



UNIVERSIDADE DO ESTADO DO RIO GRANDE DO NORTE - UERN
FACULDADE DE CIÊNCIAS EXATAS E NATURAIS - FANAT
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS NATURAIS - PPGCN
MESTRADO ACADÊMICO EM CIÊNCIAS NATURAIS - MCN



FRANCISCO LEONARDO GOMES DE MENEZES

**DEGRADAÇÃO ELETROQUÍMICA DA MATÉRIA ORGÂNICA PRESENTE
EM VIVEIROS DE CAMARÃO**

MOSSORÓ - RN

2013

UNIVERSIDADE DO ESTADO DO RIO GRANDE DO NORTE - UERN
FACULDADE DE CIÊNCIAS EXATAS E NATURAIS - FANAT
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS NATURAIS - PPGCN
MESTRADO ACADÊMICO EM CIÊNCIAS NATURAIS - MCN

FRANCISCO LEONARDO GOMES DE MENEZES

DEGRADAÇÃO ELETROQUÍMICA DA MATÉRIA ORGÂNICA PRESENTE
EM VIVEIROS DE CAMARÃO

MOSSORÓ - RN

2013

FRANCISCO LEONARDO GOMES DE MENEZES

**DEGRADAÇÃO ELETROQUÍMICA DA MATÉRIA ORGÂNICA PRESENTE
EM VIVEIROS DE CAMARÃO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciências Naturais - PPGCN, Universidade do Estado do Rio Grande do Norte - UERN, em cumprimento às exigências para obtenção do título de Mestre em Ciências Naturais, área de concentração em Recursos Naturais e Linha de Pesquisa: Tecnologia Ambiental.

Orientadora: Prof^ª. Dra. Janete Jane Fernandes Alves

Co-orientadora: Prof^ª. Dra. Suelly Souza Leal de Castro

MOSSORÓ - RN

2013

**Catálogo da Publicação na Fonte.
Universidade do Estado do Rio Grande do Norte.**

Menezes, Francisco Leonardo Gomes de
Degradação eletroquímica da matéria orgânica presente em viveiros de camarão. / Francisco Leonardo Gomes de Menezes . – Mossoró, RN, 2013.

99 f.

Orientador(a): Prof^a. Dra. Janete Jane Fernandes Alves

Dissertação (Mestrado em Ciências Naturais). Universidade do Estado do Rio Grande do Norte. Programa de Pós-Graduação em Ciências Naturais. Faculdade de Ciências Exatas e Naturais.

1. Tratamento eletroquímico. 2. Degradação da matéria orgânica. 3. Água de viveiro de camarão. I. Alves, Janete Jane Fernandes
II. Universidade do Estado do Rio Grande do Norte. III. Título.

UERN/BC

CDD 628

Bibliotecária: Jocelania Marinho Maia de Oliveira CRB 15 / 319

Francisco Leonardo Gomes de Menezes

**DEGRADAÇÃO ELETROQUÍMICA DA MATÉRIA ORGÂNICA PRESENTE
EM VIVEIROS DE CAMARÃO**

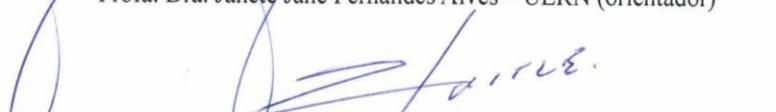
Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciências Naturais – PPGCN, Universidade do Estado do Rio Grande do Norte – UERN, em cumprimento às exigências para obtenção do título de Mestre em Ciências Naturais, área de concentração em Recursos Naturais, sob orientação da Profa. Dra. Janete Jane Fernandes Alves.

Dissertação Aprovada em: 28 de Fevereiro de 2013.

BANCA EXAMINADORA



Profa. Dra. Janete Jane Fernandes Alves – UERN (orientador)



Prof. Dr. Carlos Alberto Martínez-Huitle – UFRN



Prof. Dr. Cláudio Lopes de Vasconcelos – UERN

**MOSSORÓ-RN
2013**

Aos meus pais Antonia Gomes e Lavosier Filgueira, à
minha esposa Suzana e a minha filha Analívia que com
paciência e amor, suportaram minha ausência.

Com muito orgulho, dedico.

AGRADECIMENTOS

As professoras Janete Jane Fernandes Alves e Suely Souza Leal de Castro pela disposição, apoio, dedicação, confiança e incentivos conferidos e principalmente, pela excelente orientação que aprimoraram meu desempenho como pesquisador.

A toda minha maravilhosa e melhor família: mãe, pai, irmãos, primos, avós e esposa. Em especial minha filha que nasceu no período de desenvolvimento deste trabalho, passando a ser minha fonte de inspiração, que estará presente eternamente em meu coração.

Ao Programa de Pós-Graduação em Ciências Naturais da Universidade do Estado do Rio Grande do Norte, pela oportunidade.

Aos professores que tive imensa satisfação de ser aluno e que me transmitiram valiosos conhecimentos: Alfredo Marcelo Grigio, Cynthia Cavalcanti de Albuquerque, Danielle Peretti, Janete Jane Fernandes Alves, Káthia Maria Barbosa e Silva, Luiz Di Souza, Márcia Regina Farias da Silva, Marco Antonio Diodato, Ramiro Gustavo Valera Camacho, Genevile Carife Bergamo e Suely Souza Leal de Castro.

Ao secretário Thiago Mendes Fernandes pela boa comunicação, organização e transparência nas informações.

A todos os amigos do Laboratório de Eletroquímica e Química Analítica (LEQA), que conviveram comigo e fizeram parte dessa história: Crislânia, Edna, André, Flaviano, Rodrigo, Maycon, Ruyliane e Williane.

Aos meus amigos mestrandos, pois dividimos vários momentos de alegrias durante o curso.

A Jessica Horacina Bezerra Rocha e Elisama Vieira dos Santos, alunas de pós-graduação da Universidade Federal do Rio Grande do Norte pela dedicação e interesse em ensinar e conduzir informações.

Aos professores Carlos Alberto Martínez-Huitle (UFRN) e Carmem Lucia de Paiva e Silva Zanta (UFAL) pela contribuição no desenvolvimento desse trabalho, com sugestões construtivas e enriquecedoras.

À empresa Ismar Aqüicultura LTDA por fornecer as amostras de água do viveiro de camarão e pelo apoio logístico.

A Universidade Federal Rural do Semi-Árido pela concessão de horário especial para servidor estudante.

A coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – CAPES, pelo apoio financeiro.

Enfim, a todos que de alguma maneira contribuíram, direta ou indiretamente, para a realização deste trabalho.

“O valor das coisas não está no tempo que elas duram, mas na intensidade com que acontecem. Por isso, existem momentos inesquecíveis, coisas inexplicáveis e pessoas incomparáveis.”

(Fernando Pessoa)

RESUMO

Este trabalho investigou a oxidação eletroquímica da matéria orgânica presente em águas de viveiro de camarão utilizando três tipos de materiais eletrocatalíticos: Ti/Ru_{0,34}Ti_{0,66}O₂, Ti/Pt e DDB, que funcionaram como ânodo e para o cátodo, dois eletrodos de aço 316. As eletrólises foram realizadas com água de dois pontos do empreendimento, no viveiro sete e no canal de abastecimento, em uma cela eletroquímica de compartilhamento único de 300 mL, sob agitação, com aplicação de corrente constante. Foi verificada a influência do tempo de eletrólise, densidade de corrente e temperatura na eficiência do processo de oxidação. O estudo mostrou que os ânodos de Ti/Pt, Ti/Ru_{0,34}Ti_{0,66}O₂ e DDB apresentam capacidade de oxidação da matéria orgânica das águas de viveiro da carcinicultura, independente do tempo de eletrólise e da densidade de corrente e temperatura. O ânodo de Ti/Ru_{0,34}Ti_{0,66}O₂ apresentou uma redução de DQO acima de 84% na primeira hora de eletrolise para todas as densidades de corrente estudadas e acima de 90% no período de quatro horas. Para o anodo de Ti/Pt, uma redução acima de 71% para todas densidades de corrente na primeira hora de eletrólise e acima de 89% no período de quatro horas. Já para o anodo de DDB, a redução da DQO chegou a 73% no período de duas horas, o que sugere a eletrogeração de cloro ativo, já que a água apresentava íons cloretos, o que resultou em uma maior taxa de oxidação para os anodos Ti/Pt, Ti/Ru_{0,34}Ti_{0,66}O₂. A melhor densidade de corrente para os três materiais eletrocatalíticos a 25°C, foi a de 20 mA cm⁻² por apresentarem a maior eficiência de corrente e menor custo por unidade de volume e kg de DQO, no período de maior redução de DQO. O ânodo de DDB mostrou um melhor desempenho na eletrólise realizada na densidade de corrente 20 mA cm⁻² a 40°C, com uma redução da DQO 72% após 15 minutos de estudo e uma maior eficiência de corrente dentre todas as eletrólises realizadas, com um consumo de 2,55 kWh m⁻³ no período de uma hora, o que equivale a um custo de 0,74 R\$ m⁻³, o menor custo dentre os estudos. Com relação ao material eletrocatalítico, o Ti/Ru_{0,34}Ti_{0,66}O₂ se destacou por apresentar baixos custos e altas eficiências de corrente na densidade de 20 mA cm⁻² a 25°C, perdendo somente para o ânodo de DDB que é um material eletrocatalítico considerado caro.

Palavras-chave: Tratamento eletroquímico. Degradação da matéria orgânica. Água de viveiro de camarão.

ABSTRACT

This work has investigated the electrochemical oxidation of organic matter present in the water shrimp farm by using three type electrocatalytic materials: Ti/Ru_{0,34}Ti_{0,66}O₂, Ti/Pt and BDD, functioned as the anode and to cathode two electrodes 316 steel. The electrolysis was performed with water from two points of ploy. Was used a single electrochemical cell share of 300 mL under stirring, applying constant current. The influence of electrolysis time, current density and temperature on the efficiency of oxidation process was investigated. The study showed that the anodes of Ti/Pt, Ti/Ru_{0,34}Ti_{0,66}O₂ and BDD have capacity for oxidation of organic matter present in water of shrimp farm, independent of electrolysis time, current density and temperature. The anode of Ti/Ru_{0,34}Ti_{0,66}O₂ showed a reduction in COD of up to 84% within the first hour of electrolysis for all current densities studied and above 90% in four hours, to the anode of Ti/Pt a reduction above 71% for all current densities in the first hour of electrolysis and above 89% within four hours. As for the anode of the BDD the COD reduction reached 73% within two hours, suggesting the electrogeneration of chlorine, because the water had chloride ions, resulting in a higher oxidation rate for the anodes Ti/Pt, Ti/Ru_{0,34}Ti_{0,66}O₂. The best current density for the three electrocatalytic materials at 25 °C were 20 mA.cm⁻², for presenting the higher current efficiency and lower cost per volume unit and Kg of removed COD. The anode of BDD showed a better performance in electrolysis conducted at current density 20 mA cm⁻² at 40 °C with a 72% COD reduction after 15 minutes of studies and greater current efficiency among all electrolysis carried out with a consumption of 2.55 kWh m⁻³ by the period of one hour, which amounts to a cost of R\$ 0.74 m⁻³, the lowest cost among the studies. In relation to eletrocatalytic material, Ti/Ru_{0,34}Ti_{0,66}O₂, stood by low cost and hight efficiency current density at 20 mA.cm⁻² and 25 °C, only losing by the BDD anode, electrocatalytic material considered very expensive.

Keywords: Electrochemical treatment. Degradation of organic matter. Water farmed shrimp.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 2.1 -	Imagem do camarão da espécie <i>Litopenaeus vannamei</i>	22
Figura 2.2 -	Desempenho da carcinicultura brasileira de 1998 - 2010.....	22
Figura 2.3 -	Desempenho das exportações de camarão cultivado pelos Principais Estados Brasileiro produtores, em volume no período de 2003 - 2012.....	23
Figura 2.4 -	Desempenho das exportações de camarão cultivado pelos Principais estados Brasileiro produtores, em valores no período de 2003 - 2012.....	23
Figura 2.5 -	Cadeia Produtiva do Cultivo de Camarão.....	25
Figura 2.6 -	Organograma das classes de tratamento de efluentes, contendo os Processos Oxidativos Avançados (POAs).....	34
Figura 2.7 -	Representação esquemática da partícula do semicondutor: Banda de Valência (BV); Banda de Condução (BC); Radiação ($h\nu$).....	37
Figura 2.8 -	Esquema mostrando a oxidação eletroquímica direta e indireta. A Oxidação indireta pode ser dividida em (B) reversível e (C) irreversível, com eletrogeração de espécies oxidantes <i>in situ</i> . “P” representa um poluente e “A” um reagente.....	41
Figura 2.9 -	Mecanismo da oxidação eletroquímica: descarga eletroquímica da água (1), transição do oxigênio do radical hidroxila adsorvido para a estrutura do óxido anódico (2), esquema da combustão (5) e conversão (6) de substancias orgânicas com simultânea geração de oxigênio (3 e 4).....	43
Figura 2.10 -	Diagrama de especiação para o sistema de água de cloro, calculado para a eletrólise de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de íons cloreto a $25 \text{ }^\circ\text{C}$	44
Figura 2.11 -	Extensão do padrão de reação proposto por Comninellis, (1994 a) para a incineração eletroquímica de compostos orgânicos, mediada por cloro ativo.....	45
Figura 2.12 -	Principais bacias hidrográficas do Nordeste setentrional.....	51
Figura 2.13 -	Mapa mostrando as localizações de estuários no Rio Grande do Norte, Brasil.....	52
Figura 4.1 -	Sistema de eletrólise: a) fonte de alimentação; b) eletrodos; c) barra magnética; d) agitador magnético.....	56
Figura 4.2 -	Imagem do local da coleta de amostras: a) canal de abastecimento; b) viveiro sete.....	56
Figura 4.3 -	Estudo da degradação eletroquímica	58

- Figura 5.1 -** Influência da densidade de corrente aplicada na redução da DQO em função do tempo, na oxidação com ânodo de $\text{Ti/Ru}_{0,34}\text{Ti}_{0,66}\text{O}_2$. Condições operacionais: $[\text{DQO}]_0 = 564 \text{ mg L}^{-1}$, temperatura = $25 \text{ }^\circ\text{C}$, e diferentes densidades de corrente aplicadas: (●) 20 mA cm^{-2} ; (■) 40 mA cm^{-2} ; (▲) 60 mA cm^{-2} 64
- Figura 5.2 -** Influência da temperatura na redução da DQO em função do tempo, na oxidação com ânodo de $\text{Ti/Ru}_{0,34}\text{Ti}_{0,66}\text{O}_2$. Condições operacionais: $[\text{DQO}]_0 = 564 \text{ mg L}^{-1}$, $j = 20 \text{ mA cm}^{-2}$ e diferentes temperaturas: (●) $25 \text{ }^\circ\text{C}$; (▼) a $40 \text{ }^\circ\text{C}$ 65
- Figura 5.3 -** Custo das eletrólises na remoção da DQO, em diferentes densidades de corrente e temperatura, usando o $\text{Ti/Ru}_{0,34}\text{Ti}_{0,66}\text{O}_2$: (●) 20 mA cm^{-2} a $25 \text{ }^\circ\text{C}$; (■) 40 mA cm^{-2} a $25 \text{ }^\circ\text{C}$; (▲) 60 mA cm^{-2} a $25 \text{ }^\circ\text{C}$; (▼) 20 mA cm^{-2} a $40 \text{ }^\circ\text{C}$ 67
- Figura 5.4 -** Influência da densidade de corrente aplicada na redução da DQO em função do tempo, na oxidação com ânodo de Ti/Pt . Condições operacionais: $[\text{DQO}]_0 = 564 \text{ mg L}^{-1}$, temperatura = $25 \text{ }^\circ\text{C}$, e diferentes densidades de corrente aplicadas: (●) 20 mA cm^{-2} ; (■) 40 mA cm^{-2} ; (▲) 60 mA cm^{-2} 68
- Figura 5.5 -** Influência da temperatura na redução da DQO em função do tempo, na oxidação com ânodo de Ti/Pt . Condições operacionais: $[\text{DQO}]_0 = 564 \text{ mg L}^{-1}$, $j = 20 \text{ mA cm}^{-2}$ e diferentes temperaturas: (●) $25 \text{ }^\circ\text{C}$; (▼) a $40 \text{ }^\circ\text{C}$ 70
- Figura 5.6 -** Custo das eletrólises na remoção da DQO, em diferentes densidades de corrente e temperatura, usando o Ti/Pt : (●) 20 mA cm^{-2} a $25 \text{ }^\circ\text{C}$; (■) 40 mA cm^{-2} a $25 \text{ }^\circ\text{C}$; (▲) 60 mA cm^{-2} a $25 \text{ }^\circ\text{C}$; (▼) 20 mA cm^{-2} a $40 \text{ }^\circ\text{C}$ 71
- Figura 5.7 -** Influência da densidade de corrente aplicada na redução da DQO em função do tempo, na oxidação com ânodo de DDB. Condições operacionais: $[\text{DQO}]_0 = 564 \text{ mg L}^{-1}$, temperatura = $25 \text{ }^\circ\text{C}$, e diferentes densidades de corrente aplicadas: (●) 20 mA cm^{-2} ; (■) 40 mA cm^{-2} ; (▲) 60 mA cm^{-2} 73
- Figura 5.8 -** Influência da temperatura na redução da DQO em função do tempo, na oxidação com ânodo de DDB. Condições operacionais: $[\text{DQO}]_0 = 564 \text{ mg L}^{-1}$, $j = 20 \text{ mA cm}^{-2}$ e diferentes temperaturas: (●) $25 \text{ }^\circ\text{C}$; (▼) $40 \text{ }^\circ\text{C}$. 74

- Figura 5.9 -** Custo das eletrólises na remoção da DQO, em diferentes densidades de corrente e temperatura, usando o DDB: (●) 20 mA cm⁻² a 25°C; (■) 40 mA cm⁻² a 25°C; (▲) 60 mA cm⁻² a 25°C; (▼) 20 mA cm⁻² a 40 °C. 76
- Figura 5.10 -** Influência do material eletrocatalítico na redução da DQO em função do tempo de eletrólise da água do canal de abastecimento dos viveiros de cultivo de camarão, à densidade de corrente de 20 mA cm⁻². Condições operacionais: [DQO]₀ = 194 mg L⁻¹, temperatura = 25 °C, usando ânodos: (●) Ti/Pt; (■) Ti/Ru_{0,34}Ti_{0,66}O₂; (▲) DDB..... 81
- Figura 5.11 -** Custo das eletrólises na remoção da DQO da água do canal de abastecimento dos viveiros de cultivo de camarão. Condições operacionais: [DQO]₀ = 194 mg L⁻¹, densidade de corrente de 20 mA cm⁻², temperatura = 25°C, usando ânodos: (●) Ti/Pt; (▲) DDB; (■) Ti/Ru_{0,34}Ti_{0,66}O₂..... 82

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 -	Potencial redox de algumas espécies oxidantes.....	36
Tabela 2.2 -	Sistemas de Tratamento por Processos Oxidativos Avançados.....	38
Tabela 5.1 -	Resultado das análises laboratoriais das amostras de água de produção de camarão.....	60
Tabela 5.2 -	Parâmetros operacionais do tratamento eletroquímico da água da carcinicultura usando ânodo de $Ti/Ru_{0,34}Ti_{0,66}O_2$	67
Tabela 5.3 -	Parâmetros operacionais do tratamento eletroquímico da água da carcinicultura usando ânodo de Ti/Pt	72
Tabela 5.4 -	Parâmetros operacionais do tratamento eletroquímico da água da carcinicultura usando ânodo de DDB.....	77
Tabela 5.5 -	Remoção da DQO, consumo de energia, Eficiência de corrente e Custo, na oxidação da matéria orgânica presente em águas da carcinicultura, usando ânodos de $Ti/Ru_{0,34}Ti_{0,66}O_2$, Ti/Pt e DDB em diferentes densidades de corrente e temperaturas no período de duas horas de eletrólise.....	79
Tabela 5.6 -	Parâmetros operacionais do tratamento eletroquímico da água do canal de abastecimento de viveiro de camarão usando ânodos de $Ti/Ru_{0,34}Ti_{0,66}O_2$, Ti/Pt e DDB a 20 mA cm^{-2} e $25\text{ }^\circ\text{C}$	83

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABCC	Associação Brasileira de Criadores de Camarão
ADEs	Âodos Dimensionalmente Estáveis
APHA	American Public Health Association
CE	Consumo de Energia
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
COT	Carbono Orgânico Total
DDB	Diamante Dopado com Boro
DQO	Demanda Química de Oxigênio
DBO ₅	Demanda Bioquímica de Oxigênio
EC	Eficiência de Corrente
EIA	Estudo de Impacto Ambiental
EMPARN	Empresa de Pesquisas Agropecuárias do Rio Grande do Norte
EPA	Environmental Protection Agency
MS	Ministério da Saúde
OD	Oxigênio Dissolvido
OMS	Organização Mundial da Saúde
ONU	Organização das Nações Unidas para o Desenvolvimento
POA	Processos Oxidativos Avançados
PH	Potencial Hidrogênico
SEBRAE	Serviço Brasileiro de Apoio às Micro e Pequenas Empresas.
UNICEF	Fundo das Nações Unidas para a Infância

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	16
2 REVISÃO DA LITERATURA.....	19
2.1 ÁGUA.....	19
2.2 BREVE HISTÓRICO DA CARCINICULTURA.....	20
2.3 CULTIVO DE CAMARÃO.....	24
2.3.1 Cadeia produtiva do camarão.....	25
2.4 IMPACTO DA CARCINICULTURA.....	26
2.5 CARCINICULTURA SUSTENTÁVEL.....	31
2.6 REUSO DA ÁGUA: RECIRCULAÇÃO.....	31
2.7 TRATAMENTO DE EFLUENTES INDÚSTRIAS CONTENDO POLUENTES ORGÂNICOS.....	33
2.7.1 Sistemas de tratamento de efluente.....	35
2.7.2 Processos Oxidativos Avançados (POAs).....	35
2.7.2.1 Tratamento eletroquímico.....	39
2.7.2.2 Oxidação eletroquímica.....	40
2.7.2.3 Eletrodos ativos e não-ativos.....	46
2.8 BACIA HIDROGRÁFICA DO RIO APODI/MOSSORÓ.....	50
3 OBJETIVOS.....	53
3.1 GERAL.....	53
3.2 ESPECÍFICOS.....	53
4 PARTE EXPERIMENTAL.....	54
4.1 REAGENTES E SOLUÇÕES.....	54
4.2 MATERIAIS E EQUIPAMENTOS.....	54
4.2.1 Caracterização da água do viveiro de camarão.....	54
4.2.2 Eletrólises.....	54
4.3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	55
4.3.1 Eletrodos.....	55
4.3.2 Montagem da cela eletroquímica.....	55
4.3.3 Coleta da água da carcinicultura.....	55
4.3.4 Caracterização da água da carcinicultura.....	57
4.3.5 Eletrólise.....	57
4.3.6 Limpeza dos eletrodos.....	58
4.3.7 Consumo energético e monitoramento do método.....	58

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	60
5.1 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS DE ÁGUA DA CARCINICULTURA....	60
5.2 ESTUDOS DAS ELETRÓLISES DAS ÁGUAS DE VIVEIRO DE CULTIVO DE CAMARÃO.....	63
5.2.1 Eletrólise com ânodo de $Ti/Ru_{0,34}Ti_{0,66}O_2$.....	63
5.2.2 Eletrólise com ânodo de platina (Ti/Pt).....	68
5.2.3 Eletrólise com ânodo de DDB.....	72
5.3 COMPARAÇÃO DOS MATERIAIS ELETROCATALÍTICOS NO PERÍODO DE MAIOR ELIMINAÇÃO DE MATÉRIA ORGÂNICA PRESENTE EM ÁGUAS DE VIVEIRO DE CULTIVO DE CAMARÃO.....	77
5.4 ESTUDO DA ELETRÓLISE EM ÁGUAS DO CANAL DE ABASTECIMENTO DOS VIVEIROS DE CULTIVO DE CAMARÃO.....	80
6 CONCLUSÕES.....	84
7 PERSPECTIVAS FUTURAS.....	85
REFERÊNCIAS	86

1 INTRODUÇÃO

O homem conseguiu, ao longo da história e com o desenvolvimento tecnológico, conhecer e manipular a natureza, transformando-a e sendo transformado. Com isso, sua concepção de natureza também mudou. Adquiriu um número cada vez maior de produtos dela extraída, alterando suas características.

Estudar a relação homem-natureza levando em conta os seus aspectos históricos, no que diz respeito ao sistema econômico e o meio onde está inserido, é importante para uma maior compreensão dos impactos ambientais.

O cultivo de camarão marinho em cativeiro foi inicialmente praticado no Sudoeste asiático. No Japão foi praticado nas décadas de 1930-1965, com domínio da reprodução de pós-larvas da espécie *Penaeus japonicus* em laboratório. Posteriormente, houve uma expansão das pesquisas na China, Taiwan, França e Estados Unidos.

No Brasil essa atividade iniciou na década de 70 e o Rio Grande do Norte foi seu berço, devido ao incentivo do governo estadual na busca da substituição da atividade salineira que se encontrava com dificuldades econômicas. (SERVIÇO BRASILEIRO DE APOIO ÀS MICRO E PEQUENAS EMPRESAS, 2008).

Em relação à disponibilidade de recursos hídricos, fundamentais para existência e manutenção da vida no planeta, o Brasil é um país privilegiado por deter uma grande quantidade de reservas de água doce do mundo. No entanto, esse recurso está mal distribuído no globo e vem sendo degradado por atividades humanas, gerando preocupações nas comunidades nacionais e internacionais. Dentre essas atividades, a carcinicultura chama a atenção por utilizar, com expressividade, os recursos naturais nos ambientes costeiros e estuarinos.

Assim, é importante ressaltar os possíveis impactos que essa atividade pode causar ao ecossistema manguezal, desde a sua implantação ao lançamento de efluentes provenientes dos viveiros de camarão, que podem estar ricos em matéria orgânica, caso essa atividade não tenha um manejo adequado. Os resíduos provenientes desta prática são apontados como causadores de grande impacto na qualidade da água e, em casos extremos, podem provocar a morte de várias espécies de plantas e animais aquáticos (BRUMMETT, 2003). Efluentes provenientes dessa atividade são ricos em matéria orgânica e inorgânica dissolvida e causam eutrofização nas águas costeiras, devendo ser tratados antes de serem lançadas em corpos d'águas naturais (HERBECK et al., 2012).

Apesar de essa atividade desempenhar um papel importante na economia, promovendo o desenvolvimento social de forma direta e indireta, o estado tem um papel importante para seu desenvolvimento sustentável.

Vários pesquisadores têm buscado utilizar estruturas e metodologias alternativas para o cultivo devido ao risco que a atividade oferece quando praticada sob o sistema tradicional, devido à possibilidade de geração de impactos ambientais negativos.

O reúso de água tem chamado a atenção visto que é uma prática que pode trazer vários benefícios, como a redução de custos no processo produtivo, além de ser uma das premissas da produção mais limpa. Porém, em sistemas intensivos na aquicultura, onde se aplica a recirculação da água com expressividade, existe o acúmulo de intermediários e produtos de metabolismo tóxicos e orgânicos dissolvidos, exigindo um tratamento eficiente da água, na busca de manter a sua qualidade (SCHROEDER et al., 2011).

Dessa forma, a utilização de métodos cada vez mais eficientes e menos agressivos ao meio ambiente no tratamento desses resíduos é de fundamental importância. Daí, a eletroquímica surge como uma técnica promissora por ser limpa e rápida, promovendo, a partir de processos eletroquímicos, mineralização total ou parcial de poluentes (GUTIÉRREZ; CRESPI, 1999; LORIMER et al., 2001).

Normalmente, os efluentes contendo compostos orgânicos são tratados por adsorção, oxidação biológica, coagulação, dentre outros. O tratamento biológico é um método largamente utilizado por ser mais econômico. Porém, quando se trata de efluente com salinidade significativa o mesmo não é tão eficaz, haja vista o problema de aclimação dos microorganismos, bem como o elevado tempo de residência para se conseguir resultado significativo. Outro exemplo é a adsorção em carbono ativado, seguido de extração com solvente para recuperação dos reagentes/produtos. Esse tratamento baseia-se apenas na transferência de fase dos poluentes.

Adicionalmente, os métodos químicos e biológicos geram consideráveis quantidades de lodo residual, o qual, por si próprio, requer tratamento. Nesse sentido, grande parte dos processos de tratamento hoje utilizados é questionável quando analisados sob a ótica da sustentabilidade ambiental.

Nos últimos anos, uma alternativa bastante promissora para o tratamento de várias matrizes ambientais tem sido os Processos Oxidativos Avançados (POA's) (RIZZO, 2011; ROCHA et al., 2012). Estes são métodos químicos, fotoquímicos, fotocatalíticos e eletroquímicos que, embora façam uso de diferentes sistemas de reação, são todos

caracterizados pelo mesmo caráter químico: produção de radicais hidroxilas ($\bullet\text{OH}$) (AZBAR; YONAR; KESTIOGLU, 2004; EL-GHENYMY et al., 2012).

Esses radicais são gerados *in-situ* e são poderosos oxidantes ($E^0 = 2,8\text{V}$), capazes de reagir com praticamente todas as classes de compostos orgânicos e inorgânicos; são eficientes para a remoção de poluentes prioritários, como orgânicos refratários, pela mineralização completa ou pela transformação em substâncias orgânicas simples, mais facilmente biodegradáveis (NEYENS; BAEYENS, 2003; SAN SEBASTIÁN MARTÍNEZ et al., 2003; KAVITHA; PALANIVELU, 2004; REZENDE et al., 2010; HASAN; AZIZ; DAUD, 2012).

Dentre os Processos Oxidativos Avançados, o tratamento eletroquímico surge como uma técnica promissora por ser limpa e rápida, promovendo a mineralização total ou parcial de poluentes orgânicos.

Diante dos resultados positivos deste tratamento em diversos estudos envolvendo matrizes ambientais ricas em matéria orgânica, realizou-se o estudo da degradação eletroquímica da matéria orgânica presente em águas de viveiro de camarão utilizando diferentes materiais eletrocatalíticos, com vistas a minimizar os impactos ambientais que essa água possa vir a causar.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 ÁGUA

O homem, ao longo da história e com o desenvolvimento tecnológico, passou a conhecer e manipular os recursos naturais de modo a transformá-los de acordo com seus interesses sociais e econômicos, resultando em sua degradação.

Dentre os recursos naturais, os recursos hídricos são de fundamental importância para a manutenção da vida no Planeta. No entanto, do volume total de água existente na terra, apenas 2,5% é água doce, dos quais 68,9% encontram-se no estado sólido, em calotas polares e geleiras; 29,9% estão confinados nos aquíferos e 1,2% são águas superficiais, sendo que desta, apenas 0,3% estão distribuídos em rios e lagos (TUNDISI, 2003).

Neste sentido, o Brasil é um país privilegiado por grande parte das reservas de água doce do mundo (11,6%). Ainda assim, há forte tendência ao racionamento desse recurso em virtude da má distribuição e dificuldade no acesso, além da precariedade do saneamento e da contaminação, na maioria das vezes, proveniente de atividades agropecuárias e do descarte de efluentes domésticos e industriais (TUNDISI, 2003).

Essa distribuição irregular, manejo inadequado e uso irracional da água no Brasil e em vários outros países, têm contribuído para sua escassez e degradação, gerando preocupação de órgãos internacionais, como a Organização das Nações Unidas (ONU), e nacionais, como o Ministério da Saúde (MS).

Em 22 de março de 1992 a ONU redigiu um documento intitulado "Declaração Universal dos Direitos da Água", propagando, dentre outros, que "A utilização da água implica em respeito à lei. Sua proteção constitui uma obrigação jurídica para todo homem ou grupo social que a utiliza. Esta questão não deve ser ignorada nem pelo homem nem pelo Estado" (ONU, 1992).

A Constituição Federal do Brasil, de 1988, ressalta os direitos e deveres do homem junto ao meio ambiente, com os seguintes dizeres:

“Todos têm direito ao meio ambiente ecologicamente equilibrado, bem de uso comum do povo e essencial à sadia qualidade de vida, impondo-se ao Poder Público e à coletividade o dever de defendê-lo e preservá-lo para as presentes e futuras gerações” (BRASIL, Constituição Federal de 1988, art. 225).

No ano de 2000, foram estabelecidos os objetivos do milênio, retificados por mais de 150 países. O sétimo objetivo compreende, dentre outras metas, “reduzir pela metade, até 2015, a proporção da população sem acesso permanente e sustentável à água potável segura” e “integrar os princípios do desenvolvimento sustentável nas políticas e programas nacionais e reverter a perda de recursos ambientais”.

O relatório elaborado pelo Programa de Monitoramento Conjunto da Organização Mundial da Saúde e o Fundo das Nações Unidas para a Infância, tratando do abastecimento de água e saneamento, frisa a importância de aumentar esforços para alcançar o objetivo do milênio quanto ao acesso à água (WORLD HEALTH ORGANIZATION AND UNICEF, 2006).

Apesar dos direitos e deveres, assim como as metas mundiais, estarem bem estabelecidos, atualmente diversas atividades econômicas utilizam uma grande quantidade de água, e seus efluentes, na maioria das vezes contendo diversos contaminantes, são lançados sem nenhum tratamento prévio no meio ambiente.

2.2 BREVE HISTÓRICO DA CARCINICULTURA

O cultivo de camarões (carcinicultura) utiliza com expressividade os recursos naturais nos ambientes estuarinos e costeiros. A atividade é um ramo da Aqüicultura que corresponde à criação de camarões em tanques produtores geralmente escavados em ecossistemas estuarinos. É uma técnica inspirada no modelo amplamente espalhado pela Ásia, onde os camarões são criados artesanalmente em pequenos currais de bambu nas margens dos manguezais, onde ficam presos devido à variação das marés (MELLO, 2007).

Foi amplamente utilizado nas décadas de 1930-1965 no Japão, após o técnico japonês Motosaku Fujinaga conseguir dominar a reprodução de pós-larvas, em laboratório, da espécie *Penaeus japonicus*. Posteriormente, houve uma expansão das pesquisas na China, Taiwan, França e Estados Unidos, dando ao cultivo de camarão marinho um nível de rentabilidade, atraindo investimentos de pequeno e grande porte.

Seu crescimento foi expressivo na China, Taiwan e Indonésia. O avanço da tecnologia, associados ao aumento da produção, contribuíram para acelerar esta atividade, dando-lhes uma expressiva produção em 1988. Mais tarde, no final dos anos 80, essa atividade se deparou com problemas decorrentes da má qualidade da água, dentre outros fatores que culminaram no surgimento de viroses e estresse no camarão. Países como Taiwan, Tailândia e Filipinas tiveram perdas significativas de produção.

No mesmo período, no Ocidente, países como México, Colômbia, Peru e Venezuela passaram a fazer parte dos países produtores e exportadores de camarão. Porém, no período de 1995 a 2005, enquanto os países da Ásia se recuperavam, os países produtores do ocidente eram afetados por vírus oriundos da Ásia (vírus da mancha branca), resultando em grandes danos na produção no Equador, Peru e Panamá.

No Brasil a carcinicultura teve início nos anos 70, sendo que de 1978 a 1984 foi o período em que a atividade foi direcionada a produção comercial e o Rio Grande do Norte foi o seu berço. O Governo Estadual, com o objetivo de substituir as atividades de extração do sal, que se encontrava em crise, criou o “Projeto Camarão”. No mesmo período, em Santa Catarina houve o desenvolvimento de pesquisas de reprodução, larvicultura e engorda do camarão cultivado, passando a produzir as primeiras pós-larvas em laboratório da América Latina (SERVIÇO BRASILEIRO DE APOIO ÀS MICRO E PEQUENAS EMPRESAS, 2008).

O governo implantou a espécie *Penaeus japonicus* para reforçar o “Projeto Camarão”. Neste período, a EMPARN (Empresa de Pesquisas Agropecuárias do Rio Grande do Norte) ficou responsável por desenvolver e sistematizar os trabalhos com as espécies exóticas, na busca de adaptá-las às condições locais. Nos seus primeiros três anos houve assistência técnica e financiamentos por parte de órgãos federais, visto os resultados positivos alcançados pela atividade.

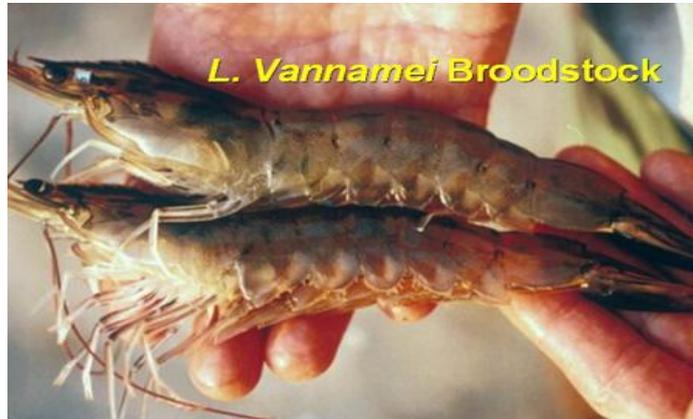
As primeiras fazendas de camarão no Nordeste foram implantadas em 1981, ano em que foi realizado o primeiro simpósio brasileiro sobre a criação de camarão, onde ocorreu uma ampla divulgação do desempenho da espécie oriunda do Japão.

Contudo, a domesticação da espécie *P. Japonicus* fracassou devido à ausência de pesquisas mais amplas, tornando-se mais evidente no período de sua adaptação (1978-1983), coincidindo com condições pluviométricas de 1984, que ocasionou fortes oscilações na salinidade das águas estuarinas, dificultando a maturação e reprodução dessa espécie no ambiente tropical do nordeste brasileiro (VALENTI, 2005).

Com o fracasso em viabilizar o desenvolvimento da espécie exótica e de posse das fazendas e laboratórios de camarões já instalados, juntamente com a experiência adquirida, os produtores iniciaram a domesticação de espécies nativas (*L. subtilis*, *L. paulensis* e *L. Schimitti*). O trabalho com as espécies nativas se mostrou viável quanto à maturação, reprodução e larvicultura, mas sua produtividade limitou-se na exigência de alimentos ricos em proteínas e à não existência de rações concentradas. Essa limitação levou um grupo de criadores brasileiros a adotarem outra espécie exótica *Litopenaeus vannamei* (Figura 2.1), que

já vinha sendo cultivada com êxito no Equador e Panamá, tendo demonstrado uma boa adaptação aos ecossistemas do ocidente.

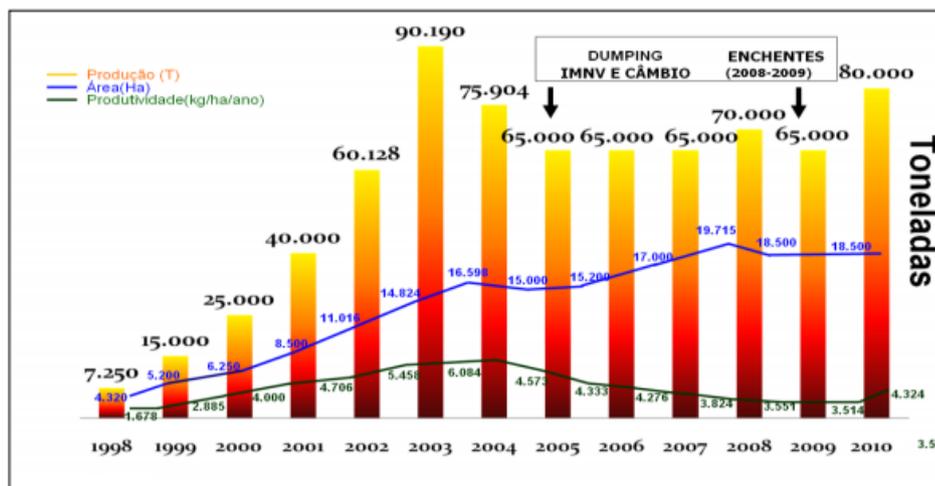
Figura 2.1 - Imagem do camarão da espécie *Litopenaeus vannamei*.



Fonte: Google imagens (2012).

As fazendas que adotaram a nova espécie tiveram rentabilidades superiores às das espécies nativas, passando a demonstrar sua viabilidade econômica a partir de 1995/1996, produzindo 7.250 mil toneladas em 1998 e chegando em 2003 a 90.190 mil toneladas (Figura 2.2) (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CRIADORES DE CAMARÃO, 2011).

Figura 2.2 - Desempenho da carcinicultura brasileira de 1998 – 2010.



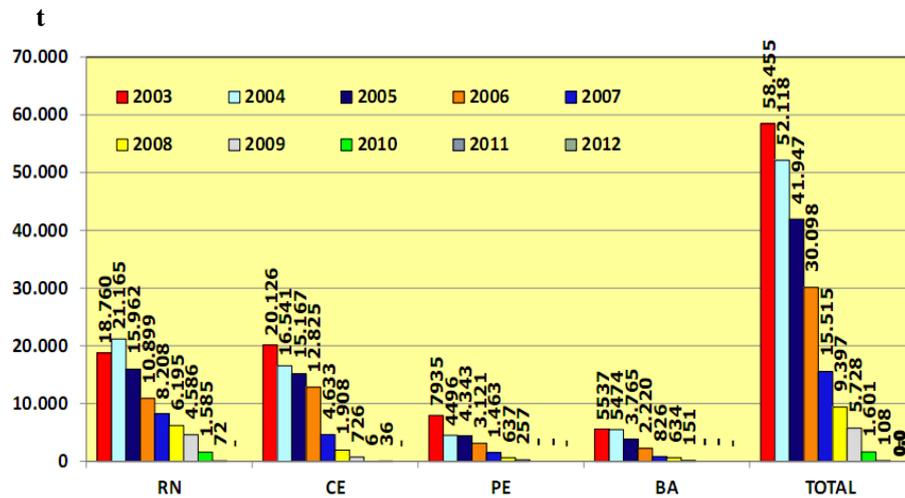
Fonte: Associação Brasileira de Criadores de Camarão (2011).

Na cultura e história do Rio Grande do Norte, o camarão já se fazia presente desde a chegada dos europeus ao Brasil. O litoral nordestino era habitado por índios, a tribo Tupi dos

Potiguares, e os dicionários registram que Poti, no dialeto Tupi, é camarão e potiguar, comedores de camarão (CASCUDO et al., 2007).

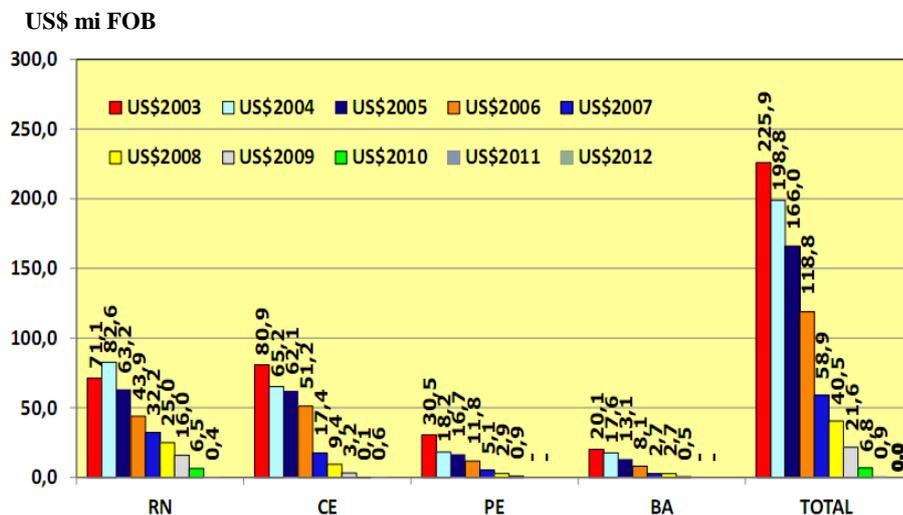
O Rio Grande do Norte tem se destacado nos últimos anos na exportação de camarão, exportando menos que o estado do Ceará apenas nos anos de 2003 e 2006. Os principais estados exportadores de camarão cultivado encontram-se apresentados na Figura 2.3. Quando observamos valores, no ano de 2003, os quatro principais estados brasileiros exportadores de camarão cultivado apresentaram um maior desempenho, com 225,9 milhões de dólares (Figura 2.4).

Figura 2.3 - Desempenho das exportações de camarão cultivado pelos principais estados brasileiros produtores, em volume no período de 2003 – 2012.



Fonte: Aliceweb (2013) apud Associação Brasileira de Criadores de Camarão (2013).

Figura 2.4 - Desempenho das exportações de camarão cultivado pelos principais estados brasileiros produtores, em valores no período de 2003-2012.



Fonte: Aliceweb (2013) apud Associação Brasileira de criadores de Camarão (2013).

2.3 CULTIVO DE CAMARÃO

No mundo existem vários sistemas que são empregados no cultivo de camarões, incluindo viveiros em terra, tanques em concreto, gaiolas fixas e flutuantes, cercados, sendo que a forma de cultivo pode ser diferenciada pela alimentação e pelas taxas de renovação de água. Quanto maior for a densidade de camarão por área cultivada, maiores serão as quantidades de alimentos e as taxas de renovação de água. (POERSCH et al., 2006).

O cultivo de camarão, em função do nível de manejo aplicado, pode ser classificado em sistema extensivo, semi-intensivo e intensivo:

Extensivo – os tanques são geralmente de grande extensão e são alimentados pelas marés; a densidade de camarão é de até 5 camarões/m², com alimentação natural e sem uso de aeradores e fertilizantes;

Semi-intensivo – é realizada em tanques de terra, alimentado por um canal de água do mar ou rio, dependendo do cultivo, através de uma estação de bombagem. Esse sistema comporta maior número de camarões, 5 a 30 camarões/m², a partir de uma combinação de alimento natural e suplementar sob a forma de granulado, de acordo com as suas necessidades nutricionais;

Intensivo – método mais sofisticado, que necessita de um maior controle das condições de cultura, em particular dos parâmetros físico-químicos da água. Tem densidade de povoamento de 30 a 120 camarões/m², exigindo uma maior taxa de alimento à base de ração balanceada, fertilizantes e aeração artificial.

Dentre os estudos sobre o sistema intensivo e super-intensivo de produção de camarões, destacam-se aqueles realizados por (WEIRICH et al., 2002; McABEE et al., 2003; SEVILLA; RAMIREZ; RODRÍGUEZ, 2004; BROWDY; MOSS, 2005; LIANG et al., 2005; ZARAIN-HERZBERG; CAMPA-CORDOVA; CAVALLI, 2006).

Os sistemas de cultivo mais empregados nas fazendas de camarão marinho no Brasil são o semi-intensivo ou intensivo, que compreendem densidades populacionais que variam de 30 a 60 camarões/m² e normalmente utilizam aeração artificial (MAGALHÃES, 2004) visando facilitar a oxidação do material orgânico que se acumula no tanque, evitando a depleção do nível de oxigênio dissolvido (OD) na água. Segundo Mello (2007), uma taxa de OD inferior a 1 ou 2 mg L⁻¹ em períodos longos de exposição é letal ao camarão.

Com relação ao cultivo de camarão utilizado no mundo, existem três modelos: monofásico, bifásico e trifásico. O cultivo monofásico é aquele onde a fazenda não possui tanques berçários, ou seja, as pós-larvas procedentes de laboratórios são diretamente alocadas

nos viveiros de engorda. O cultivo bifásico diferencia-se devido ao adicional sistema de tanques berçários (MAGALHÃES, 2004). O cultivo trifásico é composto de uma fase primeira de pós-larvas introduzidas em pré-berçários, uma fase segunda onde as pós-larvas preencheram os viveiros de terra em altas densidades populacionais, e uma fase terceira em que as pós-larvas, já juvenis, ocupam os viveiros de engorda (SEIFFERT et al., 2003).

2.3.1 Cadeia Produtiva do Camarão

O fluxograma na Figura 2.5 mostra o processo de cultivo de camarão em cativeiro abrangendo diferentes etapas, compreendendo desde a fase pós-larva até seu beneficiamento, para fins de comercialização.

Figura 2.5 - Cadeia Produtiva do Cultivo de Camarão.



Fonte: Adaptada de Sampaio, Y., Costa e Sampaio E. (2008)

No processo de cultivo de camarão em cativeiro, a larvicultura é a primeira etapa, essa etapa ocorre em laboratório, onde é realizada a produção de larvas a partir do cruzamento de produtores ou matizes. Os ovos fecundados são transferidos para tanques, onde, em cerca de um dia, evoluem dando origem a uma larva chamada Náuplio, que se nutre com reservas próprias e, posteriormente, de algas e de artêmias (pequenos crustáceos que vivem em lagos ou lagoas com água salina e que podem ser cultivados em laboratório). Após cinco a sete dias, as larvas evoluem para o estágio de myseis, pós-larva mais procurada pelos carcinicultores.

A segunda etapa é a engorda. Essa etapa é realizada em tanques que permitem criar camarões vindos da maternidade (larvicultura), possibilitando seu crescimento até tamanho comercial a fim de serem vendidos. É comum entre os carcinicultores a utilização de tanques

berçários, locais onde as pós-larvas se adaptam ao novo ambiente por um período de 20 dias, antes de irem para os viveiros. Esse procedimento permite um melhor tratamento das pós-larvas, além de possibilitar a formação de populações mais homogêneas e mais resistentes às intempéries naturais, reduzindo o nível de mortalidade dos camarões em ordem de 10%. Dependendo das condições de cultivo e do peso que se quer alcançar, o ciclo total de engorda pode durar de 90 a 150 dias. Isso permite a realização de dois a três ciclos por ano, pois há um intervalo de cerca de trinta dias para mineralização da matéria orgânica, oxigenação e descanso da terra (LIMA, 2004).

A etapa de engorda encerra-se com a despesca, ou seja, o esvaziamento e a captura dos camarões, que são capturados na saída principal do tanque construído de forma a adaptar uma rede do lado externo. Com a abertura das grelhas, os camarões seguem as correntes e são capturados na rede. Ao fim da captura, às vezes, alguns camarões ficam no fundo do tanque e são apanhados à mão. Essa atividade é realizada à noite ou ao nascer do dia, períodos de temperaturas amenas e com maior atividade dos camarões. Uma vez capturados, os camarões são mergulhados em água, gelo e bissulfito de sódio, para morrerem por choque térmico e inibir as reações enzimáticas que provocam o escurecimento das carapaças. Essas duas etapas são responsáveis pelo ciclo de desenvolvimento do camarão.

A fase final do ciclo produtivo é o beneficiamento, a prévia para a comercialização do produto. Nessa fase são realizadas duas etapas, o resfriamento e o processamento. A primeira consiste em conservar a temperatura do camarão abaixo de 5°C; a segunda consiste na classificação do camarão e na retirada da casca e/ou cabeça para serem embalados e congelados, estando estes prontos para a comercialização no mercado interno e externo. Estas etapas podem ser realizadas por empresas independentes ou por grupos empresariais que dominam todo o processo de cultivo do camarão (ALBUQUERQUE, 2005).

2.4 IMPACTOS DA CARCINICULTURA

Dentre as atividades econômicas que causam impactos ambientais, a carcinicultura tem chamado a atenção por utilizar, com grande expressividade, os recursos naturais nos ambientes estuarinos e costeiros.

Impacto ambiental é a alteração no meio ambiente, resultante das atividades humanas, que direta ou indiretamente afetam as atividades sociais e econômicas, a biota, as condições estéticas e sanitárias do meio ambiente e a qualidade dos recursos naturais, a saúde, a

segurança e o bem-estar da população (BRASIL, Resolução n. 01, de 23 de Janeiro de 1986, art. 1º).

Essa é uma atividade que provoca alterações no meio físico, biológico e socioeconômico. De forma geral, o impacto físico é aquele em que a paisagem é modificada; o impacto biológico é aquele em que a biota sofre algum tipo de modificação; por último, o impacto socioeconômico é aquele em que o ser humano sofre com as consequências de uma determinada atividade, também humana (VINATEA, 1999).

Estudos realizados por Dias, Soares e Neffa (2012), identificaram os danos ambientais provenientes da carcinicultura, relacionando-os aos de causa judicial e de resistência da população do município de Caravelas, no estado da Bahia, Brasil. Desta forma, frente a um empreendimento sustentável é necessária a redução da vulnerabilidade da sociedade, que, por sua vez, aumenta a vulnerabilidade ambiental dos sistemas naturais.

Sampaio, Y., Costa e Sampaio E. (2008), realizaram estudos do impacto da carcinicultura marinha sobre a economia de dez municípios do Nordeste Brasileiro (Cajueiro da Praia, no Piauí; Acaraú e Aracati, no Ceará; Canguaretama, Pendências e Porto do Mangue, no Rio Grande do Norte; Goiana e Itapissuma, em Pernambuco; e Jandaíra e Valença, na Bahia). Para esses municípios, a carcinicultura contribuiu para a estabilidade e elevação do emprego e renda, para a elevação da receita municipal e para a melhoria das condições de vida. Entretanto, apesar de promover o crescimento econômico, a geração de empregos e o desenvolvimento local, também pode acarretar danos ambientais.

Ao analisar o panorama histórico da carcinicultura, observa-se que as espécies cultivadas muitas vezes não são nativas. No Brasil, a espécie *Litopenaeus vannamei* foi a que mais se adaptou. Ela é uma espécie exótica e seu escape das áreas de cultivo para o ambiente natural pode favorecer a sua reprodução nesse ambiente, alterando o *pool* genético, e diminuir a capacidade competitiva de populações de espécies nativas, que podem competir por comida e habitat com as espécies invasoras (LIMA, 2004; WHITMARSH; PALMIERI, 2008).

Segundo Fabiano (2004), a carcinicultura encontra-se intimamente relacionada à degradação intensiva e descontrolada dos ecossistemas costeiros. Na literatura existe um vasto estudo em relação aos impactos da carcinicultura, em particular nas regiões onde essa atividade é desenvolvida: China (HERBECK et al., 2012), Tailândia (HUITRIC et al., 2002), Índia (RÖNNBÄCK et al., 2003), México (BERLANGA-ROBLES et al., 2011) e Ásia (PAUL; VOGL, 2011; AZAD; JENSEN; LIN, 2009). No Brasil é importante ressaltar as pesquisas realizadas por Dias, Soares e Neffa (2012), Joventino e Mayorga (2008), Sampaio, Y., Costa e Sampaio, E. (2008), Freitas et al. (2008), Figueiredo et al. (2005), Ormond et al.

(2004), Meireles e Marques (2004), Brummett (2003), Paez-Ozuma (2001), Coelho Junior e Schaeffer-Novelli (2000), Primavera (1997), Embrapa (EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA, 2004).

Neste contexto, vale ressaltar os impactos dessa atividade no ecossistema manguezal, por estar intimamente relacionada com este, como bem disserta Mello (2007, p. 4):

As fazendas de camarão são preferencialmente alocadas em estuários e áreas de manguezal, que oferecem as condições ambientais ideais para este sistema de produção, no qual o uso intensivo dos recursos hídricos é um fator decisivo: para cada tonelada de camarão produzida são necessários entre 50 e 60 milhões de litros d'água. Assim, a instalação de fazendas de camarão se dá normalmente em áreas preservadas, habitadas por populações costeiras que vivem do extrativismo de mariscos, moluscos, camarão e peixes.

Outros autores também têm enfatizado o papel poluidor que a carcinicultura desempenha frente ao ecossistema manguezal. Estudos realizados por Joventino e Mayorga (2008) mostram que a grande maioria das fazendas de camarão do município de Fortim - CE se encontra em áreas de preservação permanente, sendo 71% em área de mangue e 29% em áreas de vegetação de tabuleiro.

A derrubada das florestas de mangue é realizada para dar lugar aos viveiros de camarão ocasionando a degradação do ecossistema e da paisagem, dando a evidência do impacto físico dessa atividade. Segundo Feitosa (2005), isso proporciona risco de transferência de sedimentos para o corpo d'água maior na fase de implantação, a redução de áreas de proteção, a perda da cobertura vegetal, a alteração da função de filtro biológico, o impacto dos resíduos resultante durante o cultivo e alterações físico-químicas e biológicas dos corpos receptores.

A carcinicultura, como qualquer outra atividade econômica, busca alternativas para melhorar a produtividade, utilizando práticas de manejo e substâncias para a manutenção e rentabilidade da fazenda de camarão. Segundo Primavera et al. (1993), as principais substâncias utilizadas nesta atividade são: iodo, formalina, verde de malaquita, oxitetraciclina e cloranfenicol como desinfetantes e terapêuticos; cal zeólito como condicionadores de água e sedimento; bactéria e preparações enzimáticas como decompositores de matéria orgânica; compostos de cobre e saponinas como algicidas e pesticidas; fertilizantes orgânicos e inorgânicos como promotores de desenvolvimento de fitoplâncton e vitaminas, minerais e hormônios como aditivos alimentares.

Assim, os resíduos gerados nesta atividade e sem tratamento acarretam um desequilíbrio ao meio ambiente. Os efluentes da carcinicultura são apontados como causadores de grande impacto na qualidade da água e, em casos extremos, podem provocar a morte de várias espécies de plantas e animais aquáticos (BRUMMETT, 2003).

Lançamentos de efluentes dos viveiros ricos em sedimentos causam contaminação dos corpos hídricos pelo aumento de carga orgânica, substâncias químicas e geração de sedimentos; assoreamento; aumento da turbidez; eutrofização e redução da biodiversidade. Já a percolação de água salina e rica em nutrientes dos viveiros acarreta salinização do solo e águas subterrâneas, além da contaminação de águas subterrâneas pela lixiviação de nutrientes; e os lançamentos de efluentes salinos em áreas interiores causam a salinização do solo e/ou de corpos hídricos (ORMOND et al., 2004).

Estudos realizados por Herbeck et al. (2012), em efluentes de lagoas de cultivo de camarão e peixe na costa nordeste Hainan, China, mostraram que existe uma área de 39,6 Km² com viveiros de camarão e peixes, e desta, 60% são de cultivo de camarão. As amostras de água para análises foram coletadas nas lagoas de peixe e camarão, nos canais de drenagem, estuários e zonas costeiras em várias datas. Os resultados mostraram que esses efluentes são ricos em matéria inorgânica e orgânica dissolvidas, causam eutrofização nas águas costeiras e que devem ser tratados antes de serem lançados nos corpos d'água naturais.

O trabalho de Joventino e Mayorga (2008), em fazenda de camarão, no município de Fortim - CE, mostra que no período da despesca, sólidos suspensos totais, sólidos sedimentáveis, pH e amônia total ultrapassam os níveis máximos estabelecidos pela legislação federal e estadual para o lançamento de efluentes diretamente em corpos hídricos.

Estudos realizados em águas interiores da bacia do baixo Jaguaribe – CE, onde não há interferência de águas salinas, mostram valores obtidos para pH, amônia total, sólidos suspensos e sedimentáveis acima dos valores permitidos para a contaminação da água da região (FIGUEIREDO et al., 2005).

Quanto aos impactos biológicos, dois aspectos chamam atenção na poluição dos corpos d'água do entorno da atividade da carcinicultura: a qualidade da água que está sendo captada para o cultivo, visto que pode estar contaminada por substâncias químicas decorrentes da ação humana (atividades agrícolas, industriais e outras), promovendo problemas sociais e ambientais no processo de cultivo, e os efeitos provenientes das trocas de água durante as etapas do cultivo sobre os corpos hídricos receptores. Os efluentes do cultivo de camarão têm alta concentração de material orgânico em suspensão e nutrientes, oriundos principalmente dos restos de alimentos fornecidos aos camarões, excreção, fitoplâncton e fertilizantes,

gerando um potencial para a eutrofização das águas costeiras. Para Freitas et al. (2008), a escolha de locais impróprios para o desenvolvimento desta atividade, juntamente com manejos inadequados, aumenta seu potencial poluidor, visto que quantidades excessivas de matéria orgânica em locais de baixa hidrodinâmica tenderá a se acumular no sedimento.

Na remoção destes resíduos tem sido usado lagoas e incubadoras, que apresentam diferentes níveis de sucesso e problemas, tais como custo elevado, incrustações de membrana ou a geração de subprodutos tóxicos (MOOK et al., 2012).

Diante desse panorama, vários são os fatores que apontam a necessidade de licenciamento ambiental para a carcinicultura. Ademais, existem outras razões que mostram essa necessidade, visto que sua implantação e manejo podem danificar Áreas de Preservação Permanente – APP, definidas na Resolução nº 302, de 20 de março de 2002, do CONAMA (BRASIL, Resolução n. 302, de 20 de Março de 2002, art. 2º, parágrafo II).

Na Resolução nº 369, de 28 de março de 2006, do CONAMA apresentam os seguintes dizeres:

[...] as Áreas de Preservação Permanente – APP são bens de interesse nacional e espaços territoriais especialmente protegidos, cobertos ou não por vegetação, com a função ambiental de preservar os recursos hídricos, a paisagem, a estabilidade geológica, a biodiversidade, o fluxo gênico de fauna e flora, proteger o solo e assegurar o bem estar das populações humanas. (BRASIL, Resolução n. 369, de 28 de março de 2006).

Entretanto, é importante não radicalizar, dizendo que a carcinicultura é poluidora ou que o mangue esta sendo destruído por esta atividade, pois é necessário o estabelecimento de alguns fatores para análise e conclusão de que existe realmente coerência desses aspectos. Por exemplo, utilizar informações públicas de qualidade, ter bem definido o impacto ocorrido e contextualizar com a realidade local.

A carcinicultura é uma alternativa para o desenvolvimento social de uma comunidade, ela utiliza os recursos naturais gerando renda à medida que cria postos de trabalho assalariados, contribuindo para a economia regional e nacional, de forma a melhorar a qualidade de vida da população local. No entanto, essa atividade está intimamente relacionada com os impactos sociais, e caso seja implementada sem harmonia com a comunidade local, provoca impactos negativos.

2.5 CARCINICULTURA SUSTENTÁVEL

A carcinicultura apresenta-se como uma atividade promissora e para seu desenvolvimento pleno é importante seguir alguns aspectos legais, uma vez que utiliza com grande expressividade os recursos naturais costeiros. Segundo a Lei n. 7.804, de 18 de julho de 1989:

A construção, instalação, ampliação e funcionamento de estabelecimentos e atividades utilizadoras de recursos ambientais, considerados efetiva e potencialmente poluidores, bem como os capazes, sob qualquer forma, de causar degradação ambiental, dependerão de prévio licenciamento de órgão estadual competente, integrante do Sistema Nacional do Meio Ambiente - SISNAMA, e do Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e Recursos Naturais Renováveis - IBAMA, em caráter supletivo, sem prejuízo de outras licenças exigíveis (BRASIL, Lei n. 7.804, de 18 de julho de 1989, art. 10).

A Resolução nº 312, de 10 de outubro de 2002, do CONAMA, descreve como devem ser definidas as áreas para carcinicultura:

As áreas propícias à atividade da carcinicultura serão definidas no Zoneamento Ecológico-Econômico, ouvidos os Conselhos Estaduais e Municipais de Meio Ambiente e em conformidade com os Planos Nacionais, Estaduais e Municipais de Gerenciamento Costeiro (BRASIL, Resolução n. 312, de 10 de outubro de 2002, art. 6º).

Para Lima (2004), o melhor instrumento para avaliar projetos de carcinicultura é a etapa de planejamento com a realização do Estudo de Impacto Ambiental – EIA, de forma a prever efeitos ambientais de atividades e buscar formas de minimizar esses impactos, ajustando-se às condições do ambiente local.

O desenvolvimento da carcinicultura sem gerar danos ambientais depende de políticas ambientais capazes de mudar a concepção das empresas na busca de tecnologias e manejos menos agressivos ao ambiente, e do cumprimento e melhoramento das leis e resoluções que, muitas vezes, não são postas em prática. O estado aqui tem um papel importante na implantação dessa atividade, como entidade promotora do desenvolvimento social e ambiental, fiscalizando, monitorando e promovendo a sustentabilidade.

2.6 REUSO DA ÁGUA: RECIRCULAÇÃO

É de fundamental importância para o reuso da água o conhecimento sobre a legislação, regulamentos e normas relativos ao uso da água e descarte de efluentes. A Constituição

Federal de 1988 estão os principais aspectos normativos referentes aos recursos hídricos. Ela estabelece, que quem deve legislar sobre as águas é a União (BRASIL, Constituição Federal de 1988, art. 22, parágrafo IV) e, segundo a Lei Federal nº 9.433/97, que cria o Sistema Nacional de Gerenciamento de Recursos Hídricos, estabelece como instrumentos da Política Nacional de Recursos Hídricos o direito do uso de recursos hídricos, cobrança pelo uso da água, enquadramento dos corpos d'água em classes de uso, sistema de informações sobre recursos hídricos e planos de recursos hídricos (BRASIL, Lei n. 9.433, de 8 de Janeiro de 1997, art. 5º).

Na busca de melhorias sociais, econômicas e ambientais, alguns pesquisadores buscam metodologias alternativas para o cultivo de camarões (WASIELESKY, 2000; LOMBARDI et al., 2006). Assim, a dependência de grandes volumes de água e as restrições econômicas e ambientais impulsionou o desenvolvimento do sistema de recirculação de água (MIRZOYAN; TAL; GROSS, 2010).

Nesse sentido, o sistema fechado com recirculação de água, onde o efluente é biologicamente tratado e a água é reciclada voltando ao tanque de cultivo, tem sido uma alternativa tecnológica para reduzir a presença de contaminantes e melhorar a qualidade da água necessária para a produção de camarão (VAN WYK, 1999). Esse modelo de cultivo tem se destacado por possibilitar o tratamento da água e reduzir os impactos ambientais. Ele é composto por filtro biológico, sistema de aeração, bombas, sistema de distribuição de água, tanque para cultivo, filtro para remoção dos sólidos e sistema de drenagem (OGLE; LOTZ, 2001; VAN WYK et al., 2002).

O processo de nitrificação é feito no biofiltro, onde ocorre a conversão da amônia, primeiro, em nitrito e, em seguida, em nitrato. Sua estrutura geralmente é constituída de um substrato sólido poroso (cascalho de conchas, seixos rolados e outros) contido em um recipiente, onde recebe a circulação da água proveniente dos tanques de cultivo e, em seguida, retorna aos tanques livre da contaminação por elementos nitrogenados. Para Van Wyk et al. (2002), o bom funcionamento desse sistema está diretamente relacionado ao correto dimensionamento do biofiltro e à facilidade de sua manutenção.

Em sistemas intensivos na aquicultura, onde se aplica a recirculação da água com expressividade, existe o acúmulo de intermediários e produtos de metabolismo tóxicos e orgânicos dissolvidos, exigindo um tratamento eficiente da água, na busca de manter sua qualidade (SCHROEDER et al., 2011).

O tratamento eletroquímico surge com a vantagem de ter alta eficiência, condições ambientais de funcionamento, geração mínima de lodo e equipamentos pequenos (MOOK et al., 2012; CHAKRABARTI et al., 2011).

2.7 TRATAMENTOS DE EFLUENTES INDUSTRIAIS CONTENDO POLUENTES ORGÂNICOS

Há hoje uma crescente busca por métodos que possam minimizar os impactos ambientais gerados por cargas poluidoras, decorrente de atividades industriais. Os problemas relacionados à poluição das águas têm chamado bastante atenção, devido à sua importância na manutenção e existência da vida. Durante muito tempo não houve a preocupação em avaliar e caracterizar a geração de resíduos líquidos quanto aos seus impactos ambientais, no entanto, atualmente a conscientização ambiental e a legislação vigente têm levado as indústrias a desenvolver suas atividades buscando o gerenciamento adequado dos seus efluentes. No Brasil, o Conselho de Meio Ambiente (CONAMA) estabelece os parâmetros e limites de concentração para que o efluente possa ser lançado em determinado corpo receptor. Assim para a preservação da qualidade dos recursos hídricos é necessário que os efluentes sejam adequadamente tratados antes de seu lançamento.

Neste contexto a carcinicultura merece destaque devido ao volume de efluentes gerados, que quando descartados de forma incorreta, podem causar contaminação ambiental.

Devido aos impactos ambientais descritos, há a necessidade de novos métodos de tratamento para este efluente. A escolha da tecnologia adotada para o tratamento deve considerar o tipo e a característica do contaminante a ser eliminado ou minimizado e o conhecimento da técnica e dos mecanismos envolvidos na redução do contaminante de interesse.

Segundo Santos (2007) e EPA (UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 2004), os processos de tratamento são reunidos em processos físicos, químicos e biológicos.

Processos físicos: são aqueles em que processos mecânicos (físicos) são utilizados na remoção de poluentes das águas residuárias. Dentre esses processos, pode-se citar a remoção de sólidos grosseiros, sedimentáveis e flutuantes, homogeneização e equalização de efluentes (SANTOS 2007; EPA 2004).

Os tratamentos físicos são caracterizados por separação molecular (ultrafiltração, osmose reversa, diálise), transferência de fases (adsorção, extração por solvente), transição de

fases (destilação, cristalização) e separação de fases (sedimentação, decantação, filtração). Utilizando esses processos, as substâncias contaminantes não são eliminadas e sim transferidas para uma nova fase, de modo que o problema continua, pois os poluentes não foram efetivamente degradados (FREIRE et al., 2000).

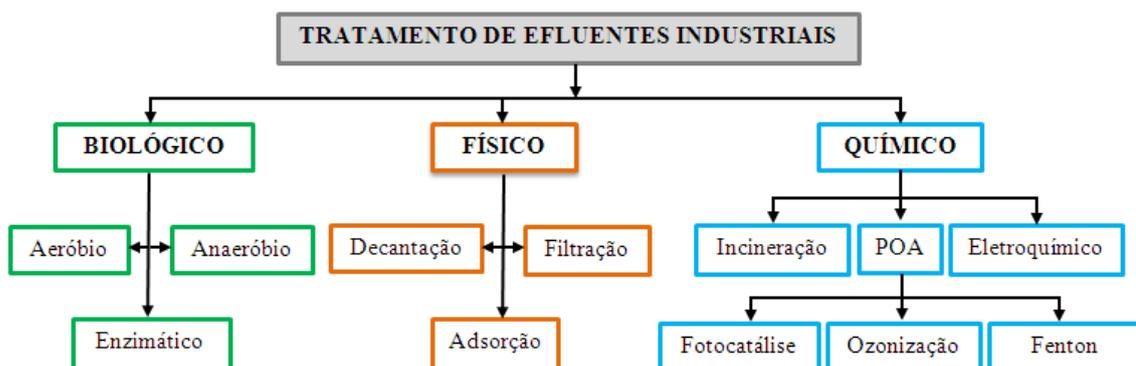
Processos biológicos: são aqueles que dependem da ação de microrganismos, os quais, durante os fenômenos de respiração e alimentação, decompõem a matéria orgânica, transformando-as em compostos simples como sais minerais, gás carbônico, água e outros. Alguns exemplos são: o lodo ativado e suas variações, filtros biológicos e lagoas aeradas (SANTOS 2007; EPA 2004).

Os processos biológicos podem ser divididos em aeróbios ou anaeróbios, dependendo da natureza do receptor de elétrons. Nos processos aeróbios o receptor de elétrons é o oxigênio molecular, esse processo leva a formação de CO_2 e H_2O . Lagoas de aeração e sistemas de lodos ativados são as formas mais comuns de aplicação industrial. Os processos anaeróbios ocorrem na ausência de oxigênio molecular, sendo que participam como receptor de elétrons algumas formas de carbono, enxofre e nitrogênio (FREIRE et al., 2000).

Processos químicos: aqueles em que são utilizados produtos químicos para aumentar a eficiência da remoção de um elemento ou substância, sendo utilizado para modificar o estado, a estrutura, ou alterar as suas características químicas. Este processo geralmente é utilizado junto a processos físicos ou biológicos. Alguns exemplos são: coagulação - floculação, precipitação química, oxidação e cloração (SANTOS 2007; EPA 2004), Processo Oxidativos Avançados (FREIRE et al., 2000).

A figura 2.6 mostra, de modo geral, os principais métodos de tratamento de efluentes industriais.

Figura 2.6 - Organograma das classes de tratamento de efluentes, contendo os Processos Oxidativos Avançados (POAs).



Fonte: Adaptado de Freire et al. (2000)

2.7.1 Sistemas de tratamento de efluentes

Os efluentes têm diferentes origens. Portanto, deve-se levar em consideração as diferentes abordagens quanto ao seu tratamento, em função do tipo de material a ser removido e da eficiência de sua remoção. Segundo Braga et al. (2005) e Dezotti (2008), os sistemas de tratamento de efluentes são assim classificados:

- **Tratamento Primário** – é aquele empregado para a remoção de sólidos suspensos e matéria orgânica por meio de operações físicas. Também é utilizado para equalização e ajuste de pH.

- **Tratamento Secundário** – é aquele empregado para a remoção, via ação biológica, do material orgânico solúvel, coloidal e sólido em suspensão, de natureza biodegradável, remanescente do tratamento primário.

- **Tratamento Terciário** – é aquele que remove o material solúvel remanescente do tratamento primário e secundário, como é o caso do fósforo, nitrogênio, metais pesados, compostos orgânicos recalcitrantes, bactérias e vírus.

O tratamento biológico e o físico-químico são tradicionalmente utilizados. O tratamento físico-químico tem a desvantagem de utilizar grandes quantidades de reagentes e elevado custo de processo para transporte, estocagem e manuseio de produtos tóxicos (BRITTO; RANGEL, 2008). O tratamento biológico, apesar de apresentar um baixo custo para o tratamento de compostos biodegradáveis, não é eficaz para compostos recalcitrantes e inviável na presença de compostos tóxicos aos microorganismos (FORNAZARI, 2009).

Assim, há a necessidade de se desenvolver processos alternativos de tratamento, na busca de uma maior eficiência e simplicidade e um menor custo e impacto ao corpo receptor.

2.7.2 Processos Oxidativos Avançados (POAs)

Os POAs têm ganhado atenção porque eles podem ser unidos a fontes renováveis de energia, de forma a melhorar o seu desempenho, diminuindo custos, além de reduzir o tempo dos tratamentos (CAÑIZARES et al., 2008; SIRÉS; BRILLAS, 2012). Esses processos têm sido utilizados para o tratamento de várias matrizes ambientais (RIZZO 2011; ROCHA et al., 2012; AMORIM; LEÃO; MOREIRA, 2009; MARTÍNEZ-HUITLE; BRILLAS, 2009; GONZÁLEZ; SARRIA; SÁNCHEZ, 2010; LIANG; ZHU; BUTLER, 2011), além de estudos em efluentes líquidos, podemos citar trabalhos em fase gasosa (CANELA, 1999) e em solos (GHISELLI, 2001) e, embora façam uso de diferentes sistemas de reação, são todos

caracterizados pela geração de radicais $\bullet\text{OH}$ como principal agente oxidante (AZBAR; YONAR; KESTIOGLU, 2004; STASINAKIS, 2008; PANIZZA; CERISOLA, 2009; EL-GHENYMY et al., 2012).

Os POAs podem oferecer diferentes caminhos para a geração de radicais hidroxilas, fazendo com que haja uma melhor aplicação em sistemas específicos de tratamento. Estes radicais são altamente oxidantes e eficazes na degradação de compostos orgânicos por serem eletrófilos e reativos, podendo oxidar a matéria orgânica em moléculas menores e menos poluentes, ou mesmo transformá-las em CO_2 e água, de forma rápida e não seletiva. Esses radicais têm potencial de oxidação de 2,80 V, menor apenas do que o flúor, com potencial de 3,03 V, como mostra a tabela 2.1.

Tabela 2.1 - Potencial redox de algumas espécies oxidantes.

ESPÉCIE	POTENCIAL REDOX (V)
Flúor	3,03
Radical Hidroxila	2,80
Oxigênio Atômico	2,42
Ozônio	2,07
Peróxido de Hidrogênio	1,78
Permanganato	1,68
Cloro	1,36
Dióxido de Cloro	1,57

Fonte: Titus et al. (2004).

Os POAs são eficientes para remoção de poluentes prioritários, como orgânicos refratários, pela mineralização completa ou pela transformação em substâncias orgânicas simples, mais facilmente biodegradáveis (LEGRINI; OLIVEROS; BRAUN, 1993; NEYENS; BAEYENS, 2003; SAN SEBASTIÁN MARTÍNEZ et al., 2003; KAVITHA; PALANIVELU, 2004; REZENDE et al., 2010). Trata-se de métodos químicos, fotoquímicos, fotocatalíticos e eletroquímicos que geram radicais hidroxilas (EL-GHENYMY et al., 2012), e se dividem em homogêneos e heterogêneos.

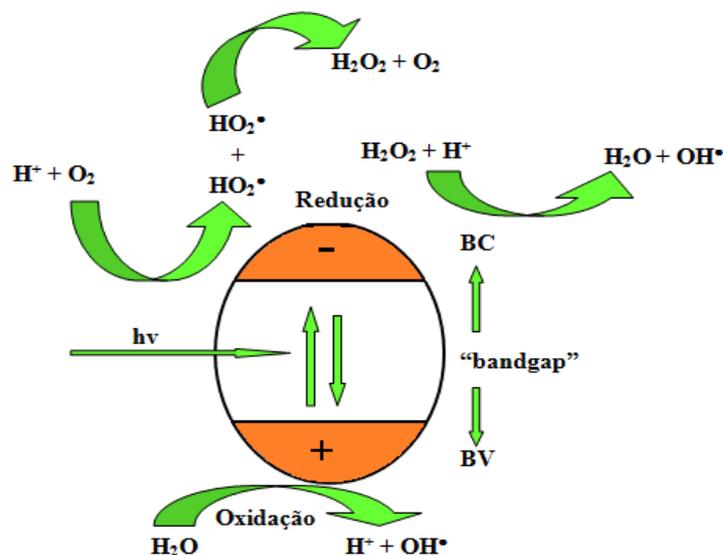
Os sistemas homogêneos caracteriza-se por ocorrerem em uma única fase, sendo utilizado o ozônio e/ou peróxido de hidrogênio como gerador de radicais hidroxilas, na presença ou na ausência de irradiação. A molécula de ozônio (O_3), potencial $E^0 = 2,07$ V,

pode se decompor em oxigênio e espécies radicalares, que reage diretamente com compostos orgânicos e inorgânicos em meio ácido ou promove a oxidação dos compostos por meio da geração do radical hidroxila em meio alcalino. A oxidação de contaminantes orgânicos também pode ocorrer a partir da quebra hemolítica do peróxido de hidrogênio (H_2O_2), potencial $E^0 = 1,78 \text{ V}$, promovido por radiação UV, formando radicais hidroxila (GOMES, 2009). Bem como pelo processo Fenton, onde neste, ocorre à formação de radical hidroxila pela reação de decomposição catalítica do peróxido de hidrogênio por meio de íons Fe^{2+} .

Hasan, Aziz e Daud (2012), utilizaram o processo Fenton Luz Negra para acompanhar a remoção da Demanda Química de Oxigênio (DQO) e Carbono Orgânico Total (COT) de uma amostra de efluente gerada em refinarias de petróleo. O melhor desempenho foi alcançado nos primeiros 30 minutos de oxidação, com 70% de remoção de COT e 98,1% de remoção da DQO. O modelo estatístico apresentou coeficiente de correlação (R^2) próximo de 1, para o COT (0,9984) e para DQO (0,9636), sugerindo que o processo Fenton Luz Negra é uma técnica promissora no tratamento de efluentes de refinaria de petróleo.

Nos sistemas heterogêneos, as reações ocorrem em fases distintas, sendo utilizados vários semicondutores como catalisadores. O princípio baseia-se na promoção de um elétron da banda de valência para a banda de condução através de absorção de uma quantidade de energia suficiente para que isso ocorra. A diferença de energia entre a banda de valência e a banda de condução chama-se “bandgap” (MALATO et al., 2009; FREIRE et al., 2000) (Figura 2.7).

Figura 2.7 - Representação esquemática da partícula do semicondutor: Banda de Valência (BV); Banda de Condução (BC); Radiação ($h\nu$).



Fonte: Adaptado de Freire et al. (2000); Lacey e Schirmer (2008); Malato et al. (2009).

Yan e colaboradores (2011) estudaram o efeito da adição de partículas de ferro e ar em reator contendo eletrodos de placas de grafite poroso para o tratamento de águas residuais de refinarias de petróleo. O efeito do Fe, das partículas de ar e as condições experimentais ideais, incluindo o pH inicial, e a voltagem da célula foram investigadas. Os resultados mostraram maior eficiência do processo, com 92,8% de remoção da DQO, em baixa salinidade, pH em torno de 6,5, tensão de 12 V e adição de partículas finas de Fe.

Os principais sistemas são apresentados na Tabela 2.2.

Tabela 2.2 - Sistemas de Tratamento por Processos Oxidativos Avançados.

HETEROGÊNEO		HOMOGÊNEO	
Com irradiação	Sem irradiação	Com irradiação	Sem irradiação
TiO ₂ / UV / O ₂	Eletro-fenton	O ₃ / UV	O ₃ / H ₂ O ₂
Tratamento Fotoeletroquímico	Tratamento Eletroquímico	H ₂ O ₂ / UV	O ₃ /OH ⁻
Catalizador / H ₂ O ₂ / UV	—	O ₃ / H ₂ O ₂ / UV	H ₂ O ₂ / Fe ²⁺
—	—	UV	—

Fonte: Adaptado de Gromboni e Nogueira (2009); Rezende et al. (2010).

Liang, Zhu e Butler (2011), investigaram a remoção de ácidos naftênicos de carbono inorgânico em um modelo de água do processo de areias betuminosas contendo sólidos dissolvidos e suspensos a valores de pH variando de 8 a 12, por meio de quatro Processos Oxidativos Avançados (UV/TiO₂, UV/IO₄⁻, UV/S₂O₈²⁻ e UV/H₂O₂) irradiados por uma lâmpada de mercúrio de baixa pressão. O tratamento de 5 mg/L de ácidos naftênicos foi obtida sob quatro condições: UV/S₂O₈²⁻ (20 mM) a pH 8 e 10, e UV/ H₂O₂ (50 mM) a pH 8 e UV/S₂O₈²⁻ (20 mM) a pH 10 quando se utiliza um filtro Vycor, que transmite a luz essencialmente no UV próximo e médio, sugerindo que o tratamento de ácidos naftênicos por UV/S₂O₈²⁻ com o uso de lâmpadas de Hg de baixa pressão pode ser executável. Os desempenhos dos tratamentos foram comparados pela remoção do COT inicial, efeito do pH no processo, concentrações de S₂O₈²⁻ e H₂O₂, efeito do comprimento de onda UV, custo e consumo energético, vantagens e desvantagens de cada processo.

Nos Processos Oxidativos Avançados Homogêneos são adicionados compostos químicos que, em determinadas condições, segundo Oller, Malato e Sánchez-Pérez (2011), a

adição destes compostos pode ter seu efeito insignificante ou prejudicial às propriedades do efluente original. Para este autor e colaboradores a oxidação química é prejudicial quando:

- Ocorre formação de intermediários estáveis menos biodegradáveis do que as moléculas originais;
- Falta seletividade para o ataque a compostos mais biorresistentes durante pré-tratamento químico;
- Deficiência nas condições de tratamento. Por exemplo, excesso de preoxidação pode levar à geração de um efluente prejudicial aos microrganismos;
- Excesso de compostos químicos, tais como, ozônio/peróxido (conhecidos como biocidas), óxidos de metais, metais e sais metálicos (catalisadores em muitos processos), tornam-se normalmente tóxicos para os microrganismos.

Dentre os Processos Oxidativos Avançados anteriormente citados o tratamento eletroquímico apresenta algumas vantagens como: alta eficiência, condições ambientais de funcionamento, geração mínima de lodo, equipamentos pequenos (MOOK et al., 2012; CHAKRABARTI et al., 2011), é versátil, apresenta potencial de custo-eficácia (CHEN, 2004; MARTÍNEZ-HUITLE; FERRO, 2006; PANIZZA; CERISOLA 2009; BRILLAS; SIRÉS; OTURAN, 2009), além de poder ser combinado a outros tratamentos, a exemplo o biológico, reduzindo custos e aumentando a eficiência.

2.7.2.1 Tratamento Eletroquímico

O tratamento eletroquímico surge como uma técnica promissora por ser limpa e rápida, promovendo a mineralização total ou parcial de poluentes orgânicos. Isto se deve ao uso do elétron como reagente, a facilidade na automação e operação, a utilização de catalisador na forma de revestimento de eletrodos metálicos e a formação de espécies reativas na superfície do eletrodo (DE ANGELIS et al., 1998). Esse tratamento se fundamenta na aplicação de potencial adequado para oxidar ou reduzir o composto de interesse.

A eletrocoagulação, redução eletroquímica, fotoeletro-fenton, eletrocatalise e fotoeletrocatalise são algumas técnicas eletroquímicas que podem ser utilizadas separadamente ou combinadas em um sistema eletroquímico (reator).

A eletrocoagulação é caracterizada pela geração *in situ* de coagulantes por dissolução de eletrodos de alumínio a íons Al^{3+} e ferro a íons Fe^{2+} . (CHEN, 2004; SIRÉS; BRILLAS, 2012).

O desempenho da técnica eletroquímica na oxidação anódica da matéria orgânica depende de alguns parâmetros operacionais, tais como material de eletrodo, corrente aplicada, pH, condutividade e concentração de cloreto de sódio (NaCl). Dentre estes, o material do eletrodo é um parâmetro importante na oxidação dos compostos orgânicos. Portanto, o mecanismo e os produtos de algumas reações anódicas dependem dele. Dentre os materiais eletródicos atualmente utilizados, os Ânodos Dimensionalmente Estáveis (ADEs) e o DDB mostraram eficiência tanto na mineralização dos compostos orgânicos, quanto na oxidação a compostos menos tóxicos, como comprova diversos trabalhos citados na literatura (MARTÍNEZ-HUITLE; BRILLAS, 2009; REZENDE et al., 2010; SAMET; AGENGUI; ABDELHÉDI, 2010; SANTOS; AFONSO; DUTRA, 2010; ZHOU et al., 2011).

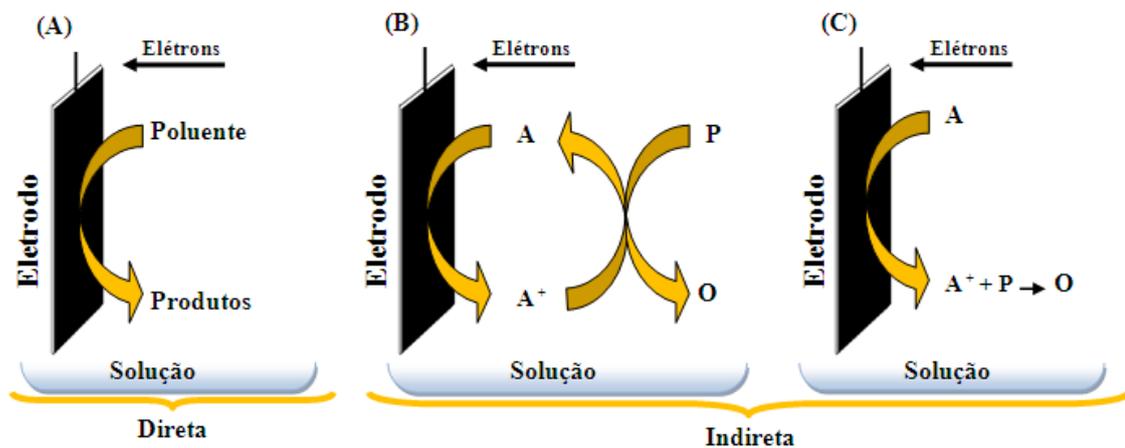
Esta técnica tem mostrados excelentes resultados nas mais variadas matrizes, tais como: corantes têxteis (CATANHO; MALPASS; MOTHEO, 2006; PANIZZA; CERISOLA, 2007; PANIZZA; CERISOLA, 2008; MARTÍNEZ-HUITLE; BRILLAS, 2009; MARTÍNEZ-HUITLE et al., 2012; GUO et al., 2012), efluente simulado contendo azul reativo 19 (PETRUCCI; MONTANARO, 2011), eletrooxidação de vermelho de metila (TAVARES et al., 2012), águas residuais geradas pela indústria de extração de petróleo (SANTOS et al., 2006; AHMADUN et al., 2009; EMAMJOMEH; SIVAKUMAR, 2009; RAMALHO; MARTÍNEZ-HUITLE; SILVA, 2010; DIYA'UDDEEN; DAUD; AZIZ, 2011; ROCHA et al., 2012), aquicultura (DÍAZ et al., 2011; VIRKUTYTE; JEGATHEESAN, 2009; MOOK et al., 2012), chorume (PANIZZA; DELUCCHI; SIRÉS 2010), resíduos farmacêuticos (SIRÉS; BRILLAS, 2012), laticínios (CONTERATO; GUERRA FILHO; SILVA, 2007), metais pesados (FU; WANG, 2011), desinfecção de água contendo *Escherichia coli* (GUSMÃO; MORAES; BIDOIA, 2010) entre outras.

2.7.2.2 Oxidação eletroquímica

A oxidação eletroquímica apresenta a vantagem de tratar grandes volumes, apresentar porcentagens grandes de degradação de matéria orgânica e não ter restrições de pH. O processo de oxidação eletroquímica da matéria orgânica pode ocorrer de forma direta, onde o material do eletrodo é o parâmetro de destaque; aqui ocorre oxidação na superfície do ânodo envolvendo transferência de elétrons entre este e o substrato (contaminante) (LI; GOEL, 2010; BAGASTYO et al., 2011; MOOK et al., 2012; MARTÍNEZ-HUITLE; BRILLAS, 2009).

Por outro lado, a oxidação indireta ocorre pela geração de espécies mediadoras formadas anodicamente que podem se manter adsorvidas fisicamente ($\cdot\text{OH}$) ou quimicamente (MO_{x+1}) (MARTÍNEZ-HUITLE; BRILLAS, 2009; ROCHA et al., 2012). A figura 2.8 mostra um esquema da oxidação eletroquímica direta e indireta.

Figura 2.8 - Esquema mostrando a oxidação eletroquímica direta e indireta. A oxidação indireta pode ser dividida em (B) reversível e (C) irreversível, com eletrogeração de espécies oxidantes *in situ*. “P” representa um poluente e “A” um reagente.



Fonte: Adaptado de Rajeshwar e Ibanez (1997).

Christos Comninellis (1994a), estudou a oxidação eletroquímica de produtos orgânicos, com simultânea evolução de oxigênio, usando diferentes eletrodos (Pt, Ti/IrO₂, Ti/SnO₂), em uma célula eletrolítica com dois compartimentos e capacidade de 50 ml, na busca de elucidar o mecanismo de combustão de produtos orgânicos, para selecionar os ânodos de óxido candidatos a conversão eletroquímica ou combustão de compostos orgânicos para o tratamento de águas residuais. Como resultado, apresenta um mecanismo simplificado para a oxidação eletroquímica seletiva de compostos orgânicos ou de combustão com simultânea evolução de oxigênio; segundo este, a oxidação seletiva dos compostos orgânicos ocorre com a formação de óxidos superiores MO_{x+1} (quimicamente adsorvido "oxigênio ativo") e a combustão ocorre na superfície dos eletrodos com os radicais $\cdot\text{OH}$ (fisicamente adsorvido "oxigênio ativo") (Figura 2.9). Ou seja, a formação dos radicais hidroxilas a partir da oxidação da água pelos sítios ativos do eletrodo permitiu a proposta de duas abordagens, a primeira é a conversão eletroquímica, onde os produtos orgânicos refratários são transformados em compostos biodegradáveis e a segunda é a combustão eletroquímica, onde os compostos orgânicos são mineralizados pela adsorção física do radical $\cdot\text{OH}$. O material anódico é fundamental para que uma dessas etapas ocorra.

O mecanismo para a degradação da matéria orgânica ocorre com a evolução simultânea de oxigênio sobre um ânodo de metal oxidado (MO_x). Nesta proposta, ocorre a descarga da água ou hidroxila em meio básico sobre o eletrodo de óxido para produzir radicais hidroxilas que adsorvem fisicamente na superfície (Equação 2.1) (SIMOND; SCHALLER; COMNINELLIS, 1997; COMNINELLIS, 1994a; MOOK et al., 2012).



Em seguida, o mecanismo dependerá da natureza do eletrodo. Os radicais hidroxila adsorvidos podem interagir com oxigênio, presentes no ânodo oxidado, com possível transição do oxigênio do radical hidroxila adsorvido para a estrutura do óxido anódico, formando um óxido superior (MO_{x+1}) (Equação 2.2).



Os óxidos superiores podem participar na formação de produtos de oxidação seletivos (Equação 2.3).



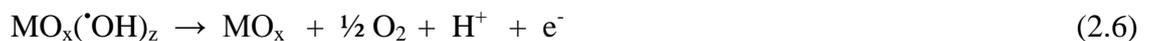
Segundo Comninellis (1994a), Simond, Schaller e Comninellis (1997) e Mook et al. (2012), os óxidos superiores, além de serem responsáveis pela oxidação de compostos orgânicos (Equação 2.3), também são responsáveis pelo desprendimento de oxigênio (Equação 2.4), que podem interferir na eficiência de oxidação dos compostos orgânicos à medida que também utiliza a espécie MO_(x+1).



Na presença de radicais hidroxilas, os compostos orgânicos podem sofrer combustão completa (Equação 2.5).

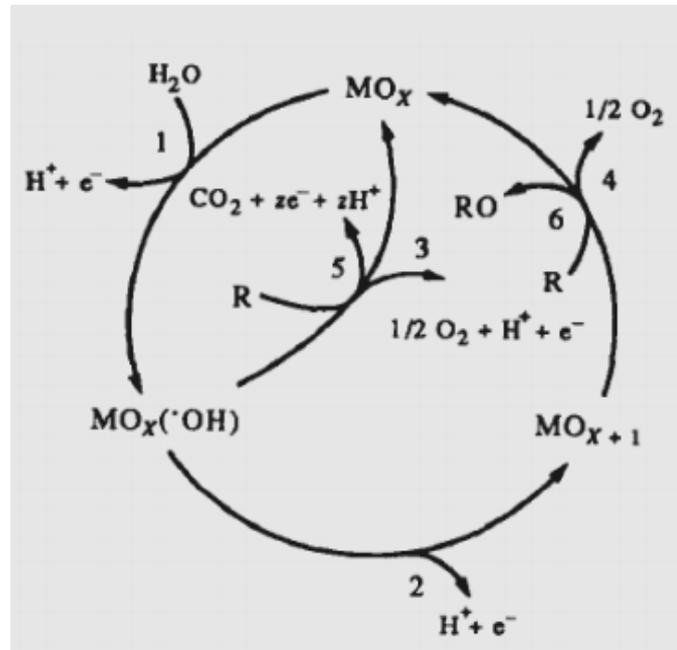


Durante a oxidação da matéria orgânica, todas as reações podem exercer influência, bem como as reações de mineralização da matéria orgânica ocorrendo em paralelo à evolução de oxigênio (Equação 2.6).



A Figura 2.9 resume os passos citados nas equações de 2.1 a 2.6.

Figura 2.9 - Mecanismo da oxidação eletroquímica: descarga eletroquímica da água (1), transição do oxigênio do radical hidroxila adsorvido para a estrutura do óxido anódico (2), esquema da combustão (5) e conversão (6) de substâncias orgânicas com simultânea geração de oxigênio (3 e 4).



Fonte: Cominellis (1994a).

No que diz respeito à oxidação indireta, onde esta ocorre pela mediação de espécies oxidantes eletrogeradas *in situ* (LI; GOEL, 2010; BAGASTYO et al., 2011), um caso é importante a considerar é a presença de íons cloreto em solução, os quais são comumente encontrados em efluentes industriais, e que é objeto de inúmeros artigos cujas aplicações práticas têm sido descritos em diversas revisões (MARTÍNEZ-HUITLE; FERRO, 2006; PANIZZA; CERISOLA, 2009; BRILLAS; SIRÉS; OTURAN, 2009; MOOK et al., 2012).

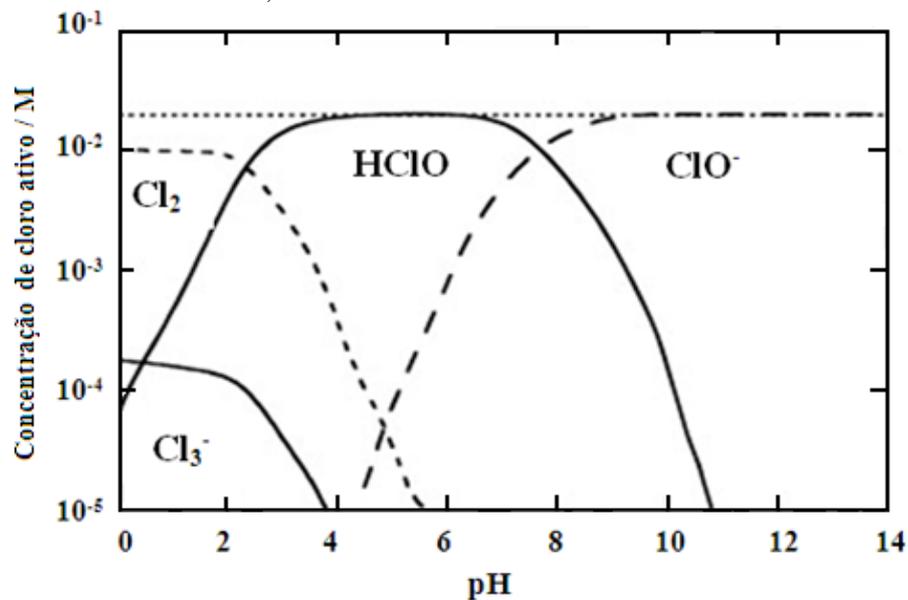
Em efluentes aquosos os íons hipoclorito, dentre outros oxidantes, são frequentemente usados caso a oxidação direta não se mostre eficaz. O mecanismo de reação mostra que no ânodo ocorre a oxidação direta dos íons Cl^- , produzindo cloro solúvel (Equação 2.7) e, posteriormente, gás cloro. O cloro solúvel pode reagir com o íon cloreto e formar tricloreto ou é hidrolisado formando o ácido hipocloroso e íons cloreto (Equações 2.8 e 2.9) (HERNLEM, 2005; MARTÍNEZ-HUITLE; BRILLAS, 2009). Uma vez gerado, o ácido hipocloroso pode se dissociar, originando o ânion hipoclorito (Equação 2.10) (GHERNAOUT; NACEUR; AOUABED, 2011).



A geração de todas as espécies de cloro (Cl^- , HClO e ClO^-) depende do pH (Figura 2.10). As espécies predominantes em pH menor que 3 são Cl_2 e Cl_3^- , em pH entre 3 e 8 predomina o HClO e em pH maior que 8, o ClO^- (BOXALL *et al.*, 1992 Apud MARTÍNEZ-HUITLE; BRILLAS, 2009).

Comninellis e Nerini (1995), propuseram um esquema para a oxidação eletroquímica mediada de poluentes orgânicos na presença de NaCl em meio alcalino. Neste, há a formação do hipoclorito no ânodo e sucessivas oxidações indiretas do substrato orgânico no seio da solução ou na proximidade da superfície do eletrodo. Ao mesmo tempo, reações paralelas, como a formação de cloratos e a evolução de cloro, podem diminuir a eficiência do processo.

Figura 2.10 - Diagrama de especiação para o sistema de água de cloro, calculado para a eletrólise de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de íons cloreto a 25°C .



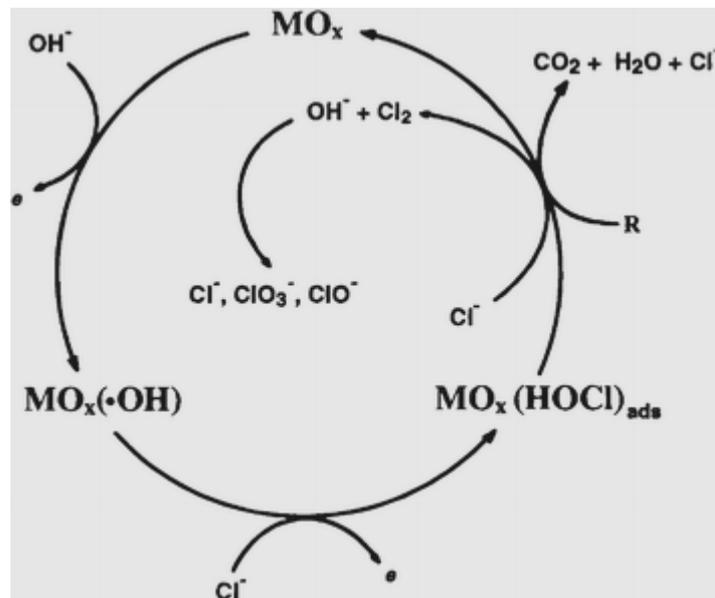
Fonte: Adaptado de Boxall *et al.* (1992) apud Martínez-Huitle; Brillas (2009)

Tavares *et al.* (2012), estudaram a oxidação eletroquímica do vermelho de metila usando os ânodos de $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$ e Ti/Pt em uma célula eletroquímica de compartimento único com capacidade de 0,4 L, em diferentes densidades de corrente, temperaturas, e concentrações de íons cloretos na solução, verificando o efeito de cloro ativo. Os resultados obtidos mostraram que em concentrações mais elevadas de NaCl , houve um

aumento na taxa de eliminação de cor e COT e que os compostos clorados formados durante a oxidação eletroquímica foram completamente eliminados no final do processo, mostrando que a oxidação eletroquímica indireta parece ser um processo eficiente para ambos os materiais electrocatalíticos, e que este tratamento pode ser possível para a descoloração dos efluentes poluídos com corantes têxteis.

Estudos realizados por Bonfatti et al. (2000), na oxidação de glicose, mostraram que espécies de cloro deve ser considerado no mecanismo de mineralização eletroquímica, o que representa uma extensão do modelo inicialmente proposto por Comninellis (1994a) para a oxidação electroquímica direta (Figura 2.11).

Figura 2.11 - Extensão do padrão de reação proposto por Comninellis, (1994a) para a incineração eletroquímica de compostos orgânicos, mediada por cloro ativo.



Fonte: Bonfatti et al. (2000).

Bagastyo et al. (2011), investigaram a oxidação eletroquímica em um concentrado produzido em osmose reversa, durante a recuperação de efluente de águas residuais. Realizaram estudos com cinco eletrodos que funcionaram com ânodos: Titânio revestido com $IrO_2-Ta_2O_5$, RuO_2-IrO_2 , $Pt-IrO_2$, PbO_2 , e SnO_2-Sb . Verificaram um melhor desempenho de oxidação com os ânodos de $Ti/Pt-IrO_2$ seguido do Ti/SnO_2-Sb e Ti/PbO_2 , sugerindo que a maior eficácia do tratamento correlaciona-se com a formação de oxidantes, tais como, o cloro ativo (por exemplo, $Cl_2 / HClO / ClO^-$), sendo que o principal desafio é minimizar formação de subprodutos da oxidação.

Então as presenças de sais dissolvidos no resíduo podem contribuir para o aumento da eficiência do tratamento eletroquímico à medida que aumenta a condutividade elétrica, reduzindo os custos, além de haver a geração *in situ* de espécies de alto poder oxidante tais como, o cloro ativo.

A oxidação eletroquímica na presença de cloro apresenta algumas desvantagens, como a formação e acumulação indesejáveis de compostos tóxicos derivados do cloro, e a formação de sub-produtos de cloro-oxigênio, que apresentam risco a saúde (MARTÍNEZ-HUITLE; BRILLAS, 2008; BERGMANN et al., 2002; BERGMANN; ROLLIN 2007).

2.7.2.3. Eletrodos ativos e não-ativos

Cominellis (1994a), explicou o comportamento de diferentes eletrodos na oxidação eletroquímica de compostos orgânicos classificando-os em eletrodos ativos e não-ativos e enfatizando que em ambos os tipos de ânodos a reação começa com a descarga da água (Equação 2.1).

Os eletrodos que possuem estados de oxidação superiores são chamados de *ativos* devido à interação do radical $\bullet\text{OH}$ com a superfície do eletrodo. São eletrodos ativos os ADEs de $\text{Ti/Ru}_{0,34}\text{Ti}_{0,66}\text{O}_2$, de Ti/Pt , de IrO_2 e de RuO_2 . Os óxidos superiores podem interferir na oxidação de compostos orgânicos à medida que também são responsáveis pelo desprendimento de oxigênio (Equações 2.2, 2.3 e 2.4).

Os ADEs consistem de eletrodos de metal revestidos por óxidos de metais nobres, a exemplo do RuO_2 e SnO_2 (TRASATTI, 2000), sendo que o sistema eletródico binário $\text{Ti}/(\text{Ru}+\text{Ti})\text{O}_2$ constitui um dos principais tipos de ADEs.

A composição de 34% de óxido de rutênio (RuO_2) e 66% de óxido de titânio (TiO_2), representada por $\text{Ti/Ru}_{0,34}\text{Ti}_{0,66}\text{O}_2$, permite à mistura dos óxidos manter uma estrutura rutílica muito próxima à da estrutura do RuO_2 puro, garantindo o caráter eletrocatalítico, atribuído ao rutênio, ao mesmo tempo em que permite estabilidade mecânica satisfatória face à matriz suportada pelo TiO_2 (SANTOS, 2006).

Estes eletrodos tiveram sua origem na década de 60, quando se descobriu que óxidos de metais nobres são melhores catalisadores que os metais puros (TRASATTI, 2000). Desde então se intensificou as investigações das propriedades fundamentais e eletrolíticas dos eletrodos revestidos por óxidos condutores.

No período de 1900 a 1970, ânodos de grafite eram utilizados na indústria de produção de cloro-álcali. Devido à oxidação de carbono para dióxido de carbono e o desgaste físico

causado pela ação mecânica do intenso desprendimento do gás, causando contaminação do meio reacional pelos produtos de degradação do grafite, o seu uso ficou limitado. Com o advento dos ADEs, a indústria passou a utilizá-los largamente, substituindo os eletrodos de grafite (TRASATTI, 2000).

A preparação dos ADEs parte de uma solução de sais precursores através de decomposição térmica e posterior borrifação ou pincelamento da mistura de óxidos sobre a base metálica, geralmente Ti, sob temperatura e fluxo de O₂ adequados (SANTOS, 2006). O Zr, Nb e o Ta também podem ser usados como base metálica (substrato).

Uma característica favorável apresentada pelos ADEs é sua extensa área superficial decorrente de sua preparação pela técnica de decomposição térmica, numa faixa de temperatura entre 350 e 500 °C, o que ocasiona, na camada de óxido, inúmeras fendas, fissuras e microrrachaduras. Esses eletrodos apresentam a vantagem de apresentar sobrepotencial anódico reduzido; estabilidade dimensional, permitindo desenho mais favorável de célula industrial; maior durabilidade; facilidade de perfuração, resultando numa forma física a qual favoreça a liberação do gás produzido; maior versatilidade de fabricação conforme exigência do desenho da célula; maior área eletroquimicamente ativa; menor custo de manutenção e consumo de energia, além de ser mais leve. Tais propriedades incentivaram a sociedade científica a estudar a atividade eletrocatalítica dos ADEs na oxidação de compostos orgânicos visando à aplicação no tratamento de efluentes. Os resultados foram promissores e vários trabalhos comprovaram a eficiência destes eletrodos, tanto na mineralização dos compostos orgânicos quanto na oxidação a compostos menos tóxicos (SANTOS, 2006).

Em 1994 foi reportado que poderiam ser utilizados em diferentes processos, como na remoção de poluentes orgânicos recalcitrantes presentes em efluentes aquosos (COMNINELLIS, 1994b).

Estudos realizados por Valiūnienė et al. (2013), na degradação de cianeto utilizando diferentes materiais como ânodo mostrou que o eletrodo de platina apresentou os melhores resultados, com uma redução na concentração do CN⁻ de 0,1 mol L⁻¹ para 0,06 mol L⁻¹ na primeira hora de eletrólise a uma densidade de corrente de 200 mA cm⁻², com uma eficiência de 80%.

Lima e colaboradores (2009) estudaram a remoção do íon amônio de água produzida de petróleo utilizando um ânodo de Ti/Ru_{0,34}Ti_{0,66}O₂ e um cátodo de titânio puro. A célula eletroquímica possuía um compartimento anódico e catódico separados por uma membrana catiônica composta de grupos sulfônicos depositados sobre uma matriz inerte celulósica com

o objetivo de evitar formação de incrustações nos eletrodos. Foram aplicadas diferentes densidades de corrente, que variou de 0,3 a 1,5 A. Observou-se que, com o aumento da corrente aplicada ocorreu uma redução mais rápida do NH_4^+ e o pH da solução foi rapidamente reduzido a 3 e que a corrente máxima aplicada à célula não deve exceder 0,70 A, a fim de evitar a evolução do cloro. A remoção de amoníaco foi mais de 99,9% em peso a 0,68 A em cerca de 75 minutos.

De oliveira et al. (2011), estudaram a oxidação anódica utilizando o anodo de Ti-Pt na descoloração e remoção de corante de efluentes têxteis sintéticos, em uma célula eletroquímica de compartimento único e capacidade de 350 ml. Como catodo foi utilizado o titânio, ambos os eletrodos com área geométrica de 15 cm^2 . Os resultados obtidos mostraram que o processo de oxidação eletroquímica é adequado para a remoção da DQO e descoloração dos efluentes contendo o corante azul de metileno, (corante modelo), devido às propriedades electrocatalíticas do ânodo de Ti/Pt. As necessidades energéticas para a remoção da cor durante a eletrólise dependem principalmente da taxa de temperatura, densidade de corrente aplicada e agitação.

Ramalho, Martínez-Huitle e Silva (2010), estudaram a aplicação de tecnologia eletroquímica na remoção de hidrocarbonetos de água produzida em reator a diferentes taxas de fluxo, usando ânodo de $\text{Ti/Ru}_{0,23}\text{Ti}_{0,66}\text{Sn}_{0,11}\text{O}_2$ e como cátodo barras de Aço Inox AISI 304 a densidade de corrente de 89 mA cm^{-2} e temperatura de 25°C . Os resultados mostraram eficiência de remoção distinta (98%, 97%, 95% e 84%) utilizando taxas de fluxo diferentes ($0,25$; $0,5$; $0,8$ e $1,3 \text{ dm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$). A completa remoção dos poluentes orgânicos foi conseguida após 2,5 h de eletrólise, exceto a remoção de benzeno e etilbenzeno. O processo pode ter sido favorecido pela formação de espécies intermediárias, como o hipoclorito, resultado da eletrogeração de cloro ativo sobre a superfície do eletrodo. O pH da solução sofreu um aumento de 6,86 para 8,50 como esperado devido à presença de oxidantes fortes de cloreto. A utilização do $\text{Ti/Ru}_{0,23}\text{Ti}_{0,66}\text{Sn}_{0,11}\text{O}_2$ é uma alternativa promissora no tratamento de hidrocarbonetos presentes em residuais de petróleo, haja visto uma diminuição do consumo energético em relação ao aumento da taxa de fluxo.

Wei et al. (2010), pesquisaram uma tecnologia de pré-tratamento de águas residuais de óleo pesado de refinarias usando reator de eletrodo tridimensional de 3 dm^3 , montado com cátodo de partículas de carvão ativado granular e partículas de cerâmica porosa suportado em uma malha de Aço Inox AISI 304 em paralelo com dois ânodos de $\text{Ti/Sb}_{0,10}\text{Sn}_{0,90}\text{O}_2$. Observou-se eficiência do tratamento com diferentes proporções de material particulado sobre a superfície do cátodo. Os melhores resultados foram obtidos nas condições de: 75% de

carvão ativado granular; 100 minutos de eletrólise; 67,2% de remoção da DQO e aumento da proporção DBO_5/DQO de 0,10 para 0,29 indicando favorecimento do tratamento biológico adicional.

Em relação aos eletrodos não ativos, estes atuam como doadores de elétrons, como o SnO_2 , PbO_2 e o DDB. O eletrodo de DDB não participa da reação anódica e não fornece sítios ativos, agindo apenas como um substrato inerte e como um coletor para a remoção de elétrons (MARTÍNEZ-HUITLE; BRILLAS, 2009). Ele pode ser preparado pela deposição química a vapor de um filme suportado sobre diferentes tipos de substratos (BARROS et al., 2005). A exemplo Mo/DDB, Ir/DDB, Nb/DDB, Ti/DDB, Si/DDB e W/DDB).

O processo se baseia na geração de $\bullet OH$ que se inicia com a descarga de água (Equação 2.11), a qual possui fraca interação com a superfície do eletrodo e, assim, apresenta alta reatividade para compostos orgânicos. Além disso, a natureza desse eletrodo não é seletivo, o que pode lhe conferir uma completa combustão dos compostos orgânicos (PANIZZA; CERISOLA, 2009), (Equação 2.12). Os radicais hidroxilas são os principais intermediários de reação para a evolução de oxigênio (Equação 2.13).



A evolução do oxigênio (Equação 2.13) e a oxidação da matéria orgânica (Equação 2.12) estão relacionadas com a fraca interação dos $\bullet OH$ e a superfície do eletrodo, existindo uma competição para a ocorrência das reações. Desta forma, o eletrodo de DDB é considerado um ânodo com alto poder de oxidação por possuir uma fraca interação entre os radicais hidroxilas, favorecendo a reação de oxidação de compostos orgânicos. Esse eletrodo é resistente à corrosão, além de apresentar alto potencial para reação de desprendimento de oxigênio (MARTÍNEZ-HUITLE; FERRO, 2006; PANIZZA; CERISOLA, 2009).

Esse comportamento da hidroxila é discutido por Bejan, Guiné e Bunce (2012), que aborda duas questões: a reatividade dos radicais hidroxila adsorvido e sua evidência em ânodos não ativos.

O eletrodo de DDB é amplamente utilizado na degradação eletroquímica de poluentes orgânicos devido a sua estabilidade química e física, ao alto poder oxidante, baixas propriedades de adsorção e grande janela para a descarga de água (KAPALKA; FÓTI;

COMNINELLIS, 2008). No entanto, apresentam algumas desvantagens tais como custo e baixa deposição da camada de diamante no substrato (COMNINELLIS; CHEN, 2010).

Díaz et al. (2011), estudaram a cinética de eletro-oxidação da amônia-N, nitritos e DQO de um sistema de aquicultura de recirculação de água salina utilizando ânodos DDB. Os resultados mostram que a densidade de corrente exerce grande influência sobre a cinética de remoção dos parâmetros considerados e que, em comparação aos resultados anteriores, utilizando ânodos de grafite, este mostrou uma melhoria considerável, tanto sobre a cinética de oxidação, bem como na redução da energia consumida.

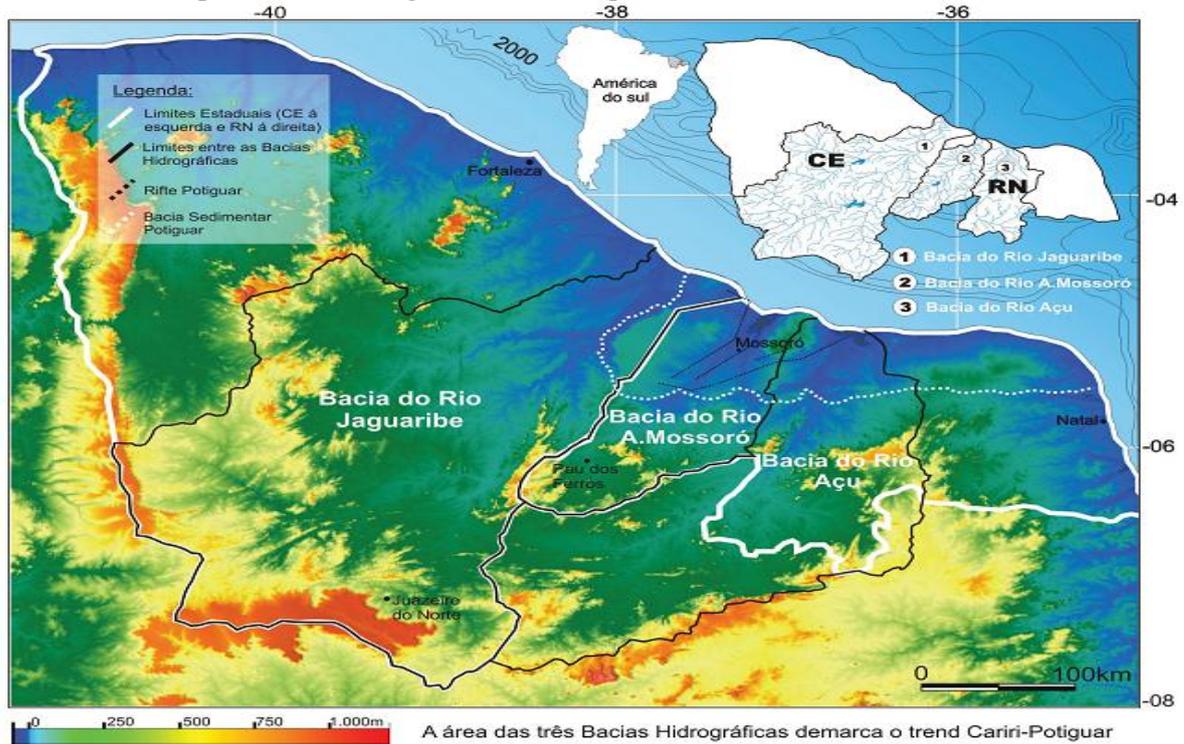
Rocha *et al.* (2012), estudaram a oxidação eletroquímica de água produzida utilizando ânodos de platina suportado em titânio (Ti/Pt) e DDB com 15 cm² de área cada um, e cátodo de Ti com 10 cm². Os estudos eletroquímicos foram realizados em uma célula eletroquímica de compartimento único com 0,5 dm³ de capacidade, com uma distância de 1,5 cm entre os eletrodos. Os resultados apontaram uma remoção de DQO de 98 a 100% para o DDB devido às quantidades elevadas de radicais hidroxila e intermediários formados e que, a taxa de remoção da DQO aumenta com o aumento da corrente aplicada (de 15 a 60 mA cm⁻²). Para o eletrodo de Pt os valores de remoção da DQO foram aproximadamente 50% a densidade de corrente de 15 e 30 mA cm⁻² e 80% a 60 mA cm⁻². Os resultados sugerem que a técnica pode ser usada como pré-tratamento, reduzindo custo e tempo.

2.8. BACIA HIDROGRÁFICA DO RIO APODI/MOSSORÓ

Segundo Maia e Bezerra (2012), as três maiores bacias hidrográficas dos estados do Ceará e Rio Grande do Norte corresponde aos vales dos rios Açu (RN), Jaguaribe (CE) e Apodi-Mossoró (RN), que juntas corresponde a 57% desses dois estados, (figura 2.12).

A bacia hidrográfica do rio Apodi-Mossoró está localizada na região oeste do estado do Rio Grande do Norte (RN), drenando uma área de 14.276 km², equivalente a 26,8% da área estimada do Estado, e representa a maior bacia hidrográfica genuinamente potiguar. O seu principal rio nasce no município de Luís Gomes e deságua no Oceano Atlântico, entre os municípios de Areia Branca e Grossos; ele possui uma extensão de 210 km e uma vazão de aproximadamente 360 milhões de m³/ano, com o escoamento iniciando no mês de fevereiro e diminuindo drasticamente a partir do mês de junho, tornando-se praticamente nulo nos meses de novembro e dezembro (SOUZA; SILVA; DIAS, 2012; OLIVEIRA; SOUZA; CASTRO, 2009).

Figura 2.12 - Principais bacias hidrográficas do Nordeste setentrional.



Fonte: Maia; Bezerra (2012).

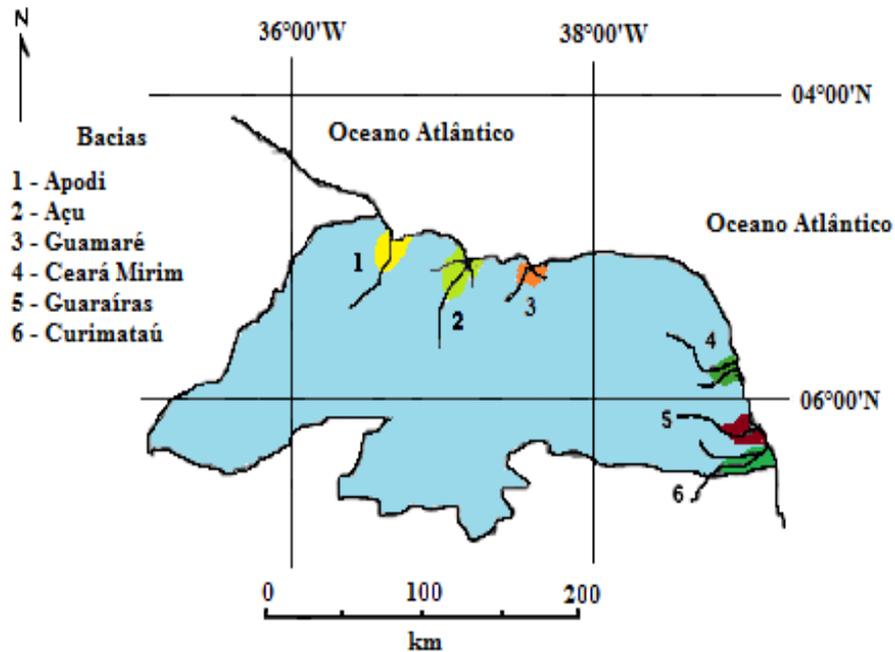
A Bacia sedimentar Potiguar (Figura 2.12) está situada na porção setentrional do Estado do Rio Grande do Norte, englobando parte da margem costeira norte do estado; ela possui uma área total de 48.000 km² apresentando um segmento emerso de 21 500 km² e outro submerso de 26 500 km² ao longo dos estados do Ceará e Rio Grande do Norte (COSTA et al., 2006; MATOS; CASTRO; PEDROSA, 2010).

A bacia hidrográfica do rio Apodi-Mossoró é a segunda maior do estado do Rio Grande do Norte e tem uma grande importância econômica liderada pelas atividades de extração de petróleo, produção de sal marinho, utilização dos solos para agricultura e fruticultura irrigada, pecuária extensiva, mineração de calcário, entre outras atividades socioeconômicas (CARVALHO; KELTING; SILVA, 2011). Ademais, outra característica marcante é a grande quantidade de carnaúba (*Copernicea prunifera*), devido a sua importância no ecossistema regional e como perspectiva econômica. Somando-se a estas atividades, a carnicultura faz-se bastante presente atualmente nesse ambiente, devido às condições favoráveis ao cultivo.

Segundo Silva e Sampaio (2009), a ineficiência do cultivo de camarão pode estar associada à localização das fazendas nos diversos estuários existentes na costa litorânea

(Figura 2.13), de forma que solos com nível de acidez mais elevado e água mais salobra exigem maior nível de correção e controle dos padrões laboratoriais da qualidade da água.

Figura 2.13 - Mapa mostrando as localizações de estuários no Rio Grande do Norte, Brasil.



Fonte: Adaptado de Silva e Sampaio (2009).

Apesar da importância socioeconômica da bacia hidrográfica do rio Apodi-Mossoró, estudos realizados por Oliveira e colaboradores (2009) mostraram que ela vem sofrendo constantes impactos, provenientes da lixiviação de fertilizantes e pesticidas das diversas atividades agrícolas desenvolvidas no entorno do rio Mossoró; carreamento de material alóctone; além das constantes descargas de esgotos domésticos e industriais lançados em toda a extensão da bacia.

3 OBJETIVOS

3.1 GERAL

Avaliar o desempenho de diferentes materiais eletrocatalíticos na degradação da matéria orgânica presente em águas de viveiro de camarão.

3.2 ESPECÍFICOS

- Realizar a caracterização física, química e biológica das águas de viveiro de camarão;
- Realizar eletrólises com ânodos de platina (Ti/Pt), de $\text{Ti/Ru}_{0,34}\text{Ti}_{0,66}\text{O}_2$ e DDB em diferentes densidades de corrente e temperatura;
- Aprimorar as condições de eletrólise, por meio de estudos sobre a influência da densidade de corrente aplicada, tempo de eletrólise e temperatura;
- Avaliar a viabilidade econômica do tratamento eletroquímico por meio do consumo energético e da eficiência de corrente.

4 PARTE EXPERIMENTAL

4.1 REAGENTES E SOLUÇÕES

Todas as análises foram executadas com reagentes e soluções de padrão analítico e água deionizada, realizadas conforme metodologias padrão descritas no Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (EATON et al., 2005). Para as análises de DQO foram utilizados Reativos de DQO HANNA (modelo HI 93754B-25).

4.2 MATERIAIS E EQUIPAMENTOS

4.2.1 Caracterização da água do viveiro de camarão

As medidas de oxigênio dissolvido (OD), temperatura, pH e condutividade foram realizadas *in situ* por meio de um Medidor Multiparamétrico, modelo 5 Star, da marca Orion.

Os valores de turbidez foram determinados por Turbidímetro Portátil Microprocessado TB-1000P.

Nitrogênio amoniacal, nitrato e nitrito, dentre outras análises físico-químicas foram feitas utilizando um Espectrofotômetro Molecular de UV-Visível com fibra ótica, modelo Cary 50 Conc, da marca Varian.

Para a determinação da Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO_5) foi utilizada uma incubadora com temperatura controlada em $20,0 \pm 0,1$ °C e para Demanda Química de Oxigênio (DQO) um espectrofotômetro HANNA (modelo HI 83.099), após a digestão das amostras em um HANNA termo-reactor (modelo HI 839800).

4.2.2 Eletrólises

As eletrólises foram realizadas em uma cela eletroquímica de compartimento único de 300 mL e a agitação foi realizada com o auxílio de um agitador magnético. Para aplicação de corrente foi utilizada uma fonte de alimentação da marca MINIPA, modelo MLP-3305, e para obter os valores e controlar a temperatura foram utilizados um termômetro de bulbo e um banho termostático, respectivamente. Foram utilizados três materiais eletrocatalíticos diferentes: Ti/Pt, Ti/Ru_{0,34}Ti_{0,66}O₂ e DDB, adquiridos da De Nora do Brasil.

4.3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Todos os estudos de degradação eletroquímica foram realizados no Laboratório de Eletroquímica Aplicada e no Laboratório de Analítica e Meio ambiente da Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN).

4.3.1 Eletrodos

Os ânodos de Pt foram produzidos suportando platina em titânio (Ti/Pt) e o ânodo Ti/Ru_{0,34}Ti_{0,66}O₂ utilizando 34% de óxido de rutênio (RuO₂) e 66% de óxido de titânio (TiO₂). Ambas são telas comerciais de uso industrial. Estes foram cortados a partir de telas com 0,5 mm de espessura, em formato retangular com área geométrica aproximada de 25 cm². Para o ânodo de DDB, a área aproximada foi de 7 cm². Como cátodo foi utilizado Aço 316, com área aproximada de 20 cm².

4.3.2 Montagem da Cella Eletroquímica

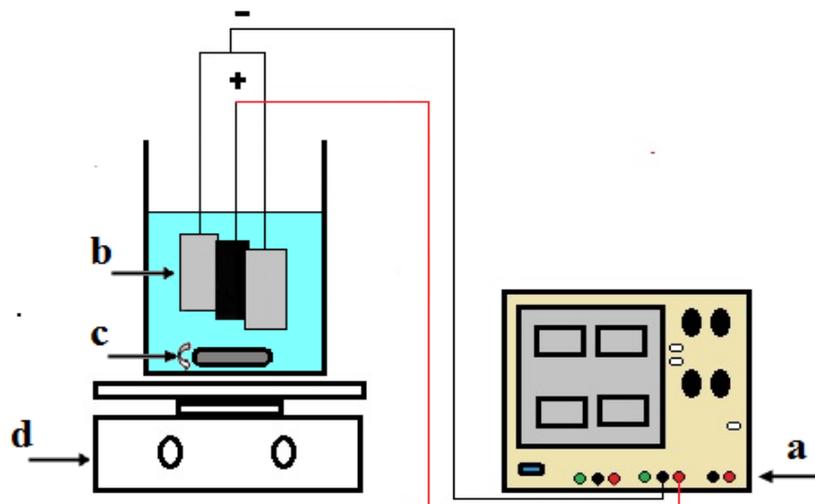
Para os estudos eletroquímicos, montou-se uma cela eletroquímica de compartimento único de 300 mL, contendo um ânodo e dois cátodos, sobre um agitador magnético e as eletrólises foram realizadas com auxílio de uma fonte de corrente (Figura 4.1). Para a realização de eletrólise a temperatura de 40 °C, a cela eletroquímica foi imersa em um banho termostático.

4.3.3 Coleta da água da carcinicultura

As amostras foram coletadas em uma fazenda de cultivo de camarão localizada na bacia hidrográfica do rio Apodi-Mossoró, região oeste do estado do Rio Grande do Norte (RN), Brasil. A carcinicultura é composta de 14 viveiros de 1,5 hectares cada, com uma quantidade de camarão de 10 a 35 por m², caracterizando-a quanto ao nível de manejo aplicado em semi-intensivo. O empreendimento utiliza recirculação de água. A amostragem foi realizada no canal de abastecimento e em um dos viveiros de camarão, denominado de viveiro 07 (Figura 4.2), a uma profundidade de 30 cm da superfície. As amostras foram conservadas sob refrigeração, e preservadas considerando os parâmetros a serem analisados.

O tipo de frasco, forma de preservação e prazo para realização das análises para cada parâmetro foram realizados segundo estabelecido na metodologia padrão (EATON et al., 2005).

Figura 4.1 – Sistema de eletrólise: **a)** fonte de alimentação; **b)** eletrodos; **c)** Barra magnética; **d)** Agitador magnético.



Fonte: Dados da pesquisa (2012).

Figura 4.2 – Imagem do local de coleta de amostras: **a)** canal de abastecimento; **b)** viveiro sete.



Fonte: Dados da pesquisa (2012).

4.3.4 Caracterização da água da carcinicultura

Os parâmetros analisados foram pH, turbidez, condutividade elétrica (CE), temperatura (T), salinidade, nitrogênio amoniacal (NH_3), nitrato (NO_3^-), nitrito (NO_2^-), oxigênio dissolvido (OD), fósforo total (PT), cloreto (Cl^-), clorofila a, demanda química de oxigênio (DQO), demanda bioquímica de oxigênio (DBO_5), coliformes totais e termotolerantes, e sólidos suspensos totais, fixos, voláteis e sedimentáveis.

As análises de DQO foram realizadas antes e durante cada eletrólise. Os resultados obtidos foram comparados com a legislação e com a literatura quanto à qualidade da água para a aquicultura.

4.3.5 Eletrólise

As eletrólises foram realizadas com as amostras de água coletadas nos dois pontos do empreendimento e os três materiais eletrocatalíticos foram testados para cada amostra.

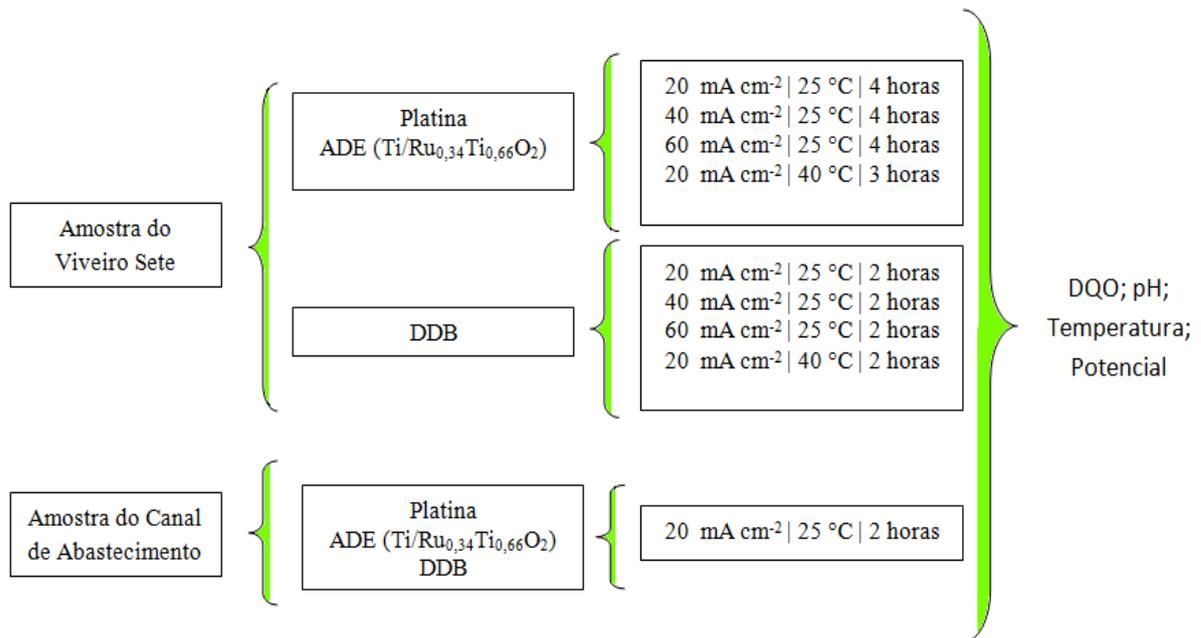
Para as amostras do viveiro sete foram realizadas eletrólises durante quatro horas nas densidades de 20, 40 e 60 mA/cm^2 a 25°C, com os ânodos de Pt e ADE. A cada hora de eletrólise foi retirada uma alíquota da amostra em estudo para análise da DQO.

Com o ânodo de DDB realizou-se duas horas de eletrólise nas mesmas densidades de corrente e temperatura, com coleta de alíquotas a cada 15 minutos na primeira hora e a cada 30 minutos posteriormente.

Para verificar o efeito da temperatura foi selecionada a densidade de 20 mA/cm^2 a temperatura de 40 °C; esse estudo foi realizado para todos os materiais eletrocatalíticos.

Com a amostra de água do Canal de Abastecimento realizou-se eletrólise a densidade de 20 mA/cm^2 e 25°C, durante duas horas com cada ânodo, sendo coletada uma alíquota de água a cada hora de eletrólise para análise da DQO. Para todas as eletrólises foram monitorados a DQO, o potencial da cela, a temperatura e o pH da solução. A síntese do procedimento encontra-se representada na Figura 4.3.

Figura 4.3 - Estudo da degradação eletroquímica.



Fonte: Dados da pesquisa (2012).

4.3.6 Limpeza dos eletrodos

Para a limpeza dos eletrodos foi aplicada uma corrente de 0,5 A durante três minutos em uma solução de H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹, antes e após cada eletrólise.

4.3.7 Consumo energético e monitoramento do método

Para todas as eletrólises foram monitorados a DQO, a temperatura, pH da solução, potencial da cela e corrente aplicada. Os parâmetros possibilitaram avaliar o consumo de energia por unidade de volume da água da carcinicultura tratada, (equação 4.1), a porcentagem de decaimento da DQO, (equação 4.2), a Eficiência de Corrente Total (equação 4.3) e o consumo de energia por unidade de DQO (kg) removida (equação 4.4) (MARTÍNEZ-HUITLE; BRILLAS, 2009; MARTÍNEZ-HUITLE et al. 2012; PANIZZA; CERISOLA 2009):

$$\text{Consumo de energia (kWh m}^{-3}\text{)} = \frac{V \cdot I \cdot t_h}{1000 \cdot V_m} \quad (4.1)$$

Onde: **V** é a média do potencial da célula (Volts), **I** é a média da corrente aplicada (A), **t_h** é o tempo de eletrólise (h), **V_m** o volume da solução (m⁻³).

$$\text{Decaimento da DQO (\%)} = \frac{\Delta\text{DQO}}{\text{DQO}_0 \times 100} \quad (4.2)$$

Onde: ΔDQO é a variação da DQO entre o tempo inicial ($t = 0$) e final (t), ($\text{g O}_2 \text{ dm}^{-3}$),
 DQO_0 é o valor inicial da DQO antes do tratamento.

$$\text{ECT \%} = \frac{(\Delta\text{DQO}) \cdot \text{F} \cdot \text{V}_s \times 100}{8 \cdot \text{I} \cdot \text{t}_s} \quad (4.3)$$

Onde: ΔDQO é a variação da DQO entre o tempo inicial ($t = 0$) e final (t), ($\text{g O}_2 \text{ dm}^{-3}$),
 F a constante de Faraday ($96.487 \text{ C mol}^{-1}$), V_s o volume da solução (dm^3), 8 é a
 massa equivalente de oxigênio (g eq^{-1}), I é a média da corrente aplicada (A), t_s é
 o tempo de eletrólise (s).

$$\text{Consumo de energia (kWh (kgDQO)}^{-1}) = \frac{\text{I} \cdot \text{V} \cdot \text{t}_h}{(\Delta\text{DQO}) \text{V}_s} \quad (4.4)$$

Onde: I é a média da corrente aplicada (A), V é a média do potencial da célula (Volts),
 t_h é o tempo de eletrólise (h), ΔDQO é a variação da DQO entre o tempo inicial
 ($t = 0$) e final (t), ($\text{g O}_2 \text{ dm}^{-3}$), V_s o volume da solução (dm^3).

Uma vez obtido o consumo de energia em KWh m^{-3} , obtém-se o valor monetário para tratar uma unidade de volume de água da carcinicultura. A equação é dada pelo consumo de energia multiplicado pelo valor monetário do kWh local, dado pela Equação 4.5 (RAMALHO; MARTÍNEZ-HUITLE; SILVA, 2010).

$$\text{Custo} = \text{Consumo de energia} \times \text{taxa} \quad (4.5)$$

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS DE ÁGUA DA CARCINICULTURA

Os resultados obtidos nas análises físico-químicos das amostras de água do viveiro 07 e do canal de abastecimento encontram-se expressos na Tabela 5.1.

Tabela 5.1 - Resultado das análises laboratoriais das amostras de água de produção de camarão.

Parâmetro	Canal de Abastecimento	Viveiro 07	CONAMA*
Nitrato (mgN/L)	6,73	3,29	0,40
Nitrito (mgN/L)	< 0,01	<0,01	0,07
Amônia (mg/L)	0,06	0,07	0,40
Fosforo Total (mgP/L)	<0,0095	<0,0095	0,124
DBO ₅ (mg/L)	38,00	62,50	≤ 5
DQO (mg/L)	194,00	564,00	-
COT (mg/L)	7,50	11,83	≤ 3
Clorofila <i>a</i> (µg/L)	136,84	66,12	≤ 30
Cloreto (mg/L)	4155,64	4488,09	-
OD (mg/L)	6,12 27,7°C	8,42 27,5°C	> 5
Salinidade (mg/L)	6850,91	7398,99	-
pH	8,30	8,23	6,5 - 8,5
Turbidez (NTU)	19,70	40,00	ausente
Condutividade elétrica (mS/cm)	12,02	13,27	-
Odor	Presente	Presente	ausente
Sólidos Suspensos Totais (mg/L)	8705,33	9510,67	ausente
Sólidos Suspensos Fixos (mg/L)	6788,67	7276,00	ausente
Sólidos Suspensos Voláteis (mg/L)	1916,66	2234,67	ausente
Sólidos Sedimentáveis (mL/L)	<0,10	Ausente	ausente
Col. Totais (NMP/100ml)	2900,00	16000,00	-
Col. Termotolerantes (NMP/100ml)	38,00	23,00	43

Fonte: Dados da pesquisa (2012). *Padrão – Resolução CONAMA - Águas salobras - Classe 1 (BRASIL, Resolução n. 357, 17 Março 2005).

A caracterização físico-química e biológica das amostras de água da aquicultura é importante para o desenvolvimento da atividade, tendo-se em vista a necessidade de conhecê-la para melhor controlar a qualidade da água de cultivo, bem como realizar o seu descarte segundo estabelecido por órgãos ambientais. Este procedimento evita o acúmulo de

compostos causadores de danos à vida do camarão e dos organismos aquáticos do corpo receptor dos efluentes (HERBECK et al., 2012; BRUMMETT, 2003).

Os parâmetros analisados foram comparados com a Resolução nº 357/2005 do CONAMA, para Águas salobras - Classe 1, que estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes. Este tipo de água e de classe foi escolhido por enquadrar as águas que abastecem os viveiros da carcinicultura e o possível corpo receptor dos efluentes (rio próximo à carcinicultura), uma vez que o empreendimento utiliza o sistema de recirculação de água.

A temperatura é um parâmetro importante, pois implica em algumas propriedades da água (densidade, viscosidade e oxigênio dissolvido), refletindo na vida aquática (SILVA et al., 2011). O valor medido encontra-se próximo da temperatura ambiente.

A turbidez varia com a presença de materiais sólidos em suspensão como algas, plâncton, matéria orgânica, silte e argila (FUNDAÇÃO NACIONAL DE SAÚDE, 2009; SILVA et al., 2011). Sua presença não significa um problema de qualidade da água, no entanto, dificulta a transmissão da luz nos corpos d'água, interferindo nos processos biológicos (SILVA et al., 2011). Como pode ser observado na Tabela 5.1, os valores encontram-se acima do limite permitido pela legislação.

A presença dos sólidos está relacionada aos diversos tipos de materiais presentes na água (SILVA et al., 2011). O alto valor da turbidez pode ser reflexo da grande quantidade de sólidos suspensos totais, fixos e voláteis, e de clorofila *a*, os quais apresentaram valores acima do estabelecido pelo CONAMA, na Resolução nº 357/2005 (Tabela 5.1).

As concentrações de íons cloreto foram altas, o que explica uma condutividade significativa (Tabela 5.1). A condutividade elétrica mede a capacidade que a água possui de conduzir corrente elétrica, ela está diretamente relacionada com as espécies iônicas dissolvidas, de modo que, quanto maior for a quantidade de íons dissolvido, maior a condutividade elétrica (SILVA et al., 2011).

Os íons cloreto também deram representatividade à salinidade. As amostras analisadas se enquadram como águas salobras por apresentarem salinidade superior a 0,5 ‰ e inferior a 30 ‰ (BRASIL, Resolução n. 357, 17 Março 2005), característica semelhante às águas que abastecem a carcinicultura, não apresentando danos quanto à concentração de sais, caso venham a ser descartadas.

Os íons cloreto, comumente, decorrem da dissolução de minerais ou intrusão de águas do mar; podem também advir dos esgotos domésticos ou industriais (SILVA et al., 2011). A concentração de cloreto das águas que abastecem os viveiros da carcinicultura (rio Apodi-

Mossoró), caracterizando-a como salobra, também pode ser proveniente do mar, visto estar em região de estuário, bem como ter contribuições de efluentes por existir em seu entorno área urbana e outras atividades industriais.

O odor e sabor resultam de causas naturais, como algas, vegetação em decomposição, bactérias, fungos e compostos orgânicos, ou artificiais, decorrentes de esgotos domésticos e industriais (SILVA et al., 2011). Para as duas amostras em estudo o odor esteve presente, enquanto que a legislação estabelece sua ausência.

O pH da água é um parâmetro que depende da origem e das características naturais da água, podendo ser alterado pela introdução de resíduos. Os valores mostraram-se de acordo com o estabelecido pelo CONAMA, na Resolução nº 357/2005 e com a literatura, que recomenda uma faixa de 6 a 9 (SILVA et al., 2011) para a vida aquática, e de 7 a 9 para a aquicultura (BOYD; TUCKER, 1998).

O nitrogênio é importante para os organismos vivos, mas em excesso causa a eutrofização. Esgotos domésticos e industriais, fertilizantes e excrementos de animais são causas do aumento do nitrogênio na água (SILVA et al., 2011). Na carcinicultura, principalmente no cultivo intensivo, uma maior taxa de alimento não é totalmente aproveitada e vão para o fundo do viveiro junto com as fezes do camarão. Segundo Mercante et al. (2011), para a otimização das perdas e a redução de compostos advindos dos restos de alimentos é importante alterações na frequência do arraçoamento.

Em relação aos compostos nitrogenados, somente o nitrato apresentou valor acima do padrão estabelecido, que é de 0,40 mg/L. Isso pode ter ocorrido devido ao processo de nitrificação, em que a amônia é oxidada a nitrito e este a nitrato. Esse processo ocorre somente em locais onde há oxigênio disponível (PEREIRA; MERCANTE, 2005), como é o caso dos viveiros de camarão que são constantemente aerados. Segundo Boyd e Fast (1992), os níveis de OD entre 4 mg/L e a saturação são apropriados ao crescimento dos camarões.

A presença de nitrato na água pode causar metemoglobinemia infantil e câncer, devido ao fato do nitrato ser convertido em nitrito por uma bactéria estomacal (SILVA et al., 2011).

A DBO₅ e a DQO são parâmetros que comumente são utilizados como indicadores do teor de matéria orgânica na água. Estes se referem à quantidade de oxigênio necessária para oxidar a matéria orgânica por meio de bactérias aeróbias ou de agente químico, respectivamente. Uma grande quantidade de matéria orgânica pode causar alguns problemas, como cor, odor, turbidez e consumo de OD pelos organismos decompositores (SILVA et al., 2011). Como pode ser observada pelos valores de COT e DBO₅, a quantidade de matéria orgânica encontrada na água da carcinicultura foi alta, ultrapassando o estabelecido pela

legislação. Quanto aos valores de fósforo total e de sólidos sedimentáveis, estes apresentaram valores dentro do permitido pelo CONAMA.

Como indicador biológico da qualidade da água da carcinicultura foi realizado a contagem de coliformes, os quais são indicativos da presença de microorganismos patogênicos na água. Todos os bacilos aeróbicos fazem parte do grupo de bactérias chamadas de coliformes, como a *Escherichia coli*, *Citrobacter*, *Klesbiella* e *Enterobacter*. Os coliformes totais são assim denominados por serem encontrados nos mais variados lugares como em solos, plantas submersas e em pastagens e os coliformes termotolerantes por tolerarem temperaturas acima de 40 °C e se reproduzirem nessa temperatura em menos de 24 horas (SILVA et al., 2011). O número de coliformes termotolerantes encontrados foi menor que o estabelecido pela legislação.

Como observado na tabela 5.1, vários parâmetros apresentaram valores expressivos, dentre eles: a salinidade, a alta concentração de cloretos e a relação da DQO/DBO₅, indicam baixa biodegradabilidade da matéria orgânica presente nessas águas. No entanto estes parâmetros favorecem a aplicabilidade do processo eletroquímico (oxidação indireta), evitando-se a adição de produtos químicos.

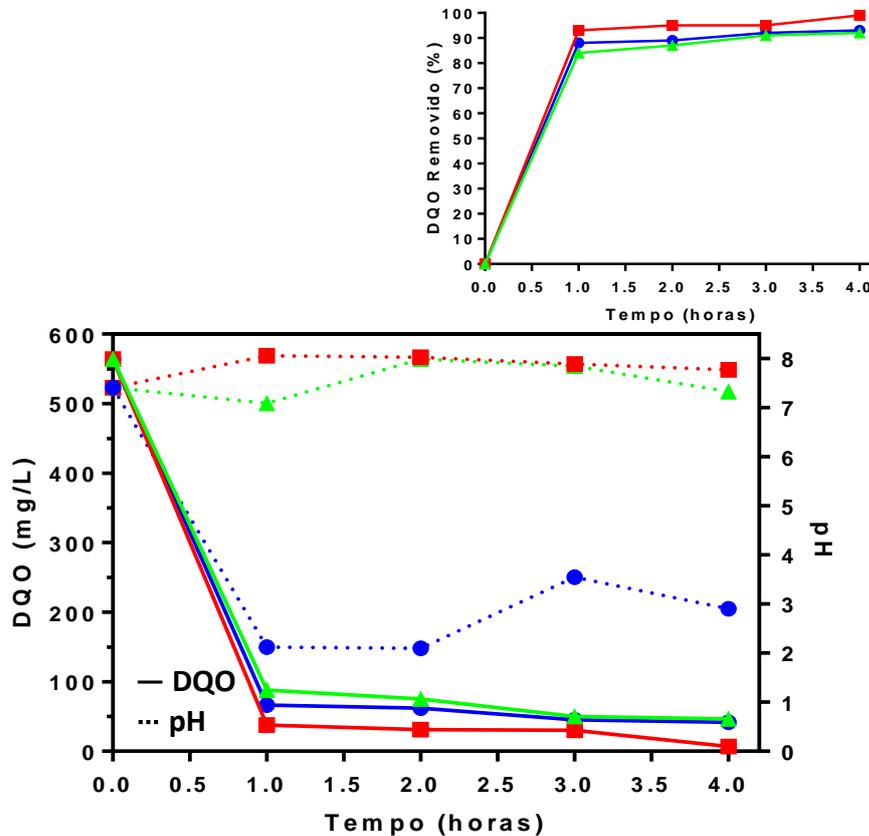
5.2 ESTUDOS DAS ELETRÓLISES DAS ÁGUAS DE VIVEIRO DE CULTIVO DE CAMARÃO

5.2.1 Eletrólise com ânodo de $\text{Ti/Ru}_{0,34}\text{Ti}_{0,66}\text{O}_2$

O processo eletroquímico foi acompanhado pela redução da DQO e os resultados mostraram que a redução foi considerável na primeira hora de eletrólise, mantendo-se praticamente constante posteriormente para as três densidades de correntes estudadas, sendo que, houve a remoção da DQO nas três densidades (Figura 5.1), revelando que a eliminação ocorreu independente da densidade aplicada.

Teoricamente, uma maior densidade de corrente favorece uma oxidação mais significativa, devido à existência de um maior fluxo de elétrons. No entanto, para a eletrólise da água da carcinicultura, utilizando este material eletrocatalítico, em diferentes densidades de corrente, observou-se após quatro horas de estudos um comportamento semelhante (Figura 5.1).

Figura 5.1 - Influência da densidade de corrente aplicada na redução da DQO em função do tempo, na oxidação com ânodo de $\text{Ti/Ru}_{0,34}\text{Ti}_{0,66}\text{O}_2$. Condições operacionais: $[\text{DQO}]_0 = 564 \text{ mg L}^{-1}$, temperatura = $25 \text{ }^\circ\text{C}$, e diferentes densidades de corrente aplicadas: (●) 20 mA cm^{-2} ; (■) 40 mA cm^{-2} ; (▲) 60 mA cm^{-2} .



Fonte: Dados da pesquisa (2012).

A remoção da DQO, após 1 hora de eletrólise a 20 , 40 e 60 mA cm^{-2} à 25°C foi de $88,3\%$, $93,3\%$ e $84,4\%$ e após quatro horas foi de $92,63\%$, $98,76\%$ e $91,74\%$, respectivamente (Figura 5.1). Para este material eletrocatalítico, a menor densidade de corrente se torna mais viável, visto seu comportamento frente à água da carcinicultura quando é considerado o custo energético e à redução da DQO.

Os ADEs são eletrodos ativos, o que significa que nestes ocorrem uma oxidação seletiva através dos óxidos superiores gerados (Equação 2.2) que, por sua vez, em maiores densidades de corrente, são gerados em maior número, contribuindo mais para oxidação da matéria orgânica. No entanto, eles também são responsáveis pela evolução de oxigênio, cuja reação compete com a oxidação da matéria orgânica (Equação 2.4) (COMNILLIS, 1994a; MOOK et al., 2012). É viável para a eficiência do processo de oxidação da matéria orgânica que a reação de desprendimento de oxigênio possua sobrepotenciais mais altos possíveis (PANIZZA; CERISOLA, 2009).

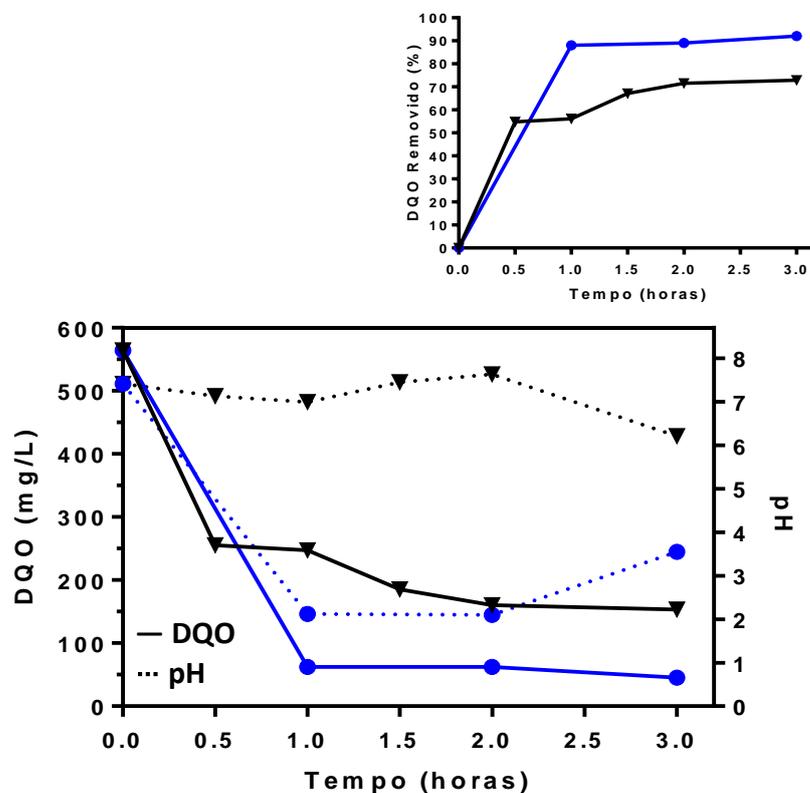
Durante as eletrólise foi monitorado o pH da solução, e quando a densidade de corrente utilizada foi de 20 mA cm^{-2} a 25°C , houve uma redução significativa do pH de levemente básico para ácido. Já para as densidades de corrente de 40 e 60 mA cm^{-2} a 25°C as variações de pH foram pequenas (Figura 5.1).

O pH é um parâmetro importante quando se trabalha em meio de elevada concentração de cloreto, devido às diferentes espécies de cloro que podem ser eletrogeradas (MARTÍNEZ-HUITLE; BRILLAS, 2009).

Em baixos valores de pH há o predomínio de espécies de Cl_3^- , Cl_2 e HClO (Figura 2.10), os quais têm alto potencial oxidante, o que pode ter favorecido a oxidação indireta da matéria orgânica. A água da carcinicultura apresentou valores de salinidade, cloreto e condutividade (Tabela 5.1), que favorecem à aplicabilidade do processo eletroquímico.

Diante do comportamento semelhante nas três densidades de corrente (Figura 5.1) e na busca de um menor custo energético, realizou-se um estudo da influência da temperatura na mineralização da matéria orgânica a 20 mA cm^{-2} (Figura 5.2).

Figura 5.2 - Influência da temperatura na redução da DQO em função do tempo, na oxidação com ânodo de $\text{Ti/Ru}_{0,34}\text{Ti}_{0,66}\text{O}_2$. Condições operacionais: $[\text{DQO}]_0 = 564 \text{ mg L}^{-1}$, $j = 20 \text{ mA cm}^{-2}$ e diferentes temperaturas: (●) 25°C ; (▼) a 40°C .



Fonte: Dados da pesquisa (2012).

As mudanças de temperatura podem ter ligeira influência na eletrogeração de radicais hidroxilas. Isto pode ser elucidado pelo aumento nas taxas das reações químicas, de acordo com os resultados citados na literatura, (DE OLIVEIRA et al., 2011; PANIZZA; CERISOLA, 2008, 2007; NAVA; QUIROZ; MARTÍNEZ-HUITLE, 2008).

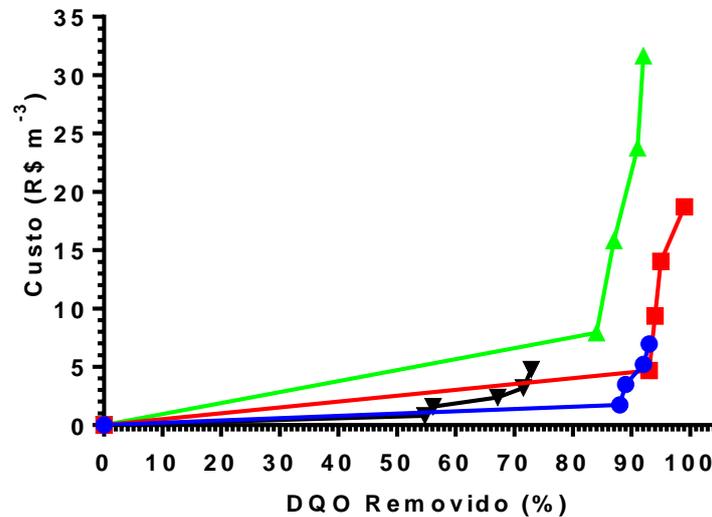
No entanto, na eletrólise com $\text{Ti/Ru}_{0,34}\text{Ti}_{0,66}\text{O}_2$, os resultados mostram que a 25 °C ocorreu uma maior redução da DQO. Provavelmente, a uma temperatura maior (40 °C) ocorre uma evolução de oxigênio mais significativa, desfavorecendo a oxidação da matéria orgânica. Porém, a diferença foi pequena após 2 horas, o que sugere a formação de espécies de cloro que contribuíram para a ocorrência da oxidação indireta da matéria orgânica (MARTÍNEZ-HUITLE; BRILLAS, 2009). Os valores de pH nos estudos realizados a 20 mA cm⁻² a 40 °C, apresentaram variações pequenas, ficando em torno de sete (Figura 5.2).

Para ambas as temperaturas a oxidação da matéria orgânica foi mais significativa na primeira hora de eletrólise e quando a porcentagem de redução da DQO foi verificada a 20 mA/cm² a 40 °C, observou-se uma remoção de 56,13% em uma hora de eletrólise e 72,87% após 3 horas (Figura 5.2).

Com relação ao consumo energético por unidade de volume, na primeira hora de eletrólise nas densidades de correntes de 20, 40 e 60 mA cm⁻² a 25 °C os valores encontrados foram de 6,00 kWhm⁻³, 16,10 kWhm⁻³ e 27,31 kWhm⁻³, o que equivale a um custo de 1,74 R\$ m⁻³, 4,68 R\$ m⁻³ e 7,92 R\$ m⁻³, respectivamente. Após quatro horas, o consumo foi de 24,00 kWhm⁻³, 64,52 kWhm⁻³ e 109,21 kWhm⁻³, o que equivale a um custo de 6,96 R\$ m⁻³, 18,71 R\$ m⁻³ e 31,67 R\$ m⁻³, respectivamente, enquanto o consumo energético da eletrólise realizada a 40°C, o custo mostrou-se semelhante ao obtido na temperatura de 25 °C na mesma densidade de corrente no período de três horas. Neste estudo foi considerado o valor de R\$ 0,29 para 1 kWh m⁻³.

A densidade de corrente de 20 mA cm⁻² a 25 °C apresentou um menor custo por unidade de volume durante as quatro horas de eletrólise, sendo que o custo dobra a cada hora, enquanto a redução da DQO não. Assim, torna-se viável energeticamente o estudo de uma hora, com custo de 1,74 R\$ m⁻³ e uma porcentagem de remoção de 88,26% da DQO, ou no máximo um estudo de duas horas com um custo de 3,48 R\$ m⁻³ e uma remoção de 89% para esta densidade de corrente (figura 5.3).

Figura 5.3 – Custo das eletrólises na remoção da DQO, em diferentes densidades de corrente e temperatura, usando o $\text{Ti/Ru}_{0,34}\text{Ti}_{0,66}\text{O}_2$: (●) 20 mA cm⁻² a 25°C; (■) 40 mA cm⁻² a 25°C; (▲) 60 mA cm⁻² a 25°C; (▼) 20 mA cm⁻² a 40 °C.



Fonte: Dados da pesquisa (2012).

A Tabela 5.2 apresenta os valores dos parâmetros operacionais do tratamento eletroquímico da água da carcinicultura no período de quatro horas para os estudos realizados a 25 °C e três horas para os estudos realizados a 40 °C: concentração da DQO em mg/L, remoção da DQO em porcentagem, consumo energético, custo operacional e eficiência de corrente.

Tabela 5.2 - Parâmetros operacionais do tratamento eletroquímico da água da carcinicultura usando ânodo de $\text{Ti/Ru}_{0,34}\text{Ti}_{0,66}\text{O}_2$.

Densidade de Corrente ^a	Tensão (V)	DQO (mg/L)	DQO (%)	CE kWh (kg DQO) ⁻¹	CE (kWh m ⁻³)	Custo (R\$ m ⁻³)*	EC (%)
20 mA cm ⁻²	3,6	41,60	92,63	45,86	24,00	6,96	26,25
40 mA cm ⁻²	4,8	7,00	98,76	114,97	64,52	18,71	14,00
60 mA cm ⁻²	5,5	46,60	91,74	212,90	109,21	31,67	8,67
T ^b 40 °C	3,3	153,00	72,87	40,24	16,49	4,78	27,54

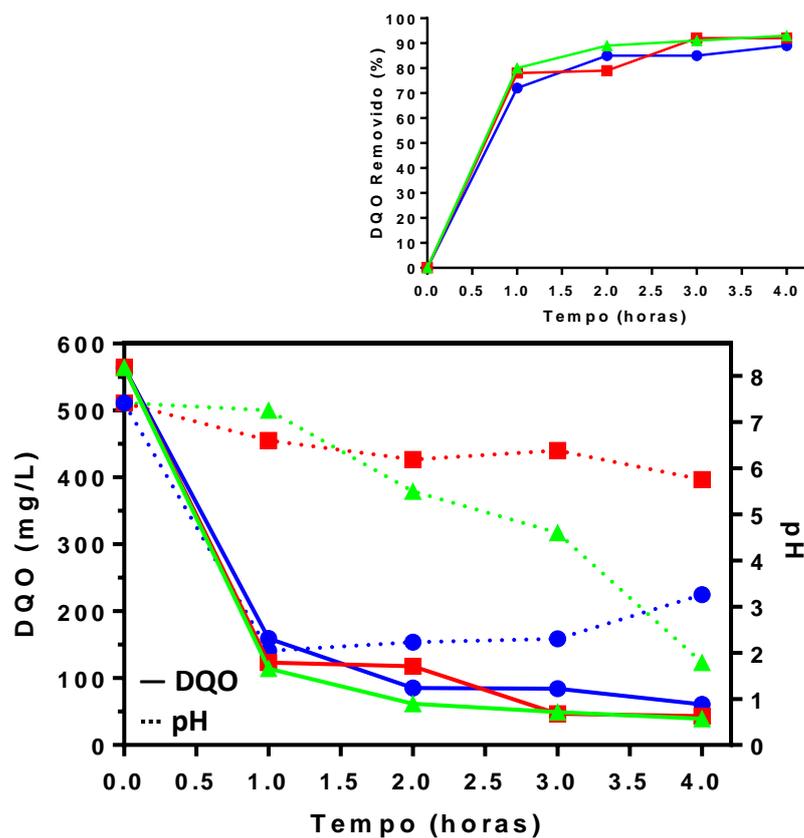
Fonte: Dados da pesquisa (2012). ^a T = 25 °C e 4 horas de eletrólise; ^b j = 20mA cm⁻² e 3 horas de eletrólise; * 1 kWh custa R\$ 0,29 (COSERN 2012).

O estudo realizado no período de quatro horas de eletrólise com a menor densidade de corrente (20 mA cm⁻²) apresentou a maior eficiência de corrente, o menor custos e porcentagem de remoção da DQO expressiva (Tabela 5.2).

5.2.2 Eletrólise com ânodo de platina (Ti/Pt)

Na eletrólise com ânodo de platina (Ti/Pt) semelhante ao ânodo $\text{Ti/Ru}_{0,34}\text{Ti}_{0,66}\text{O}_2$, os resultados também mostraram uma redução significativa da DQO na primeira hora de eletrólise para as três densidades de corrente. Em relação à densidade de corrente (40 e 60 mA cm^{-2}) a redução observada foi um pouco maior, mantendo-se praticamente constante posteriormente para o anodo de Ti/Pt (Figura 5.4). Este resultado pode ser justificado pelo fato de que uma maior densidade de corrente promove um maior fluxo de elétrons e, conseqüentemente, uma maior oxidação da matéria orgânica.

Figura 5.4 - Influência da densidade de corrente aplicada na redução da DQO em função do tempo, na oxidação com ânodo de Ti/Pt. Condições operacionais: $[\text{DQO}]_0 = 564 \text{ mg L}^{-1}$, temperatura = 25 °C, e diferentes densidades de corrente aplicadas: (●) 20 mA cm^{-2} ; (■) 40 mA cm^{-2} ; (▲) 60 mA cm^{-2} .



Fonte: Dados da pesquisa (2012).

Quanto à porcentagem de remoção da DQO, observou-se que após 1 hora de eletrólise a 20, 40 e 60 mA cm^{-2} a remoção foi de 71,81%, 78,19% e 79,79% e ao final de quatro horas foi de 89,22%, 92,34% e 93,01%, respectivamente (Figura 5.4). Semelhante ao

Ti/Ru_{0,34}Ti_{0,66}O₂ (Figura 5.1), o estudo da densidade de corrente à 20 mA cm⁻² a 25 °C apresentou melhor resultado, considerando a redução da DQO e o custo energético, que aumenta com a densidade de corrente.

Em relação ao pH da solução, para todas as densidades de corrente foi observada uma redução após quatro horas de eletrólise, sendo que utilizando a densidade de corrente de 60 mA cm⁻² a redução foi maior, chegando à pH menor que 2 (Figura 5.4). Este decréscimo pode ter contribuído para a maior redução da DQO nestas densidades de corrente, uma vez que em pH ácido e na presença de altas concentrações de íons Cl⁻, a formação de espécies de cloro de alto poder oxidante é favorecida. Semelhante ao estudo realizado com o ânodo de Ti/Ru_{0,34}Ti_{0,66}O₂ na densidade de corrente de 20 mA cm⁻² a 25°C, os valores de pH mostraram-se ácidos a partir da primeira hora de eletrólise (Figura 5.1 e 5.4), o que sugere a presença da espécie HClO, em consequência a grande acidez, devido à evolução de oxigênio concomitante, como indicado anteriormente por outros autores (BONFATTI et al., 2000).

O estudo da influência da temperatura na redução da DQO, usando o eletrodo de Ti/Pt, na densidade de 20 mA cm⁻² nas temperaturas de 25 °C e 40 °C, mostrou que a 25 °C a redução foi maior (Figura 5.5).

Semelhante ao Ti/Ru_{0,34}Ti_{0,66}O₂ (Figura 5.2), o aumento de temperatura sugere uma maior evolução de oxigênio, desfavorecendo a oxidação da matéria orgânica. Como também, pode ter ocorrido uma maior influência de espécies de cloro formadas.

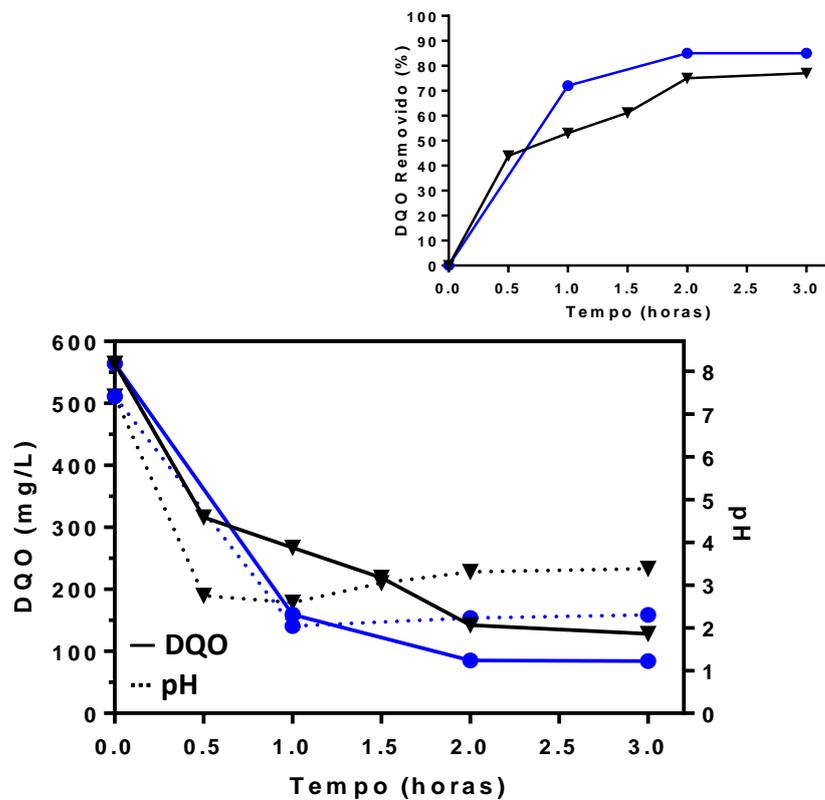
A porcentagem de redução da DQO a 40 °C, após uma hora de eletrólise, foi de 53% e após 3 horas foi de 77,27%, valores estes menores que os obtidos à temperatura de 25 °C, na mesma densidade de corrente e mesmo período de tempo (Figura 5.5).

Esse comportamento semelhante entre os eletrodos de Ti/Ru_{0,34}Ti_{0,66}O₂ e Ti/Pt pode ser justificado pelo fato de que ambos são classificados como ânodos ativos (MARTÍNEZ-HUITLE; FERRO 2006; PANIZZA; CERISOLA, 2009) e estavam nas mesmas condições experimentais. Portanto, participam do mesmo mecanismo de reação, como bem frisa Comninellis, (1994a), com estes ânodos a oxidação da matéria orgânica ocorre pelo radical hidroxila e, principalmente, por espécies de cloro ativos formados em soluções na presença de cloreto. Sendo que para os dois eletrodos a remoção da DQO não depende essencialmente da densidade de corrente aplicada, mas depende de espécies de cloro ativo formado e da natureza do material do eletrodo.

Este comportamento sugere que a oxidação da matéria orgânica foi favorecida pela eletrogeração de cloro ativo, visto que a água da carcinicultura em estudo se encontra em áreas estuarinas, apresentando valores expressivos de salinidade e, portanto, apresenta alta

concentração de cloreto. Como já enfatizado por outros autores, a oxidação eletroquímica, mediada pelo cloro ativo, reduz a quantidade de matéria orgânica dissolvida. (PANIZZA; CERISOLA, 2003; MOHAN; BALASUBRAMANIAN, 2006; MOHAN; BALASUBRAMANIAN; AHMED BASHA, 2007; MUKIMIN; WIJAYA; KUNCAKA, 2012).

Figura 5.5 - Influência da temperatura na redução da DQO em função do tempo, na oxidação com ânodo de Ti/Pt. Condições operacionais: $[DQO]_0 = 564 \text{ mg L}^{-1}$, $j = 20 \text{ mA cm}^{-2}$ e diferentes temperaturas: (●) 25 °C; (▼) a 40 °C.



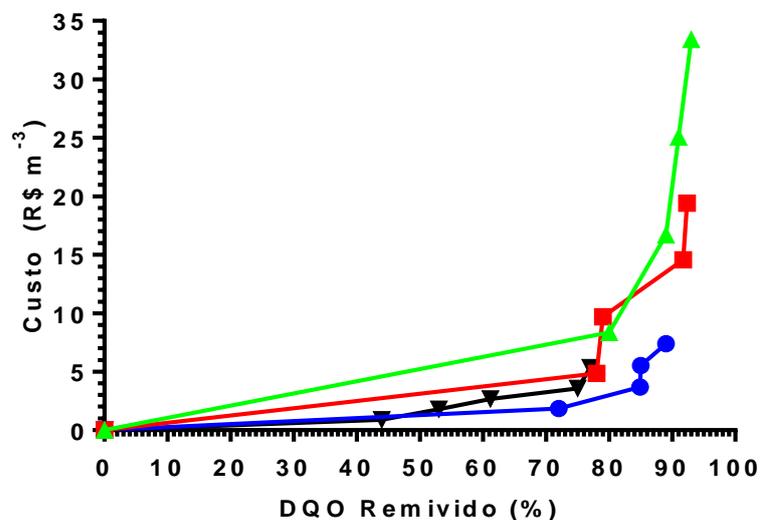
Fonte: Dados da pesquisa (2012).

Os valores da condutividade da água da carcinicultura foram expressivo devido à presença de Cl^- , que em potenciais celulares específicos promovem as espécies de cloro ativo e favorece uma redução da DQO, em ânodos ativos. Por outro lado, a oxidação indireta depende fortemente do pH e da taxa de difusão de oxidantes na solução (MARTÍNEZ-HUITLE e BRILLAS, 2009; AQUINO et al., 2011, 2012; BONFATTI et al., 2000). De fato, o comportamento conseguido nas variações de pH durante o estudo com a água da carcinicultura usando Ti/Pt e ânodos $\text{Ti/Ru}_{0,34}\text{Ti}_{0,66}\text{O}_2$, relatado anteriormente, sugere a influência de espécies de cloro na oxidação da matéria orgânica.

Estudos realizados por Tavares et al. (2012), na eletro-oxidação de vermelho de metila usando anodos de $\text{Ti/Ru}_{0,34}\text{Ti}_{0,66}\text{O}_2$ e Ti/Pt , sugerem que o $\text{Ti/Ru}_{0,34}\text{Ti}_{0,66}\text{O}_2$ é mais eficiente em relação a oxidação indireta com cloro ativo e o ânodo Ti/Pt é mais eficiente para a oxidação direta. O que pode justificar uma redução da DQO mais significativa usando o de $\text{Ti/Ru}_{0,34}\text{Ti}_{0,66}\text{O}_2$.

Para as densidades de corrente de 20, 40 e 60 mA cm^{-2} e o período de uma hora de eletrólise, o consumo energético foi de 6,37 kWhm^{-3} , 16,73 kWhm^{-3} e 28,8 kWhm^{-3} , o correspondente a um custo de 1,85 $\text{R\$ m}^{-3}$, 4,85 $\text{R\$ m}^{-3}$ e 8,35 $\text{R\$ m}^{-3}$, respectivamente. Após quatro horas, o consumo foi de 26 kWhm^{-3} , 66,67 kWhm^{-3} e 115,2 kWhm^{-3} , o equivalente a um custo de 7,54 $\text{R\$ m}^{-3}$, 19,33 $\text{R\$ m}^{-3}$ e 33,41 $\text{R\$ m}^{-3}$, respectivamente. Para a densidade de 20 mA cm^{-2} , tanto a 25 °C quanto a 40 °C, o consumo energético mostrou-se semelhante (Figura 5.6). Para esse estudo foi considerado o valor de $\text{R\$ }0,29$ para 1 kWhm^{-3} .

Figura 5.6 - Custo das eletrólises na remoção da DQO, em diferentes densidades de corrente e temperatura, usando o Ti/Pt : (●) 20 mA cm^{-2} a 25 °C; (■) 40 mA cm^{-2} a 25 °C; (▲) 60 mA cm^{-2} a 25 °C; (▼) 20 mA cm^{-2} a 40 °C.



Fonte: Dados da pesquisa (2012).

Semelhante ao estudo realizado com o $\text{Ti/Ru}_{0,34}\text{Ti}_{0,66}\text{O}_2$, a eletrólise realizada com o eletrodo de Ti/Pt apresentou um menor custo por unidade de volume após quatro horas de eletrólise, usando a densidade de corrente de 20 mA cm^{-2} a 25 °C, sendo que o custo dobra a cada hora de eletrólise, enquanto a redução da DQO não. Assim, é mais viável energeticamente o estudo de uma hora, que apresentou um custo de 1,85 $\text{R\$ m}^{-3}$ e uma porcentagem de remoção de 71,81% de DQO ou no máximo, um estudo de duas horas de

eletrólise com um custo de 3,69 R\$ m⁻³ e uma remoção de 84,93% na densidade de corrente de 20 mA cm⁻² a 25 °C. (Figura 5.6).

Os resultados mostram, ainda, que estudo com o ânodo de Ti/Pt apresentou um maior custo e uma menor porcentagem de remoção da DQO do que o Ti/Ru_{0,34}Ti_{0,66}O₂, isso por que este ultimo é eletrocatalítico diminuindo o potencial (E) e conseqüentemente o custo.

A Tabela 5.3 apresenta os valores dos parâmetros operacionais do tratamento eletroquímico da água da carcinicultura no período de quatro horas para os estudos realizados a 25 °C e três horas para os estudos realizados a 40 °C: concentração da DQO em mg/L, remoção da DQO em porcentagem, consumo energético, custo operacional e eficiência de corrente.

Tabela 5.3 - Parâmetros operacionais do tratamento eletroquímico da água da carcinicultura usando ânodo de Ti/Pt.

Densidade de Corrente ^a	Tensão (V)	DQO (mg/L)	DQO (%)	CE kWh (kg DQO) ⁻¹	CE (kWh m ⁻³)	Custo (R\$ m ⁻³)*	EC (%)
20 mA cm ⁻²	3,8	60,80	89,22	50,33	26,00	7,54	25,29
40 mA cm ⁻²	5,0	43,20	92,34	128,20	66,67	19,33	13,09
60 mA cm ⁻²	5,8	39,4	93,01	221,66	115,21	33,41	8,79
T ^b 40 °C	3,7	128,20	77,27	42,37	18,48	5,36	29,20

Fonte: Dados da pesquisa (2012). ^a T = 25 °C e 4 horas de eletrólise; ^b j = 20mA cm⁻² e 3 horas de eletrólise; * 1 kWh custa R\$ 0,29 (COSERN 2012).

O estudo realizado no período de quatro horas de eletrólise com a menor densidade de corrente (20 mA cm⁻²), semelhante aos estudos realizados com o ânodo de Ti/Ru_{0,34}Ti_{0,66}O₂, apresentou a maior eficiência de corrente, o menor custo e porcentagem de remoção da DQO expressiva (Tabela 5.3).

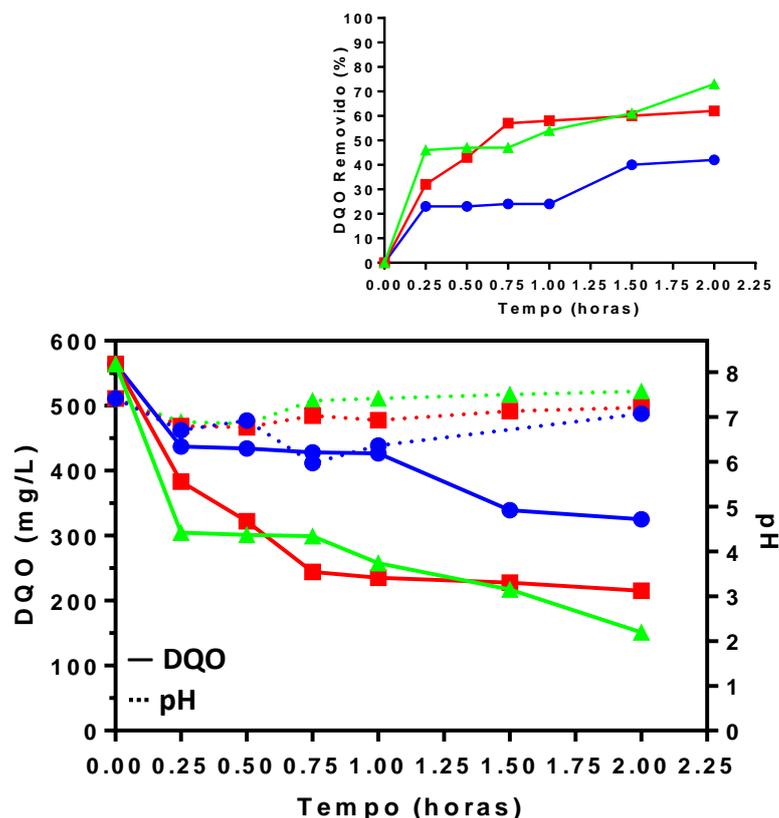
5.2.3 Eletrólise com ânodo de DDB

Na eletrólise com ânodo de DDB, ocorreu uma maior redução da DQO com o aumento da densidade de corrente, isso porque, com o aumento da corrente ocorre uma maior passagem de carga dentro da célula, favorecendo uma maior eletro-geração de radicais hidroxilas, que são agentes oxidantes fortes, (2,80V). Neste caso a densidade de corrente exerceu influência na redução da DQO, diferentemente do ânodo de Ti/Pt e de Ti/Ru_{0,34}Ti_{0,66}O₂, o ânodo de DDB não participa da reação, agindo somente como substrato inerte e como um coletor para remoção de elétrons (MARTÍNEZ-HUITLE; BRILLAS, 2009).

Estudos da cinética de eletro-oxidação da amônia-N, nitritos e DQO de um sistema de aquicultura de recirculação de água salina utilizando ânodos de DDB realizados por Díaz et al. (2011), mostraram comportamentos semelhantes.

Os valores da DQO foram, ao final de duas horas, nas densidades de corrente de 20, 40 e 60 mA cm⁻², reduzidos de 564,00 mg/L para 325,40, 215,40 e 151,00 mg/L, respectivamente. Quanto à porcentagem de remoção da DQO nas densidades de corrente de 20, 40 e 60 mA cm⁻² à 25 °C, estas foram de 24,36%, 58,33% e 54,29% em uma hora de eletrólise e de 42,30%, 61,88% e 73,23% ao final de duas horas, respectivamente. (Figura 5.7).

Figura 5.7 - Influência da densidade de corrente aplicada na redução da DQO em função do tempo, na oxidação com ânodo de DDB. Condições operacionais: [DQO]₀ = 564 mg L⁻¹, temperatura = 25 °C, e diferentes densidades de corrente aplicadas: (●) 20 mA cm⁻²; (■) 40 mA cm⁻²; (▲) 60 mA cm⁻².



Fonte: Dados da pesquisa (2012)

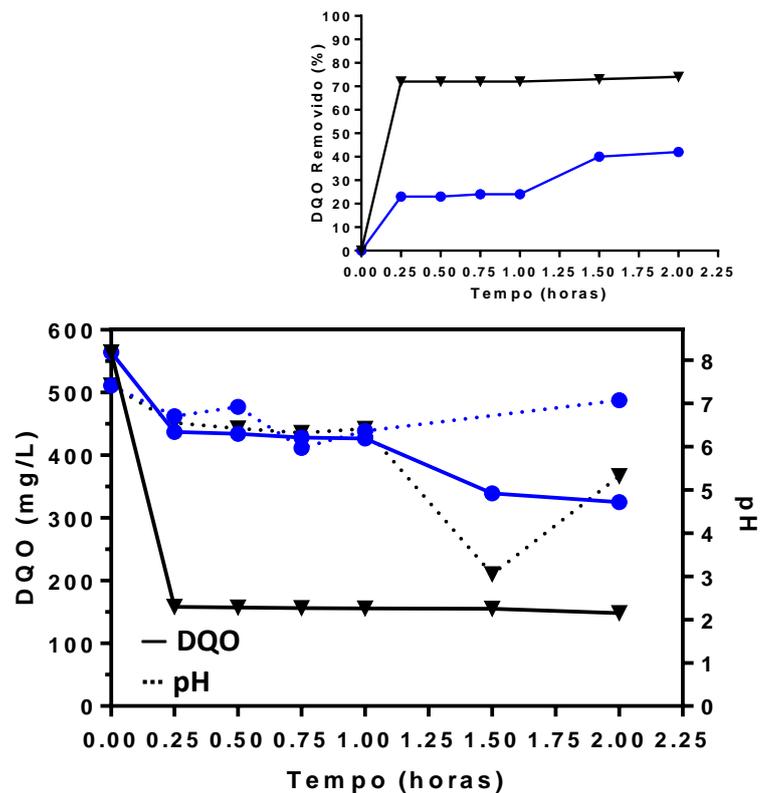
O pH da solução nos estudos realizados a densidades de corrente de 20, 40 e 60 mA cm⁻² a 25°C, ao final de duas horas de eletrólise, ficou em torno de sete (Figura 5.7), prevalecendo a formação de ClO⁻ em todas as fases da eletrólise, não havendo a degradação de poluentes orgânicos por parte das espécies de Cl₃⁻, Cl₂ e HClO. Para esse material

eletrocatalítico, diferente dos ânodos ativos, não ocorreu uma remoção significativa da DQO, na densidade de corrente de 20 mA cm^{-2} , possivelmente devido à menor produção de espécies de cloro em solução.

Ocorreu uma maior redução da DQO a 20 mA cm^{-2} a uma temperatura de $40 \text{ }^\circ\text{C}$, que a $25 \text{ }^\circ\text{C}$, usando ânodo de DDB, diferente dos ânodos anteriores, onde com o aumento da temperatura pode-se evidenciar uma menor redução da DQO. Estes resultados colocam em evidência a diferença entre o mecanismo envolvido quando ânodos ativos e não ativos são utilizados, principalmente, em meio contendo cloreto.

Após 15 minutos de eletrólise a $40 \text{ }^\circ\text{C}$ a DQO foi significativamente reduzida quando comparada a de $25 \text{ }^\circ\text{C}$, indicando uma maior degradação da matéria orgânica, ficando praticamente constante até o final de duas horas de eletrólise (Figura 5.8).

Figura 5.8 - Influência da temperatura na redução da DQO em função do tempo, na oxidação com ânodo de DDB. Condições operacionais: $[\text{DQO}]_0 = 564 \text{ mg L}^{-1}$, $j = 20 \text{ mA cm}^{-2}$ e diferentes temperaturas: (●) $25 \text{ }^\circ\text{C}$; (▼) $40 \text{ }^\circ\text{C}$.



Fonte: Dados da pesquisa (2012).

A porcentagem de redução da DQO à temperatura de $40 \text{ }^\circ\text{C}$ e densidade de corrente de 20 mA cm^{-2} foi de 71,99% após 15 minutos, 72,43% após 60 minutos e ao final de duas horas

de eletrólise alcançou um valor de 73,76%. O pH da solução no período de duas horas, ficou levemente ácido (Figura 5.8).

No estudo usando ânodos não ativos (DDB), sugere uma produção eficiente de espécies de cloro ativo, como confirmado pelo comportamento a 20 mA cm^{-2} a $40 \text{ }^\circ\text{C}$. Por outro lado, os ânodos ativos (Ti/Pt e $\text{Ti/Ru}_{0,34}\text{Ti}_{0,66}\text{O}_2$), sugerem a presença de reações indesejadas, tal como a produção de Cl_2 (gás) e evolução da reação de oxigênio, limitando a oxidação da matéria orgânica.

Isto sugere que ocorre o aumento da velocidade de reação com o aumento da temperatura, devido ao aumento das espécies oxidantes (DE OLIVEIRA et al., 2011; PANIZZA; CERISOLA, 2008, 2007; NAVA; QUIROZ; MARTÍNEZ-HUITLE, 2008).

Tem sido proposto que os radicais $\cdot\text{OH}$ gerados a partir da eletrólise da água podem ser eletroquimicamente oxidados a oxigênio, ou contribuir direto para a oxidação dos compostos orgânicos; este último comportamento ocorre nos eletrodos não ativos, a exemplo o DDB (COMNINELLIS, 1994a).

Os estudos usando o DDB mostraram menores reduções de DQO do que os ânodos ativos ($\text{Ti/Ru}_{0,34}\text{Ti}_{0,66}\text{O}_2$, Ti/Pt) em todas as densidades de corrente o que não é esperado pelo fato de que os ânodos ativos favorecem a evolução de oxigênio em detrimento a reação de incineração da matéria orgânica. Isso diminui a adsorção dos compostos na superfície do eletrodo, conseqüentemente, reduz a taxa de oxidação direta, que é caracterizada pela transferência de elétrons entre a superfície do eletrodo e os substratos adsorvidos, (CHEN, 2004; MARTÍNEZ-HUITLE; FERRO, 2006; PANIZZA; CERISOLA, 2009; DE OLIVEIRA et al., 2011).

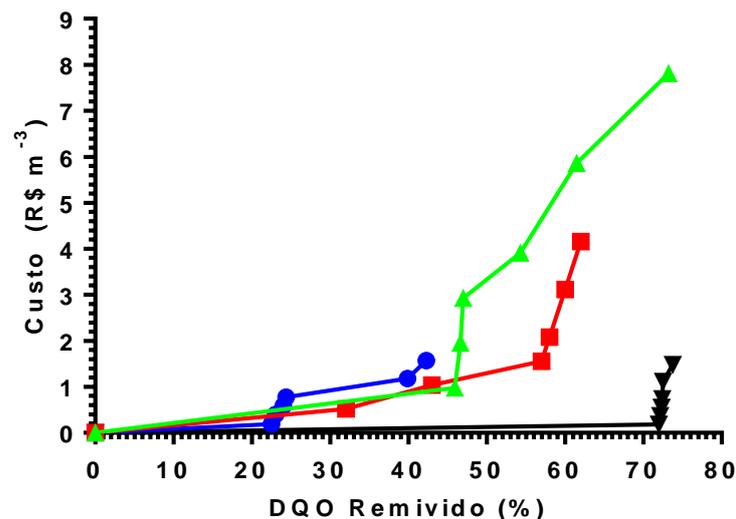
No entanto, a maior redução da DQO no caso dos ânodos de $\text{Ti/Ru}_{0,34}\text{Ti}_{0,66}\text{O}_2$, Ti/Pt, sugerem que os poluentes orgânicos presentes na amostra foram oxidados por espécies oxidantes eletroquimicamente geradas, a exemplo do cloro ativo, o que resultou em uma maior taxa de oxidação, porém o consumo de energia também aumentou devido à evolução de oxigênio. Além disso, é importante frisar que a área do eletrodo de DDB foi menor para este estudo, o que segure menores custos e menores reduções de DQO. Uma redução de DQO de mais de 70% para os dois ânodos ativos em uma hora de eletrólise na menor densidade de corrente é satisfatória para aplicações industriais.

A queda rápida da taxa de redução da DQO, após uma hora de eletrólise para os ânodos de $\text{Ti/Ru}_{0,34}\text{Ti}_{0,66}\text{O}_2$, Ti/Pt, em diferentes densidades, bem como após 15 minutos para o ânodo de DDB a 20 mA cm^{-2} e $40 \text{ }^\circ\text{C}$, sugere a formação de compostos na superfície do eletrodo, diminuindo a área dos sítios ativos, bem como a acumulação de oxidação

intermediária (PANIZZA; CERISOLA, 2007; COMNINELLIS, 1994a; FERRO; MARTINEZ-HUITLE; DE BATTISTI, 2010).

Com relação ao consumo energético das eletrólises a 20, 40 e 60 mA cm⁻² a 25 °C, estes foram de 0,67, 1,80 e 3,37 kWhm⁻³, o que equivale a um custo de 0,19, 0,52 e 0,98 R\$ m⁻³ nos primeiros 15 minutos e de 5,41, 14,34 e 26,93 kWhm⁻³, o que equivale a um custo de 1,57, 4,16 e 7,81 R\$ m⁻³, respectivamente, ao final das duas horas de eletrólise, mostrando um maior custo com o aumento da densidade de corrente. Sendo que, o menor custo foi obtido na densidade de 20 mA cm⁻² a 40 °C com uma maior porcentagem de remoção de DQO nos primeiros 15 minutos (71,99%) com o custo de 0,18 R\$ m⁻³ (Figura 5.9).

Figura 5.9 - Custo das eletrólises na remoção da DQO, em diferentes densidades de corrente e temperatura, usando o DDB: (●) 20 mA cm⁻² a 25 °C; (■) 40 mA cm⁻² a 25 °C; (▲) 60 mA cm⁻² a 25°C; (▼) 20 mA cm⁻² a 40 °C.



Fonte: Dados da pesquisa (2012).

Vale salientar que neste caso, não está contabilizado o gasto energético necessário para aquecer o sistema. Em ambos os casos foi considerado o valor de R\$ 0,29 o kWh m⁻³.

A Tabela 5.4 apresenta os valores dos parâmetros operacionais do tratamento eletroquímico da água da carcinicultura no período de duas horas de estudos realizados a 25 °C e 40 °C: concentração da DQO em mg/L, remoção da DQO em porcentagem, consumo energético, custo operacional e eficiência de corrente.

Tabela 5.4 - Parâmetros operacionais do tratamento eletroquímico da água da carcinicultura usando ânodo de DDB.

Densidade de Corrente ^a	Tensão (V)	DQO (mg/L)	DQO (%)	CE kWh (kg DQO) ⁻¹	CE (kWh m ⁻³)	Custo (R\$ m ⁻³)*	EC (%)
20 mA cm ⁻²	5,8	325,4	42,30	21,87	5,41	1,57	85,79
40 mA cm ⁻²	7,8	215,4	61,88	43,76	14,34	4,16	60,48
60 mA cm ⁻²	9,4	151,0	73,23	62,25	26,93	7,81	48,27
T ^b 40 °C	5,5	148,0	73,76	12,12	5,10	1,48	149,3

Fonte: Dados da pesquisa (2012). ^aT = 25 °C; ^bj=20mA cm⁻²; *1 kWh custa R\$ 0,29 (COSERN 2012).

O estudo realizado no período de duas horas de eletrólise com o ânodo de DDB, apresentou a maior eficiência de corrente e menor custo na densidade de corrente de 20 mA cm⁻². Sendo que, para este material eletrocatalítico, a remoção da DQO foi mais evidente com o aumento da densidade de corrente e temperatura.

5.3 COMPARAÇÃO DOS MATERIAIS ELETROCATALÍTICOS NO PERÍODO DE MAIOR ELIMINAÇÃO DA MATÉRIA ORGÂNICA PRESENTE EM ÁGUAS DE VIVEIRO DE CULTIVO DE CAMARÃO

No período de duas horas de eletrólise, usando ânodos de Ti/Pt e Ti/Ru_{0,34}Ti_{0,66}O₂ ocorreu uma maior redução da DQO. Após esse intervalo de tempo, a remoção não foi significativa. Assim, o estudo das melhores condições foi realizado para esse período, levando-se em consideração a taxa de remoção da DQO, a eficiência de corrente, o consumo de energia e o custo por unidade de volume.

Para o desenvolvimento de metodologias limpas no tratamento de matéria orgânica, um ponto fundamental é levar em consideração os aspectos energéticos e econômicos. Tabela 5.5 resume a remoção da DQO, consumo de energia, Eficiência de corrente e Custo, na oxidação da matéria orgânica presente em águas da carcinicultura, usando ânodos de Ti/Ru_{0,34}Ti_{0,66}O₂, Ti/Pt e DDB em diferentes densidades de corrente e temperaturas no período de duas horas de eletrólise.

Comparando os três materiais eletrocatalíticos observa-se que na densidade de corrente de 20 mA cm⁻² e temperatura de 25 °C os ânodos ativos (Ti/Pt e Ti/Ru_{0,34}Ti_{0,66}O₂) mostraram uma maior redução da concentração de DQO e, dentre estes, o eletrodo de Ti/Ru_{0,34}Ti_{0,66}O₂ apresentou o melhor desempenho. Nesta densidade de corrente os menores custos por unidade de volume foram apresentados pelo ânodo de DDB (0,78 e 1,57 R\$ m⁻³

para uma e duas horas, respectivamente), no entanto, foi onde ocorreu uma menor remoção da DQO; é importante frisar que a área do ânodo de DDB foi menor para estes estudos. Para os ânodos de Ti/Pt e Ti/Ru_{0,34}Ti_{0,66}O₂, durante este período de tempo, a oxidação da matéria orgânica foi mais significativa, com um custo de 1,85 e 3,69 R\$ m⁻³ e de 1,74 e 3,48 R\$ m⁻³, respectivamente (Tabela 5.5).

Na primeira hora de eletrólise o ânodo de Ti/Ru_{0,34}Ti_{0,66}O₂ apresentou uma maior eficiência de corrente, seguido pelos ânodos de DDB e de Ti/Pt; na segunda hora o ânodo de DDB apresentou a maior eficiência de corrente com o menor consumo de energia por unidade de DQO, seguido pelos ânodos de Ti/Ru_{0,34}Ti_{0,66}O₂ e de Ti/Pt. Aqui, o ânodo de Ti/Pt apresentou a menor eficiência de corrente e o maior consumo por unidade de DQO, mostrando que, entre os materiais eletrocatalíticos estudados, nestas condições, foi o que apresentou o pior desempenho (Tabela 5.5).

Na densidade de corrente de 40 mA cm⁻² e a temperatura de 25 °C, os ânodos de Ti/Ru_{0,34}Ti_{0,66}O₂, Ti/Pt e DDB mostraram uma maior remoção de DQO na primeira hora de eletrólise em relação a densidade de corrente de 20 mA cm⁻² a 25 °C. Porém, após duas horas de eletrólise, para o ânodo de Ti/Pt, a remoção da DQO foi menor que na densidade de corrente a 20 mA cm⁻² a 25 °C no mesmo período. Novamente, como na eletrólise a 20 mA cm⁻², os ânodos de Ti/Ru_{0,34}Ti_{0,66}O₂ e Ti/Pt mostraram uma maior remoção da DQO quando comparado ao ânodo de DDB (Tabela 5.5).

Os menores custos foram apresentados nos estudos realizados a densidade e corrente de 20 mA cm⁻², aumentando com o aumento da densidade de corrente, para todos os ânodos estudados, ou seja, quanto maior a densidade de corrente, maior a corrente aplicada e, conseqüentemente, maior o custo.

Apesar da remoção da DQO ter sido um pouco melhor na densidade de corrente de 40 mA cm⁻² a 25 °C, quando comparado aos resultados obtidos com a densidade de corrente de 20 mA cm⁻² a 25 °C, é importante frisar que o custo por unidade de volume e o consumo por unidade de kg de DQO foi bem mais significativo, além do que a eficiência de corrente foi bem menor para todos os ânodos estudados, com exceção da primeira hora de estudos usando o ânodo de DDB. Da mesma forma que observado nas outras densidades de corrente estudadas a 25 °C a 60 mA cm⁻² e temperatura de 25 °C, a remoção da DQO ocorreu de forma mais significativa com os ânodos de Ti/Pt e Ti/Ru_{0,34}Ti_{0,66}O₂ do que com o ânodo de DDB.

Tabela 5.5 - Remoção da DQO, consumo de energia, Eficiência de corrente e Custo, na oxidação da matéria orgânica presente em águas da carcinicultura, usando ânodos de Ti/Ru_{0,34}Ti_{0,66}O₂, Ti/Pt e DDB em diferentes densidades de corrente e temperaturas no período de duas horas de eletrólise.

Densidade de Corrente ^a	Tensão (V)	DQO (mg/L)		DQO (%)		CE kWh (kg DQO) ⁻¹		CE (kWh m ⁻³)		Custo (R\$ m ⁻³)*		EC (%)	
		Tempo do Tratamento Eletroquímico (Horas)											
		1 ^a	2 ^a	1 ^a	2 ^a	1 ^a	2 ^a	1 ^a	2 ^a	1 ^a	2 ^a	1 ^a	2 ^a
Ti/Ru _{0,34} Ti _{0,66} O ₂													
20 mA cm ⁻²	3,6	66,2	62,00	88,26	89,00	12,05	23,90	6,00	12,00	1,74	3,48	100,1	50,45
40 mA cm ⁻²	4,8	37,60	31,00	93,33	94,50	30,65	60,54	16,10	32,28	4,68	9,36	52,91	26,78
60 mA cm ⁻²	5,5	88,00	75,00	84,40	86,70	57,77	112,5	27,31	54,59	7,92	15,83	31,89	16,38
T ^b 40 °C	3,3	247,4	160,4	56,14	71,56	17,35	27,23	5,52	11,00	1,64	3,19	63,64	40,56
Ti/Pt													
20 mA cm ⁻²	3,8	159,0	85,00	71,81	84,93	15,64	26,44	6,37	12,72	1,85	3,69	81,41	48,14
40 mA cm ⁻²	5,0	123,0	117,6	78,19	79,15	37,79	74,67	16,73	33,48	4,85	9,71	44,32	22,43
60 mA cm ⁻²	5,8	114,0	61,6	79,79	89,18	62,22	111,5	28,79	57,59	8,35	16,70	30,15	16,83
T ^b 40 °C	3,7	267,0	128,2	52,66	74,79	20,76	29,22	6,17	12,34	1,79	3,58	59,70	42,39
DDB													
20 mA cm ⁻²	5,8	426,6	325,4	24,36	42,30	19,08	21,87	2,69	5,41	0,78	1,57	98,35	85,79
40 mA cm ⁻²	7,8	235,0	215,4	58,33	61,88	23,21	43,76	7,17	14,34	2,08	4,16	114,0	60,48
60 mA cm ⁻²	9,4	257,8	151,0	54,29	73,23	43,89	62,25	13,48	26,93	3,91	7,81	71,76	48,27
T ^b 40 °C	5,5	155,5	148,0	72,43	73,76	6,12	12,12	2,55	5,10	0,74	1,48	293,3	149,3

Fonte: Dados da pesquisa (2012). ^a T = 25 °C; ^b j = 20mA cm⁻²; * 1 kWh custa R\$ 0,29 (COSERN 2012).

O resultados obtidos mostram, ainda, que nestas condições experimentais (60 mA cm^{-2} a $25 \text{ }^\circ\text{C}$) foi onde ocorreu um maior custo após duas horas de eletrólise para todos os ânodos em estudo. Os custos para os ânodos de Ti/Pt e $\text{Ti/Ru}_{0,34}\text{Ti}_{0,66}\text{O}_2$ durante uma e duas horas de eletrólise foram $8,35$ e $16,70 \text{ R\$ m}^{-3}$ e $7,92$ e $15,83 \text{ R\$ m}^{-3}$, respectivamente. Para o ânodo de DDB o custo foi de $3,91$ e $7,81 \text{ R\$ m}^{-3}$.

Durante a eletrólise a essa densidade de corrente (60 mA cm^{-2} a $25 \text{ }^\circ\text{C}$), o ânodo de DDB apresentou a melhor eficiência de corrente e o menor consumo de energia por unidade de DQO, quando comparado aos demais eletrodos (Tabela 5.5).

Diante dos estudos com diferentes materiais eletrocatalíticos em diferentes densidade de corrente, pode-se observar que o aumento da densidade de corrente proporciona uma pequena redução da DQO, com um acréscimo significativo do consumo de energia, e consequentemente o aumento do custo operacional, somando-se a isso ocorre uma redução expressiva da eficiência de corrente.

Na densidade de corrente de 20 mA cm^{-2} a 40°C , no período de uma hora, a redução da DQO foi maior usando o ânodo de DDB, do que usando os de Ti/Pt e $\text{Ti/Ru}_{0,34}\text{Ti}_{0,66}\text{O}_2$, ao contrário do ocorrido nas eletrólises realizadas a $25 \text{ }^\circ\text{C}$, na mesma densidade de corrente e tempo de estudo. Assim como observado a $25 \text{ }^\circ\text{C}$, o menor custo por unidade de volume foi obtido com a eletrólise realizada com o ânodo de DDB. Nessas condições experimentais (20 mA cm^{-2} a 40°C), o ânodo de DDB mostrou a maior eficiência de corrente e os menores custos quando comparados aos ânodos ativos (Tabela 5.5). O cálculo para obtenção da eficiência de corrente não levaram em consideração a oxidação da matéria orgânica decorrente do cloro ativo, o que pode justificar valores de eficiência expressivos para o tratamento de águas da carcinicultura, por esta, apresentar valores de salinidade significativos (Tabela 5.1).

O custo referente ao aquecimento do sistema e o preço dos eletrodos não foram contabilizados. Vale salientar que o ânodo de DDB é um dos eletrodos de custo elevado.

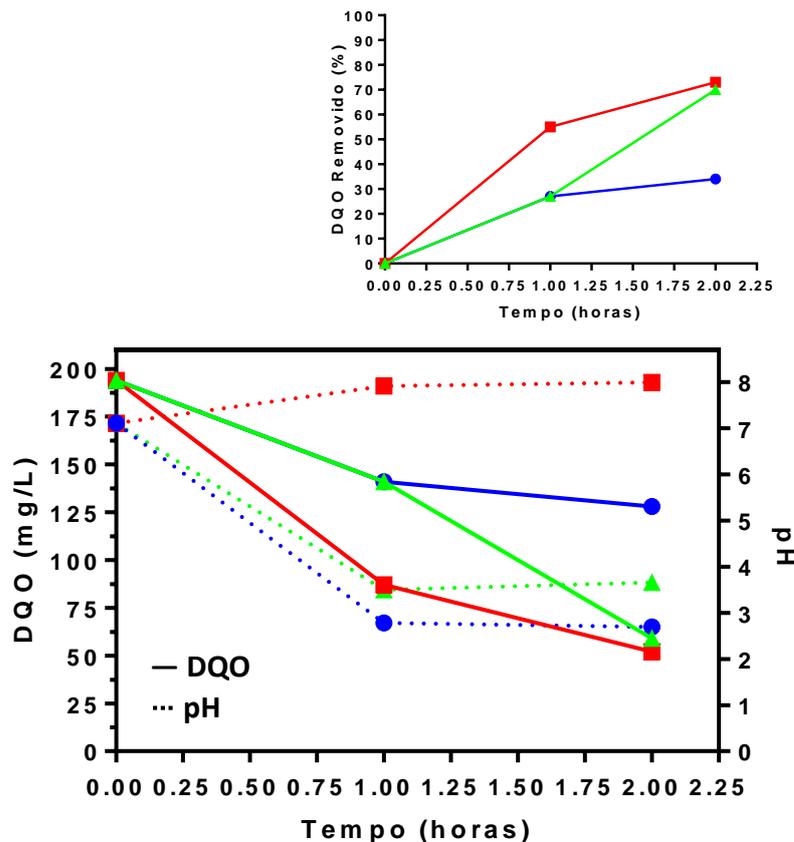
5.4 ESTUDO DA ELETRÓLISE EM ÁGUAS DO CANAL DE ABASTECIMENTO DOS VIVEIROS DE CULTIVO DE CAMARÃO

O sistema de abastecimento de água dos viveiros da carcinicultura, onde foram coletadas as amostras, é de recirculação de água, ou seja, após a despesca as águas do viveiro de cultivo vão para um canal de sedimentação, denominado de canal escavado, onde passam por um processo de autodepuração; em seguida, são transferidas para o canal de

abastecimento, de onde são transferidos para os viveiros de cultivo. Este processo de tratamento justifica os diferentes valores de DQO obtidos inicialmente nas águas do viveiro e no canal de abastecimento, que foram de 564 e 194 mg/L, respectivamente. As águas do canal de abastecimento, semelhante a do viveiro sete apresentaram parâmetros que favorece a aplicabilidade do processo eletroquímico (oxidação indireta), evitando-se a adição de produtos químicos. Tais como valores expressivos de salinidade, condutividade elétrica e alta concentração de cloretos.

Ao final de duas horas, a oxidação da matéria orgânica foi mais significativa para os ânodos de DDB e de $\text{Ti/Ru}_{0,34}\text{Ti}_{0,66}\text{O}_2$, com uma redução de DQO 69,59% e 73,20%, respectivamente (Figura 5.10).

Figura 5.10 - Influência do material eletrocatalítico na redução da DQO em função do tempo de eletrólise da água do canal de abastecimento dos viveiros de cultivo de camarão, à densidade de corrente de 20 mA cm^{-2} . Condições operacionais: $[\text{DQO}]_0 = 194 \text{ mg L}^{-1}$, temperatura = $25 \text{ }^\circ\text{C}$, usando ânodos: (●) Ti/Pt; (■) $\text{Ti/Ru}_{0,34}\text{Ti}_{0,66}\text{O}_2$; (▲) DDB.



Fonte: Dados da pesquisa (2012).

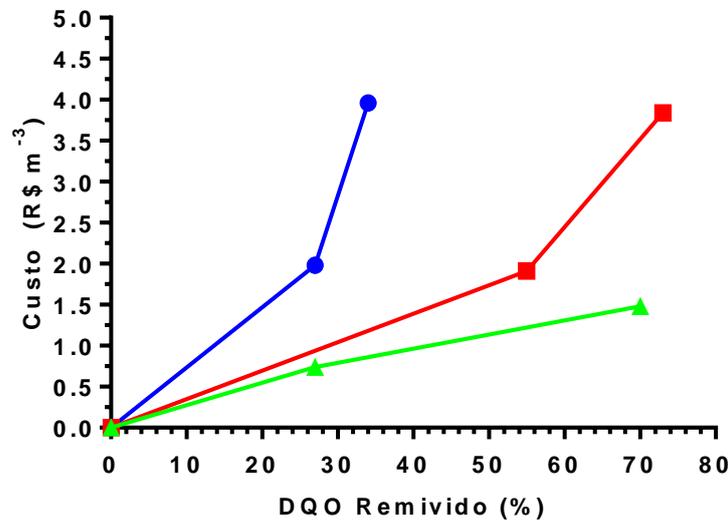
Na primeira hora de eletrólise a redução da DQO foi mais significativa para o eletrodo de $\text{Ti/Ru}_{0,34}\text{Ti}_{0,66}\text{O}_2$, que apresentou uma redução de 194 para 87 mg/L, enquanto os ânodos

de Ti/Pt e DDB foram reduzidos para 141 mg/L, o que equivale a uma redução da DQO de 27,32%, 55,15% e 27,30% para os ânodos de Ti/Pt, Ti/Ru_{0,34}Ti_{0,66}O₂ e DDB, respectivamente.

O pH da solução durante a eletrólise com água do canal de abastecimento usando o eletrodo de Ti/Ru_{0,34}Ti_{0,66}O₂, permaneceu levemente básico, o que sugere a formação do ClO⁻ e com ânodos de Ti/Pt e DDB, tornou-se ácido, o que sugere o predomínio de espécies de Cl₃⁻, Cl₂ e HClO (Figura 2.10), que contribuem a oxidação da matéria orgânica (Figura 5.10).

O ânodo de Ti/Ru_{0,34}Ti_{0,66}O₂, apresentou maior remoção da DQO no período de um hora de eletrólise com um custo de 1,93 R\$ m⁻³. Para o período de duas horas os ânodos de DDB e Ti/Ru_{0,34}Ti_{0,66}O₂ foram os que apresentaram uma maior remoção da DQO, sendo que o custo foi bem menor para o ânodo de DDB com uma porcentagem de remoção de 69,59%, e para o ânodo de Ti/Ru_{0,34}Ti_{0,66}O₂, o custo foi o dobro, com uma remoção de 73,20%. (Figura 5.11).

Figura 5.11 - Custo das eletrólises na remoção da DQO da água do canal de abastecimento dos viveiros de cultivo de camarão. Condições operacionais: [DQO]₀ = 194 mg L⁻¹, densidade de corrente de 20 mA cm⁻², temperatura = 25°C, usando ânodos: (●) Ti/Pt; (▲) DDB; (■) Ti/Ru_{0,34}Ti_{0,66}O₂.



Fonte: Dados da pesquisa (2012).

A Tabela 5.6 apresenta os valores dos parâmetros operacionais do tratamento eletroquímico da água do canal de abastecimento de viveiros de camarão no período de duas horas de estudos a densidade de corrente de 20 mA cm⁻², usando ânodos de Ti/Ru_{0,34}Ti_{0,66}O₂, Ti/Pt e DDB.

Tabela 5.6 - Parâmetros operacionais do tratamento eletroquímico da água do canal de abastecimento de viveiro de camarão usando ânodos de $\text{Ti/Ru}_{0,34}\text{Ti}_{0,66}\text{O}_2$, Ti/Pt e DDB a 20 mA cm^{-2} e 25° C .

Eletrodos	Tensão (V)	DQO (%)		CE (kWh m^{-3})		Custo ($\text{R\$ m}^{-3}$)		EC (%)	
		Tempo do Tratamento Eletroquímico (Horas)							
		1 ^a	2 ^a	1 ^a	2 ^a	1 ^a	2 ^a	1 ^a	2 ^a
$\text{Ti/Ru}_{0,34}\text{Ti}_{0,66}\text{O}_2$	4,00	55,15	73,20	6,67	13,33	1,93	3,86	21,51	14,27
Ti/Pt	4,10	27,32	34,02	6,83	13,67	1,98	3,96	10,69	6,63
DDB	5,50	27,30	69,59	2,57	5,13	0,74	1,49	38,05	48,46

Fonte: Dados da pesquisa (2012).

Durante as eletrólises, a maior eficiência de corrente, menor custo por unidade de volume e consumo de energia foram obtidos utilizando o ânodo de DDB, seguidos pelos ânodos de $\text{Ti/Ru}_{0,34}\text{Ti}_{0,66}\text{O}_2$ e Ti/Pt .

6 CONCLUSÕES

A água da carcinicultura em estudo apresentou altas concentrações de nitrato, COT, clorofila a, sólidos totais, fixos e voláteis, além de elevada DBO_5 , turbidez e odor, todos acima do estabelecido pela legislação brasileira para o descarte em corpos de água salobra e de Classe 1 (Resolução nº 357/2005, do CONAMA). Apesar de não constarem nesta Resolução, os valores de DQO, cloreto, salinidade e de condutividade foram expressivos.

O estudo da degradação eletroquímica da matéria orgânica presente na água do viveiro de cultivo de camarão mostrou que os ânodos de Ti/Pt, $\text{Ti/Ru}_{0,34}\text{Ti}_{0,66}\text{O}_2$ e DDB apresentam capacidade de oxidação da matéria orgânica independente do tempo e densidade de corrente, sendo as espécies de cloro ativos formados e a natureza do material do eletrodo fatores determinantes.

A densidade de 20 mA cm^{-2} a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ foi a melhor para os três materiais electrocatalíticos, por apresentar a maior eficiência de corrente e menor custo por unidade de volume e kg de DQO, no período de maior redução de DQO.

Usando a densidade de corrente de 40 mA cm^{-2} e a temperatura de $25 \text{ }^\circ\text{C}$, a eficiência de corrente cai pela metade e o custo por unidade de volume e kg de DQO dobra de valor, quando comparados à eletrólise realizada a 20 mA cm^{-2} e 25°C para os três materiais electrocatalíticos.

Com relação ao material electrocatalítico, o $\text{Ti/Ru}_{0,34}\text{Ti}_{0,66}\text{O}_2$ se destaca por apresentar menores custos e eficiências de corrente significativas na densidade de 20 mA cm^{-2} a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ no período de maior eliminação. Perde somente para o DDB, que é um eletrodo considerado caro.

Na eletrólise realizada a densidade de corrente de 20 mA cm^{-2} a $40 \text{ }^\circ\text{C}$, o ânodo de DDB mostrou uma maior eficiência de corrente e um menor custo, sendo este ideal no tratamento electroquímico a temperaturas altas.

Na eletrólise da água do canal de abastecimento, a 20 mA cm^{-2} e a 25°C , o ânodo de DDB mostrou uma maior eficiência de corrente e um menor custo. A eletrólise realizada com o ânodo de Ti/Pt foi o que apresentou o pior desempenho, visto ter sido o material electrocatalítico com menor eficiência de corrente e maiores custos.

Com os resultados obtidos na oxidação anódica da matéria orgânica presente em águas da carcinicultura, a tecnologia electroquímica pode ser considerada como uma alternativa promissora para o tratamento de acordo com as condições reais de descarga.

7 PERSPECTIVAS FUTURAS

Para trabalhos futuros, pretende-se estudar um maior número de parâmetros físico-químicos, e realizar estudos em escala piloto em um reator, além de outras condições experimentais, visto que a técnica é economicamente viável para a degradação da matéria orgânica presente em águas da carcinicultura.

Faz-se importante, também, a caracterização completa da água da carcinicultura após o tratamento, uma vez que a presença de elevadas concentrações de cloro podem levar à formação de compostos tóxicos.

REFERÊNCIAS

- AHMADUN, F. R. et al. Review of technologies for oil and gas produced water treatment. **Journal of Hazardous Materials**, v.170, p.530-551, 2009.
- ALBUQUERQUE, L. F. **Estudo da oxidação do metabissulfito de sódio contido no efluente da carcinicultura**. 2005. 85 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2005.
- AMORIM, C. C.; LEÃO, M. M. D.; MOREIRA, R. F. P. M. Comparação entre diferentes processos oxidativos avançados para degradação de corante azo. **Engenharia Sanitária Ambiental**, v. 14, n. 4, p.543-550, 2009.
- AQUINO, J. M. et al. Electrochemical degradation of a real textile effluente using boron-doped diamond or β -PbO₂ as anode. **Journal Hazardous Materials**, v. 192, n.3, p. 1275-1282, 2011.
- AQUINO, J.M. et al. Influence of the supporting electrolyte on the electrolysis of dyes with conductive-diamond anodes. **Chemical Engineering Journal**, v.184, p. 221-227, 2012.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CRIADORES DE CAMARÃO. Estatísticas do setor pesqueiro e da carcinicultura brasileira. 2011. Disponível em: <http://www.abccam.com.br/abcc/images/stories/estatisticas/Estatística_DO_SETOR_PESQ_UEIRO.pdf>. Acesso em: 06 maio 2012.
- _____. Balança comercial de pescados. 2013. Disponível em: http://www.abccam.com.br/images/stories/Balana_Comercial_Abcc_-_ano_2012.pdf Acesso em: 05 janeiro 2013.
- AZAD, A.; JENSEN, K.; LIN, C. Coastal aquaculture development in bangladesh: unsustainable and sustainable experiences. **Environmental Management**, v.44, p.800-809, 2009.
- AZBAR, N.; YONAR, T.; KESTIOGLU, K. Comparison of various advanced oxidation processes and chemical treatment methods for COD and color removal from a polyester and acetate fiber dyeing effluent. **Chemosphere**, v.55, p.35-43, 2004.
- BAGASTYO, A. Y. et al. Electrochemical oxidation of reverse osmosis concentrate on mixed metal oxide (MMO) titanium coated electrodes. **Water Research**, v. 45, p.4951-4959, 2011.
- BARROS, R. C. M. et al. Filmes de diamante CVD dopado com boro. Parte I. Histórico, produção e caracterização. **Química Nova**, v. 28, p.317-325, 2005.
- BEJAN, D.; GUINÉ, E.; BUNCE, N. J. On the nature of the hydroxyl radicals produced at boron-doped diamond and Ebonex® anodes. **Electrochimica Acta**, v. 69, p.275-281, 2012.
- BERGMANN, H. et al. New UV irradiation and direct electrolysis - promising methods for water disinfection. **Chemical Engineering Journal**, v. 85, p. 111-117, 2002.

BERGMANN, M. E. H.; ROLLIN, J. Product and by-product formation in laboratory studies on disinfection electrolysis of water using boron-doped diamond anodes. **Catalysis Today**, v. 124, p. 198-203, 2007.

BERLANGA-ROBLES, C. A. et al. Spatial analysis of the impact of shrimp culture on the coastal wetlands on the Northern coast of Sinaloa, Mexico. **Ocean & Coastal Management**, v.54, p.535-54, 2011.

BONFATTI, F. et al. Electrochemical incineration of glucose as a model organic substrate II. Role of active chlorine mediation. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 147, n. 2, p 592-596, 2000.

BOYD, C. E.; TUCKER, C. S. **Pond Aquaculture Water Quality Management**. Massachusetts, the United States of America: Kluwer Academic Publishers, 1998. 700 p. ISBN 0412071819.

BOYD, C. E.; FAST, A. W. Pond monitoring and management. In: FAST, A. W.; LESTER, L. J. (Ed.). **Marine shrimp culture: Principles and practices**. Amsterdam: Elsevier, 1992. p. 497-513.

BRAGA, B. et al. **Introdução à Engenharia Ambiental**. 2. ed. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2005. 336 p. ISBN: 8576050412.

BRASIL. **CONSTITUIÇÃO FEDERAL, Brasília, 5 de outubro de 1988**. Disponível em: <<http://www.ibama.gov.br/rqma/legislacao>>. Acesso em: 01 de Jul. 2012.

_____. **Resolução n. 302, de 20 de Março de 2002**. Dispõe sobre os parâmetros, definições e limites de Áreas de Proteção Permanente de reservatórios artificiais e o regime de uso do entorno. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=298>>. Acesso em: 01 jul. 2012.

_____. **Resolução n. 312, de 10 de outubro de 2002**. Dispõe sobre licenciamento ambiental dos empreendimentos de carcinicultura na zona costeira. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=334>>. Acesso em: 01 jul. 2012.

_____. **Resolução n. 369, de 28 de março de 2006**. Dispõe sobre os casos excepcionais, de utilidade pública, interesse social ou baixo impacto ambiental, que possibilitam a intervenção ou supressão de vegetação em Área de Preservação Permanente-APP. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=489>>. Acesso em: 01 jul. 2012.

_____. **Lei n. 7.804, de 18 de julho de 1989**. Altera a Lei nº 6.938, de 31 de agosto de 1981, que dispõe sobre a Política Nacional do Meio Ambiente, seus fins e mecanismos de formulação e aplicação, a Lei nº 7.735, de 22 de fevereiro de 1989, a Lei nº 6.803, de 2 de julho de 1980, e dá outras providências. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/leis/l7804.htm>. Acesso em: 01 jul. 2012.

_____. **Resolução n. 357, 17 Março 2005**. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=459>>. Acesso em: 01 jul. 2012.

_____. **Lei n. 9.433, de 8 de Janeiro de 1997.** Institui a política nacional de recursos hídricos, cria o sistema nacional de gerenciamento de recursos hídricos, regulamenta o inciso XIX do art. 21 da Constituição Federal, e altera o art. 1º da lei nº 8.001, de 13 de março de 1990, que modificou a lei nº 7.990, de 28 de dezembro de 1989. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=370>>. Acesso em: 01 jul. 2012.

_____. **Resolução n. 01, de 23 de Janeiro de 1986.** Dispõe sobre critérios básicos e diretrizes gerais para a avaliação de impacto ambiental. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=23>>. Acesso em: 20 nov. 2012.

BRILLAS, E.; SIRÉS, 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.

BRITTO, J. M.; RANGEL, M. C. Processos avançados de oxidação de compostos fenólicos em efluentes industriais. **Química Nova**, v. 31, p.114-122, 2008.

BROWDY, C. L.; MOSS, S. M. Shrimp culture in urban, super-intensive closed systems. In: Costa-Pierce, B. et al. (Ed.). **Urban Aquaculture**. United Kingdom: CABI Publishing, 2005. p. 173-186.

BRUMMETT R. E. Aquaculture and society in the new millennium. **World Aquaculture**, Baton Rouge, v. 34, p.51-59, 2003. Disponível em: <<https://www.was.org/magazine/Contents.aspx?Id=5>>. Acesso em: 27 Jan. 2013.

CASCUDO, C. et al. Comedores de Camarão: Uma Tribo Tupi. **Revista ciência Sempre**, Natal, v.5, p.12, 2007.

CAÑIZARES, P. et al. Electrochemical oxidation alcohols and carboxylic acids with diamond anodes. A comparison with other advanced oxidation processes. **Electrochimica Acta**, v.53, p.2144-2153, 2008.

CANELA, M. C. **Identificação e destruição fotocatalítica em fase gasosa de compostos causadores de odor em efluentes.** 1999. 138 f. Tese (Doutorado em Química Analítica) - Curso de Pós-Graduação em Química, Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1999.

CARVALHO, R. G.; KELTING, F. M. S.; SILVA, E. V. Socio-economic indicators and environmental management in the municipalities of the river Apodi--Mossoró watershed, state of Rio Grande do Norte. **Sociedade & Natureza**, Uberlândia, v.23, p.143-159, 2011.

CATANHO, M.; MALPASS, G. R. P.; MOTHEO, A. J. Avaliação dos tratamentos eletroquímicos e fotoeletroquímicos na degradação de corantes têxteis. **Química Nova**, v. 29, n. 5, p. 983-989, 2006.

CHAKRABARTI, M. H. et al. Application of waste derived activated carbon felt electrodes in minimizing NaCl use for electrochemical disinfection of water. **International Journal of Electrochemical Science**, v.6, p. 4470-4480, 2011.

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

COELHO JUNIOR, C.; SCHAEFFER-NOVELLI, Y. S. Considerações teóricas e práticas sobre o impacto da carcinicultura nos ecossistemas costeiros brasileiros, com ênfase no ecossistema manguezal. In: MANGROVE 2000 INTERNATIONAL SYMPOSIUM: SUSTAINABLE USE OF ESTUARIES AND MANGROVE: CHALLENGES AND PROSPECTS, 8., 2000, Recife. **Anais...** Recife, 2000. 1 CD-ROM.

COMNINELLIS, CH.; CHEN, G. Importance of the electrode material in the electrochemical treatment of wastewater containing organic pollutants. In: COMNINELLIS, CH.; CHEN, G. (Ed.). **Electrochemistry for the Environment**. New York: Springer, 2010. p. 25-54.

COMNINELLIS, CH.; NERINI, A. Anodic oxidation of phenol in the presence of NaCl for wastewater treatment. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 25, n. 1, p.23-28, 1995.

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

COMNINELLIS, CH. Electrochemical oxidation of organic pollutants for wastewater treatment. In: SEQUEIRA, C. A. C. (Ed.). **Environmental Oriented Electrochemistry**. Amsterdam: Elsevier, 1994b. v. 59. p. 77-101.

CONTERATO, M. J.; GUERRA FILHO, D.; SILVA, M. B. Tratamento de efluentes de laticínios mediante processo oxidativo avançado: fotocatalise homogênea pelo sistema UV/H₂O₂. In: XII ENCONTRO LATINO AMERICANO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA E VIII ENCONTRO LATINO AMERICANO DE PÓS-GRADUAÇÃO, 2007, Paraíba. **Anais eletrônicos...** Paraíba: UNIVAP, 2007. Disponível em: <http://www.inicepg.univap.br/cd/INIC_2008/anais/arquivosINIC/INIC1249_03_A.pdf>. Acesso em: 1 jan. 2013.

COSTA, F. H. S. et al. Determinação da vulnerabilidade ambiental na bacia potiguar, região de Macau (RN), utilizando sistemas de informações geográficas. **Revista Brasileira de Cartografia**, v. 2, n. 58, p. 119-127, 2006. Disponível em: <<http://www.lsie.unb.br/rbc/index.php/rbc/article/view/220/203>>. Acesso em: 7 dez. 2012.

DE ANGELIS, D. F. et al. Eletrólise de resíduos poluidores. I – Efluente de uma indústria liofilizadora de condimentos. **Química Nova**, v. 21, p. 20-24, 1998.

DE OLIVEIRA, G. R. et al. Electrocatalytic properties of Ti-supported Pt for decolorizing and removing dye from synthetic textile wastewaters. **Chemical Engineering Journal**, v. 168, p. 208-214, 2011.

DEZOTTI, M. Processos e técnicas para o controle ambiental de efluentes líquidos. In: DEZOTTI, M (Coordenação). **Processos e técnicas para o controle ambiental de efluentes líquidos**. Rio de Janeiro: E-Papers, 2008. p. 9-19. (Série Escola Piloto de Engenharia Química COPPE/UFRJ).

DIAS, H. M.; SOARES, M. L. G.; NEFFA, E. Conflitos socioambientais: o caso da carcinicultura no complexo estuarino Caravelas - Nova Viçosa/Bahia-Brasil. **Ambiente e Sociedade**, v. 15, p. 111-130, 2012.

DÍAZ, V. et al. Kinetic of electro-oxidation of ammonia-N, nitrites and COD from a recirculating aquaculture saline water system using BDD anodes. **Water Research**, v. 45, p. 125-134, 2011.

DIYA'UDDEEN, B. H.; DAUD, W. M. A. W.; AZIZ, A. R. A. Treatment technologies for petroleum refinery effluents: a review. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 89, p. 95-105, 2011.

EATON, A. D. et al. **Standard methods for the examination of water and wastewater**, 21st ed. Washington, D.C: American Public Health Association, 2005.

EL-GHENYMY, A. et al. Electrochemical incineration of sulfanilic acid at a boron-doped diamond anode. **Chemosphere**, v. 87, p. 1126-1133, 2012.

EMAMJOMEH, M. M.; SIVAKUMAR, M. Review of pollutants removed by electrocoagulation and electrocoagulation/flotation processes. **Journal of Environmental Management**, v. 90, p.1663-1679, 2009.

EMBRAPA – EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. Questões ambientais da carcinicultura de águas interiores: o caso da bacia do baixo Jaguaribe/Ceará. Documento 96, Fortaleza/CE, p.51, 2004.

EPA - UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. Primer for Municipal Wastewater Treatment Systems. EPA Number: 832-R-04-001. Documento 20460, Washington DC, 2004. Disponível em: <http://water.epa.gov/aboutow/owm/upload/2005_08_19_primer.pdf>. Acesso em: 01 janeiro 2013.

FABIANO, R. B. **Conflitos socioambientais e gestão integrada e sustentável de recursos pesqueiros**. 2004. 93 f. Dissertação (Mestrado em Sociologia Política) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2004.

FEITOSA, R. D. **Avaliação da gestão ambiental da carcinicultura marinha no estado do Ceará: Estudo de caso**. 2005. 155 f. Dissertação (Mestrado em Desenvolvimento e Meio Ambiente) - Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2005.

FERRO, S.; MARTINEZ-HUITLE, C. A.; DE BATTISTI, A. Electrooxidation of oxalic acid at different electrode materials. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 40, p. 1779-1787, 2010.

FIGUEIREDO, M. C. B. et al. Impactos ambientais do lançamento de efluentes da carcinicultura em águas interiores. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 10, p. 167 -174, 2005.

FORNAZARI, A. L. D. T. **Tratamento eletroquímico de resíduos industriais contendo misturas de fenol e formaldeído.** 2009. 86f. Dissertação (Mestrado em Química) - Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2009.

FREIRE, R. S. et al. Novas tendências para o tratamento de resíduos industriais contendo espécies organocloradas. **Química Nova**, v. 23, p. 504-511, 2000.

FREITAS, U. et al. Influência de um cultivo de camarão sobre o metabolismo bêntico e a qualidade da água. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 12, p. 293-301, 2008.

FU, F.; WANG, Q. Removal of heavy metal ions from wastewaters: a review. **Journal of Environmental Management**, v. 92, p. 407-418, 2011.

FUNDAÇÃO NACIONAL DE SAÚDE. **Manual prático de análise de água.** 3ª ed. rev. - Brasília: Fundação Nacional de Saúde, 2009. 144 p. Disponível em: <http://www.funasa.gov.br/site/wp-content/files_mf/eng_analAgua.pdf>. Acesso em: 10 jan. 2013.

GHERNAOUT, D.; NACEUR, M. W.; AOUABED, A. On the dependence of chlorine by-products generated species formation of the electrode material and applied charge during electrochemical water treatment. **Desalination**, v. 270, p. 9-22, 2011.

GHISELLI, G. **Remediação de solos contaminados com pesticidas organoclorados utilizando Reagente de Fenton.** 2001. 101 f. Dissertação (Mestrado em Química Analítica) - Curso de Pós-Graduação em Química, Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2001.

GOMES, L. **Degradação eletroquímica do corante têxtil Alaranjado de Remazol 3R utilizando diferentes eletrodos.** 2009. 128 f. Tese (Doutorado em Ciências) - Curso de Pós-Graduação em Físico-Química, Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2009.

GONZÁLEZ, L. F.; SARRIA, V.; SÁNCHEZ, O. F. Degradation of chlorophenols by sequential biological-advanced oxidative process using *Trametes pubescens* and TiO₂/UV. **Bioresource Technology**, v.101, p. 3493-3499, 2010.

GOOGLE Imagens. Disponível em: <[http://apps.acesag.auburn.edu/mediamax/pictures/476/pacific-white-shrimp-broodstock-\(-litopenaeus-vannamei-\).html](http://apps.acesag.auburn.edu/mediamax/pictures/476/pacific-white-shrimp-broodstock-(-litopenaeus-vannamei-).html)>. Acesso em: 01 jul. 2012.

GROMBONI, C. F.; NOGUEIRA, A. R. A. **Tratamento Alternativo de Águas Residuais de Banhos Carrapaticidas de Aspersão.** [Recurso eletrônico] Boletim de Pesquisa e Desenvolvimento. São Carlos, SP: Embrapa Pecuária Sudeste, 2009. 22 p. Disponível em: <http://www.cppse.embrapa.br/sites/default/files/principal/publicacao/Boletim21_0.pdf>. Acesso em: 10 jan. 2013.

GUO, H. et al. Sulfanilic acid-modified P25 TiO₂ nanoparticles with improved photocatalytic degradation on Congo red under visible light. **Dyes and Pigments**, v. 92, p. 1278-1284, 2012.

GUSMÃO, I. C. C. P.; MORAES, P. B.; BIDOIA, E. D. Studies on the electrochemical disinfection of water containing *Escherichia Coli* using a Dimensionally Stable Anode. **Brazilian Archives of biology and Technology**, v.53, p.1235-1244, 2010.

GUTIÉRREZ, M. C.; CRESPI, M. A review of electrochemical treatments for colour elimination. **Journal of the Society of Dyers and Colourists**, v. 115, p. 342-345, 1999.

HASAN, D. B.; AZIZ, A. R. A.; DAUD, W. M. A. W. Oxidative mineralization of petroleum refinery effluent using Fenton-like process. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 90, p. 298-307, 2012.

HERBECK, L. S. et al. Effluent, nutrient and organic matter export from shrimp and fish ponds causing eutrophication in coastal and back-reef waters of NE Hainan, tropical China. **Continental Shelf Research**, v. 57, p. 92-104, 2012.

HERNLEM, B. J. Electrolytic destruction of urea in dilute chloride solution using DSA electrodes in a recycled batch cell. **Water Research**, v. 39, p. 2245-2252, 2005.

HUITRIC, M.; FOLKE, C.; KAUTSKY, N. Development and government policies of the shrimp farming industry in Thailand in relation to mangrove ecosystems. **Ecological Economics**, v. 40, p. 441-455, 2002.

JOVENTINO, F. K. P.; MAYORGA, M. I. O. Diagnóstico socioambiental e tecnológico da carcinicultura no município de Fortim, Ceará, Brasil. **Revista eletrônica do PRODEMA**, Fortaleza, v.2, n.1, p. 80-96. 2008.

KAVITHA, V.; PALANIVELU, K. The role of ferrous ion in Fenton and photo-Fenton processes for the degradation of phenol. **Chemosphere**, v. 55, p. 1235-1243, 2004.

KAPALKA, A.; FÓTI, G.; COMNINELLIS, CH. Kinetic modelling of the electrochemical mineralization of organic pollutants for wastewater treatment. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 38, p. 7-16, 2008.

LACEY, M. E. Q.; SCHIRMER, W. N. Photocatalysis and its uses for indoor deodorization and Disinfection. **Ambiência: Revista do Setor de Ciências Agrárias e Ambientais**, v. 4, n. 2, p. 309-325, 2008.

LEGRINI, O.; OLIVEROS, E.; BRAUN, A. M. Photochemical processes for water treatment. **Chemical Reviews**, v. 93, n. 2, p. 671-698, 1993.

LI, L.; GOEL, R. K. Role of hydroxyl radical during electrolytic degradation of contaminants. **Journal of Hazardous Materials**, v. 181, p. 521-525, 2010.

LIANG, R. Y. et al. The Super intensive culture of white shrimp *Litopenaeus vannamei* on an automatic indoor recirculating aquaculture system in Taiwan. **Journal of the Fisheries Society of Taiwan**, v. 32, p. 20-21, 2005.

LIANG, X.; ZHU, X.; BUTLER, E. C. Comparison of four advanced oxidation processes for the removal of naphthenic acids from model oil sands process water. **Journal of Hazardous Materials**, v. 190, p. 168-176, 2011.

LIMA, A. C. F. **Carcinicultura marinha no litoral da Bahia: licenciamento ambiental como instrumento para a sustentabilidade**. 2004. 160 f. Dissertação (Mestrado em Política e Gestão Ambiental) - Centro de Desenvolvimento Sustentável, Universidade de Brasília, Brasília, 2004.

LIMA, R. M. G. et al. Removal of ammonium ion from produced waters in petroleum offshore exploitation by a batch single-stage electrolytic process. **Journal of Hazardous Materials**, v. 161, p. 1560-1564, 2009.

LOMBARDI, J. V. et al. Cage polyculture of the Pacific white shrimp *Litopenaeus vannamei* and the Philippines seaweed *Kappaphycus alvarezzi*. **Aquaculture**, v. 258, p. 412-415, 2006.

LORIMER, J. P. et al. Degradation of dye effluent. **Pure and Applied Chemistry**, v. 73, n. 12, p. 1957-1968, 2001.

MAGALHÃES, M. E. S. **Cultivo do camarão marinho *Litopenaeus vannamei* (Boone, 1931) em sistema multifásico**. 2004. 58 f. Dissertação (Mestrado em Recursos Pesqueiros e Aquicultura) - Departamento de Pesca, Universidade Federal Rural de Pernambuco, Recife, 2004.

MAIA, R. P.; BEZERRA, F. H. R. Geomorphology and neotectonics of the Apodi-Mossoró river basin - NE/Brazil. **Mercator**, Fortaleza, v. 11, p. 209-228, 2012.

MALATO, S. et al. Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends. **Catalysis Today**, v. 147, p. 1-59, 2009.

MARTÍNEZ-HUITLE, C. A. et al. Applicability of diamond electrode/anode to the electrochemical treatment of a real textile effluent. **Electroanalytical Chemistry**, v. 674, p. 103-107, 2012.

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, p. 105-145, 2009.

MARTÍNEZ-HUITLE, C. A.; BRILLAS, E. Electrochemical Alternatives for Drinking Water disinfection. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 47, p. 1998-2005, 2008.

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

MATOS, J. P. L.; CASTRO, D. L.; PEDROSA JR, N. C. Comportamento geoeletrico da sequência drifte da Bacia Potiguar (RN/CE). **Revista Brasileira de Geofísica**, v. 28 (Supl. 3), p. 481-494, 2010.

McABEE, B. J. et al. The use of greenhouse-enclosed raceway systems for the superintensive production of pacific white shrimp *Litopenaeus vannamei* in the United States. **Global Aquaculture Advocate**, v.6, p. 40-43, 2003.

MEIRELES, A. J. A.; MARQUES, M. **Estudos e levantamentos ambientais, antropológicos e arqueológicos na Terra Indígena Tremembé de São José e Buriti, município de Itapipoca/CE.** Parecer Técnico. Fortaleza/CE: Ministério Público Federal no Estado do Ceará MPF/CE, 2004. 98 p. Disponível em:

<<http://wp2.oktiva.com.br/portaldomar-bd/files/2010/08/Parecer-sobre-%C3%A1rea-Trememb%C3%A9-S%C3%A3o-Jos%C3%A9-Buriti-Itapipoca.pdf>>. Acesso em: 14 jan. 2013.

MELLO, C. C. A. Avaliação de equidade ambiental como instrumento de modernização e democratização dos procedimentos de avaliação de impacto de projetos de desenvolvimento - estudo de caso: o processo de licenciamento da carcinicultura nos estados da Bahia e do Ceará. In: **FASE – Projeto Brasil Sustentável e Democrático ETTERN-IPPUR-UFRJ.** Rio de Janeiro. 2007.

MERCANTE, C. T. J. et al. Limnologia de viveiro de criação de tilápias no Nilo: avaliação diurna visando boas práticas de manejo. **Boletim do Instituto de Pesca**, São Paulo, v.37, n. 1, p.73-84, 2011. Disponível em: <ftp://ftp.sp.gov.br/ftppesca/37_p1_73-84.pdf>. Acesso em: 12 jan. 2013.

MOOK, W. T. et al. Removal of total ammonia nitrogen (TAN), nitrate and total organic carbon (TOC) from aquaculture wastewater using electrochemical technology: A review. **Desalination**, v. 285, p. 1-13, 2012.

MOHAN, N.; BALASUBRAMANIAN, N. In situ electrocatalytic oxidation of acid violet12 dye effluent. **Journal of Hazardous Materials**, v. 136, p. 239-243, 2006.

MOHAN, N.; BALASUBRAMANIAN, N.; AHMED BASHA, C. Electrochemical oxidation of textile wastewater and its reuse. **Journal of Hazardous Materials**, v. 147, p. 644-651, 2007.

MIRZOYAN, N.; TAL, Y.; GROSS, A. Anaerobic digestion of sludge from intensive recirculating aquaculture systems: review. **Aquaculture**, v. 306, p. 1-6, 2010.

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

MUKIMIN, A.; WIJAYA, K.; KUNCAKA, A. Oxidation of remazol brilliant blue r (RB.19) with in situ electro-generated active chlorine using Ti/PbO₂ electrode. **Separation and Purification Technology**, v. 95, p. 1-9, 2012.

NAVA, J. L.; QUIROZ, M. A.; MARTÍNEZ-HUITLE, C. A. Electrochemical treatment of synthetic wastewaters containing alphazurine A dye: role of electrode material in the colour and COD removal. **Journal of the Mexican Chemical Society**, v. 52, p. 249-255, 2008.

OGLE, J. T.; LOTZ, J. M. Closed Systems for Sustainable Shrimp Culture. In: **Aquaculture 2001 Book of Abstracts**, Lake Buena Vista, Florida, USA, 2001. 489 p.

OLIVEIRA, T. M. B. F.; SOUZA, L. D.; CASTRO, S. S. L. Dinâmica da série nitrogenada nas águas da bacia hidrográfica Apodi-Mossoró/RN-Brasil. **Eclética Química**, v. 34, p. 17-26, 2009.

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

ONU – ORGANIZAÇÃO DAS NAÇÕES UNIDAS PARA O DESENVOLVIMENTO. Declaração universal dos direitos da água. In: **CONSUMO SUSTENTÁVEL: Manual de educação**. Brasília: Consumers International/ Ministério do Meio Ambiente/ Ministério da Educação/Instituto Brasileiro de Defesa do Consumidor, 2005. p. 40. Disponível em: <<http://portal.mec.gov.br/dmdocuments/publicacao8.pdf>> Acesso em: 29 dez. 2012.

ORMOND, J. G. P. et al. A carcinicultura brasileira. In: **BNDES setorial**. Rio de Janeiro: BNDES, 2004. n.19, p. 91-118. Disponível em: <http://www.bndes.gov.br/SiteBNDES/export/sites/default/bndes_pt/Galerias/Arquivos/conhecimento/bnset/set1905.pdf>. Acesso em: 28 dez. 2012.

PAEZ - OZUMA, F. The environmental impact of shrimp aquaculture: Causes, effects, and mitigating alternatives. **Environmental Management**, v. 28, n. 1, p. 131-140, 2001.

PANIZZA, M.; DELUCCHI, M.; SIRÉS, I. Electrochemical process for the treatment of landfill leachate. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 40, p. 1721-1727, 2010.

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

PANIZZA, M.; CERISOLA, G. Electrochemical degradation of methyl red using BDD and PbO anodes. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 47, p. 6816-6820, 2008.

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

PANIZZA, M.; CERISOLA, G. Electrochemical oxidation of 2-naphthol with in situ electrogenerated active chlorine. **Electrochimica Acta**, v. 48, p. 1515-1519, 2003.

PAUL, B. G.; VOGL, C. R. Impacts of shrimp farming in Bangladesh: Challenges and alternatives. **Ocean & Coastal Management**, v. 54, p. 201-211, 2011.

PEREIRA, L. P. F.; MERCANTE, C, T. J. A amônia nos Sistemas de Criação de peixes e seus efeitos sobre a qualidade da água: Uma revisão. **Boletim do Instituto de Pesca**, v. 31, n. 1, p. 81-88, 2005.

PETRUCCI, E.; MONTANARO, D. Anodic oxidation of a simulated effluent containing Reactive Blue 19 on a boron-doped diamond electrode. **Chemical Engineering Journal**, v. 174, p. 612-618, 2011.

POERSCH, L. et al. Perspectivas para o desenvolvimento dos cultivos de camarões marinhos no estuário da Lagoa dos Patos, RS. **Ciência Rural**, v. 36, n. 4, p. 1337-1343, 2006.

PRIMAVERA, J. H. Socio-economic impacts of shrimp culture. **Aquaculture Research**, v. 28, n. 10, p. 815-827, 1997.

PRIMAVERA, J. H. et al. A survey of chemical and biological products used in intensive prawn farms in the Philippines. **Marine Pollution Bulletin**, v. 26, n. 1, p. 35-40, 1993.

RAJESHWAR, K.; IBANEZ, J. G. **Environmental Electrochemistry: Fundamentals and Applications in pollution Sensors and Abatement**. 3th ed. New York: Academic press, 1997. 776 p.

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.

REZENDE, L. G. P. et al. Degradação Eletroquímica do cloranfenicol em reator de fluxo. **Química Nova**, v. 33, n. 5, p. 1088-1092, 2010.

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

ROCHA, J. H. B. et al. Application of electrochemical oxidation as alternative treatment of produced water generated by Brazilian petrochemical industry. **Fuel Processing Technology**, v. 96, p. 80-87, 2012.

RÖNNBÄCK, P. et al. Mangrove dependence and socio-economic concerns in shrimp hatcheries of Andhra Pradesh, India. **Environmental Conservation**, v. 30, n. 4, p. 344-352, 2003.

SAMET, Y.; AGENGUI, L.; ABDELHÉDI, R. Electrochemical degradation of chlorpyrifos pesticide in aqueous solutions by anodic oxidation at boron-doped diamond electrodes. **Chemical Engineering Journal**, v. 161, p. 167-172, 2010.

SAMPAIO, Y.; COSTA, E. F.; SAMPAIO, E. A. B. R. Impactos socioeconômicos do cultivo de camarão marinho em municípios selecionados do Nordeste brasileiro. **Revista de Economia e Sociologia Rural**, v. 46, n. 4, p. 1015-1042, 2008.

SANTOS, M. R. G. et al. The application of electrochemical technology to the remediation of oily wastewater. **Chemosphere**, v. 64, p. 393-399, 2006.

SANTOS, A. C. **Desenvolvimento de Reatores Eletroquímicos para Tratamento de Água de Produção**. 2006. 63 f. Dissertação (Mestrado em Físico-química) - Programação de Pós Graduação em Química e Biotecnologia, Instituto de Química e Biotecnologia, Universidade Federal de Alagoas, Maceió, 2006.

SANTOS, A. B. **Avaliação técnica de sistemas de tratamento de esgotos**. Fortaleza: Banco do Nordeste do Brasil, 2007. 206 p.

SANTOS, I. D.; AFONSO, J. C.; DUTRA, A. J. B. Behavior of a Ti/RuO₂ anode in concentrated chloride medium for phenol and their chlorinated intermediates electrooxidation. **Separation and Purification Technology**, v. 76, p. 151-157, 2010.

SAN SEBASTIÁN MARTÍNEZ, N. et al. Pre-oxidation of an extremely polluted industrial wastewater by the Fenton's reagent. **Journal of Hazardous Materials**, v. B101, p. 315-322, 2003.

SCHROEDER, J. P. et al. Potential and limitations of ozone for the removal of ammonia, nitrite, and yellow substances in marine recirculating aquaculture systems. **Aquacultural Engineering**, v. 45, p. 35-41, 2011.

SERVIÇO BRASILEIRO DE APOIO ÀS MICRO E PEQUENAS EMPRESAS.
Aquicultura e pesca: Camarões: Relatório completo: Estudo de Mercado SEBRAE/ESPM 2008. São Paulo: SEBRAE, 2008. 135 p.

SEIFFERT, W. G. et al. Cultivo de juvenis de *Litopenaeus vannamei* em viveiros berçários traz flexibilidade ao produtor. Universidade Federal de Santa Catarina, **Panorama da Aquicultura**, Rio de Janeiro, Jan - Fev de 2003.

SEVILLA, B. B.; RAMIREZ, L. F. B.; RODRÍGUEZ, M. H. Intensive culture of *Litopenaeus vannamei* Boone 1931, in a recirculating seawater system. **Ciências Marinas**, v. 30, p. 179-188, 2004.

SILVA, I. N. et al. Qualidade de Água na Irrigação. **Agropecuária Científica no Semiárido**, v. 7, n. 3, p. 01-15, 2011.

SILVA, J. L. M.; SAMPAIO, L. M. B. Eficiência, gestão e meio ambiente na carcinicultura do Rio Grande do Norte. **Revista de Economia e Sociologia Rural**, v. 47, p. 883-902, 2009.

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, 2012.

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

SOUZA, A. C. M.; SILVA, M. R. F.; DIAS, N. S. Gestão de Recursos Hídricos: o caso da Bacia Hidrográfica Apodi-Mossoró (RN). **Irriga: Brazilian Journal of Irrigation and Drainage**, Edição Especial, p. 280-296, 2012.

STASINAKIS, A. S. Use of selected Advanced Oxidation Processes (AOPs) for Wastewater Treatment - a mini review. **Global NEST Journal**, v. 10, n. 3, p. 376-385, 2008.

TAVARES, M. G. et al. Electrochemical oxidation of methyl red using Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,7}O₂, and Ti/Pt anodes. **Chemical Engineering Journal**, v. 204-206, p. 141-150, 2012.

TITUS, M. P. et al. Degradation of Chlorophenols by means of advanced Oxidation Processes: a General Review. **Applied catalysis B: Environmental**, v. 47, p. 219-256, 2004.

TRASATTI, S. Electrocatalysis: understanding the success of DSA. **Eletrochimica Acta**, v. 45, p. 2377-2385, 2000.

TUNDISI, J. G. **Água no século XXI: Enfrentando a escassez**. 2^a. ed. São Carlos: Rima, 2003. 248 p.

VALENTI, W. C. Carcinicultura de água doce na América Latina. In: **Boletim do Capítulo Latino-americano e Caribenho da Sociedade Mundial de Aquicultura**. Baton Rouge (LA, USA): LACC-WAS, n.3, abr. 2005. p. 1-3. Disponível em: <<http://www.was.org/LACC-WAS/boletins/boletim03.htm>>. Acesso em: 15 abr. 2011.

VALIŪNIENĖ, A. et al. The degradation of cyanide by anodic electro oxidation using different anode materials. **Process Safety and Environment Protection**, v. 91, p. 269-274, 2013.

VAN WYK, P. Farming Marine Shrimp in Freshwater Systems: An Economic development Strategy for Florida: Final report. In: VAN WYK, P. et al. **Farming Marine Shrimp in Recirculating Freshwater Systems**. Florida: Harbor Branch Oceanographic Institution, 1999. p.1-32. Disponível em: <<http://pt.scribd.com/doc/9234254/Farming-Marine-Shrimp-in-Recirculating-Freshwater-Systems>>. Acesso em: 10 jan. 2013.

VAN WYK, P. M. et al. Review of some recent developments in sustainable shrimp farming practices in Texas, Arizona and Florida. **Journal of Applied Aquaculture**, v. 12, p. 1-42, 2002.

VINATEA, L. A. **Aquicultura e desenvolvimento sustentável: Subsídios para a formulação de políticas de desenvolvimento da aquicultura brasileira**. Florianópolis: editora da Universidade Federal de Santa Catarina, 1999. 310 p. ISBN 85-3280-148-X.

VIRKUTYTE, J.; JEGATHEESAN, V. Electro-Fenton, hydrogenotrophic and Fe²⁺ ions mediated TOC and nitrate removal from aquaculture system: different experimental strategies. **Bioresource Technology**, v. 100, p. 2189-2197, 2009.

WASIELESKY, W. J. **Cultivo de juvenis do camarão-rosa *Farfantepenaeus paulensis* (Decápoda, Penaeidae) no estuário da Lagoa dos Patos: Efeitos de parâmetros ambientais e manejo de cultivo**. 2000. 199 f. Tese (Doutorado em Oceanografia Biológica) - Departamento de Oceanologia, Fundação Universidade Federal do Rio Grande, Rio Grande, 2000.

WEI, L. et al. Electrochemical pretreatment of heavy oil refinery wastewater using a three-dimensional electrode reactor. **Electrochimica Acta**, v. 55, p. 8615-8620, 2010.

WEIRICH, C. R. et al. Preliminary characterization of a prototype-minimal exchange super-intensive shrimp production system. In: IV INTERNATIONAL CONFERENCE ON RECIRCULATING AQUACULTURE, 2002, Virginia. **Proceedings...** Virginia: Virginia Polytechnic Institute and State University, 2002. p. 255-270.

WHITMARSH, D; PALMIERI, M. G. Aquaculture in the Coastal Zone: Pressures, Interactions and Externalities. In: HOLMER, M. et al. (eds.). **Aquaculture in the Ecosystem**. Dordrecht: Springer, 2008. p. 251-264.

YAN, L. et al. Electrochemical treatment of petroleum refinery wastewater with three-dimensional multi-phase electrode. **Desalination**, v. 276, p. 397-402, 2011.

WORLD HEALTH ORGANIZATION AND UNICEF. The Joint Monitoring Programme for Water Supply and Sanitation (JMP) **Meeting the MDG drinking water and sanitation target: the urban and rural challenge of the decade**. New York: UNICEF; Geneva: WHO, 2006. 41 p. Disponível em: <http://www.who.int/water_sanitation_health/monitoring/jmpfinal.pdf>. Acesso em: 06 jul. 2012.

ZARAIN-HERZBERG, M.; CAMPA-CORDOVA, A. I.; CAVALLI, R. O. Biological viability of producing white shrimp *Litopenaeus vannamei* in seawater floating cages. **Aquaculture**, v. 259, n. 1-4, p. 283-289, 2006.

ZHOU, M. et al. Treatment of high-salinity reverse osmosis concentrate by electrochemical oxidation on BDD and DSA electrodes. **Desalination**, v. 277, p. 201-206, 2011.

