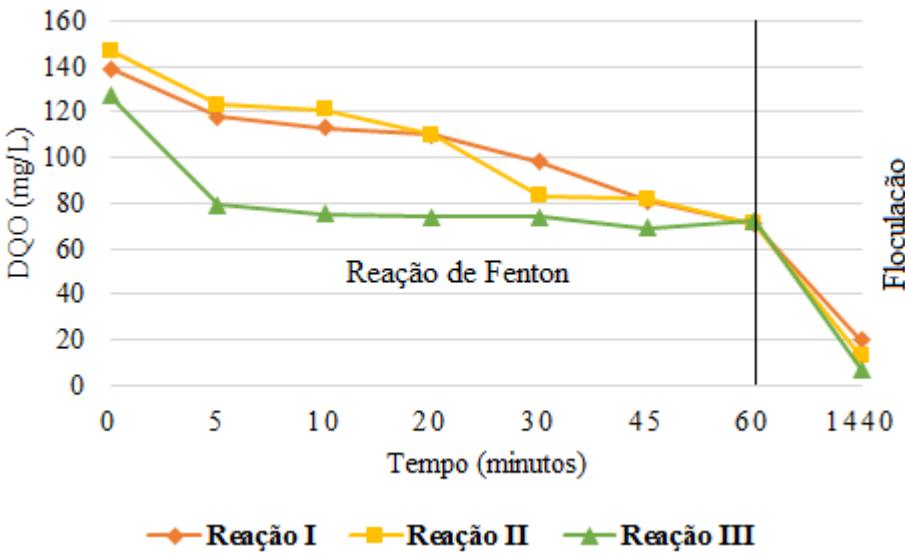
Como se pode observar nas figuras 21 e 22, na reação de Fenton houve redução pouco significativa da turbidez e DQO da solução para as três concentrações de ferro, atingindo a maior redução nos primeiros 10 minutos de reação e permanecendo praticamente constante até o final do processo. A redução total da carga orgânica nem sempre é atingida devido à formação de compostos intermediários resistentes ao processo de oxidação ou devido à reação de alguns intermediários com o ferro abstraindo o ferro livre da solução diminuindo a eficiência desta reação ou até mesmo finalizando o processo (Du et al., 2006).

Figura 21 - Turbidez do efluente em função do tempo da reação de Fenton, seguida de floculação.



Fonte: (AUTOR, 2016)

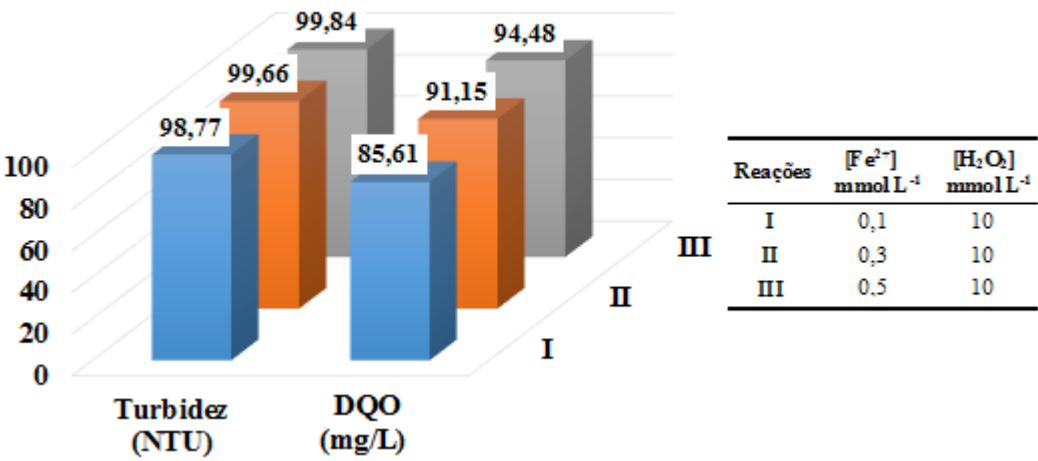
Figura 22 - DQO do efluente em função do tempo da reação de Fenton, seguida de floculação.



Fonte: (AUTOR, 2016)

O processo de neutralização da reação de Fenton gera o hidróxido férrico, um agente floculante muito utilizado no tratamento de efluentes. Este por sua vez acaba arrastando grande parte da carga orgânica e dos fosfatos presentes neste efluente através do processo de floculação. Nesse estudo a floculação foi a etapa que mais contribuiu para eliminação da carga orgânica e da turbidez. Os processos Fenton seguido por floculação levaram a reduções expressivas de aproximadamente 100 % de turbidez e acima de 85% DQO, após 24 horas (figura 23).

Figura 23 - Porcentagem de redução da Turbidez e DQO do efluente após a reação de Fenton seguida de floculação.



Fonte: (AUTOR, 2016)

Analisando a figura 23, observa-se que o efluente tratado com as condições das reações I, II e III apresentaram reduções de turbidez próximo a 100%. Já a DQO apresentou um discreto aumento da redução, a medida que aumentou a concentração de Fe^{2+} .

O mecanismo geral da ação deste reagente se apresenta em duas etapas: a primeira pela oxidação química por meio do radical hidroxila ($\text{HO}^\bullet$) e a segunda pelo processo de coagulação/floculação a partir da hidrólise de íons ferro II e ferro III (MALEKI et al., 2015).

A baixa eficiência da reação de Fenton no tratamento do efluente pode estar associada ao consumo de todo o peróxido de hidrogênio ou pela formação de ácidos alifáticos difíceis de serem degradados.

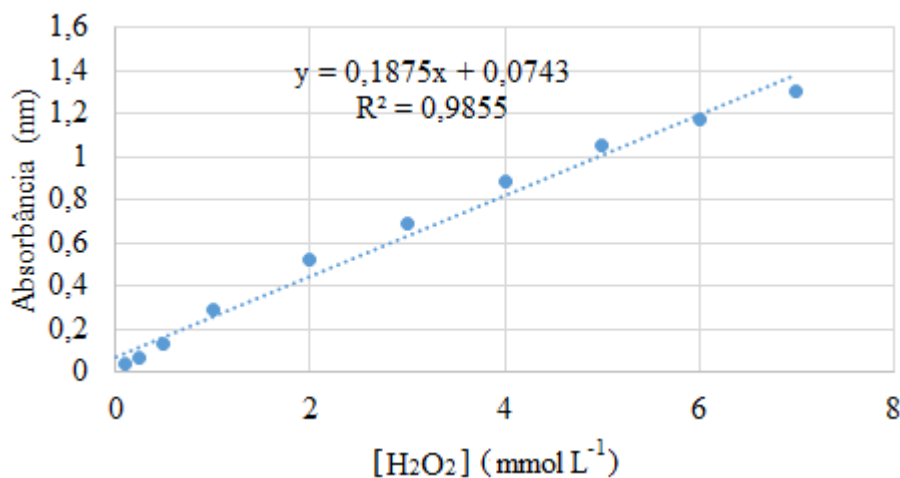
5.2.1 Determinação do peróxido de hidrogênio residual

Visando elucidar essa consideração, foram realizados estudos para determinar a concentração de peróxido em solução. A determinação do peróxido de hidrogênio residual foi feita indiretamente a partir da reação do peróxido de hidrogênio com metavanadato de amônio em meio ácido, que tem como um dos produtos o cátion peroxovanádio de cor vermelho-alaranjado, segundo a equação 40:



O cátion peroxovanádio (VO_2^{3+}) possui um pico de absorção em 450 nm. Esta propriedade é utilizada para se quantificar o peróxido de hidrogênio indiretamente a partir da medida da absorbância do produto formado na amostra. É possível então calcular a concentração de H_2O_2 nas amostras entrando com o valor da absorbância na curva de calibração da absorbância de VO_2^{3+} formado em função da concentração de peróxido de hidrogênio, que se encontra exposto na figura 24.

Figura 24 - Curva de calibração do H_2O_2 utilizada para determinação do peróxido de hidrogênio residual das reações Fenton.



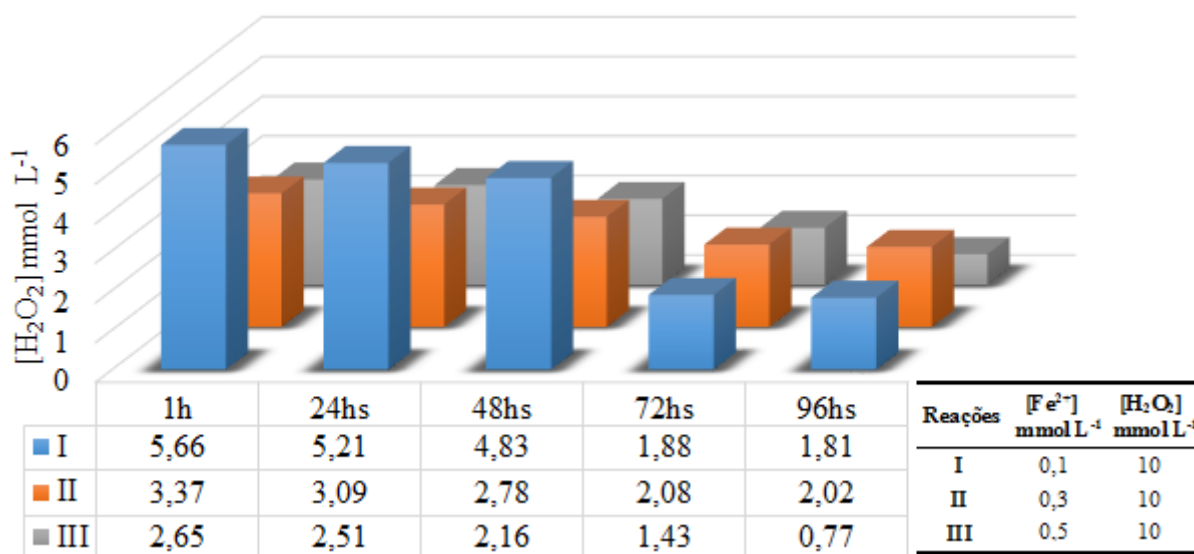
Fonte: (AUTOR, 2016)

A curva tem coeficiente de determinação (R^2) igual a 0,9855 e sua fórmula pode ser vista na equação 41. A determinação do teor de peróxido de hidrogênio residual foi feita em todas as amostras colhidas para acompanhamento dos ensaios Fenton.

$$[\text{H}_2\text{O}_2]_{(\text{mmol.L}^{-1})} = \frac{(\text{Absorbância} - 0,0743)}{0,1875} \quad (\text{Equação 41})$$

A análise de peróxido de hidrogênio residual classifica-se como importante etapa do tratamento de efluentes via reagente de Fenton, visto que este reagente alimenta a formação do radical hidroxila para a decomposição da matéria orgânica. No entanto, o excesso de peróxido de hidrogênio não decomposto cataliticamente durante o processo Fenton pode mascarar a análise de DQO no efluente tratado final (SUBTIL et al., 2009). A figura 25 ilustra o acompanhamento da concentração de peróxido de hidrogênio durante e após as reações de Fenton.

Figura 25 - Acompanhamento da concentração de peróxido de hidrogênio durante e após a reação de Fenton em função do tempo (h). Concentração de H_2O_2 inicial 10 mmol L^{-1} .



Fonte: (AUTOR, 2016)

O monitoramento da concentração do peróxido de hidrogênio ocorreu durante 1 hora de reação de Fenton, onde esta foi finalizada com hidróxido de sódio, e após o término desta. O efluente tratado foi colocado em aquários para fazer os testes toxicológicos com tilápia do Nilo, e durante este procedimento que teve duração de 96 horas foi monitorado a concentração do peróxido de hidrogênio.

De acordo com o monitoramento, foi possível observar a existência de peróxido de hidrogênio residual na faixa de 5,6, 3,3 e 2,6 mmol L^{-1} , para as reações de Fenton I, II e III, respectivamente, após 1 hora de reação, o que é preocupante, pois estudos anteriores comprovaram a elevada toxicidade do peróxido de hidrogênio para os organismos testes estudados nesse trabalho.

O excesso de peróxido de hidrogênio no sistema promove uma formação desproporcional do radical e com isso uma relação inadequada de $[\text{Fe}^{+2}]:[\text{H}_2\text{O}_2]:\text{Substrato}$ desfavorece a eficiência do reagente de Fenton (GUO et al., 2010; FANG et al., 2015). Além disso, o seu excesso pode atuar como sequestrador de radical hidroxila, formando o radical hidroperoxila ($\text{HO}_2^{\cdot}$) o qual possui potencial padrão de redução menor que o potencial padrão de redução do radical hidroxila, diminuindo a eficiência na reação.

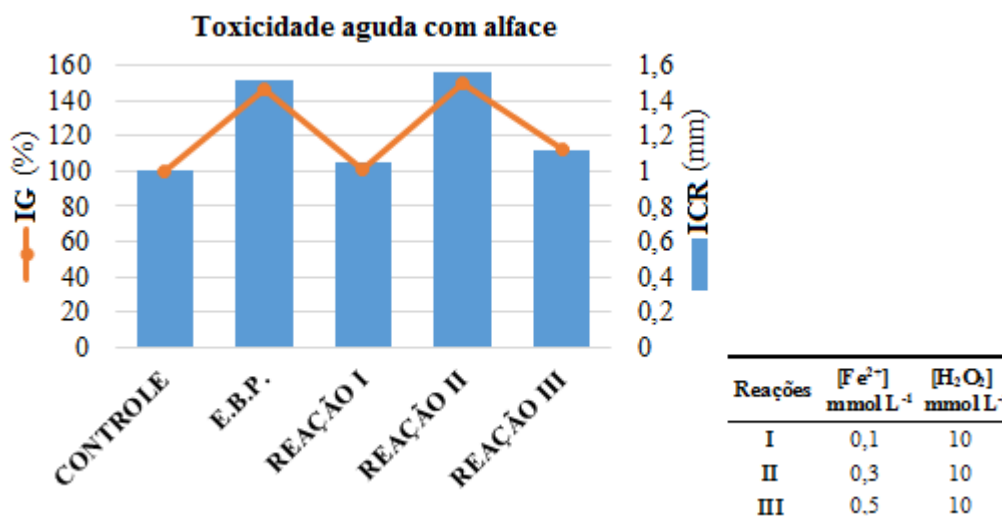
O efeito prejudicial do excesso de H_2O_2 na degradação de compostos orgânicos foi observado na degradação de herbicidas em efluentes o que demanda uma atenção especial para a utilização da concentração adequada deste reagente (PATERLINI; NOGUEIRA 2005; TORRADES et al., 2003).

5.2.2 Teste de toxicidade após reações de Fenton em escala piloto

5.2.2.1 Ensaios de toxicidade aguda com alface (*Lactuca sativa*) após reação de Fenton em escala piloto

Os valores expressos do ICR e IG para as reações I, II e III são apresentados na figura 26, onde as reações I e III não apresentam efeito significativo, uma vez que o IG está entre 80 e 120%, resultados esse que se assemelham ao controle, indicando que o tratamento foi eficaz para redução dos parâmetros físico-químicos (DQO e turbidez) sem elevar a toxicidade do efluente. Já a reação II se destaca por também reduzir os parâmetros físico-químicos (DQO e turbidez) e apresentar estímulo de crescimento com IG acima de 120%, caracterizando um tratamento mais eficiente, sem formação de intermediários tóxicos.

Figura 26 - Índice de germinação e índice de crescimento radicular da alface após 96 horas de exposição ao efluente de piscicultura tratado por reação de Fenton seguida de floculação.



Fonte: (AUTOR, 2016)

Os altos valores do ICR e IG do efluente bruto da piscicultura (E.B.P.) e do efluente tratado pela reação de Fenton II, podem estar associados as altas concentrações de fósforo, nitrato, nitrito e amônia encontrada nos efluentes (tabela 8) o que possivelmente influenciou positivamente o índice de crescimento relativo e estimulando a germinação natural das sementes. A tabela 8 mostra os resultados de alguns parâmetros químicos do efluente bruto e do tratado com diferentes concentrações de Fe²⁺.

Tabela 8 - Análises do efluente bruto da piscicultura (E.B.P.) e tratado com reação de Fenton em diferentes concentrações de Fe^{2+} .

Análises	Unidade	E.B.P.	R - I	R - II	R - III
Fósforo (P)	mg.L ⁻¹	5,37	0,06	0,03	0,02
SS - Sólidos Suspensos	mg.L ⁻¹	2040	16	10	10
Nitrato (Expresso em N)	mg.L ⁻¹	0,21	0,14	0,14	0,14
Nitrito (Expresso em N)	mg.L ⁻¹	1,21	0,01	0,01	0,01
Amônia (NH ₃)	mg.L ⁻¹	1,21	1,21	1,21	1,21
Ferro Total (Fe)	mg.L ⁻¹	2,79	2,14	3,69	2,84
DBO (5)	mg.L ⁻¹	8,2	1	1	1
DQO	mg.L ⁻¹	140	20	12	8
Turbidez	NTU	3000	39	15	5

Fonte: (AUTOR, 2016)

O acréscimo de fósforo nas águas superficiais causam sérios problemas em termos de desequilíbrio dos ecossistemas aquáticos devido ao processo de eutrofização. Da mesma forma que ocorre para o fosfato, o enriquecimento excessivo das águas superficiais com nitrato leva à eutrofização dos mananciais. Uma vez que as relações tróficas nos ambientes aquáticos são moduladas pela disponibilidade de N e P, o excesso de um desses nutrientes favorece a proliferação exagerada de algas e plantas aquáticas (RESENDE, 2002). Como consequência, pode haver redução da penetração de luz na água, alterando o ambiente subaquático. Além disso, a própria respiração e os restos de plantas e algas mortas depositadas no fundo provocam a redução na disponibilidade de oxigênio, culminando com a mortandade de peixes e outros organismos (RESENDE, 2002).

A Resolução CONAMA no 357 de 17/3/2005 classifica os corpos de água superficiais e, conjuntamente com a Resolução CONAMA no 430 de 13/5/2011, estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes. De acordo com as citadas resoluções, os limites máximos permitidos para fósforo total (P) em efluentes a serem lançados direta ou indiretamente em corpos de água doce variam de 0,030 mg L⁻¹ a 0,15 mg L⁻¹. Os resultados apresentados na tabela 8 demonstram reduções nas concentrações dos principais poluentes do efluente de piscicultura. Entre as principais substâncias presente neste efluente, o fosforo foi reduzido expressivamente, podendo ser descartado de acordo com as resoluções do CONAMA acima.

No cultivo da alface é comum a utilização de doses altas de adubos orgânicos para atender a demanda de nutrientes. Porém, sabe-se que doses muito altas de adubos podem

causar efeitos fitotóxicos, pois desequilibra as relações entre doses e fontes de adubos orgânicos e minerais (HOQUE; AJWA; OTHMAN, 2010). Dados da Embrapa demonstram que a exigência de adubação da alface na primeira semana de plantio é em torno de 0,14 mg L⁻¹ para nitrogênio; 0,05 mg L⁻¹ para o fósforo; e 0,08 mg L⁻¹ para o potássio (CARRIJO et al., 2004), e o tratamento do efluente por reação de Fenton pode proporcionar através da fertirrigação o fornecimento dos níveis de exigências nutricionais basal para o desenvolvimento da semente da alface em comparação com o efluente bruto.

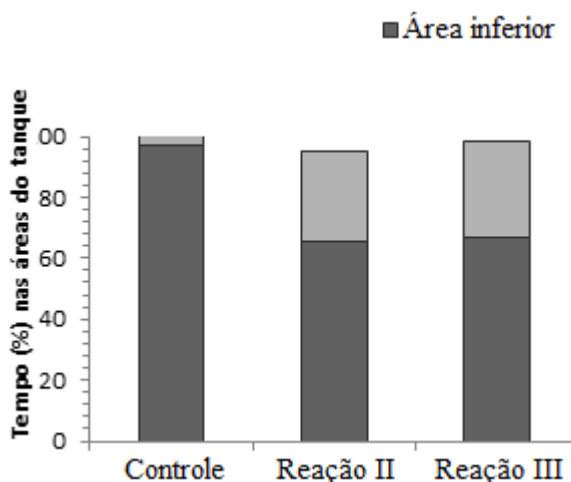
5.2.2.2 Ensaios de toxicidade aguda com tilápia do Nilo (*Oreochromis niloticus*) após reação de Fenton em escala piloto

A exposição aguda dos peixes da espécie tilápia do Nilo ao efluente tratado com as reações de Fenton (reações: I, II e III), induziu mudanças comportamentais e mortalidade diferenciada de acordo com a concentração e o tempo de exposição que foram de 96 horas. Após o período de 96 horas, o efluente tratado com a reação de Fenton I, foi altamente tóxico para o *O. niloticus* e promoveu a mortalidade de 96% da espécie, impossibilitando assim fazer as análises comportamentais dos peixes. No entanto, foi possível observar e comparar o comportamento dos peixes expostos, mesmo com elevada taxa de mortalidade para as reações II e III.

As alterações comportamentais individuais dos peixes foram classificadas em 5 categorias: Tempo nas áreas do aquário (s), Velocidade média (cm/s), Velocidade máxima (cm/s), Distância percorrida (cm) e Tempo de Freezing (s). Cada modelo reacional inclui em um conjunto de alterações comportamentais resultantes de disfunções nos principais sistemas dos organismos, permitindo avaliar o quanto o tratamento por reações de Fenton (reações II e III) interferiram no comportamento de ansiedade e estresse nos peixes.

Os resultados obtidos das análises estudadas não mostraram diferenças significativas nas latências dos comportamentos, em relação aos animais do grupo controle, muito provavelmente em decorrência da variabilidade individual dos animais (figura 27).

Figura 27 - Alterações comportamentais individuais dos peixes: tempo (%) nas áreas do tanque.

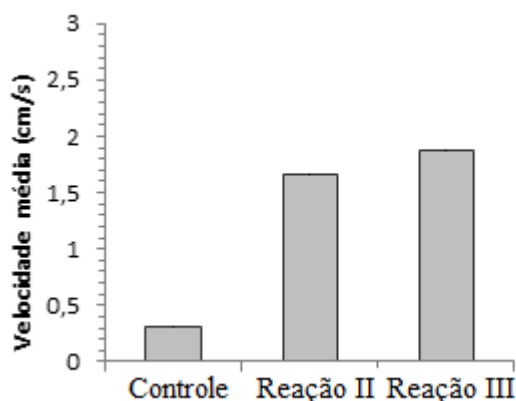


Fonte: (AUTOR, 2016)

Com relação ao tempo de permanência nas áreas do aquário, o teste de médias demonstrou que os animais expostos nas reações II e III apresentaram aumento no tempo de permanência na parte inferior do aquário, este item pode ser um indicativo do quanto os animais estavam estressados e ansiosos devido ao ambiente novo (aquário) e tratamento usado.

A figura 28 ilustra as alterações comportamentais dos peixes segundo a velocidade média de natação.

Figura 28 - Alterações comportamentais individuais dos peixes: velocidade média de natação.

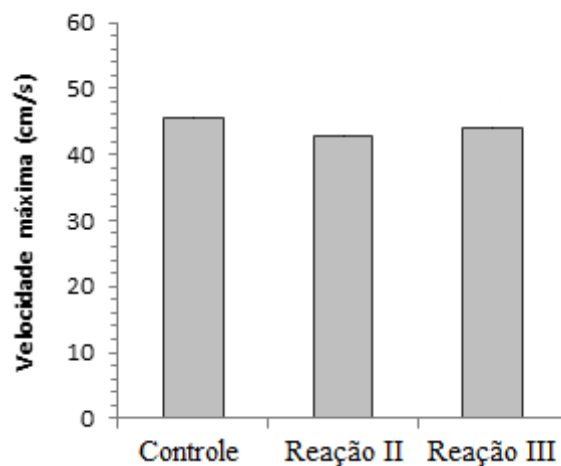


Fonte: (AUTOR, 2016)

Para a velocidade média percorrida este teste mostrou um aumento significativo nos animais expostos as reações. Velocidade média mostra que o animal esteve em natação constante, sem ficar muito parado.

A figura 29 ilustra as alterações comportamentais dos peixes segundo a velocidade máxima.

Figura 29 - Alterações comportamentais individuais dos peixes: velocidade máxima.

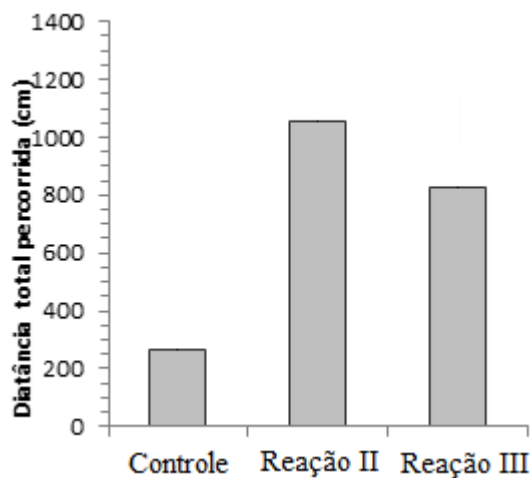


Fonte: (AUTOR, 2016)

Quando observamos a velocidade máxima não houve diferença significativa entre as reações e o controle, estes itens avaliam a capacidade de navegação dos animais. Velocidade máxima mostra o quanto o animal fez tiros rápidos no aquário, que é visto como um índice de fuga (medo e estresse).

A figura 30 ilustra as alterações comportamentais dos peixes segundo a distância total percorrida.

Figura 30 - Alterações comportamentais individuais dos peixes: distância total percorrida.

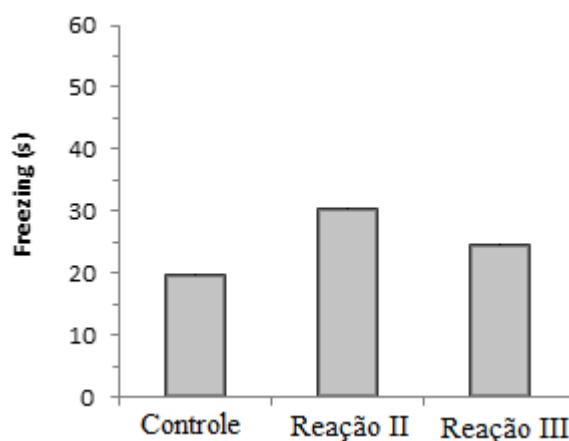


Fonte: (AUTOR, 2016)

Para a distância total percorrida em ambas as reações não se observou diferença significativa, no entanto, foi revelado uma diferença significativa das reações II e III com relação ao controle, este comportamento pode ser um indicativo da exploração do animal no aquário. Quanto maior a distância, mais ele explorou o aquário, ou seja, menos o estresse.

A figura 31 ilustra as alterações comportamentais dos peixes segundo o freezing.

Figura 31 - Alterações comportamentais individuais dos peixes: freezing.



Fonte: (AUTOR, 2016)

Em relação ao freezing, o teste de médias indicou que a exposição a reação II provocou aumento significativo deste comportamento nos animais analisados em comparação ao grupo controle e reação III. Esta última análise comportamental pode ser um indicativo do

tempo em que o animal esteve parado com medo. Pois o estado de freezing é diferente de estar parado. Quando o animal está parado, ele ainda move as nadadeiras, mantendo movimento normal do corpo, embora não esteja em velocidade. No freezing, o animal não move nada, fica em estado de catatonismo, e isto é um potente indicador de estresse.

A tabela 9 ilustra o efeito da toxicidade do efluente tratado após a reação de Fenton.

Tabela 9 - Ensaio de toxicidade aguda com tilápia do Nilo (*Oreochromis niloticus*) após o efluente tratado por reação de Fenton em escala piloto.

Tempo de Exposição	Teste de toxicidade aguda				
	Controle (Água)	E.B.P.	R - I	R - II	R - III
96h	0	0	(96,6 ± 0,57)*	(60 ± 2,64)*	(56,6 ± 1,52)*

*Dados apresentados com média e desvio padrão

Fonte: (AUTOR, 2016)

Segundo Brito e Silva (2011) os processos oxidativos avançados tem obtido grande atenção como método de descontaminação de águas residuárias, considerando vários fatores, um deles é a eficiência na rápida mineralização de inúmeras espécies químicas de relevância ambiental. Pawlowsky (1994) menciona que é extremamente complicado utilizar processos biológicos diretamente para tratamento de efluentes, surgindo a necessidade de uma detoxificação prévia como tratamentos físico-químicos por coagulação/floculação, carvão ativado, processos oxidativos avançados, processos por membranas, entre outros, para reduzir a toxicidade aguda a limites que ainda não foram determinados para alguns organismos aquáticos como a tilápia do Nilo, por exemplo. Uma vez que já se conhece o fator de toxicidade tanto para a *D. magna* quanto para a *V. fischeri* o fator de toxicidade igual a 8.

Mesmo não tendo na literatura o fator de toxicidade para tilápia do Nilo, o efluente tratado com a reação III apontou resultados ligeiramente melhor comparados com a reação II, reforçando assim os resultados das análises químicas (turbidez e DQO). A explicação para esses resultados é que a medida que aumenta a concentração de Fe^{2+} , aumenta o processo de decomposição do H_2O_2 , diminuindo assim sua concentração no meio, e como o peróxido de hidrogênio apresentou alto grau de toxicidade para os peixes, quanto menor sua presença no meio, menor será o fator de toxicidade.

5.3 Reações eletroquímicas de oxidação avançada em escala de bancada

5.3.1 Estudo do eletrólito suporte e da densidade de corrente em escala de bancada

As reações eletroquímicas de oxidação avançada foram conduzidas por duas horas num reator em batelada contendo 250 mL do efluente real da piscicultura, utilizando eletrodos de ADE[®] comercial (Ti/Ru_{0,33}Ti_{0,67}O₂), como ânodo e cátodo. Onde foram avaliados a densidade de corrente (10, 20 e 40 mA cm⁻²) e o eletrólito suporte (Na₂SO₄, H₂SO₄ e NaCl) com a concentração em 0,1 mol L⁻¹. O pH durante as reações foram de 7,3 para o sulfato de sódio e 7,6 para o cloreto de sódio, já para o ácido sulfúrico foi de 1,1 e após a reação foi neutralizado com hidróxido de sódio ficando em 6,8. Amostras foram coletadas durante a reação para as análises químicas de turbidez e DQO, e ao final para as análises de turbidez, DQO e toxicológica com sementes de alface.

Neste primeiro estudo das reações eletroquímicas de oxidação avançada, o objetivo foi analisar como o eletrólito suporte e densidade de corrente interferem na oxidação dos compostos presentes no efluente real da piscicultura, e também de analisar como esses parâmetros afetam no consumo energético do processo, definindo o melhor eletrólito suporte a ser usado, aliando a eficiência do tratamento ao custo operacional.

As figuras 32 e 33 ilustram o efeito da densidade de corrente utilizando sulfato de sódio (0,1 mol L⁻¹) como eletrólito suporte, nas reações eletroquímicas de oxidação avançada.

Figura 32 – Redução da turbidez normalizada durante o tratamento do efluente por processo eletroquímico de oxidação avançada, utilizando Na_2SO_4 como eletrólito suporte em diferentes densidades de corrente.

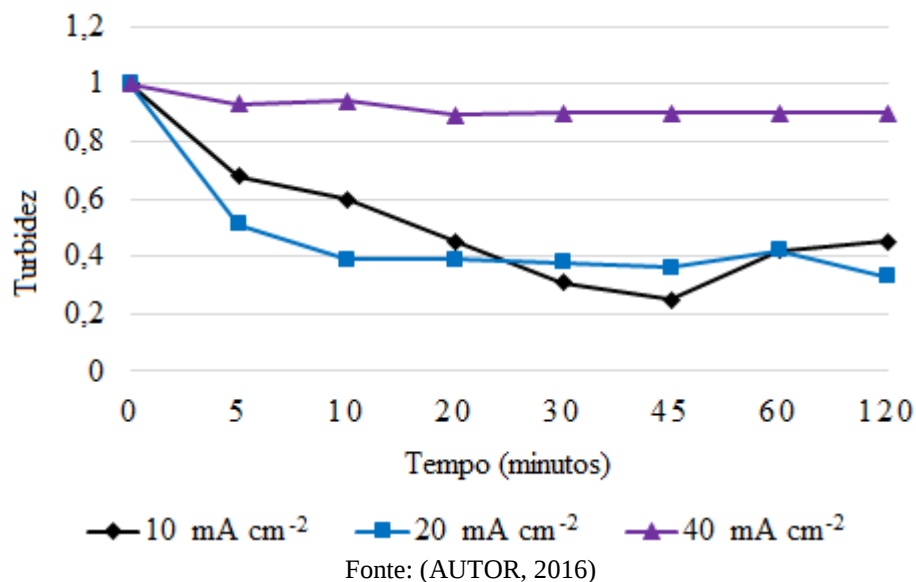
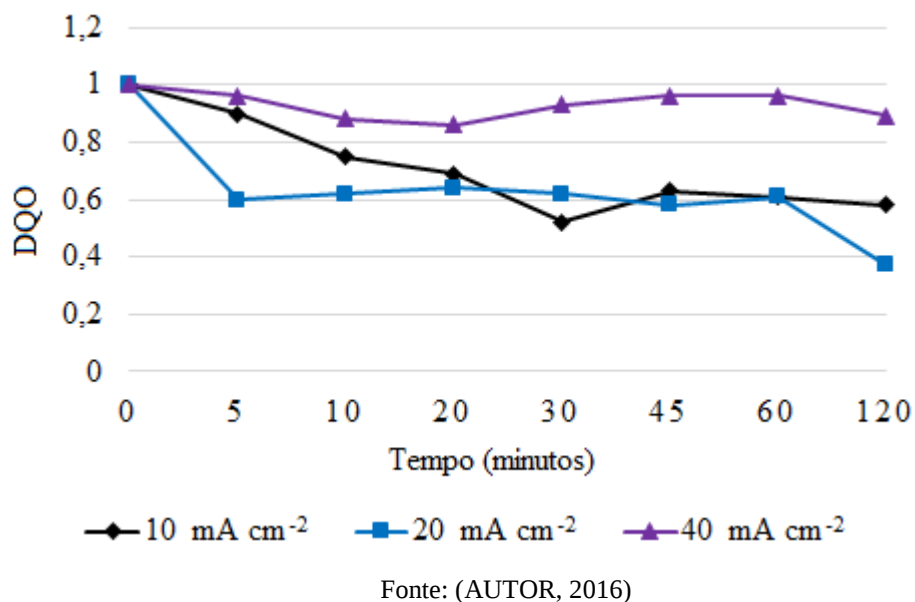


Figura 33 - Redução DQO normalizada durante o tratamento do efluente por processo eletroquímico de oxidação avançada, utilizando Na_2SO_4 como eletrólito suporte em diferentes densidades de corrente.



A redução da turbidez e da DQO do efluente tratado com as densidades de correntes de 10 e 20 mA cm^{-2} , apresentaram comportamento semelhante durante os 120 minutos de reação. Já com 40 mA cm^{-2} a eficiência na redução de tais parâmetros foi inferior. Os

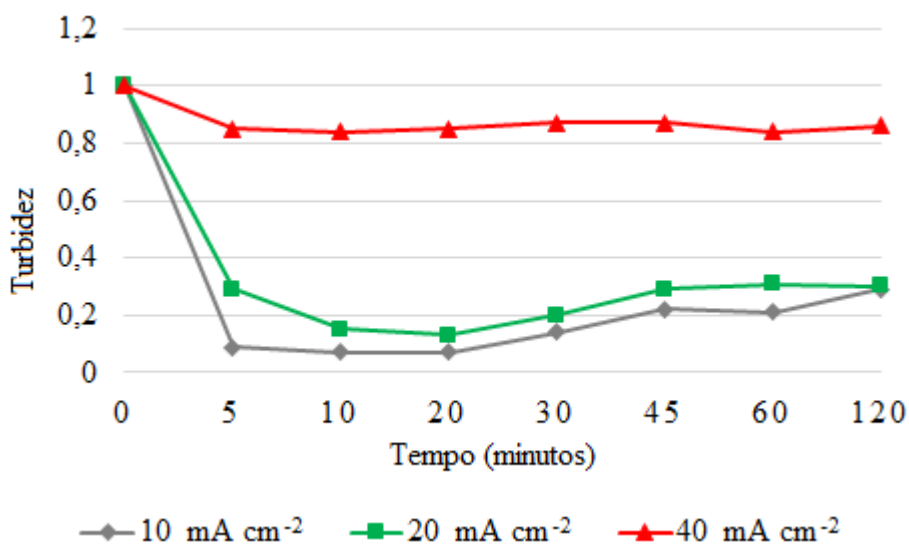
resultados da DQO mostram que os percentuais de remoção foram de 47%, 62% e 13%; e os de turbidez foram de 55, 65 e 10% para as densidades de corrente de 10, 20 e 40 mA cm⁻², respectivamente, após 2 horas de eletrólise. Podemos então observar que o aumento da densidade de corrente de 10 para 20 mA cm⁻² aumentou a eficiência do processo, enquanto o aumento da densidade de corrente de 20 para 40 mA cm⁻² resultou no efeito inibidor para o tratamento. Portanto o efluente tratado com 20 mA cm⁻² apresentou os melhores índices de remoção.

Durante o tratamento eletroquímico vários processos podem ocorrer simultaneamente no interior da célula eletrolítica, tais como, flotação, oxidação, cloração, dentre outros. De acordo com os resultados apresentados nas figuras 32 e 33, as reações de oxidação eletroquímica não foram tão eficientes na degradação da carga orgânica presente no efluente da piscicultura, e uma das causas para este resultado é a grande quantidade de material finamente particulado, o qual acaba impedindo que o material seja adsorvido na superfície do eletrodo (MO_x ou MO_x(HO•)) e oxidado. Nas condições experimentais utilizadas, a oxidação do poluente ocorreu simultânea a RDO e RDH e consequentemente os gases gerados contribuem no tratamento do efluente através da flotação do material particulado. Na densidade de 40 mA cm⁻² a quantidade de gás gerado foi maior que nas menores densidades de corrente o que promoveu uma maior agitação da solução dificultando a acumulação das partículas na superfície da solução. Segundo estudos de Ben MANSOUR et al., (2007) e SARKAR et al., (2010) o aumento da densidade de corrente provocou um aumento do tamanho das bolhas, possivelmente pela coalescência.

A eficiência da flotação depende do tamanho das bolhas e também da mistura das mesmas com o efluente. Geralmente, bolhas com menores tamanhos promovem maiores áreas superficiais de contato, resultando em melhor eficiência no processo de separação. Neste caso, houve bolhas com tamanho maiores e em maiores quantidades causando maior turbulência no meio e diminuindo a eficiência do processo.

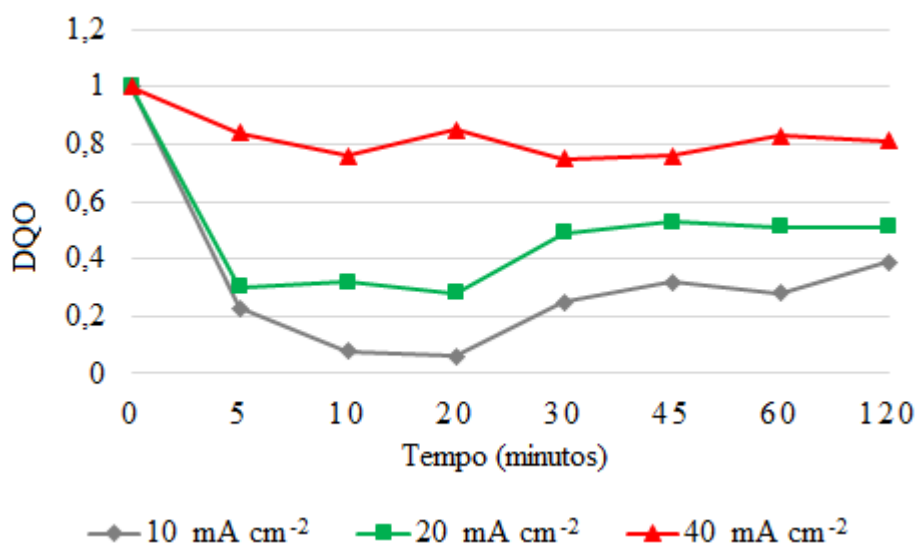
As figuras 34 e 35 ilustram o efeito da densidade de corrente utilizando o ácido sulfúrico, como eletrólito suporte, nas reações eletroquímicas.

Figura 34 – Redução da turbidez normalizada durante o tratamento do efluente por processo eletroquímico de oxidação avançada, utilizando H_2SO_4 como eletrólito suporte em diferentes densidades de corrente.



Fonte: (AUTOR, 2016)

Figura 35 – Redução da DQO normalizada durante o tratamento do efluente por processo eletroquímico de oxidação avançada, utilizando H_2SO_4 como eletrólito suporte em diferentes densidades de corrente.



Fonte: (AUTOR, 2016)

De acordo com a figura 34, o tratamento eletroquímico utilizando as densidades de correntes de 10 e 20 mA cm^{-2} , apresentaram comportamento semelhantes durante toda a

reação, chegando as reduções de turbidez de 92 e 86%, respectivamente, enquanto com 40 mA cm⁻² a redução foi de apenas 15%. Na figura 35, é apresentado o efeito da densidade de corrente sobre a redução da DQO na presença de H₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹. Os resultados mostram que a taxa de remoção diminuiu, quando a densidade de corrente aumentou, sendo que as remoções de 93%, 71% e 23% foram obtidas à densidade de 10, 20 e 40 mA cm⁻², respectivamente, para a DQO e após 2 horas de eletrólise.

A medida que aumentou a densidade de corrente diminuiu o índice de remoção da turbidez e da DQO do efluente, possivelmente devido a maior agitação da solução e homogeneização do material particulado em suspensão, diminuindo a eficiência do processo de flotação.

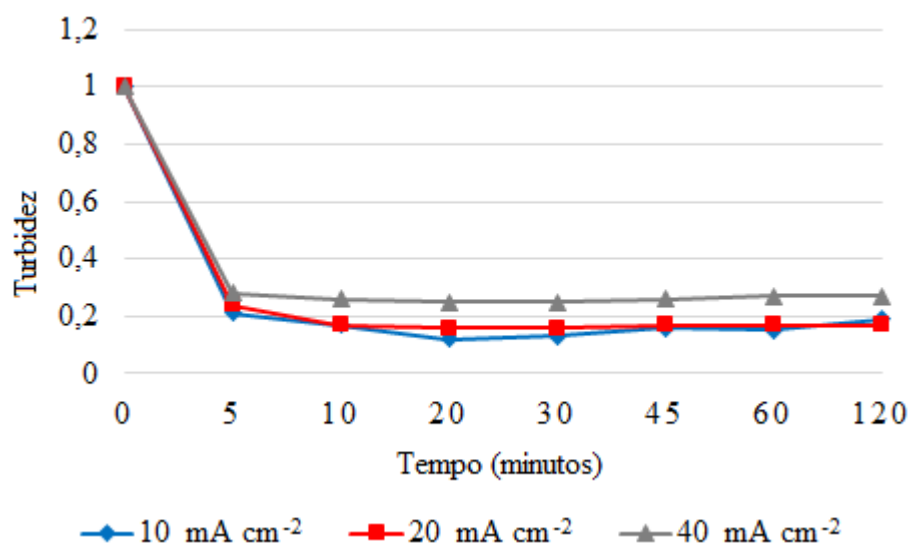
Hosny (1996) afirma que existem fatores que influenciam o tamanho das bolhas (gases hidrogênio e oxigênio), tais como, densidade de corrente, temperatura e curvatura da superfície do eletrodo, mas os maiores efeitos ocorrem pelo material do eletrodo e pH do meio. A influência da densidade de corrente na geração de bolhas é muito importante no processo de separação de partículas, pois o aumento da densidade de corrente ocasionará uma maior liberação de gás (VENKATACHALAM et al., 1992). Neste caso pode ocorrer a coalescência, ação pelas quais partículas gasosas menores se juntam para formar partículas gasosas maiores.

Segundo Mollah et al., (2004) e Crespilho e Rezende (2004) a eficiência da flotação depende do tamanho das bolhas e também da mistura das mesmas com o efluente. Pequenas bolhas promovem maiores áreas superficiais de contato, resultando em maior eficiência de separação no processo, as quais aderem às partículas e impurezas em suspensão no meio, carregando por arraste à superfície, e promovendo, dessa forma, a clarificação do efluente. Ao chegar à superfície do reator, a suspensão (flotado) pode ser removida por processos convencionais, tais como: raspagem, sucção etc.

Outros estudos também mostram que pequenas bolhas de hidrogênio são obtidas em pH neutro ou levemente alcalino, e que o tamanho das bolhas de oxigênio de menor diâmetro são obtidas em pH levemente ácido e crescem com o aumento do valor do pH (VENKATACHALAM et al., 1992; BEN MANSOUR et al., 2007; MONTES-ATENAS et al., 2010).

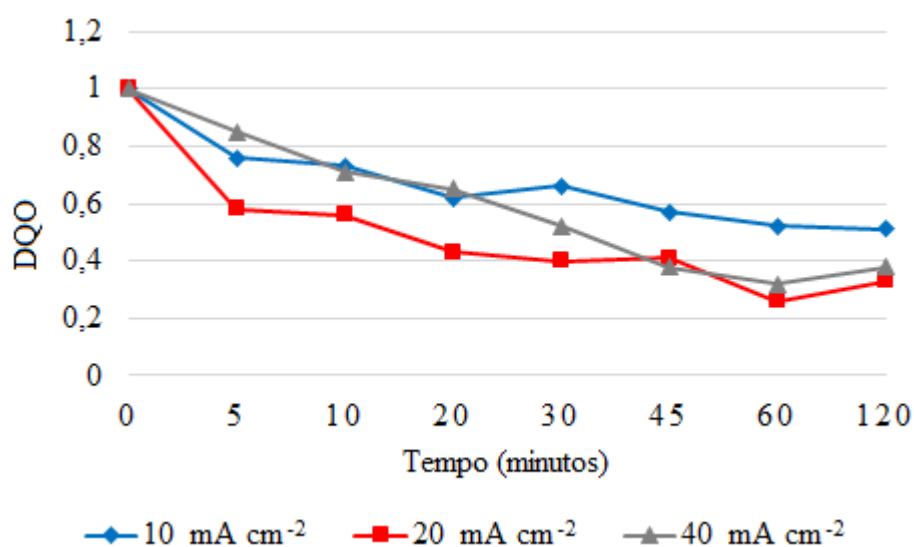
As figuras 36 e 37 ilustram o efeito da densidade de corrente utilizando cloreto de sódio, como eletrólito, nas reações eletroquímicas.

Figura 36 – Redução da turbidez normalizada durante o tratamento do efluente por processo eletroquímico de oxidação avançada, utilizando NaCl como eletrólito suporte em diferentes densidades de corrente.



Fonte: (AUTOR, 2016)

Figura 37 – Redução da DQO normalizada durante o tratamento do efluente por processo eletroquímico de oxidação avançada, utilizando NaCl como eletrólito suporte em diferentes densidades de corrente.



Fonte: (AUTOR, 2016)

Observou-se na figura 36 que durante o tratamento eletroquímico utilizando o cloreto de sódio como eletrólito suporte não houve diferença significativa nos percentuais de remoções

de turbidez em função da densidade de corrente, tendo sido obtida a redução máxima de 80%. Foi observado também que a maior redução ocorreu nos primeiros 5 minutos, permanecendo praticamente constante até o final da reação. Esse resultado indica que as diferentes densidades de corrente não influenciaram diretamente nas remoções do material particulado, diferentemente do ocorrido quando se utilizou o sulfato de sódio e o ácido sulfúrico como eletrólitos.

Na figura 37, é apresentado o efeito da densidade de corrente sobre a degradação dos compostos orgânicos na presença de NaCl 0,1 mol L⁻¹. Os resultados mostram que foram atingidas as remoções de 48%, 66% e 61% nas densidades de 10, 20 e 40 mA cm⁻², respectivamente, para a DQO e após 2 horas de eletrólise.

De acordo com Bonfatti et al., (2000), as espécies de oxiclora são intermediárias em reações de desprendimento de cloro, em vez de radicais hidroxila. A presença de íons cloreto inibe a reação de evolução de oxigênio, causando um aumento no potencial do ânodo e, portanto, uma maior reatividade de espécies de oxiclora adsorvido a superfície de eletrodo. Eles observaram ainda que a oxidação de compostos orgânicos, na presença de íons cloreto, depende principalmente da concentração de cloro, da temperatura da solução e do pH, e substancialmente à natureza da superfície do eletrodo.

Andrade et al. (2007) verificaram que a presença de íons cloreto na solução também tem um efeito significativo sobre a taxa de degradação devido à formação de compostos oxidantes de cloro, especialmente usando o eletrodo de Ti/Ru_{0,34}Ti_{0,66}O₂.

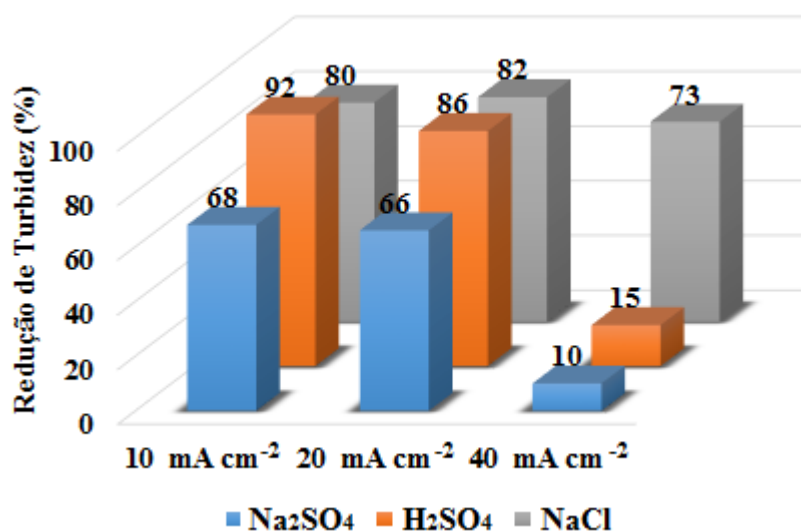
De acordo com o diagrama de especiação (figura 12) para as espécies de cloro ativo (Cl_{2(aq)}, Cl₃⁻, HOCl e OCl⁻) em função do pH, mostrando a região de predominância de cada uma dessas espécies oxidantes. Pode-se observar que concentrações muito baixas de Cl₃⁻ são formadas até pH 4,0, enquanto que as espécies predominantes são Cl_{2(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 et al., (2007), a reação na faixa de pH ácido, o cloro está presente na forma do ácido hipocloroso, o qual apresenta maior potencial padrão de redução (1,49 V) do que o de hipoclorito (0,94 V), 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.

Nas figuras 38 e 39, são apresentados os percentuais máximos de remoção da turbidez e DQO (utilizando a equação 35), após o efluente tratado por processo eletroquímico de

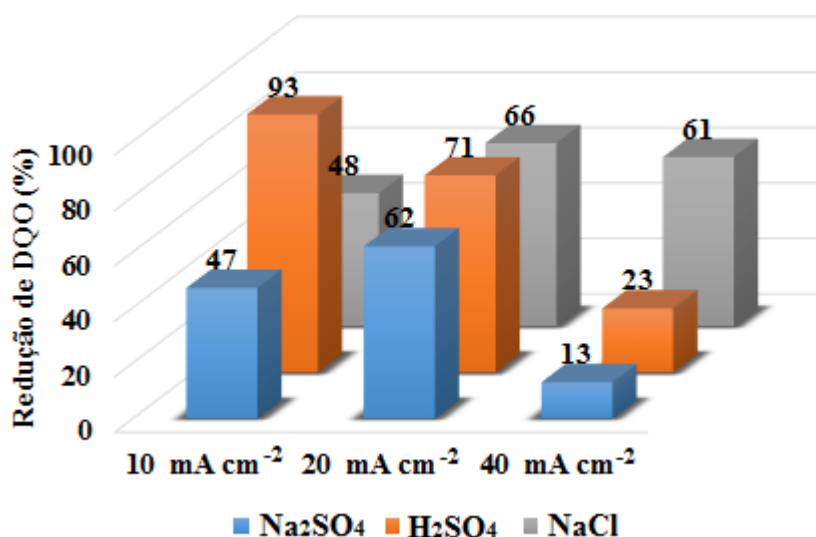
oxidação avançada em função do eletrólito e da densidade de corrente.

Figura 38 - Percentual de redução de turbidez do efluente, após o tratamento por processo eletroquímico de oxidação avançada em diferentes, eletrólitos e densidades de corrente.



Fonte: (AUTOR, 2016)

Figura 39 - Percentual de redução de DQO do efluente, após o tratamento por processo eletroquímico de oxidação avançada em diferentes, eletrólitos e densidades de corrente.



Fonte: (AUTOR, 2016)

O aumento da densidade de corrente apresentou efeito inibidor na redução da turbidez da solução para as reações com sulfato de sódio e ácido sulfúrico. Em 10 e 20 mA cm⁻² o percentual de redução da turbidez foram praticamente iguais, já em 40 mA cm⁻² a redução foi

bastante inferior principalmente para o meio contendo sulfato. No processo eletroquímico no tratamento de efluentes contendo sólidos suspensos, a eficiência do processo está associada à flotação, ou seja, ao arraste do material particulado para a superfície da solução através dos gases eletrogerados. No caso, em densidades de corrente muito alta e consequentemente a elevada quantidade de gases gerados pode agitar a solução dificultando o acúmulo dos materiais na superfície, arrastando o material flotado novamente para o corpo da solução. A diferença de comportamento entre os eletrólitos está associada à diferença entre a quantidade e os tipos de gases gerados. Em meio contendo sulfato, os gases gerados são oxigênio e hidrogênio, em meio contendo cloreto o gás é preferencialmente o gás cloro. Os eletrodos utilizados apresentam propriedades eletrocatalíticas para reação de desprendimento de cloro (RDCl), sendo utilizados na indústria Cloro-Soda.

Na figura 39 como pode ser observado, a reação com o ácido sulfúrico apresentou maior rendimento com a densidade de corrente igual 10 mA cm^{-2} . Já com o sulfato de sódio e cloreto de sódio apresentaram melhores rendimentos na densidade de corrente em 20 mA cm^{-2} . Na análise de DQO é avaliada a concentração total de poluente tanto o material particulado quanto os solúveis. No caso particular deste efluente a concentração de material em suspensão é consideravelmente maior que os compostos orgânicos solúveis, por isso observa-se a correlação da DQO com a turbidez da solução. A medida que aumenta a densidade de corrente diminui a redução da turbidez e a DQO da solução para os eletrólitos contendo sulfato. Entre os eletrólitos avaliados, o ácido sulfúrico foi o que apresentou maiores índices de reduções tanto para a turbidez quanto para a DQO.

5.3.2 Consumo energético das reações eletroquímicas

Um dos parâmetros mais importantes, que determina a viabilidade de aplicação de qualquer método de tratamento de água residual é o custo de tratamento e a facilidade de aplicação da tecnologia (KOBAYASHI et al., 2008). Segundo Khandegar et al., (2013), a análise de custo desempenha um papel importante na avaliação das técnicas de tratamento de efluentes. O custo do processo de CE (equação 36) está relacionado apenas ao consumo de energia elétrica gasta no processo eletrolítico.

O consumo energético dos processos eletroquímicos no tratamento de efluente da piscicultura foi calculado utilizando os dados da tabela 10 aplicados nas equações 36 e 37.

Tabela 10 - Potenciais da célula medidos durante as reações eletroquímicas de oxidação avançada nos tempos pré-determinados.

Densidade de Corrente (mA cm ⁻²)	Eletrólito Suporte	Potencial (V) medido durante as reações nos tempos pré-determinados (minutos)								Média do Potencial (Volts)
		0	5	10	20	30	45	60	120	
10	Na ₂ SO ₄	3,1	3,2	3,2	3,2	3,2	3,3	3,3	3,3	3,22
	H ₂ SO ₄	2,2	2,2	2,3	2,3	2,3	2,3	2,4	2,4	2,30
	NaCl	3,8	3,9	3,9	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0	3,95
20	Na ₂ SO ₄	4,5	4,5	4,5	4,3	4,3	4,3	4,3	4,2	4,36
	H ₂ SO ₄	2,4	2,4	2,4	2,4	2,5	2,5	2,5	2,6	2,46
	NaCl	5,0	5,0	5,0	5,1	5,1	5,1	5,1	5,0	5,05
40	Na ₂ SO ₄	6,4	6,5	6,4	6,3	6,3	6,3	6,4	6,3	6,35
	H ₂ SO ₄	3,5	3,6	3,6	3,6	3,6	3,5	3,5	3,7	3,57
	NaCl	8,8	8,8	8,8	8,6	8,6	8,6	8,4	8,4	8,62

Fonte: (AUTOR, 2016)

O potencial da célula apresentou a seguinte sequencia em função dos eletrólitos: NaCl > Na₂SO₄ > H₂SO₄, possivelmente devido a condutividade dos eletrólitos. Menor condutividade, maior resistência ôhmica, maior potencial anódico. O potencial reflete diretamente no consumo energético do processo (tabela 11).

O consumo e o custo de energia por unidade de volume de efluente tratado em kW h m⁻³ para as reações eletroquímicas em diferentes eletrólitos suporte e densidades de corrente foram calculados e apresentados na tabela 11.

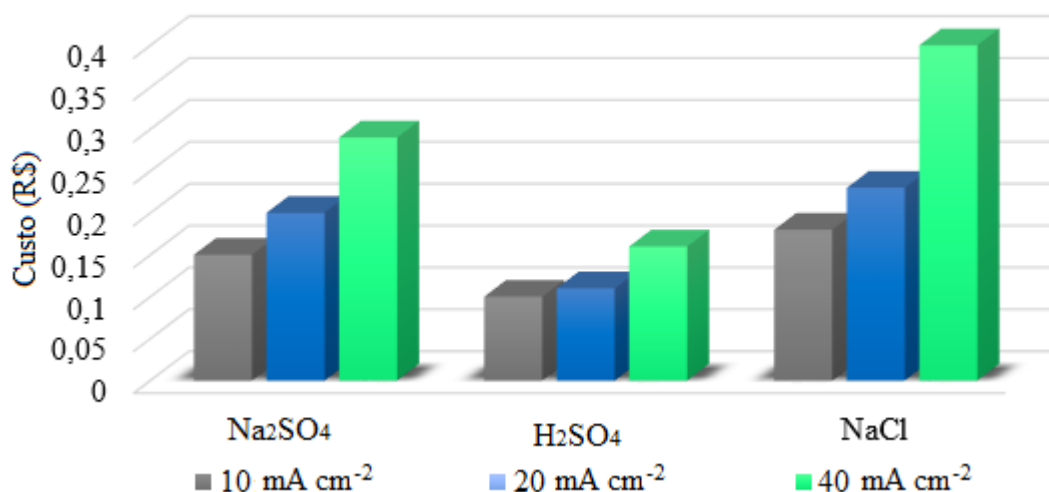
Tabela 11 - Custo de energia do tratamento eletroquímico do efluente da piscicultura.

Densidade de Corrente (mA cm ⁻²)	Eletrólito Suporte	Média do Potencial (Volts)	Consumo de energia (kW h m ⁻³)	Valor em R\$ para 1 kW h	Custo final para cada reação (R\$)
10	Na ₂ SO ₄	3,22	0,26		0,15
	H ₂ SO ₄	2,30	0,18	0,58	0,10
	NaCl	3,95	0,31		0,18
20	Na ₂ SO ₄	4,36	0,35		0,20
	H ₂ SO ₄	2,46	0,20	0,58	0,11
	NaCl	5,05	0,40		0,23
40	Na ₂ SO ₄	6,35	0,51		0,29
	H ₂ SO ₄	3,57	0,28	0,58	0,16
	NaCl	8,62	0,69		0,40

Fonte: (AUTOR, 2016)

A tabela 11 apresenta os resultados alcançados com os eletrodos de ADE em duas horas de reação, sendo possível verificar que as eletrólises realizadas com as densidades de corrente de 10, 20 e 40 mA cm⁻² e com os diferentes eletrólitos suporte a 25 °C, apresentaram valores equivalentes a um custo mínimo de 0,10 R\$ m⁻³ para 10 mA cm⁻² e máximo de 0,40 R\$ m⁻³ para 40 mA cm⁻². Nestes experimentos, observou-se também que o ácido sulfúrico apresentou o menor custo durante a eletrólise (figura 40).

Figura 40 - Estudo do custo energético para as reações eletroquímicas de oxidação avançada.



Fonte: (AUTOR, 2016)

Um resumo dos dados obtidos nos estudos eletroquímicos é apresentado na figura 40. Os resultados mostram que o ácido sulfúrico apresentou melhor desempenho tanto para a remoção da DQO, que foi acima de 90%, quanto para o consumo energético do processo que foi de R\$ 0,10 m⁻³ em duas horas de eletrólise. Enquanto o cloreto de sódio apresentou o maior consumo energético para as três variações de densidade de corrente, ficando assim inviável sua aplicação em reações eletroquímicas devido ao custo.

Outro inconveniente da utilização do eletrólito contendo cloreto é devido à possibilidade de geração de organo clorados com intermediário e até mesmo no final da reação, aumentando consideravelmente a toxicidade do efluente.

5.3.3 Teste de toxicidade após o estudo com eletrólito suporte e densidade de corrente

5.3.3.1 Ensaios de toxicidade aguda com sementes da alface (*Lactuca sativa*) após reação eletroquímica de oxidação avançada em escala de bancada

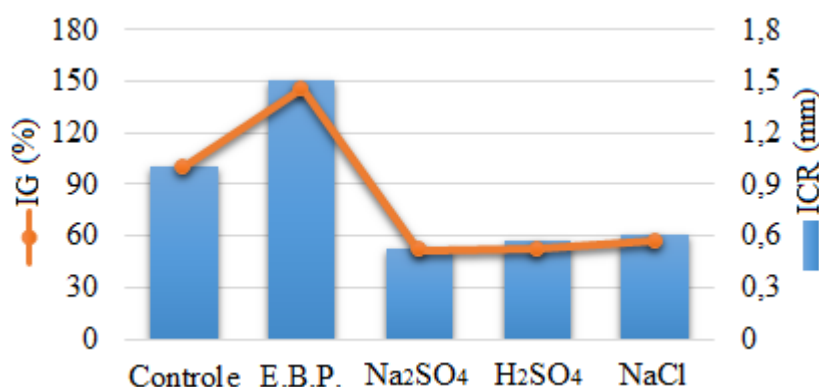
Embora os resultados indiquem excelente eficiência do tratamento para a redução da DQO em meio com ácido sulfúrico, os testes de toxicidade apontaram que o efluente tratado reduziu em 100% a germinação das sementes, indicando elevado grau de toxicidade.

Durante a oxidação pode ocorrer a formação de intermediários, os quais acabaram sendo mais tóxicos do que os compostos orgânicos presentes no próprio efluente.

Segundo Weiss et al., (2007), estudos realizados com ânodos de diferentes materiais mostraram que os principais intermediários na oxidação do fenol são hidroquinona, catecol, benzoquinona, seguidos de ácidos maleico, oxálico e ácido fórmico. No entanto, o tipo e a quantidade de cada intermediário dependem da atividade catalítica do ânodo e do tipo de reator (FUKUNAGA, 2003).

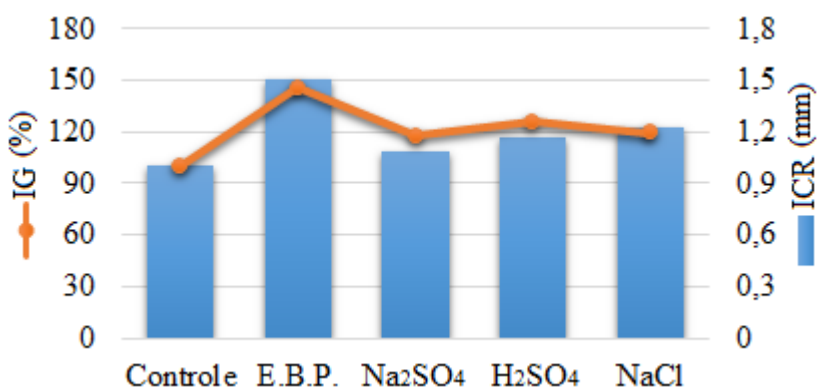
Em virtude de ter sido observada a elevada toxicidade do efluente tratado com inibição de 100% da germinação das sementes da alface com a concentração de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ dos eletrólitos, foram realizados testes de toxicidade em concentrações de $0,05$ e $0,025 \text{ mol L}^{-1}$ com os eletrólitos utilizados neste estudo. As figuras 41 e 42 mostram esses resultados.

Figura 41 - Toxicidade apresentada após a utilização da concentração de $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ dos seguintes eletrólitos suporte Na_2SO_4 , H_2SO_4 e NaCl em reações eletroquímicas de oxidação avançada.



Fonte: (AUTOR, 2016)

Figura 42 - Toxicidade apresentada após a utilização da concentração de $0,025 \text{ mol L}^{-1}$ dos seguintes eletrólitos suporte Na_2SO_4 , H_2SO_4 e NaCl em reações eletroquímicas de oxidação avançada.



Fonte: (AUTOR, 2016)

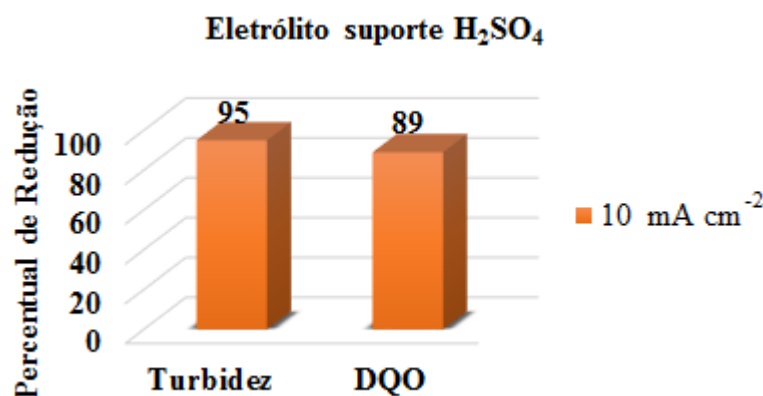
As figuras 41 e 42 indicam que a concentração do eletrólito influencia diretamente na toxicidade do efluente tratado, onde a medida que diminuiu a concentração do eletrólito, diminuiu o grau toxicológico. Esses testes com alface foram fundamentais para determinar que a concentração mais viável do eletrólito suporte à ser usado nas reações eletroquímicas de oxidação avançada seria de $0,025 \text{ mol L}^{-1}$, podendo o efluente tratado ser descartado sem causar danos ao meio ambiente.

5.4. Reação eletroquímica de oxidação avançada aplicada em escala piloto

5.4.1 Aplicação da reação otimizada em escala piloto

O primeiro estudo com as reações de oxidação eletroquímica, foi direcionado a otimização de suas variáveis, para posterior aplicação em escala piloto contendo 60 L, onde ficou definido que o eletrólito suporte a ser usado seria o ácido sulfúrico com a concentração em $0,025 \text{ mol L}^{-1}$, a densidade de corrente de 10 mA cm^{-2} , utilizando como ânodo e cátodo o eletrodo ADE comercial ($\text{Ti/Ru}_{0,33}\text{Ti}_{0,67}\text{O}_2$) e que não é necessário fazer a reação por 2 horas, já que as remoções dos poluentes ocorreram nos primeiros 60 minutos. Amostras foram coletadas após a reação, que foi de 1 hora, para as análises químicas de turbidez e DQO, e toxicológica com sementes de alface e tilápia do Nilo. A figura 43 apresenta os dados das análises químicas após a reação em escala piloto.

Figura 43 - Percentual de redução da DQO e turbidez do efluente real da piscicultura após o tratamento por processo eletroquímico de oxidação avançada em condição otimizada.



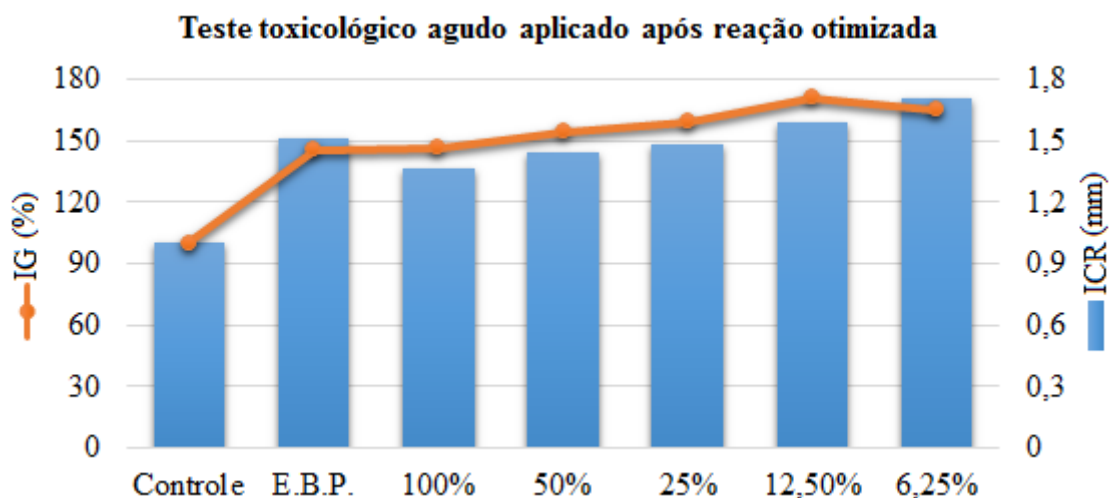
Fonte: (AUTOR, 2016)

De acordo com a figura 43, os resultados das análises químicas de turbidez e DQO, corroboram com os analisados em escala de bancada, chegando a reduções de aproximadamente 95% e 89%, respectivamente para turbidez e DQO. A eficiência deste processo está relacionada ao emprego de eletrodos especiais, como o ADE. Segundo Santos et al., 2007, quando tais materiais são utilizados em sistemas eletroquímicos são geradas bolhas que são responsáveis pela flotação de partículas reduzindo a carga orgânica e eliminando muitos compostos tóxicos. Adicionalmente esses eletrodos apresentam atividade catalítica para a oxidação de compostos orgânicos eliminando também os poluentes solúveis, tanto através da oxidação direta nos sítios ativos quanto através da geração de radicais hidroxilas.

5.4.2 Ensaio de toxicidade aguda com sementes da alface (*Lactuca sativa*) após reação eletroquímica de oxidação avançada em escala piloto

Os resultados dos ensaios de toxicidade realizados com sementes de alface mostram que o efluente tratado por reação eletroquímica nas condições experimentais otimizadas nesse estudo, não afetou a germinação e o crescimento das radículas. Foi observado estímulo de crescimento das sementes quando exposto a 100% do efluente tratado, e nas diluições de 50, 25, 12,5 e 6,25%, onde o comprimento médio das radículas superou ao do controle, como mostra a figura 44.

Figura 44 - Teste de toxicidade aguda com sementes de alface após o tratamento do efluente real da piscicultura em escala piloto por processo eletroquímico de oxidação avançada em condição otimizada.



Fonte: (AUTOR, 2016)

5.4.3 Ensaios de toxicidade aguda com tilápia do Nilo (*Oreochromis niloticus*) após reação eletroquímica de oxidação avançada em escala piloto

A exposição aguda dos peixes da espécie *Oreochromis niloticus* ao efluente tratado com a reação otimizada de oxidação eletroquímica foi realizada com ensaios em triplicata, onde foram colocados 10 peixes em cada aquário e ainda o controle (cada aquário com 15 L). Nestes ensaios foram analisados a mortalidade dos peixes de acordo com o tempo de exposição (tabela 12).

Tabela 12 - Teste de toxicidade com tilápia do Nilo após o tratamento do efluente real da piscicultura, por processo eletroquímico de oxidação avançada em condição otimizada.

		Mortalidade dos peixes após exposição (horas)				Percentual total de mortalidade dos peixes (%)
Ensaios		24	48	72	96	
Controle		0	0	0	0	0%
Triplicata	1	0	0	0	0	0%
	2	0	0	0	0	0%
	3	0	0	0	0	0%

Fonte: (AUTOR, 2016)

Na tabela 12 observa-se que não houve mortalidade dos peixes quando expostos ao efluente da piscicultura tratado com a reação eletroquímica de oxidação avançada após o período de 96 horas, isto é, o efluente tratado não apresentou toxicidade para essas espécies. Tais resultados indicam a eficiência do processo eletroquímico no tratamento de efluente da piscicultura reduzindo os parâmetros físico químicos e a toxicidade do efluente.

6 CONCLUSÕES

Na reação de Fenton em escala de bancada, a concentração de 10 mmol L⁻¹, apresentou melhores resultados comparados com 100 mmol L⁻¹ de H₂O₂, chegando às remoções de 97% e 98% para turbidez e de 92% e 93% para DQO, com as reações com 0,5 mmol L⁻¹ de Fe²⁺ e 10 mmol L⁻¹ de H₂O₂ e 0,1 mmol L⁻¹ de Fe²⁺ e 10 mmol L⁻¹ de H₂O₂, respectivamente.

Nos testes de toxicidade com alface, inicialmente observou-se que o efluente bruto apresentou um maior índice de germinação e de crescimento da radícula da alface, indicando que o efluente bruto atua como fertilizante para a espécie. Após o tratamento, o efluente tratado com 100 mmol L⁻¹ de peróxido apresentou elevada toxicidade reduzindo consideravelmente os índices de IG e ICR. Já o efluente tratado com 10 mmol L⁻¹ de H₂O₂ apresentou os mesmos índices do efluente bruto, ou seja, com o tratamento teve-se a redução considerável dos parâmetros físico-químicos sem afetar a toxicidade do efluente.

Utilizando a tilápia do Nilo como organismo teste para análise toxicológica dos reagentes de Fenton, concluiu-se que o peróxido de hidrogênio apresenta alto grau de toxicidade, onde a concentração de 10 mmol L⁻¹ do H₂O₂ apresentou menor toxicidade para os organismos testados, comparado a 100 mmol L⁻¹. Já as concentrações de ferro não foram consideradas tóxica. Portanto definiu-se nessa etapa do estudo que a melhor concentração do peróxido de hidrogênio a ser usada seria de 10 mmol L⁻¹, tanto para as análises químicas (turbidez e DQO) quanto para as toxicológicas (alface e tilápia do Nilo).

Nas condições de tratamento otimizadas para o efluente da piscicultura em planta piloto, foi possível observar, em diferentes concentrações de sais ferrosos heptahidratado, a melhor condição foi de 0,5 mmol L⁻¹ de Fe⁺² em 0,1 mmol L⁻¹, chegando às remoções de 99% da turbidez e de 94% da DQO e IG > 100% e ICR > 1,0, indicando elevada eficiência e baixa toxicidade do efluente tratado.

No tratamento eletroquímico observou-se que a reação com o ácido sulfúrico apresentou melhor rendimento com a densidade de corrente igual 10 mA cm⁻², onde obteve-se expressivas remoções de 92% para turbidez e 93% para a DQO. Já com o sulfato de sódio e cloreto de sódio apresentaram melhores rendimentos na densidade de corrente em 20 mA cm⁻², com remoções de 66%, 82% da turbidez e de 62%, 66% da DQO, respectivamente.

Embora os resultados indiquem excelente eficiência na degradação de compostos orgânicos observados pela redução da DQO, quando se utilizou o ácido sulfúrico como eletrólito, os testes de toxicidade apontaram que o efluente tratado reduziu em 100% a

germinação das sementes, indicando elevado grau de toxicidade. Novos testes de toxicidade em diferentes concentrações dos eletrólitos indicaram que a concentração de $0,025 \text{ mol L}^{-1}$ a mais viável, tanto para reduzir a carga orgânica, quanto em poder ser descartado sem causar danos ao meio ambiente.

Em condição de tratamento otimizado com reação eletroquímica, o ácido sulfúrico utilizado como eletrólito suporte no tratamento do efluente real da piscicultura, apresentou maior economia em relação ao custo/benefício e maior remoção dos parâmetros físico-químicos. Ensaio realizados com sementes de alface mostraram que o efluente tratado não afetou a germinação das sementes e o crescimento das radículas, onde o comprimento médio das radículas superou ao do controle, indicando estímulo de crescimento. Adicionalmente os ensaios toxicológicos agudos com tilápia do Nilo, indicaram que não houve mortalidade de nenhum peixe, quando expostos ao efluente real da piscicultura tratado com a reação eletroquímica de oxidação avançada.

As técnicas realizadas neste trabalho mostraram alta eficiência no tratamento do efluente real da piscicultura, tanto para a redução dos parâmetros físico químicos, quanto para a redução da toxicidade, indicando serem técnicas promissoras para o tratamento do efluente da piscicultura tanto para descarte ou aplicado em sistema fechado com reaproveitamento do efluente.

REFERÊNCIAS

- ALMEIDA, J. A.; DINIZ, Y. S.; MARQUES, S. F.; FAINE, L. A.; RIBAS, B. O.; BURNEIKO, R. C.; NOVELLI, E. L. **The use of the oxidative stress responses as biomarkers in Nile tilapia (*Oreochromis niloticus*) exposed to in vivo cadmium contamination.** Environment International, New York, v. 27, p. 673–679, 2002.
- ALTENHOFEN, C. G.; RODRIGUES, M. A. S.; GONÇALVES, E. **Aplicação do reagente de Fenton no tratamento de efluentes de curtumes.** Instituto de Ciências Exatas e Tecnológicas –Feevale. Novo Hamburgo –RS, 2011.
- ALVES, Patricia Aparecida. **Tratamento eletroquímico e eletroquímico foto-assistido na degradação de efluentes da indústria têxtil.** Dissertação (Mestrado em Físicoquímica) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2010.
- ALVES-COSTA, J. R. M. **Biomarcadores de contaminação em peixes de água doce, por contaminação ao chumbo (II): ensaios laboratoriais com *Hoplias malabaricus* e *Oreochromis niloticus*.** 2001. 125 f. Dissertação (Mestrado em Biologia Celular) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2001.
- AMÉRICO, J. H. P.; TORRES, N. H.; MACHADO, A. A.; CARVALHO, S. L. PISCICULTURA EM TANQUES-REDE: IMPACTOS E CONSEQUÊNCIAS NA QUALIDADE DA ÁGUA. **Revista Científica ANAP Brasil**, v. 6, n. 7, p. 137-150, 2013.
- American Public Health Association/American Water Works Association. American Public Health Association (APHA/AWWA). **Standard Methods for the Examination of water and wastewater**, 20a edithion, Washington, 1998.
- ANDRADE, L.F.; DAVIDE, L.C.; GEDRAITE, L.S. The effect of cyanide compounds, fluorides and inorganic oxides present in spent pot Liner on germination and root tip cells of *Lactuca sativa*. **Ecotoxicology And Environmental Safety**, 73(2010), 626-631.
- ANDRADE, L. S.; RUOTOLO, L. A. M.; ROCHA-FILHO, R. C.; BOCCHI, N., BIAGGIO, S. R.; INIESTA, J.; GÁRCIA-GÁRCIA, 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.
- ARAUJO, A. L. P.; COSSICH, E. S.; TAVARES, C. R. G. **Scientia Plena** 5, 074201 , 2009.
- ARAÚJO, A. S. F. et al. Evaluation of toxicity of textile sludge compost on seed germination and root elongation of soybean and wheat. **Revista Ecossistema**, Espírito Santo do Pinhal, v. 26, n. 1, p. 117-119, 2001.
- ARAÚJO, D. M. **Estudo da participação das Espécies Fortemente Oxidantes produzidas durante a oxidação eletroquímica de corantes usando eletrodo de diamante dopado com boro: Função das propriedades eletroquímicas do eletrodo e condições experimentais.** Tese de Doutorado – Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Agosto, 2014.
- AVAVULT J. W. Site selection and culture systems. *In*: Avault JW. Fundamentals of aquaculture. **Baton Rouge**: AVA, 1996. p.175-222.

AVELLAR, ISA G. J. DE; COTTA, TAÍS AUGUSTO P. G.; NEDER, AMARÍLIS V. F. Aplicação de Eletrocoagulação na Remoção de Fosfatos em Efluente Doméstico Artificial Preparado a Partir de Bebida. **Revista Virtual Química**, Brasília-DF, v. 20, n. 20, p.1-19, out. 2015.

AYROZA, D.M.M.R.; FURLANETO, F.P.B; AYROZA, L.M.S. Regularização dos projetos de tanques-rede em águas públicas continentais de domínio da união no Estado de São Paulo. **Boletim Técnico do Instituto de Pesca**, São Paulo, v.36, 2006.

BEN MANSOUR, L., KSENTINI, I., ELLEUCH, B. Treatment of wastewaters of paper industry by coagulation–electroflotation. **Desalination**, v.208, n.1-3, p.34-41, 2007.

BERGHEIM, A.; AABEL, J.B.; SEYMOUR, E.A. Past and present approaches to aquaculture waste management in Norwegian net pen culture operations. In: **International symposium on nutritional strategies in management of aquaculture waste**, 1, Ontario. *Anais...*p. 88-95, 1991.

BICUDO, C. E. M.; TUNDISI, J. G.; SCHEUENSTUHL, M. C. B. **Águas do Brasil: análises estratégicas**. São Paulo, Instituto de Botânica, 2010.

BONFATTI, F.; DE BATTISTI, A.; FERRO, S.; LODI, G.; OSTI, S. Anodic mineralization of organic substrates in chloride-containing aqueous media. **Electrochimica Acta**, v. 46, n. 23, p. 305–314, 2000.

BRILLAS, E.; SIRES, I.; OTURAN, M. A. **Electro-fenton process and related electrochemical technologies based on fenton's reaction chemistry**. Chemical Reviews, v. 109, p. 6570-6631, 2009.

BRITO, N. N.; SILVA, V. B. M. **Processo oxidativo avançado e sua aplicação ambiental**. Revista Eletrônica de Engenharia Civil. v. 1, n. 3, p. 36-47, 2011.

CARDOSO, E.L.; FERREIRA, R.M.A.; PEREIRA, T.A.; CARDOSO, M.M.F. Cultivo de peixes em tanques-rede: EPAMIG/IEF. Cultivo de peixes em tanques-rede: desafios e oportunidades para o desenvolvimento sustentável. **EPAMIG**, Minas Gerais. p.9-22, 2005.

CARRIJO, O A, SOUZA, R B, MAROUELLI, W A, ANDRADE, R J. (2004) Fertirrigação de Hortaliças. **Circular Técnico 32**, ISSN: 1415-3033, Brasília, DF.

CHARLES, J; SANCEY, B; MORIN-CRINI, N; BADOT, P, M; DEGIORGI, F; TRUNFIO, G; CRINI, G. Evaluation of the phytotoxicity of policontaminated industrial effluents using the lettuce plant (*Lactuca sativa*) as a bioindicator. **Ecotoxicology and Environmental Safety**. 74, 2057-2064, 2011.

CHEN, G. Electrochemical technologies in wastewater treatment. **Separation and Purification Technology, Oxford**, v. 38, p. 11-41, 2004.

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.

CIMM. **Efluentes Industriais**. 2016. Disponível em:

<http://www.cimm.com.br/portal/material_didatico/3669-efluentes-industriais>. Acesso em: 30/03/2016.

COCHAVA, M.; DIAB, S.; AVNIMELECH, Y. MIREZ, D.; AMIT, Y. 1990 **Intensive growth of fish with minimal water exchange**. *Fish. Fish-breeding Israel*, 23(4): 174-181.

COELHO, S.R.C.; CYRINO, J.E.P. Custos na produção intensiva de surubins em gaiolas. **Informações Econômicas**, v.36, n.4, p.7-14, 2006.

COLT, J.; MONTGOMERY, J.M. Aquaculture production systems. *Journal of Animal Science*, EUA, v.69, p.4183-4192, 1991.

COMEAU, Y.; BRISSON, J.; RÉVILLE, J. P.; FORGET, C.; DRIZO, A. Phosphorus removal from trout farm effluents by constructed wetlands. **Water Science and Technology**, Oxford, v. 44, n. 11-12, p. 55-60, 2001.

COMNINELLIS C., DE BATTISTI A. **Electrocatalysis In Anodic Oxidation Of Organics With Simultaneous Oxygen Evolution**. *Journal Chim. Phys.* 1996. 93(4): p. 673-679.

COMNINELLIS, C. Electrocatalysis in the electrochemical conversion/combustion of organic pollutants for waste water treatment. **Electrochimica Acta**, v. 39, n. 11-12, p. 1857-1862, 1994.

COMNINELLIS, C.; NERINI, A. Anodic oxidation of phenol in the presence of NaCl for wastewater treatment. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 25, p. 23–28, 1995.

COMNINELLIS, C. H.; PULGARIN, C. Anodic oxidation of phenol for waste water treatment, **Journal of Applied Electrochemistry**, 21, 703-708, 1991.

Companhia de Desenvolvimento dos Vales do São Francisco e do Parnaíba (CODEVASF). **Manual de criação de peixes em tanques-rede**. 2. ed., 68 p. il. Brasília, 2013.

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL – CETESB. **Ensaio biológicos com organismos aquáticos e sua aplicação**. São Paulo: CETESB. 1990. p. 50.

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL – CETESB. 1999. **Métodos de avaliação da toxicidade de poluentes a organismos aquáticos**. Volume 1. Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. São Paulo, SP. 149 p.

Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). Resolução sobre condições e padrões de lançamento de efluentes e outras providências – **Resolução 357**. São Paulo, 2005, p.21.

CREPALDI, D. V. et al. Sistemas de produção na piscicultura. **Bras Reprod Anim**, Belo Horizonte, MG, v. 30, n. 3/4, p.86-99, jul. 2006.

CRESPILHO, F.N.; RESENDE, M.O.O. **Eletroflotação: Princípios e Aplicações**. RiMa Editora. São Paulo. 2004, 74 p.

DE JULIO, M.; NEVES, E. F. de A.; TROFINO, J. C.; DI BERNARDO, L. **Emprego do reagente de fenton como agente**. **Eng. Sanit. Ambient.**, São Paulo, v. 11, n. 3, p.260-268, set. 2006.

DI BERNARDO, L.; SABOGAL PAZ, L. P. **Seleção de tecnologias de tratamento de água**. 2 ed. São Carlos: ABES, RiMa, 2009. V.1.

DU, Y.; ZHOU, M.; LEI, L.; 2006; **“Role of the intermediates in the degradation of phenolic compounds by Fenton-like process”**; *J. Haz. Mat. B*; 136, 859-865.

DUKKANCI, M.; VINATORU, M.; MASON, T. J. The sonochemical decolourisation of textile azo dye Orange II: Effects of Fenton type reagents and UV light. **Ultrasonics Sonochemistry**. v. 21, p. 846-853, 2014.

ELMOLLA, E. S.; CHAUDHURIB, M. Combined photo-Fenton–SBR process for antibiotic wastewater treatment. **Journal of Hazardous Materials**. v. 192, p. 1418– 1426, 2011.

FANG, J. Y.; CHU, C. H.; SARANG, I.; FANG, K. C.; HSU, C. P.; HUANG, Y. F.; HSU, C. H.; CHEN, C. C.; LI, S. S.; YEH, J. A.; YAO, D. J.; WANG, Y. L. Electronic hydroxyl radical microsensors based on the conductivity change of polyaniline. **Sensors and Actuators B: Chemical**. v. 208, p. 99–105, 20115.

FARIA, R. H. S.; MORAIS, M.; SORANNA, M. R. G. S.; SALLUM, W. B. **Manual de criação de peixes em viveiro**. Brasília: Codevasf, 2013.

FERNANDES, L. **A água doce no Brasil**. 17 de novembro de 2009. Disponível em: <<http://www.webartigos.com>> Acesso em: 03 de março de 2016.

FERREIRA, M.B; ROCHA, J.H.B; De MELO, J.V; MARTINEZ-HUITLE, C.A; ALFARO, M.A.Q. **Use of a dual arrangement of flow cells for electrochemical decontamination of aqueous solutions containing synthetic dyes**. *Electrocatalysis* 4:274–282, 2013.

FIGUEIREDO, H. C. P. **Sanidade Aquícola**: Antibióticos na Aquicultura. Disponível em: <<http://www.panoramadaaquicultura.com.br/paginas/revistas/105/Sanidade105.asp>>. Acesso em: 03 setembro de 2016.

FIGUEIREDO, M.; SANTOS, E. P.; SCHMACHTENBERG, P. Processos oxidativos avançados: fundamentos e aplicação ambiental. **Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Digital**. v. 18 n. 1, p. 79-91, 2014.

FORNARI, M.M.T.; PALÁCIO, M.S.; ESPINOZA-QUIÑONES, F.R.; MÓDENES, A.N.; SILVA JR., F.G.; SZYMANSKI, N.; KROUMOV, A.D.; TRIGUEROS, D.E.G. Pollutant removal from tannery effluent by electrocoagulation. **Chemical Engineering Journal**, v. 151, p. 59-65, 2009.

FÓTI, D. G.; COMNINELLIS, C. H.; PERRET, A. and HAENNI, W.; **Electroc. and Solid State Letters**, 2, 228, 1999.

FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS - FAO. **The state of world fisheries and aquaculture** 2014. Rome. 223 pp.

FRANCO, E. S. **Avaliação da influência dos coagulantes sulfato de alumínio e cloreto férrico na remoção de turbidez e cor da água bruta e sua relação com sólidos na geração de lodos nas estações de tratamento de água**. 2009. 187f. Dissertação de Mestrado em Engenharia Ambiental – Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2009.

FREIRE, L.F.A. **Estudo do sistema Fenton-Solar aplicado a remoção de fenol**. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos). Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ, Escola de Química – EQ, Rio de Janeiro, 94 p., 2012.

FREIRE, R. S.; PELEGRINI, R.; KUBOTA, L. T. e DURÁN, N. **Novas tendências para o tratamento de resíduos industriais contendo espécies organocloradas**. Universidade Estadual de Campinas, SP, 2000.

FUKUNAGA, M. T. **Estudo da Degradação de Efluentes Aquosos Derivados da Indústria Produtora de Fenol através de Eletrólise Foto-Assistida**. 2003. 104 f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2003.

GABRIEL NETO, A. **Reversão sexual de larvas de tilápia do Nilo (*Oerochromis niloticus*) por meio de banhos de imersão**, 2006, Trabalho de conclusão de curso.

GEROMEL, C. G. A. **Tratamento Físico-Químico De Efluentes De Curtume Por Meio De Filtros De Membrana Seletiva**. 214 pgs. Dissertação de Mestrado em Engenharia Civil. Universidade Estadual Paulista. Ilha Solteira – SP, 2012.

GEWEHR, A. G.; SILVA, J. S.; ALMEIDA, D. B.; FLECK, E.; CYBIS, L. F. **Aplicação da metodologia de superfície de resposta no tratamento de lixiviado de aterro sanitário utilizando processo Fenton**. SIMPÓSIO BRASILEIRO DE RECURSOS HÍDRICOS, 2013. Água Desenvolvimento Econômico e Socioambiental. Bento Gonçalves – RS, 2013.

GIORGETTI, L.; TALOUIZTE, H.; MERZOUKI, M.; CALTAVUTURO, L.; GERI, C.; FRASSINETTI, S. Genotoxicity evaluation of effluents from textile industries of the region Fez-Boulmane, Morocco: A case study. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, n.74, p. 2275–2283, 2011.

GIRÓN-PÉREZ, M. I.; SANTERRE, A.; GONZALEZJAIME, F.; CASAS-SOLIS, J.; HERNANDÉZCORONADO, M.; PEREGRINA-SANDOVAL, J.; TAKEMURA, A.; ZAITSEVA, G. **Immunotoxicity and hepatic function evaluation in Nile tilapia (*Oreochromis niloticus*) exposed to diazinon**. Fish and Shellfish Immunology, London, v. 23, p. 760-769, 2007.

GOMES, L. M. **Estudo da Otimização do Processo Fenton para o Descoramento de Corantes Azo**. 2009. 106f. Dissertação de Mestrado em Química Analítica – Instituto de Química de São Carlos – Universidade de São Paulo, São Carlos, 2009.

GOMES, L. M.; PEREIRA, N. M.; MARTÍNEZ-HUITLE, C. A.; TONHOLO, J.; ZANTA, C. L. P. S. Development of a system for treatment of coconut industry wastewater using electrochemical processes followed by Fenton reaction. **Water Science and Technology**. v.69, p.2258 , 2014.

GÓMEZ, E. O.; IBÁÑEZ, F.; MARTÍN, M. M. B.; LÓPEZ, M. I. P.; GARCÍA, B. E.; PÉREZ, J. A. S. Water disinfection using photo-Fenton: Effect of temperature on *Enterococcus faecalis* survival. **Water re Search**. v. 46, p. 6154-6162, 2012.

GOPALAN, H. N. B. Ecosystem health and human wellbeing: the mission of the international programme plant bioassays. **Mutation Research**, Amsterdam, v. 426, p. 99-102, May 1999.

GUERRINI, E.; TRASATTI, S.; Russ. J. **Electrochem**. 42, 1017, 2006.

GUO, J. S.; ABBAS, A. A.; CHEN, Y.P.; LIU, Z. P.; FANG, F.; CHEN, P., Treatment of landfill leachate using a combined stripping, Fenton, SBR, and coagulation process. **Journal of Hazardous Materials**. v.178, p.699-705, 2010.

HOQUE, M. M.; AJWA, H.; OTHMAN, M. Yield and Postharvest Quality of Lettuce in Response to Nitrogen, Phosphorus, and Potassium Fertilizers. **Hort Science**. v. 45,10:1539–1544, 2010.

HOSNY, A.Y. Separating oil from oil-water emulsions by eletroflotation technique. **Separation Technology**. New York, v.6, 1, p. 9-17, Feb. 1996.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA – IBGE. **Produção da Pecuária Municipal**. Rio de Janeiro, v.42, p. 1-39, 2014.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION (ISO). **Soil quality: determination of the effects of pollutants on soil flora: part 2: effects of chemicals on the emergence of higher plants**. New York, 1995. 21 p.

JIMENEZ-CISNEROS, B. “Responding to the Challenges of Water Security: the Eighth Phase of the International Hydrological Programme 2014-2021”, in C. Cudennec et al. **Hydrological Sciences and Water Security: Past, Present and Future**. PIAHS 366, 2015, pp. 10-9.

KAPALKA, A.; FÓTI, G.; COMNINELLIS, C.. Kinetic modeling of the electrochemical mineralization of organic pollutants for wastewater treatment. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 38, p. 07–16, 2008.

KHANDEGAR, V.; SAROHA, A.K. Electrocoagulation for the treatment of textile industry effluent – A review. **Journal of Environmental Management**, v.128, p.949-963, 2013.

KOBYA, M.; CIFTCI, C.; BAYRAMOGLU, M.; SENSOY, M.T. Study on the treatment of waste metal cutting fluids using electrocoagulation. **Separation and Purification Technology**, v.60, p.285-291, 2008.

KOO, N; JO, H. J; LEE, S.H; KIM, J.G. Using response surface methodology to assess the effects of iron and spent mushroom substrate on arsenic phytotoxicity in lettuce (*Lactuca sativa*), **Jour. Of Haz. Mat.**192, 381-387, 2011.

KUBITZA, F. **Tilápia: tecnologia e planejamento na produção comercial**. 1. ed. Jundiaí: O autor, 2000. 285 p.

LAM, P.K.S.; GRAY, J.S. **The use of biomarkers in environmental monitoring programmes**. Marine Pollution Bulletin, v.46, p.182-186, 2003.

LANDAU M. Semiclosed systems. In: Landau M. **Introduction to aquaculture**. New York: John Wiley, 1992b. p. 154-161.

LECH, J.J.; VODICNIK, M.J. **Biotransformation**. In: Rand, G.M. e Petrocelli, S.R. (eds), **Fundamentals of Aquatic Toxicology; Methods and Applications**. Hemisphere Publishing Corporation, New York, USA, p. 526-557, 1985.

LIN, D.; XING, B. Phytotoxicity of nanoparticles: inhibition of seed germination and root growth. **Environmental Pollution**, Vienna, v. 150, p. 243-250, Mar. 2007.

LIU, Y.; ZHOU, J.; ZHANG, Y.; PAN, J.; WANG, Q.; ZHANG, J. Removal of Hg^0 and simultaneous removal of $Hg^0/SO_2/NO$ in flue gas using two Fenton-like reagents in a spray reactor. **Fuel**. v. 145, p. 180–188, 2015.

LOMBARDI J. V. **Fundamentos De Toxicologia Aquática Pesquisador Científico**. Instituto de Pesca - SP disponível em: http://www.aquicultura.br/conceitos_fundamentais.htm acesso em 03 de maio de 2016.

LOURES, C. C. A. **Estudo da aplicação de UV/Fenton (Fe^{+2}/H_2O_2) no tratamento de efluentes de laticínio**. 229f. Dissertação de Mestrado em Engenharia Química. Universidade de São Paulo, Lorena-SP, 2011.

LUSTOSA, G. M. M. M.; MOITA NETO, J. M.; DA SILVA, C. E. Degradação de Efluente Têxtil pela Reação de Fenton. **Revista Virtual de Química**, 2013, v. 5, p. 973-980. Data de publicação na Web: 20 de outubro de 2013.

MA, X. J.; XIA, H. L. Treatment of water-based printing ink wastewater by Fenton process combined with coagulation. **Journal of Hazardous Materials**. v.162, p.386-390, 2009.

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

MALEKI, A.; DARAEI, H.; HOSSEINI, E.; AZIZI, S.; FAEZ, E.; GHARIBI, F. Azo Dye DB71 Degradation Using Ultrasonic-Assisted Fenton Process: Modeling and Process Optimization. **Arab J Sci Eng**. v. 40, p. 295–301, 2015.

MALIK, P.K.; SAHA, S;K. “Oxidation of direct dyes with hydrogen peroxide using ferrous ion as catalyst”. *Separ. Pur. Technol.*; 3, 241-250, 2003.

MALUF C; **Avaliação toxicológica da água do córrego da sub-bacia da ufsc utilizando *Daphnia magna* como organismos-teste**, Trabalho apresentado à Universidade Federal de Santa Catarina para Conclusão do Curso de Graduação em Engenharia Sanitária e Ambiental, Florianópolis SC- 2008.

MANDAL, T.; DASGUPTA, D.; MANDAL, S.; DATTA, S. Treatment of leather industry wastewater by aerobic biological and Fenton oxidation process. **Journal of Hazardous Materials**. v. 180, p. 204–211, 2010.

MARMITT, S.; PIROTTA, L.V.; STULP, S. **Aplicação de fotólise direta e UV/ H_2O_2 a efluente sintético contendo diferentes corantes alimentícios**. *Química Nova*, v. 33, nº2, p. 384-388, 2010.

MARTÍNEZ-HUITLE, C. A, BRILLAS, E. Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods: A general review. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 87, n. 03–04, p. 105–145, 2009.

MARTINS, L. M.; SILVA, C. E.; NETO, J. M. M.; LIMA, A. S.; MOREIRA, R. F. P. M. Aplicação de Fenton, foto-Fenton e UV/H₂O₂ no tratamento de efluente têxtil sintético contendo o corante Preto Biozol UC. **Eng Sanit Ambient.** v.16 n.3, p. 261-270, 2011.

MCDANIEL, N. K.; SUGIURA, S. H.; KEHLER, T.; FLETCHER, J. W.; COLOSO, R. M.; WEIS, P.; FERRARIS, R. P. Dissolved oxygen and dietary phosphorus modulate utilization and afluent partitioning of phosphorus in rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) aquaculture. **Environmental pollution**, v. 138, p.350 – 357, 2005.

MEDEIROS, L; **Toxicidade aguda e risco ambiental do inseticida teflubenzuron para *Daphnia magna*, *Lemna minor* e *Poecilia reticulata*** – Jaboticabal, 2008 vi, 54 f. : il. ; 29 cm, Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista, Centro de Aquicultura, 2008.

MELO, S.A.S.; TROVÓ, A.G.; BAUTITZ, I.R.; NOGUEIRA, R.F.P. **Quim. Nova** 32: 188, 2009.

MINISTÉRIO DA PESCA E AQUICULTURA (MPA). Disponível em: < <http://www.mpa.gov.br/files/docs/Publicidade/anu%C3%A1rio%20da%20pesca%20completo2.pdf> >. Acesso em: 18 março. 2016.

MOLLAH, M.Y.A.; MORKOVSKY, P.; GOMES, J.A.G.; KESMEZ, M.; PARGA, J.; COCKE, D.L. Fundamentals, present and future perspectives of electrocoagulation. **Journal of Hazardous Materials**, v. 114, p. 199-210, 2004.

MONTES-ATENAS, G., GARCIA-GARCIA, F.J., MERMILLOD-BLONDIN, R., MONTES, S. Effect of suspension chemistry onto voltage drop: Application to electro-flotation. **Powder Technology**, v.204, n.1, p.1-10, 2010.

NOGUEIRA, R.F.P; OLIVEIRA, M.C.; PATERLINI, W.C., **Simple and fast spectrophotometric determination of H₂O₂ in photo-Fenton reactions using metavanadate**, Talanta, 66, pp. 86-91, 2005.

OLIVEIRA, G. R.; CYNTHIA, K. C. A.; MARTINEZ-HUITLE, C. A.; SILVA, D. R. Complementary Mechanism Model for the Electrochemical Mineralization. **Current Organic Chemistry**, v. 16, p. 1957-1959, 2012.

OLIVEIRA, S. S.; LUCA, S. J. **Potenciais impactos ambientais da aquicultura: carcinicultura de cativeiro**. 2000. (Tese de doutorado em Saneamento e Drenagem Urbana). Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2000.

OLIVEIRA, E. M. S. **Tratamento de efluentes da indústria de beneficiamento da castanha de caju usando processos eletroquímicos de oxidação avançada**. Dissertação (Mestrado em Ciências Naturais), Universidade do Estado do Rio Grande do Norte, Mossoró, RN, 2015.

OLLER I, MALATO S, SÁNCHEZ-PÉREZ J A. **Combination of Advanced Oxidation Processes and biological treatments for wastewater decontamination-A review**. Science of the Total Environment, volume 409, Issue 20, pages 4141-4166, (2011).

ONO, E.A.; KUBITZA, F. **Cultivo de peixes em tanques-rede**. 3a Ed. Revisada e ampliada, Jundiaí, S.P.p111, 2003.

ÖZBAY, N.; YARGIÇ, A. Ş.; ÖNAL, E.; YARBAY ŞAHİN, R. Z.; KARA, Y. **Use of Fenton Reagent in the Degradation of Reactive Turquoise in Aqueous Medium**. Digital Proceeding Of The ICOEST'2014-, SIDE. Side, Turkey, May 14 – 17, 2014.

PANIZZA, M.; CERISOLA, G. Direct and mediated anodic oxidation of organic pollutants. **Chemical Review**, v.109, p. 6541-6569, 2009.

PANIZZA, M.; CERISOLA, G. Electrochemical materials for the electrochemical oxidation of synthetic dyes. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 75, p.95-101, 2007.

PANIZZA, M.; SIRÉS I.; CERISOLA, G. Anodic oxidation of mecoprop herbicide at lead dioxide. **J Applied Electrochem** v.38, p.923–929 (2008).

PARRON, L. M.; MUNIZ, D. H. F.; PEREIRA, C. M. **Manual de procedimentos de amostragem e análise físico-química de água [recurso eletrônico]**. Dados eletrônicos. Colombo: Embrapa Florestas, 2011.

PATERLINI, W. C.; NOGUEIRA, R. F. P. Multivariate analysis of photo-Fenton degradation of the herbicides tebuthiuron, diuron and 2,4-D. **Chemosphere**, v. 58, n. 8, p. 1107-1116, Feb. 2005.

PAWLOWSKY, U. **Tratabilidade de Efluentes de Fabricação de Herbicidas**. Tese para Concurso Público de Professor Titular de Engenharia Ambiental – Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná. Curitiba, 318f. 1994.

PEAKALL, D.W. Biomarkers: the way forward in environmental assessment. **Toxicology Ecotoxicology News**, v.1, p.55-60, 1992.

PELEGRINI, R.T.; BRITO-PELEGRINI, N.N. de; PATERNIANI, J.E.S.; BROTA, G.A.; SANTOS, E.M.; SILVA, N.B., **Ensaio biológicos com sementes para avaliar a redução da toxicidade do chorume tratado por processo fotoquímico**. 2009.

PERA-TITUS, M.; GARCIA-MOLINA, V.; BAÑOS, M. A.; GIMÉNEZ, J.; ESPLUGAS, S. **Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: a general review, applied catalysis B. Environmental**, v. 47, p. 219 – 256, 2004.

PEREIRA, L. C. O.; ROSSO, T.; CAMPOS, J. C.; GIORDANO, G., Fenton's reagent application in the domestic sewers disinfection. **Revista Ambiente & Água - An Interdisciplinary Journal of Applied Science**. v. 6, n. 1, 2011.

PEREIRA, R.; ANTUNES, S.C.; GONÇALVES, A.M.M.; MARQUES, S.M.; GONÇALVES, S.; FERREIRA, F.; FREITAS, A.C; ROCHA-SANTOS, T.A.P.; DINIZ, M.S.; CASTRO, L.; PERES, I.; DUARTE, A.C. **The effectiveness of a biological treatment with *Rhizopus oryzae* and of a photo-Fenton oxidation in the mitigation of toxicity of a bleached kraft pulp mill effluent**. 2009.

PEROXITEC. **Tecnologias Disponíveis**. PUC-Rio. Departamento de Ciências dos Materiais e Metalurgia. Disponível em: <<http://www.bescope.com.br/bescope/projetos/peroxitec/pservicos.php?op=2>>. Acesso em: 25/03/2011.

PINTAR, A.; BESSON, M.; GALLEZOT, P.; GIBERT, J.; MARTIN, D. Toxicity to *Daphnia magna* and *Vibrio fischeri* of Kraft bleach plant effluents treated by catalytic wet-air oxidation. **Water Research**, v. 38, n. 2, p.289-300, January. 2004.

PIRES, E. C., CHAPARRO, T. R. Toxicity evaluation as a tool to assess the performance of an anaerobic immobilized biomass reactor. **Dyna rev.fac.nac.minas**, Medellín, v.77, n.164, p.284-391, Oct./Dec. 2010.

POURAN, S. R.; AZIZ, A. R. A.; DAUD, W. M. A. W. Review on the main advances in photo-Fenton oxidation system for recalcitrant wastewaters. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, Volume 21, Pages 53-69, 2015.

QIANG, Z.; CHANG, J-H.; HUANG, C-P. Electrochemical regeneration of Fe^{2+} in Fenton oxidation processes. **Water Research** 37 (2003) 1308–1319.

QUEIROZ B. M. **Produção de tilápias em viveiros, uma saída para piscicultura no Brasil?** 2003. 11f. Seminário (Apresentado à disciplina Seminários de Zootecnia) - Escola de Veterinária, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte. 2003.

QUEIROZ, J. F.; BOEIRA, R. C.; SILVEIRA, M. P. **Coleta e preparação de amostras de sedimentos de viveiros de aquicultura**. Jaguariúna: Embrapa Meio Ambiente, 2004. 5 p. il. (Embrapa Meio Ambiente. Comunicado Técnico, 17).

RAGASSON, M. K. Aplicação do reagente Fenton no tratamento de lixiviado de aterros sanitários. **Especialize (revista on line)**. N. 4, 2013.

RAJESHWAR, K.; IBANEZ J. G. **Environmental electrochemistry: Fundamentals and application in pollution abatement**. 3 th ed. New York: Academic press, 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, n. 1, p. 1–7, 2007.

RAMALHO, A. M. Z.; MARTÍNEZ-HUITLE, C. A.; SILVA, D. R. Application of electrochemical technology for removing petroleum hydrocarbons from produced water using a DSA-type anode at different flow rates. **Fuel**, v. 89, p. 531–534, 2010.

RENOU, S. et al. Landfill leachate treatment: review and opportunity. **Journal of Hazardous Materials**, n. 150, p. 468-493, 2008.

RESENDE, A. V. Agricultura e qualidade da água: contaminação da água por nitrato – **Planaltina: Embrapa Cerrados**, 2002. 29 p. (documentos/Embrapa Cerrados, ISSN 1517-5111; n.57).

BARROS, F. G. N.; AMIN, M. M. Água: um bem econômico de valor para o Brasil e o mundo. **Revista Brasileira de Gestão e Desenvolvimento Regional**. v. 4, n. 1. Taubaté, São Paulo: p 75-108, jan-abr/2007. p 75-108.

RUBINGER, C. F. **Seleção de métodos biológicos para avaliação toxicológica de efluentes industriais**. 2009. xiii, 90 f. Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Minas Gerais, Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, Departamento de Engenharia Hidráulica e Recursos Hídricos. Bibliografia: f.: 63-71.

RUDNIK, E. **Compostable Polymer Materials**. Oxford: Elsevier, p.168-180, 2008.

SANTOS, A. C.; CRUZ, S. M.; SOLETTI, J. I.; CARVALHO, S. H.; TONHOLO, J.; ZANTA, C. L. P. S.; MIRAPALHETA, A. **Tratamento de efluentes sintéticos da indústria de petróleo utilizando o método da eletroflotação**. 4º PDPETRO, Campinas, SP 2007.

SARKAR, M.S.K.A., DONNE, S.W., EVANS, G.M. Hydrogen bubble flotation of silica. **Advanced Powder Technology**, v.21, n.4, p.412–418, 2010.

Serviço Brasileiro de Apoio às Micro e Pequenas Empresas – SEBRAE. **Aquicultura no Brasil: série estudos mercadológicos**, 2015.

SILAPAJARN, O.; BOYD, C. E. **Effects of channel catfish farming on water quality and flow in na Alabama Stream**. *Review in Fisheries Science*, v.8, p. 45–88, 2005.

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** (1996) *JCR*, v. 233, p. 47-55, 2013.

SILVA, P. C. F. **Tratamento eletrolítico de resíduos líquidos gerados em indústria mecânica fabricante de equipamentos para produção de petróleo**. Dissertação de Mestrado em Sistemas de Gestão, Universidade Federal Fluminense. Rio de Janeiro, 2005. 40p.

SILVA, V. O. **Estudos cinéticos da catálise da reação de Fenton por 3,5-Di-Terc-ButilCatecol**. 114f. Tese de Doutorado em Química-Universidade de São Paulo, São Paulo-SP, 2010.

SIRÉS, I.; BRILLAS, E. Remediation of water pollution caused by pharmaceutical residues based on electrochemical separation and degradation technologies: A review. **Environment International**, v. 40, p. 212-229, 2011.

SIRÉS, I.; BRILLAS, E.; OTURAN, M. A.; RODRIGO, M. A.; PANIZZA, M. **Electrochemical advanced oxidation processes: today and tomorrow**. A review. . *Environmental Science and Pollution Research*, 21, p. 8336–8367, 2014.

SOUZA, D. R. **Aplicabilidade de reações de Fenton e foto-Fenton no tratamento de glifosato comercial**. 125f. Tese de doutorado em química-Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia-MG, 2011.

SUBTIL, E. L.; MIERZWA, J. C.; HESPANHOL, I. Avaliação do desempenho do sistema UV/H₂O₂ no tratamento de efluentes provenientes do processo de tratamento térmico de emulsões de água e óleo. **Revista Ambiente & Água - An Interdisciplinary Journal of Applied Science**. v. 4, n. 3, 2009.

SUN, J.H.; SUN, S.P., FAN, M.H.; GUO, H. Q.; QIAO, L. P.; SUN, R. X.; 2007; “**A Kinetic study on the degradation of p-nitroaniline by Fenton oxidation process**”. *J. Haz. Mat.*; 148, 172-177.

SUOPAJÄRVI, T.; LIIMATAINEN, H.; HORMI, O.; NIINIMÄKI, J. Coagulation–flocculation treatment of municipal wastewater based on anionized nanocelluloses. **Chemical Engineering Journal**. v. 231, p. 59–67, 2013.

TAO, H. C.; WEI, X. Y.; ZHANG, L. J.; LEI, T.; XU, N. Degradation of p-nitrophenol in a BES-Fenton system based on limonite. **Journal of Hazardous Materials**, 254– 255, 236–241, 2013.

TAVARES-DIAS, M. **Variáveis hematológicas de teleósteos brasileiros de importância zootécnica**. 2003. Tese (Doutorado) - Centro de Aquicultura, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Jaboticabal, 2003.

TICIANELLI, E.A.; GONZALEZ, E.R. **Eletroquímica: Princípios e Aplicações**. 2ª ed, São Paulo, Edusp, 2005.

TIJANI, J. O.; FATOBA, O. O.; MADZIVIRE, G.; PETRIK, L. F. **A Review of Combined Advanced Oxidation Technologies for the Removal of Organic Pollutants from Water**. *Water Air Soil Pollut* (2014) 225:2102.

TOLEDO JJ, CASTRO JGD, SANTOS KF, FARIAS RA, HACCON S, SMERMANN W. **Avaliação do impacto ambiental causado por efluentes de viveiros da estação de Piscicultura de Alta Floresta** – Mato Grosso. *Revista do Programa de Ciências Agro-Ambientais, Alta Floresta*, v.2, n.1, p. 13–31, 2003.

TORRADES, F. et al. Experimental design of Fenton and photo-Fenton reactions for the treatment of cellulose bleaching effluents. **Chemosphere**, v. 53, n. 10, p. 1211-1220, Dec. 2003.

TRASATTI, S., Electrocatalysis: understanding the success of DSA®. **Electrochim. Acta**, Volume 45, Issues 15–16, Pages 2377–2385, 2000.

TRASATTI, S.; "Electrodes of Conductive Metallic Oxides" A e B, Ed. **Elsevier**, Amsterdam, 1980 e 1981.

United States Environmental Protection Agency (USEPA). **Ecological Effects Test Guidelines**. OPPTS 850.4200. Seed Germination/Root Elongation Toxicity Test. EPA 712-C-96-154, 1996. Disponível em: < <http://www.epa.gov>.>. Acesso em maio 2016.

VENKATACHALAM, S. **Electrogenerated Gas Bubbles in Flotation**. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, v.8, p.47-55, 1992.

VIEIRA, A. R.; COSTA, L.; BARRÊTO, S. R. **Água para Vida, Água para todos**: Livro das Águas – Brasília: WWF-Brasil: Via Imprensa Projetos Editoriais Ltda, 2006. 72 p. ISBN - 85-86440-18-3.

VON SPERLING, M. V. **Lagoas de Estabilização: Princípios do Tratamento Biológico de Águas Residuárias**, vol. 3. Belo Horizonte: Universidade Federal de Minas Gerais, 1998.

WANG, W.; KETURI, P. H. G. Comparative seed germination tests using tem plant species for toxicity assessment of metals engraving effluent sample. **Water, Air, Soil, Pollutant**, New York, v. 52, p. 369-376, Sept. 1990.

- WANG, W.; WILLIAMS, J. M. The use of phytotoxicity tests (common duckweed, cabbage, and millet) for determining effluent toxicity. **Environmental Monitoring Assessment**, Vienna, v. 14, p. 45-58, Mar. 1990.
- WANG, Y.; XIONG, H.; ZHANG, H.; WANG, S. Electrochemical biosensors for the detection of oxidative DNA damage induced by Fenton reagents in ionic liquid. **Sensors and Actuators B: Chemical**. v. 161, p. 274– 278, 2012.
- WEISS, E.; GROENEN-SERRANO, K.; SAVALL, A.; COMNINELLIS, C. A kinetic study of the electrochemical oxidation of maleic acid on boron-doped diamond. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 37, p. 41-47, 2007.
- WU, S. M.; LIN, H. C.; YANG, W. L. The effects of maternal Cd on the metallothionein expression in tilapia (*Oreochromis mossambicus*) embryos and larvae. **Aquatic Toxicology, Amsterdam**, v. 87, p. 296–302, 2008.
- WU, Y.; ZHOU, S.; YE, X.; ZHAO, R.; CHENG, D. **Oxidation and coagulation removal of humic acid using Fenton process**. Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects. v. 379, p. 151–156, 2011.
- XAVIER, J. L. N. **Aplicação de técnicas eletroquímicas na degradação de poluentes orgânicos refratários**. Tese (Doutorado) Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Porto Alegre/RS 2012.
- YOUNG, B. J.; RIERA, N. I.; BEILY, M. E.; BRES, P. A.; CRESPO, D. C.; RONCO, A. E. Toxicity of the effluent from an anaerobic bioreactor treating cereal residues on *Lactuca sativa*. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, n.76, p.182-186, 2012.
- ZANIBONI FILHO E. **O desenvolvimento da piscicultura brasileira sem a deterioração da qualidade de água**. Rev. Bras. Biol., 57(1):3-9, 19, 1997.
- ZANIBONI FILHO, E.; NUÑER, A.P.O.; GUERESCHI, R. M.; HERMES-SILVA, S. Cultivo de peixes em tanques-rede e impactos ambientais. In: **Seminário Cultivo de Peixes em Tanques-rede: Desafios e oportunidades para um desenvolvimento sustentável**, 2005, Belo Horizonte, MG. Cultivo de peixes em tanques-rede. Belo Horizonte, MG: EPAMIG, p.57-80, 2005.
- ZANIBONI-FILHO, E. **Piscicultura das espécies exóticas de água doce**. In. POLI, C. R. Aquicultura: experiências brasileiras. Florianópolis: Multitarefa, 2004. p. 309-336.
- ZANTA, C. L. P. S.; FRIEDRICH, L. C. ; MACHULEK Jr., A. ; HIGA, K. M. ; QUINA, F. H. . **Surfactant Degradation by a Catechol-Driven Fenton Reaction**. **Journal of Hazardous Materials** (Print), v. 178, p. 258-263, 2008.
- ZBILJIC, J.; VAJDLE, O.; GUZSVÁNY, V.; MOLNAR, J.; AGBABA, J.; DALMACIJA, B.; KALCHER, K. Hydrodynamic chronoamperometric method for the determination of H₂O₂ using MnO₂-based carbon paste electrodes in groundwater treated by Fenton and Fenton-like reagents for natural organic matter removal. **Journal of Hazardous Materials**. v. 283, p. 292–301, 2009.

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.** Engenharia de Agricultura. Botucatu, São Paulo, Vol. 20, n. 4, 2005, p 69-82.