



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 EM CIÊNCIAS NATURAIS - MCN



**DEGRADAÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS ORIUNDOS DA ÁGUA DA
PISCICULTURA UTILIZANDO DIFERENTES MATERIAIS
ELETROCATALÍTICOS**

FRANCISCO RODRIGO SILVA

MOSSORÓ-RN
2014

FRANCISCO RODRIGO SILVA

**DEGRADAÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS ORIUNDOS DA ÁGUA DA
PISCICULTURA UTILIZANDO DIFERENTES MATERIAIS
ELETROCATALÍTICOS**

Dissertação apresentado ao Programa de Pós-Graduação em Ciências Naturais da Universidade do Estado do Rio Grande do Norte, como um dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Ciências Naturais.

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

Co-orientadora: Prof^ª. Dr^ª. Suely Souza Leal de Castro.

MOSSORÓ-RN
2014

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

Silva, Francisco Rodrigo

Degradação de compostos orgânicos oriundos da água da piscicultura utilizando diferentes materiais eletrocatalíticos. / Francisco Rodrigo Silva. - Mossoró, RN, 2014.

81 p.

Orientador: Prof^a. Dr^a. Janete Jane Fernandes Alves.

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

1. Processos Oxidativos Avançados. 2. Eletroquímica. 3. Fotocatálise. 4. Qualidade da Água de Piscicultura. I. Alves, Janete Jane Fernandes. II. Universidade do Estado do Rio Grande do Norte. III. Título.

UERN/BC

CDD 541.37

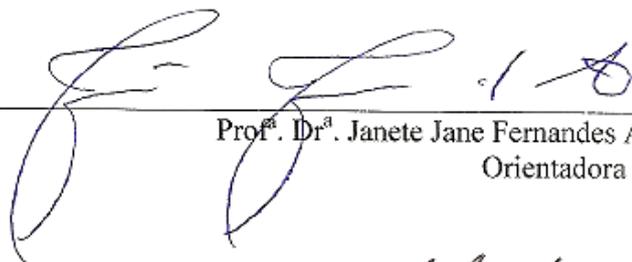
FRANCISCO RODRIGO SILVA

**DEGRADAÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS ORIUNDOS DA ÁGUA DA
PISCICULTURA UTILIZANDO DIFERENTES MATERIAIS
ELETROCATALÍTICOS**

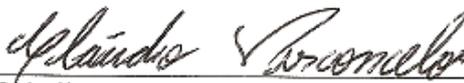
Dissertação apresentada à Universidade do Estado do Rio Grande do Norte-UERN como um dos pré-requisitos para a obtenção do Título de Mestre em Ciências Naturais no ano de 2014.

Aprovado em 20 de Feverem de 2014

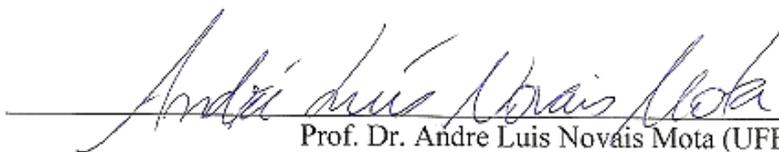
BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr.ª Janete Jane Fernandes Alves (UERN)
Orientadora



Prof. Dr. Cláudio Lopes de Vasconcelos (UERN)
Examinador



Prof. Dr. André Luis Novais Mota (UFERSA)
Examinador

Dedico em primeiro lugar a DEUS, razão suprema da minha existência, pois é através Dele que me foi concebido inspiração, sabedoria, força de vontade, humildade, honestidade e saúde para alcançar os objetivos na jornada da minha vida.

AGRADECIMENTOS

Em especial a Deus por estar sempre presente na minha vida.

A uma grande e extraordinária mulher, minha querida e grata mãe Madalena Sabina da Silva, mulher essa incomparável, insubstituível e amável, que se dedicou ao longo de minha vida gerando oportunidades para vencer.

In memoriam minha querida e inesquecível avó Maria Sabina e a tia Salete Sabina que hoje não estão mais aqui, eternas saudades dessas incríveis pessoas que torceram muito por mim, que tanto me amaram e contribuíram na minha vida e que jamais esquecerei.

A minha irmã Raquel Sabina, aos meus sobrinhos Leonardo, Vitória, Ohana, Jorgeana e a minha filha Amanda Thiane, pessoas essas que tanto amo e que são importantes na minha vida.

Aos meus colegas de laboratório, Adriana, Simone, Williane e, em especial, a Alzineide Maria Pereira de Lima, por disponibilizar seu tempo no laboratório com as atribuições que eram de minha responsabilidade.

Ao grupo de pesquisa do Laboratório de Eletroquímica e Química Analítica – LECA, que contribuíram para realização das análises experimentais. Em especial, a Edna Maria, Crislânia Moraes, Andre Jailson e Francisco Leonardo.

A Prof^ª. Dr^ª. Suely Souza Leal de Castro, por coordenar e disponibilizar o espaço físico do laboratório.

Em especial a minha orientadora Prof^ª. Dr^ª. Janete Jane Fernandes Alves, por disponibilizar seu tempo e participar ativamente na construção desse trabalho, pela sua paciência e estímulo para a conclusão.

A UERN pela liberação ao Mestrado.

*"Na Natureza nada se cria, nada se perde, tudo se transforma."
Antoine Laurent de Lavoisier*

RESUMO

Embora se tenha leis ambientais mais restritas, os tratamentos convencionais de água são muitas vezes pouco eficientes na remoção destes poluentes, levando cada vez mais à persistência do problema. A piscicultura como atividade econômica no Brasil vem crescendo a cada dia, com isso, é importante identificar os fatores físico-químicos que influenciam na qualidade da água, uma vez que os efluentes são ricos em nutrientes provenientes de rações. No entanto, fazem necessário o tratamento e acompanhamento de seus parâmetros para total controle. O estudo desenvolvido neste trabalho investigou a oxidação eletroquímica no efluente de piscicultura. Foram utilizados dois tipos materiais eletrocatalíticos como ânodos: ADE($\text{Ti/Ru}_{0,34}\text{Ti}_{0,66}\text{O}_2$) e DDB, e um tipo de material para o cátodo: aço 316. As eletrólises foram realizadas em uma cela eletroquímica de compartimento único de capacidade de 30 mL, sob agitação constante e controle de temperatura. As áreas dos ânodos utilizados nos sistemas foram de $1,5 \text{ cm}^2$ para o DDB e $2,0 \text{ cm}^2$ para o ADE. Ambos utilizaram o mesmo cátodo de aço inox 316 de área $2,0 \text{ cm}^2$. As eletrólises foram realizadas no período de seis horas nas densidades de corrente de 20, 40 e 60 mA cm^{-2} a 25°C e de 20 mA cm^{-2} a 40°C . Durante as eletrólises foram monitorados a DQO, a temperatura, o pH, o OD e a condutividade elétrica, além dos potenciais da célula e do eletrodo. Os experimentos permitiram acompanhar alguns parâmetros físico-químicos como: nitrato, nitrito, amônia, fósforo total e cloreto em função do tempo. O estudo revelou que tanto o ADE como o DDB proporcionaram rendimentos satisfatórios na oxidação da matéria orgânica a partir da primeira meia hora e, que se intensificou com o passar do tempo. A melhor densidade de corrente e temperatura, para os dois materiais eletrocatalíticos estudados foi de 20 mA cm^{-2} a 25°C , por apresentarem uma redução de DQO satisfatória e um menor custo energético. Também foi possível observar durante toda a eletrólise, um aumento do oxigênio dissolvido, bem como uma leve diminuição da condutividade elétrica e uma significativa redução de íons cloreto e de salinidade, provavelmente devido as espécies de cloro geradas no meio. Observou-se ainda que, os sistemas com os ânodos de ADE e de DDB na densidade de corrente de 20 mA cm^{-2} a 25°C , apresentaram uma redução total de amônia e um aumento nas concentrações de nitrato, nitrito e fósforo total, provavelmente devido a degradação de proteínas e vitaminas que compõem as rações de peixes. O estudo desenvolvido neste trabalho promoveu através do processo eletroquímico, resultados satisfatórios quanto à técnica aplicada ao efluente proveniente da piscicultura.

Palavras Chaves: Processos Oxidativos Avançados, Eletroquímica, Fotocatálise, Qualidade da Água de Piscicultura.

ABSTRACT

In general, conventional procedures employed for the water treatment are inefficient to remove several pollutants. The pisciculture has increased day by day in Brazil, but residues of this activity can compromise the quality of the water, due to large amount of nutrients present in the effluents originated from fish-food. Thus, new strategies for the effluent treatment are necessary, parallel to evaluation of the physico-chemical parameters of these samples. This study was focused on electrooxidation of effluents from the pisciculture activities. We used two materials like anode: ADE($\text{Ti/Ru}_{0,34}\text{Ti}_{0,66}\text{O}_2$, 2.0 cm^2) and DDB (1.5 cm^2), and steel-316 like cathode (2.0 cm^2). The electrolysis experiments were carried out on a single electrochemical cell of 30 mL under stirring and temperature control, for a time of 6.0 hrs. We evaluate the efficiency of the methodology with three current densities (20 , 40 and 60 mA cm^{-2}) at $25 \text{ }^\circ\text{C}$, and with a current density of 20 mA cm^{-2} at $40 \text{ }^\circ\text{C}$. During the experiments, we monitored the pH, OD, DQO, temperature, conductivity, and the potentials of the electrochemical cell and electrode. The concentrations of nitrate, nitrite, ammonium, total phosphorus, and chloride were also analyzed along the time. Both ADE and DDB showed satisfactory results for the oxidation of the organic matter from 30 min of electrolysis, and the procedure performance was so better with the time. The best results, in terms of reduction of the DQO and energetic cost, were observed for a current density of 20 mA cm^{-2} at $25 \text{ }^\circ\text{C}$. During the electrolysis process, it was observed increase of the dissolved oxygen concentration and slight reduction of the conductivity. The concentration of salinity and chloride ions were also reduced due to formation of chloride-derivatives in the electrolytic solution. Using ADE and DDB with 20 mA cm^{-2} at 25°C showed the reduction of the ammonium concentration and increase of the nitrate, nitrite and total phosphorous concentrations, due to degradation of proteins and vitamins from the fish-food. Therefore, the electrooxidation process proposed herein showed satisfactory performance to degrade effluents from the pisciculture activities.

Keywords: Advanced Oxidation Processes, Electrochemistry, Photocatalysis, Pisciculture Water Quality.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

| | |
|---|----|
| FIGURA 1 - Oxidação direta (A) e indireta (B e C). A oxidação indireta divide-se em (B) reversível e (C) irreversível. “P” representa um poluente e “A” um reagente..... | 23 |
| FIGURA 2 - Diagrama de especiação para as espécies de cloro ativo calculado a 25°C e 1 atm..... | 23 |
| FIGURA 3 - Esquema de combustão (5) e converção (6) de compostos orgânicos com geração simultânea de oxigênio (3,4), descarga eletroquímica de H ₂ O (1) e (2) transição do oxigênio do radical hidroxila adsorvido para a estrutura do óxido anódico..... | 25 |
| FIGURA 4 - Esquema representativo dos níveis energéticos quanto a sua diferença entre os materiais condutores, semicondutores e não condutores..... | 26 |
| FIGURA 5 - Mecanismo simplificado para a foto-ativação de um semicondutor..... | 27 |
| FIGURA 6 - Principais estruturas cristalinas do TiO ₂ : (a) anatase; (b) rutilo..... | 29 |
| FIGURA 7 - Representação esquemática do processo de separação de cargas e de geração do radical hidroxila na superfície de um eletrodo contendo filme semicondutor..... | 30 |
| FIGURA 8 - Eletrodo de ADE..... | 38 |
| FIGURA 9 - Eletrodo de DDB..... | 38 |
| FIGURA 10 - Sistema de eletrólise: a) meio reacional da cela de ADE; b) meio reacional da cela de DDB; c) eletrodos de medição de OD, pH e condutividade; d) multímetros; e) medidor multiparamétrico; f) fonte de alimentação..... | 39 |
| FIGURA 11 - Ponto de coleta do tanque de criação de peixe..... | 40 |
| FIGURA 12 - Curvas de polarização linear do ADE (a) e do eletrodo de DDB (b) registradas em 0,1 mol L ⁻¹ de NaCl a 25°C e velocidade de varredura de 50 mV s ⁻¹ | 48 |
| FIGURA 13 - Variação da concentração da remoção da DQO durante seis horas de eletólise em diferentes densidades de corrente a 25°C usando ADE (Ti/Ru _{0,34} Ti _{0,66} O ₂)..... | 50 |
| FIGURA 14 - Remoção da DQO durante seis horas de eletrólise em diferentes densidades de corrente a 25°C usando ADE (Ti/Ru _{0,34} Ti _{0,66} O ₂)..... | 50 |
| FIGURA 15 - Variação da concentração da remoção da DQO durante seis horas de eletólise em diferentes densidades de corrente a 25°C usando DDB..... | 52 |

| | |
|---|----|
| FIGURA 16 - Remoção da DQO durante seis horas de eletólise em diferentes densidades de corrente a 25°C usando DDB..... | 53 |
| FIGURA 17 - Variação da concentração e remoção da DQO durante seis horas de eletólise com densidades de corrente de 20 mA cm ⁻² a 25°C, usando sistema em paralelo ADE/DDB..... | 54 |
| FIGURA 18 - Influência da temperatura na concentração da DQO usando ADE com densidade de corrente de 20 mA cm ⁻² | 55 |
| FIGURA 19 - Influência da temperatura na concentração da DQO usando DDB com densidade de corrente de 20 mA cm ⁻² | 55 |
| FIGURA 20 - Remoção da DQO durante seis horas de eletólise em temperaturas de 25°C e 40°C com densidade de corrente de 20 mA cm ⁻² usando diferentes materiais eletrocatalíticos..... | 56 |
| FIGURA 21 - Variação do pH em função do tempo em diferentes densidades de corrente usando ADE..... | 57 |
| FIGURA 22 - Variação do pH em função do tempo em diferentes densidades de corrente usando DDB..... | 58 |
| FIGURA 23 - Variação do pH em função do tempo de eletrólise com densidade de corrente de 20 mA cm ⁻² a 25°C, usando ADE, DDB e ADE/DDB em paralelo..... | 59 |
| FIGURA 24 - Variação do OD em função do tempo de eletrólise usando ADE em densidades de correntes de 20, 40 e 60 mA cm ⁻² a 25°C e densidade de corrente de 20 mA cm ⁻² a 40°C..... | 60 |
| FIGURA 25 - Variação do OD em função do tempo de eletrólise usando DDB em densidades de corrente de 20, 40 e 60 mA cm ⁻² a 25°C e densidade de corrente de 20 mA cm ⁻² a 40°C..... | 60 |
| FIGURA 26 - Variação do OD em função do tempo de eletrólise usando ADE, DDB e ADE/DDB em paralelo, com densidade de corrente de 20 mA cm ⁻² a 25°C..... | 61 |
| FIGURA 27 - Variação da condutividade em função do tempo de eletrólise usando ADE, em densidades de corrente de 20, 40 e 60 mA cm ⁻² a 25°C e densidades de corrente de 20 mA cm ⁻² a 40°C..... | 62 |
| FIGURA 28 - Variação da condutividade em função do tempo de eletrólise usando DDB, em densidades de corrente de 20, 40 e 60 mA cm ⁻² a 25°C e densidades de corrente de 20 mA cm ⁻² a 40°C..... | 62 |
| FIGURA 29 - Variação da condutividade em função do tempo de eletrólise usando ADE, DDB e ADE/DDB em paralelo, com densidade de corrente de 20 mA cm ⁻² a 25°C..... | 63 |

| | |
|---|----|
| FIGURA 30 - Variação da turbidez ao término de seis horas de eletrólise usando ADE, DDB e ADE/DDB em paralelo, em densidades de corrente de 20, 40 e 60 mA cm ⁻² a 25°C e densidades de corrente de 20 mA cm ⁻² a 40°C..... | 64 |
| FIGURA 31 - Custo em seis horas de eletrólise em diferentes densidades de correntes usando ânodos de ADE..... | 65 |
| FIGURA 32 - Custo em seis horas de eletrólise em diferentes densidades de correntes usando ânodos de DDB..... | 66 |
| FIGURA 33 - Custo em seis horas de eletrólise usando ânodos ADE, DDB e ADE/DDB em paralelo a 20 mA cm ⁻² a 25°C e 40°C e ânodo ADE a 40 mA cm ⁻² em a 25°C..... | 67 |
| FIGURA 34 - Variação da concentração de nitrato usando ânodos de ADE e DDB a 20 mA cm ⁻² a 25°C..... | 68 |
| FIGURA 35 - Variação da concentração de nitrito usando ânodos de ADE e DDB a 20 mA cm ⁻² a 25°C..... | 69 |
| FIGURA 36 - Variação da concentração de amônia usando ânodos de ADE e DDB a 20 mA cm ⁻² a 25°C..... | 70 |
| FIGURA 37 - Variação da concentração de fósforo total usando ânodos de ADE e DDB a 20 mA cm ⁻² a 25°C..... | 71 |
| FIGURA 38 - Variação da concentração de cloreto usando ânodos de ADE e DDB a 20 mA cm ⁻² a 25°C..... | 72 |

ÍNDICE DE TABELAS

| | |
|--|----|
| TABELA 1 - Sistemas típicos de processos oxidativos avançados..... | 21 |
| TABELA 2 - Potencial redox de alguns oxidantes..... | 21 |
| TABELA 3 - Exemplos de compostos já estudados..... | 31 |
| TABELA 4 - Dados referentes à atração do radical hidroxila adsorvido junto à superfície de diversos eletrodos..... | 33 |
| TABELA 5 - Resultado das análises laboratoriais da água de piscicultura..... | 43 |

ÍNDICE DE ABREVIATURAS

APHA - American public health association

CONAMA - Conselho nacional do meio ambiente

EPA - Agência de proteção ambiental

POA - Processos oxidativos avançados

ADE - Ânodos dimensionalmente estáveis

DDB - Diamante dopado com boro

DQO - Demanda química de oxigênio

DBO - Demanda bioquímica de oxigênio

OD - Oxigênio dissolvido

P_T - Fósforo total

UV - Irradiação ultravioleta

BC - Banda de condução

BV - Banda de valência

CVD - Deposição química a vapor

UNT - Unidades nefelométricas de turbidez

MO - Matéria orgânica

CE - Consumo energético

SUMÁRIO

| | |
|--|----|
| 1 INTRODUÇÃO | 15 |
| 2 REVISÃO DE LITERATURA | 19 |
| 2.1 Processos eletroquímicos..... | 19 |
| 2.2 Processos oxidativos avançados (POAs)..... | 20 |
| 2.2.1 Oxidação eletroquímica..... | 22 |
| 2.3 Fotocatálise..... | 26 |
| 2.4 Semicondutores..... | 28 |
| 2.4.1 Fotomineralização de poluentes orgânicos catalisada por TiO ₂ | 31 |
| 2.5 Ânodos dimensionalmente estáveis (ADEs)..... | 32 |
| 2.6 Eletrodo de diamante dopado com boro (DDB)..... | 34 |
| 3 OBJETIVOS | 36 |
| 3.1 Geral | 36 |
| 3.2 Específicos | 36 |
| 4 METODOLOGIA | 37 |
| 4.1 Reagentes e soluções..... | 37 |
| 4.2 Equipamentos utilizados..... | 37 |
| 4.2.1 Caracterização do efluente do viveiro de peixe..... | 37 |
| 4.2.2 Eletrólises..... | 37 |
| 4.3 Procedimento experimental..... | 38 |
| 4.3.1 Construção dos eletrodos de trabalho..... | 38 |
| 4.3.2 Eletrodo de referência..... | 39 |
| 4.3.3 Montagem da cela eletroquímica..... | 39 |
| 4.3.4 Coleta do efluente..... | 39 |
| 4.3.5 Caracterização do efluente..... | 40 |
| 4.3.6 Processo de eletrólise..... | 40 |
| 4.3.7 Limpeza dos eletrodos..... | 41 |
| 4.3.8 Análise da viabilidade econômica..... | 41 |
| 4.3.9 Consumo energético e monitoramento do método..... | 41 |
| 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO | 43 |
| 5.1 Caracterização da água de piscicultura..... | 43 |
| 5.2 Medidas potenciodinâmicas..... | 48 |

| | |
|--|-----------|
| 5.3 Estudo da eletrólise da água do tanque de peixe..... | 48 |
| 5.3.1 Eletrólise com ânodo dimensionalmente estável (Ti/Ru _{0,34} Ti _{0,66} O ₂)..... | 48 |
| 5.3.2 Eletrólise com ânodo de diamante dopado com boro (DDB)..... | 51 |
| 5.3.3 Eletrólise realizada em paralelo utilizando como ânodos o (Ti/Ru _{0,34} Ti _{0,66} O ₂) e (DDB)..... | 53 |
| 5.3.4 Influência da temperatura na eletrólise para ânodos de ADE e DDB..... | 54 |
| 5.3.5 Comportamento do pH na eletrólise com ADE e DDB..... | 56 |
| 5.3.5.1 Comportamento do pH na eletrólise com densidade de corrente de 20 mA cm ⁻² a 25°C, usando ADE, DDB e ADE/DDB em paralelo..... | 58 |
| 5.3.6 Comportamento do OD na eletrólise com ADE, DDB e ADE/DDB em paralelo..... | 59 |
| 5.3.7 Comportamento da condutividade na eletrólise com ADE, DDB e ADE/DDB em paralelo..... | 61 |
| 5.3.8 Comportamento da turbidez na eletrólise com ADE, DDB e ADE/DDB em paralelo..... | 63 |
| 5.3.9 Relação do consumo e custo energético em função da eliminação da matéria orgânica..... | 64 |
| 5.3.9.1 Relação do consumo e custo energético com ânodos de ADE..... | 64 |
| 5.3.9.2 Relação do consumo e custo energético com ânodos de DDB..... | 65 |
| 5.3.9.3 Relação do consumo e custo energético com diferentes materiais eletrocatalíticos a 20 mA cm ⁻² a 25°C e 40°C e 40 mA cm ⁻² a 25°C..... | 66 |
| 5.4 Comportamento dos parâmetros físico-químicos usando ânodos de ADE e DDB a 20 mA cm ⁻² a 25°C..... | 67 |
| 5.4.1 Variação da concentração de nitrato usando ânodos de ADE e DDB a 20 mA cm ⁻² a 25°C..... | 67 |
| 5.4.2 Variação da concentração de nitrito usando ânodos de ADE e DDB a 20 mA cm ⁻² a 25°C..... | 69 |
| 5.4.3 Variação da concentração de amônia usando ânodos de ADE e DDB a 20 mA cm ⁻² a 25°C..... | 69 |
| 5.4.4 Variação da concentração de fósforo total usando ânodos de ADE e DDB a 20 mA cm ⁻² a 25°C..... | 70 |
| 5.4.5 Variação da concentração de cloreto usando ânodos de ADE e DDB a 20 mA cm ⁻² a 25°C..... | 71 |
| 6 CONCLUSÃO..... | 73 |
| REFERÊNCIAS..... | 74 |

1 INTRODUÇÃO

A água é um dos recursos naturais de maior importância para manutenção da vida, ela apresenta um grande valor econômico, ambiental e social, sendo fundamental à subsistência e bem-estar do homem e dos ecossistemas da terra, integrando-se como um bem comum a toda a humanidade. Além de constituir cerca de 60% da composição do corpo humano, chegando a 98% em algumas espécies, ela também é ambiente fundamental para diversas espécies de microrganismos, vegetais e animais, (SPERLING, 2005).

Estima-se que o volume total de água na Terra seja de aproximadamente 1,36 bilhões de Km³, onde 97% compreendem aos oceanos e mares; 2,2% correspondem às calotas polares e apenas 0,8% compreende a água doce. Desta fração, apenas 3% encontra-se na forma de água superficial de fácil extração, os 97% restantes encontram-se em depósitos subterrâneos. A partir destes valores, percebe-se a grande importância de se preservarem os recursos hídricos, e de se evitar a contaminação da água mais facilmente disponível. Além de se constituir o principal componente dos sistemas biológicos, a água apresenta outras importantes utilidades como abastecimento doméstico e industrial, irrigação, preservação da fauna e flora, atividades recreativas, geração de energia elétrica, navegação e atividades aquícolas, (SPERLING, 2005).

Em 2004, a produção aquícola e pesqueira brasileira alcançou um volume de 1.015.916 toneladas representando um acréscimo de 2,6% em comparação a 2003. A aquicultura participou com 26,5% (269.697,50 toneladas) na produção total do Brasil, gerando US\$ 965.627,60. No Brasil, em termos de volume, os principais organismos cultivados, são os peixes (principalmente tilápia, carpas e o tambaqui), o camarão branco do Pacífico (*Litopenaeus vannamei*) e o mexilhão (*Perna perna*), (OSTRENSKY, *et al.*, 2007).

A aquicultura destaca-se como um termo relativamente amplo, que pode ser entendido como cultivo de vegetais ou animais que dependem dos ambientes aquáticos para o desenvolvimento de parte, ou da totalidade do seu ciclo vida, (ANJOS, 2009). É atualmente um dos mais rápidos sistemas de cultivo e produção de alimentos no mundo, abrangendo uma gama muito ampla de diferentes práticas aquícolas em relação às espécies (incluindo algas, moluscos, crustáceos, peixes e outros grupos de espécies aquáticas), e de ambientes e sistemas utilizados com padrões de uso muito distintos dos recursos envolvidos, oferecendo uma variedade de opções para a diversificação de caminhos à produção avançada de alimentos e geração de renda em muitas áreas rurais e peri-urbanas, (FAO, 1997).

A piscicultura é um dos ramos da aquicultura, que se preocupa com o cultivo de peixes. Em conformidade com Ayroza, (2009), a diferenciação dos sistemas de produção está relacionada conforme o grau de interferência do criador no ambiente aquícola (práticas de manejo, densidade de estocagem e uso de insumos), das trocas de água no setor de criação e da produtividade, classificando-se como: extensivo, semi-intensivo e intensivo.

De acordo com Ostrensky *et al.*, (2007), dentre os sistemas de cultivo empregados, destaca-se o uso de viveiros, geralmente manejados em regime semi-intensivo de produção (usados nos cultivos de peixes e de camarões) e os *long-lines* (empregados nos cultivos de mexilhões e ostras). A produção de peixes em tanques-rede apresenta um enorme potencial para se desenvolver no país, desde que sejam desatados os nós burocráticos e legais para legalização do direito ao uso de espaços da união para fins de aquicultura.

Atualmente, a criação de peixes, camarões, mariscos e ostras, contribuem com ¼ da demanda por proteína para alimentar o homem, (NAYLOR, *et al.*, 2001). No entanto, juntamente com o desenvolvimento, muitas preocupações são discutidas sobre os possíveis efeitos dos resíduos oriundos da aquicultura, tanto na produtividade dentro de sistemas de produção como sobre o ecossistema aquático. Assim como qualquer outra atividade de produção, a aquicultura também provoca alterações no ambiente natural gerando impactos, sendo que este conceito não se refere unicamente ao meio biológico. Pode-se dizer que, os impactos ambientais são um conjunto de atividades feitas pelo homem, que geram alterações no meio físico, biológico e socioeconômico, (TANCREDO, 2011).

A aquicultura pode contribuir de forma significativa para a degradação do ambiente, mas é ainda paradoxalmente dependente do fornecimento de águas limpas. Os tradicionais sistemas de produção dominam a produção aquícola em muitas regiões, sendo que isso, aliado a um rápido crescimento de sistemas de cultivo intensivos, por exemplo, muitas vezes podem levar a impactos adversos sobre o ambiente. O cultivo intensivo de peixes e camarão, por exemplo, provoca uma liberação contínua de nutrientes que contribui para a eutrofização, (TROELL, *et al.*, 1999; COELHO, 2005). Grande parte da carga de efluentes, constituídos de materiais particulados, consiste em material fecal e alimentos não consumidos pelos peixes, sendo que a quantidade de fezes e alimentos não consumidos dependerá não só da digestibilidade do alimento, mas também sobre uma série de outros fatores ambientais e formas de manejo, tais como a temperatura e o estado da doença. As rações utilizadas são farinha de peixe ou a base de óleo, incluindo também uma grande variedade de componentes, como o trigo, farelo de soja, farinha de crustáceos, vitaminas, aminoácidos, minerais e pigmentos, (SCOTTISH EXECUTIVE CENTRAL RESEARCH UNIT, 2002).

A crescente degradação dos ambientes aquáticos vem sendo produzida por ação antrópica, causando enriquecimento artificial dos ecossistemas, (OLIVEIRA, 2007). A adição de efluentes orgânicos provoca imediatamente a diminuição de oxigênio nos corpos aquáticos uma vez que o mesmo é utilizado pelas bactérias para degradar a matéria orgânica do meio. A concentração de oxigênio dissolvido em qualquer ponto é dependente da taxa de sua absorção, quer para alimentar o metabolismo aeróbico, ou para reoxidar produtos liberados por bactérias anaeróbias em locais mais profundos no sedimento. Quando a demanda de oxigênio causada pela entrada de matéria orgânica excede a taxa de difusão de oxigênio na água, os sedimentos tornam-se anóxicos e os processos anaeróbios dominam o meio, (SCOTTISH EXECUTIVE CENTRAL RESEARCH UNIT, 2002).

O tratamento de efluentes oriundos da aquicultura para atender a Agência de Proteção Ambiental (EPA) requer a remoção de sólidos sedimentáveis. Muitas vezes o tratamento de nutrientes dissolvidos é obrigatório. Muitos estados estão desenvolvendo normas mais rígidas para demanda biológica de oxigênio (DBO₅), amônia, nitrogênio total, fósforo, sólidos sedimentáveis e suspensos, (CARLBERG, *et al.*, 2002).

O crescimento urbano desordenado com o desenvolvimento econômico, industrial, agrícola, aquícola e tecnológico evidenciam os principais responsáveis pela degradação da qualidade das águas de rios, lagos e reservatórios. Dentre os diversos tipos de fontes de contaminação das águas, uma das que se tem chamado mais atenção de pesquisadores no mundo todo são as provenientes da criação de peixes. O lançamento de efluentes provenientes das atividades de piscicultura nos rios, sem que haja um tratamento prévio, aumenta os níveis de fósforo e nitrogênio, que estão presentes nas rações que alimentam os peixes, (SIMÕES e YABE, 2007).

Segundo Hussar *et al.*, (2003), a deterioração da qualidade das águas superficiais e subterrâneas e a diminuição da disponibilidade dos recursos hídricos apontam para uma tendência de um aproveitamento racional desse recurso precioso, com o mínimo de dano ao meio ambiente.

O aumento de nitrogênio e fósforo, provenientes de várias fontes de águas residuais, resulta em grave eutrofização dos corpos d'água naturais e poluição da água, se tornando um grave problema global, (FENG *et al.*, 2003). Para manter a elevada produtividade dos organismos cultivados em sistemas artificiais, geralmente são introduzidos fertilizantes ricos em nitrogênio, fósforo e suplementado com ração industrializada. Na fertilização em tanques de aquicultura, o excedente em geral, não é aproveitado, e a alimentação por ração seca

aumenta os níveis de amônia no meio, provavelmente em decorrência das excretas dos organismos e dos processos de decomposição, (ANJOS, 2009).

Em geral, os métodos para o tratamento de águas residuais incluem métodos biológicos, tratamento químico com ozônio, cloretos ou coagulantes e tratamento eletroquímico. Embora o tratamento biológico de águas residuais seja importante, não pode remover completamente os componentes solúveis, como os disruptores endócrinos e pesticidas. Uma grande parte do nitrogênio oriundo de águas residuais domésticas e de atividades agropecuárias é encontrada na forma de amônia, que é geralmente tratado por nitrificação e desnitrificação biológica. No entanto, o processo de nitrificação requer um sistema de tratamento e tempo de tratamento mais longo do que o tratamento eletroquímico, resultando em um custo mais elevado. Alternativamente, o tratamento químico envolve a adição de grandes quantidades de produtos químicos, resultando em produtos que não reagiram, sendo descarregada no efluente tratado. Além disso, os métodos químicos e biológicos podem gerar uma quantidade considerável de lamas, que por si só necessita de tratamento. Como os regulamentos ambientais se tornam exigentes, novos processos para o tratamento eficiente de vários tipos de águas residuais a um custo operacional relativamente baixo são necessários. Nos últimos anos, o tratamento eletroquímico ganhou interesse crescente, porque é relativamente econômico e tem uma maior eficiência de tratamento (FENG, *et al.*, 2003).

Muitos estudos têm sido realizados para o desenvolvimento de novas tecnologias buscando minimizar o volume e a toxicidade de efluentes, permitindo, não somente a remoção de substâncias contaminantes, mas sua completa mineralização. A seleção do método baseia-se na composição e natureza da solução a ser tratada, no custo, na seletividade do método e estabilidade dos materiais utilizados no processo, (ALVES, 2010).

Tratamentos convencionais como processos biológicos, físicos e químicos ou suas combinações, em vários casos, não apresentam eficácia ou não são economicamente viáveis. Portanto, há grande interesse quanto ao desenvolvimento de processos alternativos eficientes. Os processos oxidativos avançados (POAs) compõem uma classe especial de técnicas de oxidação que comumente ocorrem à pressão e temperatura ambientes (JUAREZ CARDENA, 2009).

2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 Processos eletroquímicos

Pesquisas recentes têm demonstrado que a eletroquímica apresenta métodos capazes de oferecer alternativas atraentes para o tratamento em efluentes contendo tóxicos e refratários. A eficácia da eletroquímica na oxidação de compostos orgânicos depende de vários fatores, incluindo o material eletrodico, a densidade de corrente, o regime do fluxo dinâmico, o pH e a presença de espécies na solução capazes de atuar como mediadores, onde os mesmos influenciará fortemente tanto na seletividade como na eficiência do processo, (PANIZZA e CERISOLA, 2005; RUPARELIA e SONI, 2012; SCIALDONE, *et al.*, 2009). Na oxidação eletroquímica, o mecanismo é fortemente dependente da natureza e estrutura do material eletrodico, (PANIZZA e CERISOLA, 2009).

Nos últimos anos, os processos eletroquímicos têm recebido uma crescente atenção, pois representam uma alternativa bastante eficiente quanto aos métodos para o tratamento de diversos tipos de efluentes, (RAJESHWAR e IBANEZ, 1997; CHEN, 2004).

Esses métodos apresentam as seguintes vantagens:

- **Versatilidade:** Estes métodos podem ser empregados tanto para tratar efluentes líquidos como sólidos, por oxidação direta ou indireta de substratos, geralmente orgânicos; eletrodeposição e redução de metais e separação de fases. Esses processos podem desempenhar até mesmo a função de biocida.
- **Automaticidade:** A corrente (i) e o potencial elétrico (E) apresentam-se como os dois principais parâmetros nos processos eletroquímicos, sendo de fácil aquisição e controle.
- **Eficiência energética:** Métodos eletroquímicos trabalham a temperaturas baixas se forem comparados a determinados processos, como por exemplo, a incineração. O potencial pode ser controlado e os eletrodos e células podem ser projetados minimizando o consumo de energia.

- **Custos:** Sistemas eletroquímicos são dispendiosos ao serem comparados com sistemas biológicos devido ao alto custo de energia. Suas vantagens, porém, para o tratamento de compostos resistentes à biodegradação, podem torná-los competitivos. Sendo assim, os métodos eletroquímicos poderão ser empregados juntamente com outros métodos como sendo uma das etapas do processo de tratamento, contribuindo para o aumento da eficiência da degradação dos compostos orgânicos e para o abaixamento do custo total do processo de tratamento.

2.2 Processos oxidativos avançados (POAs)

Os processos oxidativos avançados (POAs) são sistemas capazes de gerar *in-situ* oxidantes altamente reativos e não seletivos, destacando-se o radical hidroxila, ($\bullet\text{OH}$), que é um poderoso agente oxidante, sendo capazes de reagir com, praticamente, todos os grupos de substâncias orgânicas e inorgânicas. Estes processos estão se destacando no tratamento de matrizes contaminadas com compostos extremamente tóxicos e recalcitrantes, (RAMÍREZ, *et al.*, 2013; GARCIA-SEGURA, *et al.*, 2012; OTURAN e BRILLAS, 2007; ZHOU, *et al.*, 2011).

Nos últimos anos os Processos Oxidativos Avançados, POAs, têm se destacado como uma tecnologia alternativa para o tratamento de diversas matrizes ambientais. A enorme vantagem que esses processos apresentam está ligada ao fato deles exercerem um tipo de tratamento destrutivo, ou seja, o contaminante não é simplesmente transferido de fase, e sim, degradados através de uma série de reações químicas (HIGARASHI, *et al.*, 2000; MAI, *et al.*, 2010; ROCHA, 2010; JUNIOR, 2010). São tratamentos químicos que podem ser aplicados para remoção de toxicidade, remediação ou purificação, desinfecção, controle de odor e, intensivamente no tratamento de diversas categorias de efluentes, (OPPENLANDER, 2003).

Os Processos Oxidativos Avançados POAs são processos limpos e não seletivos, com capacidade de degradar inúmeros compostos orgânicos e inorgânicos independentemente da presença de outros. Os radicais hidroxilas podem ser gerados através de reações envolvendo oxidantes fortes, como ozônio (O_3), peróxido de hidrogênio (H_2O_2), reagente fenton e fotocatalise com irradiação ultravioleta, (ELAUD, *et al.*, 2011). Essas reações podem ocorrer em meios heterogêneos ou homogêneos, conforme Tabela 1.

TABELA 1 - Sistemas típicos de processos oxidativos avançados

| SISTEMAS HOMOGÊNEOS | | SISTEMAS HETEROGÊNEOS | |
|--|---|-------------------------------------|----------------|
| COM IRRADIAÇÃO | SEM IRRADIAÇÃO | COM IRRADIAÇÃO | SEM IRRADIAÇÃO |
| O_3/UV H_2O_2/UV FEIXE DE ELÉTRONS US H_2O_2/US UV/US | O_3/H_2O_2 O_3/OH^{\cdot} H_2O_2/Fe^{2+} (FENTON) | $TiO_2/O_2/UV$ $TiO_2/H_2O_2/UV$ | ELETRO-FENTON |

Fonte: Huang *et al.*, 1993.

Os Processos oxidativos avançados POAs apresentam-se como processos em fase aquosa que se baseiam em reações intermediárias com a presença do radical hidroxila ($\cdot OH$) altamente reativo provocando a mineralização da matéria orgânica à dióxido de carbono, água e íons inorgânicos, através de reações que envolvem espécies transitórias oxidantes, principalmente os radicais hidroxila, (REZENDE, *et al.*, 2010). Cada espécie possui seu potencial de redução, como apresentado na Tabela 2:

TABELA 2 - Potencial redox de alguns oxidantes

| Espécies | 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 |
| Dióxido de Cloro | 1,57 |
| Cloro | 1,36 |
| Iodo | 0,54 |

Fonte: Pera-Titus *et al.*, (2004).

Devido às características químicas comum dos POAs na geração de radicais hidroxilas, esses processos podem ser usados para diversos tipos de sistemas de tratamento. Radicais hidroxilas são excelentes espécies reativas, pois não possuem seletividade ao ataque de moléculas orgânicas. Além disso, os POAs apresentam uma enorme versatilidade, uma vez que podem oferecer caminhos diferentes na geração de radicais hidroxilas que permitem uma melhor aplicação em sistemas específicos de tratamento, destacando-se principalmente os sistemas heterogêneos com o TiO_2 conforme tratamentos descritos na Tabela 3. Outra vantagem que os POAs apresentam é sua aplicação em efluentes com carga orgânica baixa ($\leq 5.0 \text{ g L}^{-1}$). Os processos de oxidação eletroquímica podem ser utilizados no tratamento de

efluentes com elevadas concentrações de espécies potencialmente poluentes, possibilitando, principalmente, a oxidação dessas espécies orgânicas, (CARDOSO, 2010).

De acordo com Texeira e Jardim, (2004), os processos oxidativos avançados, apresentam algumas vantagens, as quais se destacam:

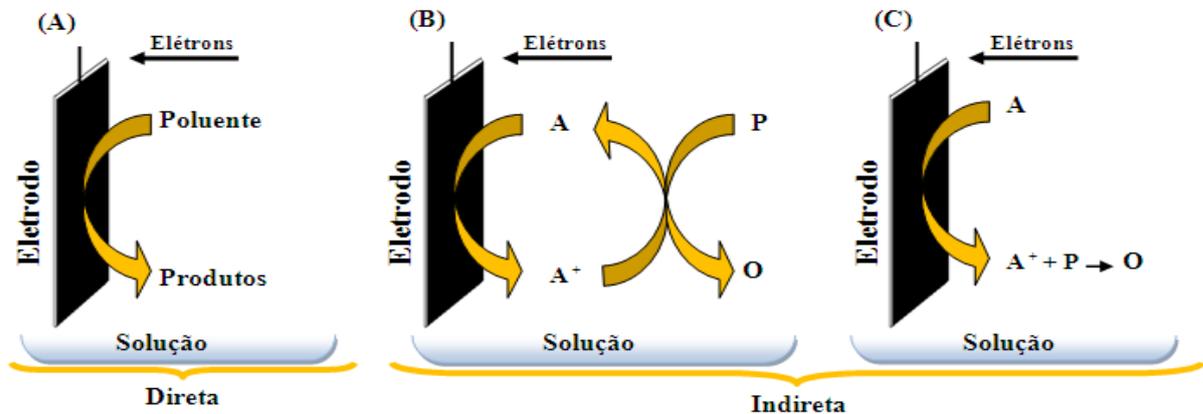
Vantagens do processo:

- Mineralizam o poluente e não somente transferem-no de fase;
- São muito usados para compostos refratários a outros tratamentos;
- Transformam produtos refratários em compostos biodegradáveis;
- Podem ser usados com outros processos (pré e pós-tratamento);
- Tem forte poder oxidante, com cinética de reação elevada;
- Geralmente não necessitam de um pós-tratamento ou disposição final;
- Mineralizam o contaminante e não formam subprodutos, a partir do uso de oxidante suficiente;
- Geralmente melhoram as qualidades organolépticas da água tratada;
- Em muitos casos, consomem menos energia, acarretando menor custo;
- Possibilitam tratamento *in situ*.
- Deve-se usar a quantidade estequiométrica de modo que evite oxidações indesejáveis;
- A taxa de oxidação química é limitada pela taxa de formação dos radicais hidroxilas e é dependente da matéria orgânica existente e da quantidade de oxidante adicionado ao meio.

2.2.1 Oxidação eletroquímica

A oxidação eletroquímica de compostos orgânicos pode ocorrer diretamente ou indiretamente. A direta é quando há oxidação na superfície do eletrodo (ânodo com alta atividade catalítica). Envolve a transferência direta de elétrons ou ainda a reação com radicais, que estão adsorvidos quimicamente na superfície do eletrodo. Já na indireta, a reação ocorre com espécies que são geradas eletroquimicamente no meio e, que são capazes de oxidar os poluentes orgânicos no seio da solução. A principal diferença é o caminho pelo qual o agente oxidante é gerado, que pode ser por simples adição ou pela geração *in situ*, (PANIZZA E CERISOLA, 2009; CHEN, 2004; ALVES, 2010).

Figura 1: Oxidação direta (A) e indireta (B e C). A oxidação indireta divide-se em (B) reversível e (C) irreversível. “P” representa um poluente e “A” um reagente.



Fonte: Adaptado de Rajeshwar *et al.*, (1997).

Em efluentes aquosos, o íon hipoclorito, dentre outros oxidantes, é frequentemente usado caso a oxidação direta não se mostre eficaz, bem como em efluentes industriais. Segue abaixo o mecanismo de eletrogeração do ClO^- em solução aquosa. No ânodo ocorre a oxidação direta do íon cloreto, produzindo cloro solúvel (equação 1); quando a quantidade de cloro solúvel é alta há a formação de bolhas de gás cloro. Esse pode reagir com o íon cloreto e formar tricloreto ou pode ser hidrolisado formando o ácido hipocloroso e íons cloreto (equação 2 e 3), (HERNLEM, 2005; MARTÍNEZ-HUITLE, *et al.*, 2009).

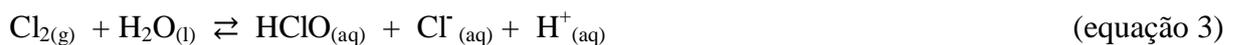
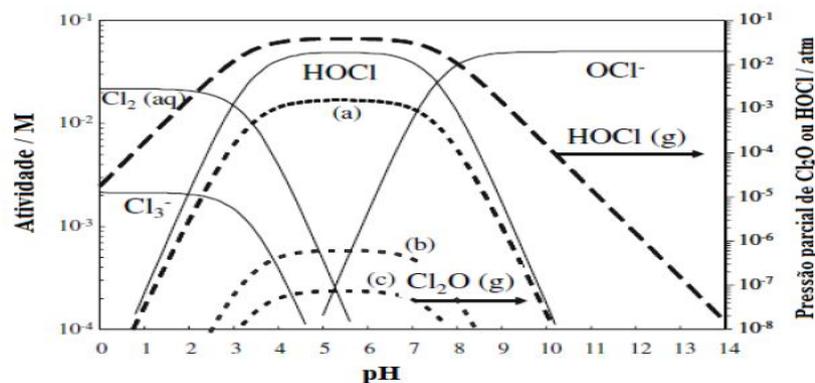


Figura 2: Diagrama de especiação para as espécies de cloro ativo calculado a 25°C e 1 atm.



Fonte: Cheng; Kelsall, (2007)

Uma vez gerado o ácido hipocloroso, ele pode se dissociar, originando o ânion hipoclorito (equação 4). A geração de todas as espécies de cloro (Cl_2 , HClO e ClO^-) dependem do pH conforme (Figura 2). Espécies predominantes até pH próximo de 3 são Cl_2 , entre pH entre 3-8 o HClO , e o ClO^- em $\text{pH} > 8$. (BOXALL, *et al.*, 1992 Apud MARTÍNEZ-HUITLE, *et al.*, 2009).

A taxa de oxidação na eletrólise direta é dependente da atividade do eletrodo, taxa de difusão dos poluentes e densidade de corrente. Assim, um ânodo adequado deve conter propriedades como: estabilidade contra corrosão e alto sobrepotencial de oxigênio, (JUTTNER, *et al.*, 2000). Já na eletrólise indireta, fatores como: pH, temperatura e taxa de difusão de oxidantes gerados determinam a taxa de oxidação, (MOHAN, *et al.*, 2007).

O mecanismo de oxidação indireta dos poluentes prevalece sobre o direto devido a elevada concentração de moléculas de H_2O que estão adsorvidas na superfície do semicondutor, gerando no meio reacional um número maior de radicais ($\bullet\text{OH}$), (BUTH, 2009).

Em conformidade com Comninellis (1994), a oxidação eletroquímica direta de substâncias orgânicas pode acontecer em três principais passos e entre outras interações, ocorrendo por meio de um mecanismo pelo qual a primeira etapa que ocorre é a oxidação de moléculas de água sobre a superfície do eletrodo (MO_x) de acordo com a (equação 5).



Em seguida, o mecanismo depende totalmente da natureza do eletrodo. Para óxidos que não possuem estado de oxidação maiores, o sítio $\text{MO}_x(\bullet\text{OH})$ se tornará espécie catalítica. Os radicais hidroxilas adsorvidos poderão interagir com oxigênio, que estão presente no ânodo oxidado, com possível transição do oxigênio do ($\bullet\text{OH}$) para a estrutura do óxido anódico, dando formação a um óxido superior de acordo com a (equação 6).



O óxido superior formado possui a capacidade de oxidar compostos orgânicos (R) sem promover a mineralização total, esses processos ocorrem com espécies dispersas no meio reacional de acordo com a (equação 7).



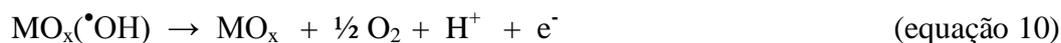
Os óxidos superiores apresentam dois importantes papéis, onde o primeiro é ser responsáveis pela oxidação de substâncias orgânica, e o segundo de ser responsáveis pelo desprendimento de oxigênio, podendo intervir na eficácia da oxidação dos compostos orgânicos, a medida que também utilizam a espécie $MO_{(x+1)}$, de acordo com a (equação 8).



Na presença de substâncias orgânicas, o radical hidroxila pode ocasionar uma combustão completa dos compostos orgânicos existentes no meio, de acordo com a (equação 9).

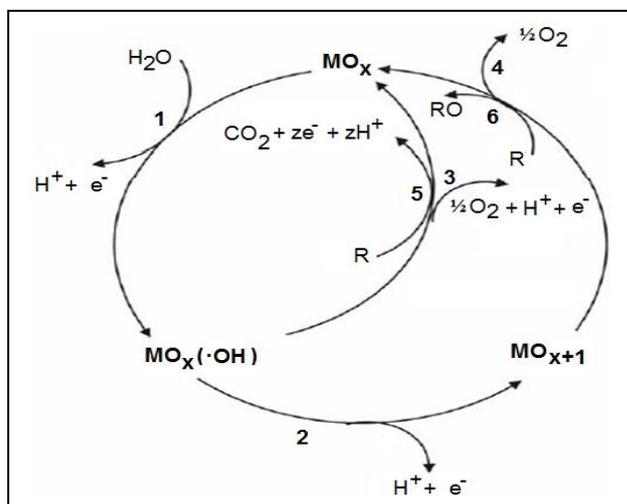


Todas as reações podem exercer influência durante a oxidação da matéria orgânica, bem como as reações de mineralização da matéria orgânica ocorrendo em paralelo à evolução de oxigênio (equação 10).



A Figura 3 demonstra o mecanismo que ocorre na oxidação eletroquímica de substâncias orgânicas em soluções aquosas, proposto por Comminellis. Este mecanismo considera a natureza do material eletródico e a oxidação das substâncias orgânicas que ocorre simultaneamente com o desprendimento de oxigênio (RDO).

Figura 3: Esquema de combustão (5) e converção (6) de compostos orgânicos com geração simultânea de oxigênio (3,4), descarga eletroquímica de H_2O (1) e (2) transição do oxigênio do radical hidroxila adsorvido para a estrutura do óxido anódico.



Fonte: Comminellis, (1994).

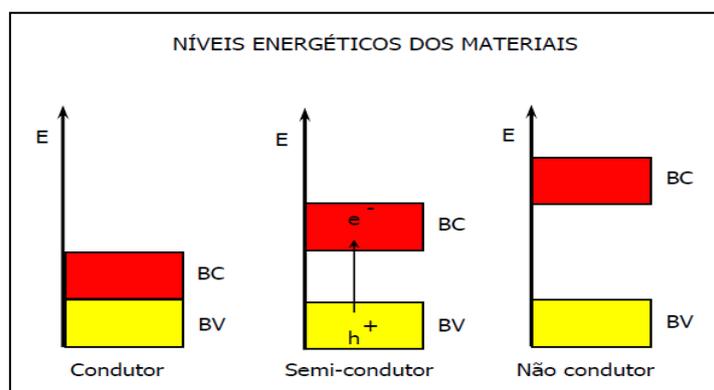
2.3 Fotocatálise

As reações fotocatalíticas são aquelas em que partículas de um semicondutor absorvem um fóton de luz. Quando esse semicondutor é irradiado com energia igual ou superior à sua energia de *bandgap*, o elétron é excitado, ocorrendo a transferência do elétron da banda de menor energia (BV) para a banda de maior energia (BC), formando assim o par elétron/lacuna (e_{BC}^- / h_{BV}^+), podendo iniciar processos de oxidação e/ou redução de substratos adsorvidos, (GRABOWSKA, *et al.*, 2012; ROCHA, 2010; PARMON, 1997; LIQIANG, *et al.*, 2006; NI, *et al.*, 2007; GRABOWSKA, *et al.*, 2012; KIM e CHOI, 2010).

De acordo com Texeira e Jardim, (2004), temos a classificação dos catalisadores quanto à condutividade elétrica pode ser:

- **Condutores** - os níveis de energia são contínuos, não havendo separação entre a BV e a BC;
- **Semicondutores** - há uma descontinuidade de energia entre as bandas de BV e BC, onde os elétrons, em algumas condições, podem superá-la, sendo promovidos da BV para a BC, originando um par elétron/lacuna (e^-/h^+) e, com isso, apresentar condutividade elétrica;
- **Não condutores** - há uma descontinuidade enorme de energia entre as bandas, tornando-se impossível a promoção eletrônica.

Figura 4: Esquema representativo dos níveis energéticos quanto a sua diferença entre os materiais condutores, semicondutores e não condutores.



Fonte: Davis, *et al.*, (1989).

Em conformidade com Rocha (2010), a foto-catálise heterogênea envolve a irradiação de um foto-catalisador (semicondutor inorgânico). Há uma variedade de catalisadores que são utilizados para tais objetivos como: (TiO_2 , ZnO , WO_3 , CdS , ZnS ,

SrTiO₃ e Fe₂O₃). O dióxido de titânio tem sido o mais ativo na degradação de substâncias orgânicas. Uma ilustração do mecanismo para a foto-ativação com o TiO₂ (equação 11) está representado na Figura 5:

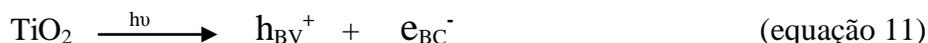
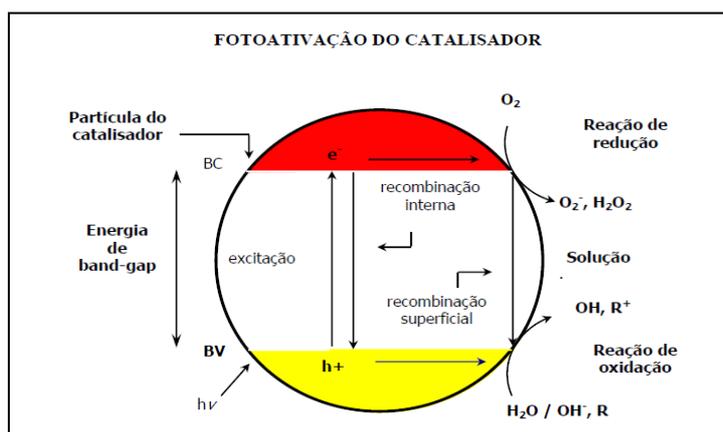


Figura 5: Mecanismo simplificado para a foto-ativação de um semiconductor.



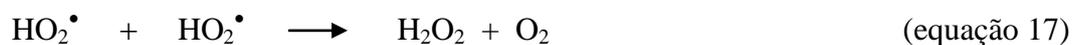
Fonte: Ni, *et al.*, (2007); Hoffmann, *et al.*, (1995).

O par elétron-lacuna pode sofrer uma recombinação interna que irá gerar calor (equação 12) ou se deslocar para a superfície do semiconductor, onde o elétron (e_{BC}^-) pode participar da reação de redução com o oxigênio originando o íon radical superóxido $\text{O}_2^{\bullet-}$, segundo a (equação 13). A lacuna (h_{BV}^+) pode participar de reações de oxidação, com espécies como a H_2O adsorvida e OH^- da superfície do catalisador, segundo as (equações 14 e 15), (KIM e CHOI, 2010; MATTHEWS, 1984; AL-EKABI E SERPONE, 1988; MORAIS, 2010).



O processo de recombinação do par elétron-lacuna será impedido devido a presença de oxigênio que consumirá o elétron (e_{BC}^-) conforme a (equação 13). Esta redução antecede uma série de reações que levam à formação e quebra de peróxido de hidrogênio, onde esta quebra resultará na geração de radicais hidroxila que são essenciais para a

degradação de compostos orgânicos. Estas reações são ilustradas segundo as (equações de 16 a 21), (TEXEIRA E JARDIM, 2004; MORAIS, 2010; OKAMOTO, *et al.*, 1985)



2.4 Semicondutores

Para aplicações fotocatalisadas, o catalisador deve se comportar como um semicondutor, oferecendo a capacidade de promover elétrons. Essa promoção deve ser realizada por meio da energia fornecida por um fóton, para que o catalisador seja ativado. Os semicondutores consistem de materiais cristalinos sólidos, cuja condutividade elétrica situa-se entre a de um material condutor e isolante. Os óxidos e sulfetos são exemplos disso, como por exemplo: TiO_2 , ZnO , CeO_2 , WO_3 , $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, CdS , ZnS , SiO_2 , dentre outros, (GOGATE, *et al.*, 2004; MIHAYLOV, *et al.*, 1993).

Os fotocatalisadores mais atrativos são os óxidos de titânio e de zinco, pois são menos nocivos para o ambiente, são bem mais baratos e fáceis de serem recuperados. Eles têm sido utilizados com sucesso para extinguir contaminantes não biodegradáveis em ambiente aquáticos. O óxido de zinco (ZnO) em soluções aquosas iluminadas é geralmente instável, principalmente em valores baixos de pH. O óxido de tungstênio (WO_3), apesar de ser apropriado para iluminação solar, é geralmente menos ativo fotocataliticamente que o TiO_2 , (MORAIS, 2010).

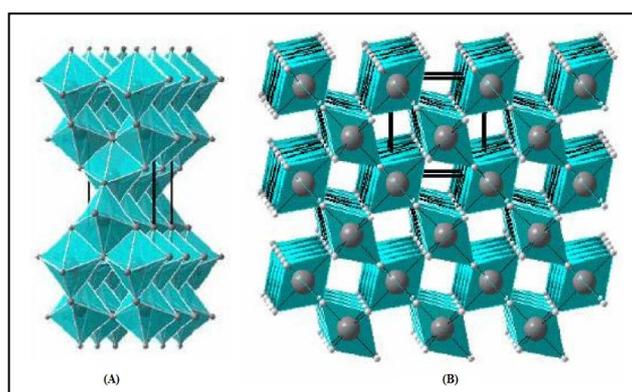
Um catalisador deve oferecer algumas características importantes, tais como: distribuição uniforme de poros, área superficial elevada, geometria esférica, e ausência de porosidade interna. É importante destacar o dióxido de titânio (TiO_2) entre todos os catalisadores citados, pois inúmeras pesquisas já realizadas apontam como o de maior rendimento e aplicabilidade para os processos de foto-catálise heterogênea. Seu poder de degradar contaminantes em meio aquoso ocorre em virtude da sua alta estabilidade química e

poder de oxidação. Outras características apresentadas e que favorecem fortemente ao processo são: natureza não tóxica; insolubilidade em água; baixo custo; alta resistência química (corrosão) e mecânica; possibilidade de imobilização; alta atividade catalítica, fotoestabilidade, estabilidade química em ampla faixa de pH e possibilidade de ativação por luz solar, (BUTH, 2009; ALMQUISTA e BISWASB, 2001; NOGUEIRA e JARDIM, 1998).

Além da larga escala na aplicação em processos de fotocatalise, o dióxido de titânio (TiO_2) também é empregado em outros processos tecnológicos como degradação de cianotoxinas e inativação de bactérias, (SENOGLES, *et al.*, 2001).

A estrutura cristalina do óxido de titânio (TiO_2) pode se apresentar em três diferentes formas alotrópicas: rutilo (tetragonal), anatase (tetragonal) e brookita (romboédrica). A forma menos utilizada entre todas é a brookita, enquanto as estruturas anatase e rutilo são bastante citados em diversos estudos sobre fotoeletroquímica e fotocatalise. As propriedades do anatase a tornam mais ativa, pois apresenta melhor desempenho na formação do radical ($\cdot\text{OH}$), destacando-se pela elevada capacidade de fotoabsorver o oxigênio molecular e suas formas ionizadas e pela sua baixa recombinação elétron-lacuna. As configurações das demais não permitem adsorver o oxigênio, levando a uma elevada taxa de recombinação dos elétrons com a vacância. A Figura 6 apresenta as duas principais estruturas das geometrias cristalinas do dióxido de titânio, (LI, *et al.*, 2012; BUTH, 2009; MORAIS, 2010).

Figura 6: Principais estruturas cristalinas do TiO_2 : (a) anatase; (b) rutilo.



Fonte: Buth, (2009).

O óxido de titânio na forma de degussa P25 é o mais frequentemente usado, sendo sua composição de aproximadamente 80% anatase e 20% rutilo, apresentando uma área superficial específica de cerca de $50\text{m}^2\text{g}^{-1}$, (BOWERING, *et al.*, 2006; JANUS e MORAWSKI, 2007).

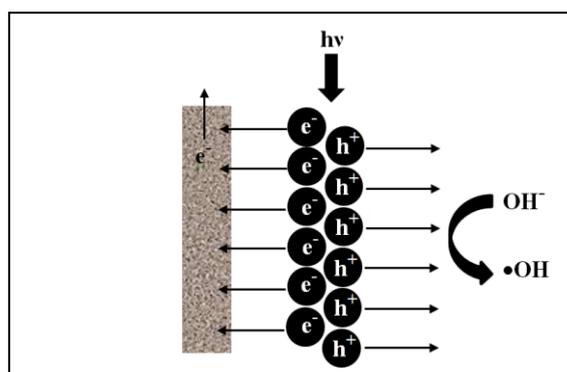
O material degussa P25 apresenta uma maior atividade catalítica do que a sua fase homóloga pura. A explicação tradicional para o aumento da atividade de P25 é que o rutilo atua como um dissipador de elétrons, impedindo a recombinação de pares elétron-lacuna, enquanto a anatase atua como um componente ativo, permitindo a lacuna para mover para a superfície, (LI, *et al.*, 2012).

O dióxido de titânio (TiO_2) em pH 6,5 apresenta ponto de carga zero (pH_0); sendo assim, a estrutura superficial do (TiO_2) fica carregada negativamente em pH acima do pH_0 e carregada positivamente em pH abaixo do pH_0 , conforme ilustrado nas equações 22 e 23 (HASNAT, *et al.*, 2007; SOHRABI e GHAVAMI, 2008).



De acordo com Bonancea, (2010), a degradação fotoeletroquímica inclui-se como parte de estudo dos processos de catálise heterogênea. Nesse processo, a aplicação externa de um potencial anódico contribuirá significativamente no processo de degradação, que ocorrerá por dois princípios, sendo o primeiro por maximizar o processo de separação de cargas, coletando os elétrons fotogerados, e, o segundo ocorrendo paralelamente favorecendo o aparecimento de outras espécies de alto poder oxidante. Essa configuração permite que haja uma separação mais efetiva das cargas fotogeradas, um aumento do tempo de meia vida do par elétron-lacuna, favorecendo a eficiência do processo. Teoricamente, a preservação das lacunas se dão pela migração preferencial para a superfície do TiO_2 , enquanto os elétrons são descarregados eletroquimicamente. Um esquema apresentado abaixo demonstra o isolamento de cargas em processos fotoeletroquímicos.

Figura 7: Representação esquemática do processo de separação de cargas e de geração do radical hidroxila na superfície de um eletrodo contendo filme semiconductor.



Fonte: Kamat, (2002).

2.4.1 Fotomineralização de poluentes orgânicos catalisada por TiO_2

TABELA 3: Exemplos de compostos já estudados.

| CLASSES | EXEMPLOS |
|--------------------------------|---|
| Alcanos | metano, isobutano, pentano, isoctano, heptano, n-dodecano, ciclohexano, metilciclohexano, 1,4-metilciclohexano, parafina |
| Haloalcanos | mono-, di-, tri-, e tetra clorometano, fluortriclorometano, 1,1- e 1,2-dicloroetano, 1,1,1,2- e 1,1,2,2 tetracloroetano, pentacloroetano, 1,1- e 1,2-dibromoetano, tribromoetano, 1,2- dicloropropano, 1-bromododecano, 1,1-difluoro-1,2-dicloroetano, 1,1-difluoro-1,2,2-tricloroetano, 1,1,1-trifluoro-2,2,2-tricloroetano. |
| Álcoois alifáticos | metanol, etanol, ciclobutanol, 2-propanol, butanol, 1,4-pentadiol, 2-butoxietanol, dodecanol, glucose, sucrose, álcool isopropílico, n-propílico, benzílico. |
| Ácidos carboxílicos alifáticos | fórmico, etanóico, dimetiletanóico, mono-, di- e tricloroetanóico, propanóico, butanóico, dodecanóico, oxálico. |
| Alcenos | propeno, ciclohexeno |
| Haloalcenos | percloroetano, 1,1-dicloroetano, 1,1,1- e 1,1,2- tricloroetano, tetracloroetano, mono-, di- e tetra- fluoreteno, 3,3,3-trifluorpropeno, hexafluorpropeno. |
| Aromáticos | benzeno, naftaleno |
| Haloaromáticos | clorobenzeno, bromobenzeno, 2-, 3-, e 4-clorofenol, 2,4- e 3,4- diclorofenol, 2,4,5- e 2,4,6-triclorofenol, pentaclorofenol, 2-, 3-, e 4-fluorfenol, 2,4- e 3,4-difluorfenol, 2,4-dinitrofenol, 1,2-diclorobenzeno, 1,2,4-triclorobenzeno, 2,3- e 3,4-dicloronitrobenzeno, 1,2-dicloronitrobenzeno. |
| Fenóis | fenol, hidroquinona, metilhidroquinona, catecol, 4-metil catecol, 4-nitrocatecol, resorcinol, 2-naftol, o-, m- e p-cresol. |
| Ácidos carboxílicos aromáticos | benzóico, 4-amino benzóico, 3-cloro-4-hidroxibenzóico, ftálico, salicílico, m- e p-hidroxibenzóico, 3-clorohidroxibenzóico. |
| Polímeros | polietileno, PVC. |
| Surfactantes | SDS, éter p-nonil fenil polioxietileno, polietileno glicol, éter p-nonil fenil, dodecil benzeno sulfonato de sódio, benzil dodecil dimetil cloreto de amônia, éster p-nonil fenil poli(oxietileno), benzeno sulfonato de sódio, paraxon, malation, 4-nitrofenil etil fosfinato, 4-nitrofenil isopropil fosfinato, 1-hidroxietano-1,1- difosfonato, 4-nitrofenil dietil fosfato, trimetil fosfato, trimetil fosfito, dimetil amônia fosfoditionato, tetrabutil amônia fosfato. |
| Herbicidas | metil viologen, atrazina, simazina, prometon, propetrina, bentazon |
| Pesticidas | DDT, paration, lindane |
| Corantes | azul de metileno, rodamina B, alaranjado de metila, fluoresceína, umbelliferone. |

Fonte: Teixeira e Jardim, (2004).

2.5 Ânodos dimensionalmente estáveis (ADEs)

De acordo com Trasatti, (2000), os primeiros experimentos sobre as propriedades fundamentais das ADEs começaram em 1967 em Milão na Itália e os primeiros trabalhos descrevendo as suas propriedades fundamentais apareceram em 1971.

Os ânodos dimensionalmente estáveis (ADEs, do inglês - *Dimensionally Stable Anodes* (DSA[®])) podem ser considerados como parte importante de estudo dentro da eletroquímica. Dentre os diversos tipos de eletrodos, os ADE têm oferecido resultados bastante promissores, promovendo diversas investigações, (RAJKUMAR, *et al.*, 2007).

Os ânodos dimensionalmente estáveis (ADEs) possuem uma estrutura constituída de uma base metálica, frequentemente o titânio (Ti), sobre os quais é depositado por decomposição térmica uma mistura de óxidos. Os ADEs possuem uma camada constituída por uma mistura óxidos com propriedades catalíticas (RuO_2 e IrO_2) e óxidos que promovem estabilidade mecânica (TiO_2 e Ta_2O_5), necessários para reforçar a aderência da mistura no suporte e aumentar a estabilidade dimensional. Além disso, pode-se também utilizar aditivos moduladores das propriedades elétricas. Diversos semicondutores, entre eles o óxidos de SnO_2 , Co_3O_4 , Nb_2O_5 , PtOx , CeO_2 , ZrO_2 , são aplicados como aditivos, resultando em um melhoramento na eficiência eletroquímica. Uma característica interessante destes eletrodos é seu comportamento pseudo capacitivo, (CARVALHO, *et al.*, 2006; TRASATTI, 2000; RUPARELIA e SONI, 2012; ALVES, 2010).

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

Um catalisador deve apresentar algumas características importantes, como elevada área superficial, distribuição uniforme de poros, geometria esférica, e ausência de porosidade interna. Entre todos os catalisadores utilizados, a maioria das pesquisas realizadas apontam para o dióxido de titânio (TiO_2) como o de maior rendimento e aplicabilidade para os processos nos ADEs. O seu poder de degradação ocorre devido a sua alta estabilidade química e poder de oxidação. Outras características apresentadas e que favorecem fortemente ao processo são: atoxicidade; insolubilidade em água; baixo custo; alta resistência química (corrosão) e mecânica; possibilidade de imobilização; alta atividade catalítica e possibilidade

de ativação por luz solar. Estudos apontam também como o mais vantajoso quando se deseja tratar processos de grande escala e para tratamento de efluentes, (BUTH, 2009).

De acordo com Kapalka, *et al.*, (2008), quanto maior for o potencial de oxidação do eletrodo e também o potencial de desprendimento de oxigênio, mais fraca será a interação do radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$) com a superfície do ânodo de diversos materiais eletródicos em meio ácido.

TABELA 4: Dados referentes à atração do radical hidroxila adsorvido junto à superfície de diversos eletrodos.

| Eletrodo | Potencial de oxidação (V) | Sobrepotencial de desprendimento de O_2 (V) | Força de Adsorção $\text{M} - (\cdot\text{OH})$ | Capacidade oxidante do ânodo |
|---|---------------------------|--|---|------------------------------|
| $\text{RuO}_2 - \text{TiO}_2$ (DSA - Cl_2) | 1,4 - 1,7 | 0,18 | Forte | Baixa |
| $\text{IrO}_2 - \text{Ta}_2\text{O}_5$ (DSA - O_2) | 1,5 - 1,8 | 0,25 | ↑ | ↓ |
| Ti/Pt | 1,7 - 1,9 | 0,30 | | |
| Ti/ PbO_2 | 1,8 - 2,0 | 0,50 | | |
| $\text{SnO}_2 - \text{Sb}_2\text{O}_5$ | 1,9 - 2,2 | 0,70 | ↓ | Alta |
| p-Si/BDD | 2,2 - 2,6 | 1,30 | | |

Fonte: Kapalka, *et al.* (2008).

De acordo com Santos, (2006), os ânodos dimensionalmente estáveis (ADEs) apresentam algumas características favoráveis, no que diz respeito a sua extensa área superficial que são decorrentes da técnica de decomposição térmica, originando na camada de óxido inúmeras fendas, fissuras e micro-rachaduras. Estes fatores ocorrem principalmente devido as diferenças no coeficiente térmico dos óxidos constituintes e da propriedade de segregação apresentada por alguns deles. Assim, algumas vantagens que os ADEs podem apresentar são:

- Sobrepotencial anódico reduzido;
- Estabilidade dimensional, permitindo desenho mais favorável de célula industrial;
- Maior tempo de durabilidade;
- Facilidade de ser empregado como tela expandida, resultando em uma forma física que favorecendo a liberação do gás produzido;

- Mais leve e maior versatilidade de fabricação de acordo com a exigência do desenho da célula;
- Maior atividade de área eletroquímica;
- Operação com menos custo;
- Baixo consumo de energia.

2.6 Eletrodo de diamante dopado com boro (DDB)

Nos últimos anos, tem sido dada uma grande atenção na utilização de eletrodos de diamante dopado com boro, DDB, onde esse material eletródico tem se destacado de forma atrativa dentre os diversos materiais aplicados na oxidação eletroquímica de vários refratários e/ou compostos orgânicos tóxicos, intensificando como área de grande interesse de estudo, (PANIZZA e CERISOLA, 2005; COSTA, *et al.*, 2009).

O diamante apresenta diversas propriedades tecnológicas interessantes, tais como: transparência óptica, elevada resistência elétrica, alta dureza, baixo coeficiente de expansão térmica, elevada velocidade de propagação do som, baixa fricção, e é quimicamente inerte, (MONTILLA, *et al.*, 2002; RAMÍREZ, *et al.*, 2013). Além disso, comporta-se como um isolante elétrico, por apresentar um *bandgap* superior a 5 eV, tornando-o indisponível para atuar como um material eletródico. No entanto, podem se tornar condutores quando dopados com alguns elementos que apresentem alto valor de *bandgap*. Uma grande parte dos trabalhos tem comprovado bons resultados quando boro é empregado como dopante, sendo a Deposição Química a Vapor (CVD) o melhor método para fabricação de diamante, (CARDOSO, 2010).

Com o interesse de descobrir um material anódico com alta estabilidade e alta atividade orgânica para o processo de oxidação, diversos eletrodos foram testados, mas alguns deles demonstraram uma rápida perda de atividade devido à incrustações na superfície; outros apresentaram apenas a oxidação seletiva, outros liberaram íons tóxicos e outros mostraram uma vida útil limitada. Diferentemente, o diamante dopado com boro DDB, apresentou uma alta estabilidade anódica e largo potencial de descarga de água; sem dúvida, mostrou-se como um excelente material para a combustão completa da matéria orgânica no tratamento de efluente e de desinfecção da água, (PANIZZA e CERISOLA, 2005).

De acordo com Cardoso, (2010), são propostos alguns mecanismos para a oxidação de compostos orgânicos com evolução concomitante de oxigênio, gerados a partir da descarga de água, conforme ilustrados a seguir. A primeira reação (equação 24) representa a

formação dos radicais hidroxilas na superfície do eletrodo proveniente da reação de oxidação das moléculas de água.



Após a formação dos radicais hidroxilas, observa-se que eles podem ser consumidos de acordo com a reação de oxidação de compostos orgânicos (equação 25), ou com a reação de desprendimento de oxigênio (equação 26).



Ainda pode acontecer, a participação do oxigênio molecular no processo de oxidação dos compostos orgânicos conforme as reações representadas nas equações 27, 28 e 29.



Os hidroperóxidos orgânicos são relativamente instáveis, onde sua decomposição levará à formação de intermediários que contenha um menor número de carbonos.

3 OBJETIVOS

3.1 Geral

Verificar a eficiência de diferentes materiais eletrocatalíticos no processo de mineralização de compostos orgânicos de efluentes oriundos da água da piscicultura.

3.2 Específicos

- ✓ Realizar a caracterização físico-química e biológica do efluente de viveiros de peixes;
- ✓ Estudar a eficiência na eletrólise com ânodos de ADE ($\text{Ti/Ru}_{0,34}\text{O}_2$ $\text{Ti}_{0,66}\text{O}_2$) e DDB;
- ✓ Determinar os valores de DQO em função do tempo durante o processo de eletrólise;
- ✓ Estudar o processo de eletrólise em diferentes densidades de corrente;
- ✓ Estudar a degradação eletroquímica dos compostos orgânicos;
- ✓ Verificar a viabilidade econômica através das análises realizadas no tratamento eletroquímico.

4 METODOLOGIA

4.1 Reagentes e soluções

As execuções das análises foram feitas a partir de reagentes e soluções de padrão analítico, água deionizada e milli-Q. A metodologia aplicada está descritas no Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (APHA, 2005).

4.2 Equipamentos utilizados

4.2.1 Caracterização do efluente do viveiro de peixe

As análises físico-químicas foram determinadas através de um Espectrofotômetro de UV-Visível constituído de uma fibra ótica, modelo Cary 50 Conc, da marca Varian e um Medidor Multiparamétrico, modelo 5 Star, da marca Orion. Para a determinação da DBO foi usada uma incubadora com controle de temperatura fixa em $20,0^{\circ}\text{C} \pm 0,1^{\circ}\text{C}$ e para DQO, um bloco digestor Termo-reator Aqua Litic AL32.

4.2.2 Eletrólises

Os processos de eletrólises foram realizados em uma cela eletroquímica de compartimento único com volume de 30mL do efluente. Ao sistema foi acoplado um termômetro para acompanhar a variação de temperatura, estando o mesmo sob agitação magnética constante. A temperatura do sistema foi controlada através de um banho termostático. Foi utilizado no processo de eletrólise, uma fonte geradora de corrente, modelo MLP-3305, dois multímetros para controle de corrente, modelo Minipa ET-1110 e um agitador magnético STIRRER, modelo OP-912/3.

Foram utilizados diferentes materiais eletrocatalíticos na realização do processo de eletrólise. O primeiro foi o Ânodo Dimensionalmente Estável ($\text{Ti/Ru}_{0,34}\text{Ti}_{0,66}\text{O}_2$) com área aproximada de $2,0\text{ cm}^2$ paralelo com dois cátodos de aço 316, sendo cada um com área de 4 cm^2 . O segundo foi o Diamante Dopado com Boro (DDB) com área aproximada de $1,5\text{ cm}^2$ paralelo com um cátodo de aço 316 com área de 4 cm^2 . Para o último método, foi utilizado como ânodo o ADE/DDB em paralelo e um cátodo de aço 316 em uma mesma cela eletroquímica, onde foi utilizada a mesma área descrita anteriormente.

4.3 Procedimento experimental

4.3.1 Construção dos eletrodos de trabalho

O eletrodo de ADE é constituído de 34% de óxido de rutênio (RuO_2) e 66% de óxido de titânio (TiO_2), sendo representada por $\text{Ti/Ru}_{0,34}\text{Ti}_{0,66}\text{O}_2$. A construção dos eletrodos se deu a partir de telas de 0,5 mm de espessura de ADE comercial e de uso industrial, sendo fornecidas pela De Nora do Brasil. A estrutura dessa tela apresenta perfurações em toda sua área geométrica, caracterizando uma área aproximada e não real.

Para se construir o eletrodo, recortou-se uma parte da tela com geometria retangular de área aproximada de 2 cm^2 . Para se obter um contato seguro, furou-se uma de suas extremidades para se interligar ao fio de cobre e efetuar a soldagem. Para evitar o contato direto do efluente com a área de soldagem durante a eletrólise, foi utilizada uma resina epóxi incolor que recobriu essa área evitando infiltrações. Após o término da montagem do eletrodo, iniciou-se o processo de limpeza para retirar impurezas que possivelmente se depositaram durante a construção do mesmo. Foi utilizado para a lavagem álcool isopropílico para a retirada de matéria orgânica e, em seguida, água deionizada.

Figura 8: Eletrodo de ADE.



Fonte: Autoria própria (2013).

Foi utilizada uma placa de circuito elétrico para a construção do eletrodo, onde a mesma foi recortada para acoplar o DDB. Para fixar o DDB à placa, e evitar mau contato, foi utilizado uma cola condutora a base de prata. Em seguida, utilizou-se uma resina epóxi que recobriu as bordas do DDB formando uma área de aproximadamente $1,5 \text{ cm}^2$ e, posteriormente, todas as demais áreas do eletrodo, deixando apenas a superfície frontal do DDB livre.

Figura 9: Eletrodo de DDB.



Fonte: Autoria própria (2013).

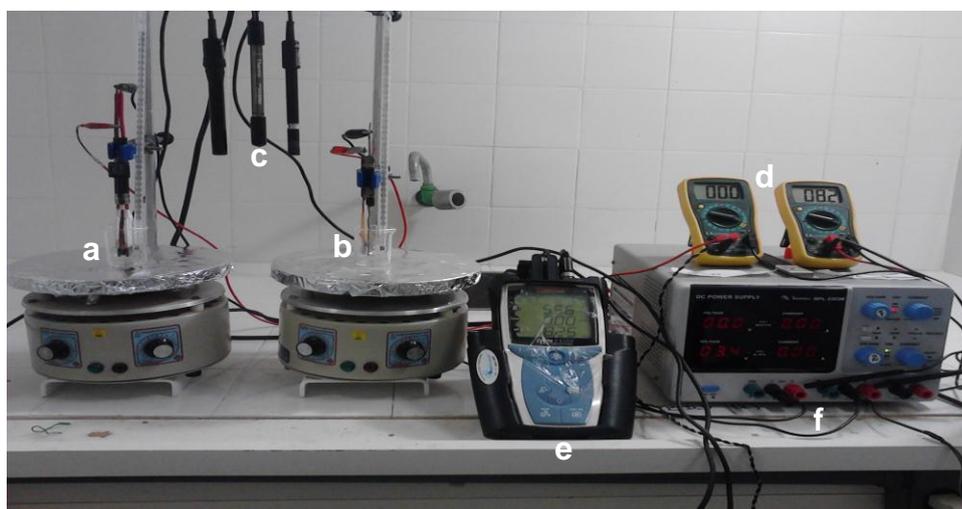
4.3.2 Eletrodo de referência

Como eletrodo de referência, foi utilizado o eletrodo de Ag/AgCl, saturado em uma solução de cloreto de potássio (KCl).

4.3.3 Montagem da cela eletroquímica

Para que os estudos das eletrólises tivessem bons resultados, foi imprescindível que a distância entre os eletrodos ânodo e cátodo estivessem a uma distância satisfatória, que foi em torno de 0,5 cm.

Figura 10: Sistema de eletrólise: **a)** Meio reacional da cela de ADE; **b)** Meio reacional da cela de DDB; **c)** Eletrodos de medição de OD, pH e condutividade; **d)** Multímetros; **e)** Medidor multiparamétrico; **f)** Fonte de alimentação.



Fonte: Autoria própria (2013).

4.3.4 Coleta do efluente

O efluente foi coletado em um tanque escavado de cultivo de peixe. O local é conhecido como Sítio Bela Vista, situado na região rural de Apodi-RN, oeste do estado do Rio Grande do Norte (RN), Brasil. O setor de cultivo está vinculado à Associação de Apicultores de Apodi. Caracteriza-se ao nível de manejo aplicado como semi-intensivo. A produção leva em torno de seis meses para a despesca e gera em média 1500 peixes. O Setor apresenta apenas um tanque de cultivo com dimensões de 20x30 m e uma altura de água de 1,20m.

A coleta foi realizada a uma profundidade de aproximadamente 30 cm da superfície, sendo a mesma conservada sob-refrigeração. Considerando os parâmetros a serem analisados, as amostras puderam ou não ser conservadas.

O tipo de frasco, forma de preservação e prazo para realização das análises de cada parâmetro foi realizado segundo estabelecido na metodologia padrão (APHA, 2005).

Figura 11: Ponto de coleta do tanque de criação de peixe.



Fonte: Autoria própria (2013).

4.3.5 Caracterização do efluente

Os parâmetros que foram analisados são: pH, turbidez, condutividade, oxigênio dissolvido, nitrogênio amoniacal, nitrato, nitrito, fósforo total, cloreto, sólidos totais dissolvidos e suspensos, demanda química de oxigênio (DQO), demanda bioquímica de oxigênio (DBO), coliformes termotolerantes, dentre outros que se fizerem necessários. As análises de DQO foram realizadas durante todo o processo de eletrólise em intervalos de tempo pré-determinados para acompanhar a degradação da matéria orgânica. Os procedimentos experimentais de análise se basearam nas metodologias padrão (APHA, 2005), e os resultados serão comparados com os padrões conhecidos na literatura e no CONAMA.

4.3.6 Processo de eletrólise

As eletrólises foram realizadas em duplicata a uma corrente constante, sendo estudadas as variáveis como a densidade de corrente aplicada e tempo de eletrólise. Os processos de eletrólises foram acompanhados a cada intervalo de tempo de 0,5; 1; 2; 3; 4; 5; e 6 horas nas densidades de corrente de 20, 40 e 60 mA cm⁻². A cada intervalo de tempo foram monitorados parâmetros como: temperatura, pH e oxigênio dissolvido e, retirado 0,5 mL do efluente no processo para o acompanhamento da DQO e dos parâmetros como: nitrato, nitrito,

nitrogênio amoniacal, fósforo total e cloreto. Após a aplicação das três densidades de corrente, foi escolhida aquela que apresentou melhor resultado no processo.

4.3.7 Limpeza dos eletrodos

A limpeza dos eletrodos foi feita após o término da eletrólise, o que garantiu a remoção de substâncias incrustadas em sua superfície. A limpeza passou por duas etapas, sendo a primeira realizada pela introdução dos eletrodos em uma solução de ácido clorídrico 1M durante 5 minutos, seguida da lavagem dos eletrodos com água destilada; na segunda, os eletrodos foram introduzidos em uma solução de Na₂SO₄ 0,1M, nessa etapa foi aplicada uma corrente inversa de 100 mA durante 5 minutos, e por fim fez-se a lavagem dos eletrodos com água destilada.

4.3.8 Análise da viabilidade econômica

A viabilidade econômica foi calculada a partir das análises realizadas, baseado com os custos de energia elétrica gasta e de materiais utilizados.

4.3.9 Consumo energético e monitoramento do método

A eficiência de corrente (EC) é um parâmetro importantíssimo para caracterizar os processos eletroquímicos, onde a mesma é definida como a fração da corrente utilizada para que a reação de interesse ocorra.

A descontaminação da matéria orgânica foi monitorada a partir da redução da Demanda Química de oxigênio (DQO). Os valores da DQO foram obtidos com objetivo de avaliar a Eficiência de Corrente (EC, em %) para a oxidação anódica da água da piscicultura, utilizando a seguinte equação (MARTÍNEZ-HUITLE, *et al.*, 2009):

$$\% EC = \frac{(\Delta DQO).F.V_s}{8.I.t} \times 100$$

Onde: ΔDQO é o decaimento da Demanda química de oxigênio (g O₂ dm⁻³); I é a média da corrente aplicada (A), F é a constante de Faraday (96,487 C mol⁻¹), V é o volume de eletrólito (dm³), 8 é a massa equivalente de oxigênio (g eq.⁻¹) e t (s) é o tempo de eletrólise, permitindo uma determinação da eficiência global do processo.

Com os valores da DQO foi possível também calcular a porcentagem de seu decaimento pela equação (MARTÍNEZ-HUITLE e BRILLAS, 2009):

$$DQO (\%) = \Delta DQO / DQO_0 \times 100$$

Onde: ΔDQO são as mudanças de Demanda Química de Oxigênio no tempo inicial ($t=0$) e final (t), respectivamente, em $g O_2 dm^{-3}$; e DQO_0 é o valor inicial da Demanda Química de Oxigênio antes do tratamento.

Com a equação abaixo podemos calcular o consumo de energia por unidade de ($kWh (kgDQO)^{-1}$) removida (MARTÍNEZ-HUITLE e BRILLAS, 2009):

$$CE = \frac{\Delta E_c \cdot I \cdot t}{\Delta DQO \cdot V_s}$$

Onde: I é a média da corrente aplicada (Amperes), ΔE_c é a média do potencial da célula (Volts), t é o tempo de eletrolise (h), V_s é o volume da solução (dm^{-3}), ΔDQO é o decaimento da Demanda Química de Oxigênio em ($g dm^{-3}$).

Para avaliar o consumo de energia por unidade de volume da água da piscicultura $kWhm^{-3}$ utilizou-se a equação abaixo (MARTÍNEZ-HUITLE, *et al.*, 2009 e 2012):

$$CE = \frac{\Delta E_c \cdot I \cdot t}{1000 \cdot V}$$

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

Uma vez obtido o consumo de energia (CE) em $kWhm^{-3}$, foi possível saber o valor monetário para degradar uma unidade de volume de efluente tratado. A equação é dada pelo CE multiplicado pelo valor monetário do kWh local, dado pela Equação abaixo (RAMALHO, *et al.*, 2010):

$$\text{Custo} = CE \cdot \text{taxa}$$

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização da água de piscicultura

Inicialmente foram realizados estudos para a caracterização dos parâmetros físico-químicos das amostras, onde as análises servirão para comparar a real situação da água do tanque de peixe com as estabelecidas pela legislação vigente do CONAMA - (Resolução nº 430/2011 e nº 357/2005). O efluente deve obedecer aos padrões de lançamentos estabelecidos nesta resolução (Tabela 5), de acordo com a qualidade da classe em que o corpo d'água receptor se encontra.

TABELA 5 - Resultado das análises laboratoriais da água de piscicultura

| Parâmetro | Tanque de Peixe | CONAMA * |
|-----------------------------------|-----------------|----------|
| Nitrato (mgN/L) | 9,9546 | 0,4 |
| Nitrito (mgN/L) | 0,0338 | 0,07 |
| Amônia HN_3 (mg/L) | 0,2652 | 0,4 |
| Fosforo Total (mg/L) | 0,4374 | 0,124 |
| DBO ₅ (mg/L) | 88,736 | ≤ 5 |
| DQO (mg/L) | 465,00 | - |
| Clorofila <i>a</i> (µg/L) | 99,725 | ≤ 30 |
| Cloreto (mg/L) | 978,42 | - |
| OD (mg/L) | 19,184 31,0°C | ≥ 5 |
| Salinidade (mg/L) | 1613,22 | - |
| pH | 6,92 31,0°C | 6,5-8,5 |
| Turbidez (NTU) | 167 | ausente |
| CE (mS/cm) | 3,15 31,0°C | - |
| Odor | Presente | ausente |
| Sólidos Totais (mg/L) | 2623 | ausente |
| Sólidos Totais Inorgânicos (mg/L) | 1398 | ausente |
| Sólidos Totais Orgânicos (mg/L) | 1225 | ausente |

*Padrão- CONAMA (Resolução nº 430/2011 e nº 357/2005)- Águas Salobras - classe 1

Visando avaliar e quantificar os efluentes presentes na água destinada aos cultivos de peixes em tanques de piscicultura, se faz necessário a caracterização físico-química e biológica da água, parâmetro esse adequado para o desenvolvimento da atividade, mantendo-se os padrões de qualidade da água, de acordo com as diversas literaturas.

Os principais impactos negativos dos efluentes das atividades de aquicultura sobre os ecossistemas aquáticos são o aumento das concentrações de nitrogênio e fósforo na água

bem como o acúmulo de matéria orgânica nos sedimentos (REDDLING; MIDLEN, 1997). portanto o tratamento eletroquímico se faz necessário para enquadrar o efluente dentro dos padrões estabelecidos pelo CONAMA. Na piscicultura, a qualidade da água é importante para o cultivo produtivo bem como para o descarte de seus efluentes em corpos d'águas.

Deve-se considerar que o controle da contaminação da água está diretamente relacionado com a proteção a saúde, garantindo o equilíbrio ecológico do meio ambiente e a melhoria da qualidade de vida.

Os parâmetros analisados foram comparados com a resolução CONAMA - (Resolução nº 430/2011 e nº 357/2005), para Águas salobras - classe 1 que estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes. Foram escolhidos os padrões para esse tipo de água por se enquadrar as águas que abastecem a piscicultura.

A influência da temperatura é importante não somente aos parâmetros físicos e químicos, como também ao metabolismo das espécies aquáticas. Os peixes são animais pecilotermos, isto é, a temperatura de seu sangue não é internamente regulada. Em vista disso, a temperatura ambiental tem um intenso efeito sobre o crescimento, a taxa de alimentação e o metabolismo (ANJOS, 2009). Neste trabalho o valor da temperatura do tanque de peixe foi de 31°C.

O pH é um parâmetro importante para o controle da poluição, pois possui um intenso efeito no metabolismo dos organismos aquáticos. A melhor faixa de pH para viveiros de aquicultura é de 7,0 a 8,5. Valores superiores a 11,0 e menores que 4,0 causam mortalidade das espécies aquáticas. Normalmente as águas são ligeiramente alcalinas devido à presença de carbonatos e bicarbonatos (BOYD, 1995). O valor de pH para o tanque de peixe foi 6,92, o que mostra estar de acordo com o estabelecido pelo CONAMA - (Resolução nº 430/2011 e nº 357/2005), para Águas salobras - classe 1, que é no intervalo de 6,5 á 8,5.

A turbidez na água é ocasionada pela presença de material em suspensão, tais como areia, argila, material orgânico e inorgânico finamente dividido, plânctons e outros seres microscópicos. Uma alta turbidez impede a entrada de luz solar no corpo d'água diminuindo consequentemente a fotossíntese; por outro lado uma turbidez muito baixa significa a ausência de fauna e flora assimilável pelos peixes e camarões, (BÉCKER, 2001). O valor obtido no tanque de peixe foi de 167 NTU, o que mostra estar acima do limite estabelecido pelo CONAMA - (Resolução nº 430/2011 e nº 357/2005), para Águas salobras - classe 1, que estabelece como aceitável, sua ausência.

Os sólidos totais, ST, são parâmetros importantes, pois está diretamente relacionado com os parâmetros como OD, pH, taxa de fotossíntese entre outros. Um elevado

valor de ST pode ser danoso para algumas espécies, pois dificulta a fotossíntese e consequentemente reduz a taxa de OD, (BÉCKER, 2001). A presença de sólidos está relacionada a vários tipos de materiais existentes no corpo d'água (SILVA *et al.*, 2011). No entanto, o alto valor da turbidez pode ser um indicativo da enorme quantidade de sólidos totais, fixos e voláteis que foram, respectivamente, 2623, 1398 e 1225 mg/L para o tanque de peixe. Portanto, pode-se dizer que esses valores estão acima do estabelecido pelo CONAMA - (Resolução nº 430/2011 e nº 357/2005), para Águas salobras - classe 1, que determina sua ausência. Outro parâmetro que mostrou valores bem significativos foi a clorofila, onde o resultado estava acima do estabelecido pelo CONAMA - (Resolução nº 430/2011 e nº 357/2005), para Águas salobras - classe 1, que estabelece valores abaixo de 30 µg/L. Os valores obtidos no tanque de peixe foi de 99,725 µg/L.

A condutividade elétrica é uma expressão numérica da capacidade da água conduzir corrente elétrica. Este valor vai depender da concentração total de substâncias dissolvidas e ionizadas, da temperatura em que a medida é realizada, da mobilidade de cada substância iônica dissolvida e de seus estados de oxidação (BÉCKER, 2001). Grandes valores de condutividade indicam grau de decomposição elevado; por outro lado, baixos valores indicam acentuada produção primária (microrganismos aquáticos e algas), se tornando, portanto, uma forma de avaliar a disponibilidade de nutrientes nos ecossistemas aquáticos (LOGATO, 2009). O valor obtido no tanque de peixe foi de (3,15 mS/cm), sendo que não há valor estabelecido pelo CONAMA - (Resolução nº 430/2011 e nº 357/2005), para Águas salobras - classe 1.

O odor e sabor são resultados dos processos naturais advindos de algas, vegetação em decomposição, bactérias, fungos e compostos orgânicos, ou artificiais, decorrentes esgotos domésticos e industriais (SILVA, *et al.*, 2011). Em relação às amostras do tanque de peixe, não foi possível identificar o sabor por medida de proteção, ao contrário do odor, que estava presente; o limite estabelecido pelo CONAMA - (Resolução nº 430/2011 e nº 357/2005), para Águas salobras - classe 1, é a sua ausência.

Os íons cloreto presentes na amostra apresentou valor elevado de 978,42 mg/L e salinidade de 1613,22 mg/L, indicando alta condutividade. Por definição, a salinidade representa os sólidos totais na água após todos os carbonatos terem sido convertidos em óxidos, todos os brometos e iodetos terem sido substituídos pelos cloretos e toda a matéria orgânica oxidada (ANJOS, 2009). A amostra analisada foi enquadrada como águas salobras, por oferecer salinidade superior a 0,5 ‰ e inferior a 30 ‰ conforme estabelecido pelo CONAMA - (Resolução nº 430/2011 e nº 357/2005), para Águas salobras - classe 1.

O oxigênio é o gás mais abundante na água perdendo apenas para o nitrogênio, e o mais importante para a sobrevivência dos organismos aquáticos. As principais fontes de oxigenação da água são a fotossíntese e a difusão do ar atmosférico. Quando os tanques de aquicultura apresentam níveis de OD muito baixo, os organismos cultivados podem estressar-se e até mesmo morrer (ANJOS, 2009). As concentrações de oxigênio devem permanecer o mais próximo possível da saturação, onde abaixamentos entre 4-5 mg/L à noite e elevações para 12-18 mg/L durante o dia são aceitáveis. Podem-se esperar impactos negativos no crescimento e sobrevivência dos organismos, quando as concentrações de OD caem abaixo de 3-4 mg/L (BOYD, 1995). O valor obtido no tanque de peixe foi de 19,184 mg/L, o que mostra estar de acordo com o estabelecido pelo CONAMA - (Resolução nº 430/2011 e nº 357/2005), para Águas salobras - classe 1, que estabelece valor igual ou superior a 5 mg/L.

O nitrogênio amoniacal presente na água encontra-se sob a forma ionizada, (NH_4^+), e não ionizada, (NH_3), que se relacionam entre si por uma reação ácido-base, onde a proporção de $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ dependerá do pH, da temperatura e da salinidade. Os efeitos tóxicos da amônia existente na água estão relacionados principalmente à forma não ionizada, isso devido à facilidade com que esta molécula atravessa as membranas celulares por difusão passiva, (MARACAJÁ, 2010).

Em pH ácido a fração NH_4^+ é predominante no equilíbrio, e em pH básico predomina a fração NH_3 , especialmente a baixas temperaturas, pois nessa condição, os animais diminuem sua capacidade de excretar amônia. Assim, a combinação destes fatores pode aumentar a toxicidade do meio, (ANJOS, 2009). O valor obtido no tanque de peixe foi de 0,2652 mg/L, o que mostra estar de acordo com o estabelecido pelo CONAMA - (Resolução nº 430/2011 e nº 357/2005), para Águas salobras - classe 1, que estabelece valor inferior a 0,4 mg/L.

O Nitrito é o produto intermediário do nitrogênio, tanto pela oxidação da amônia a nitrato como pela redução do nitrato. Nitritos podem ser encontrados na água como produto da decomposição biológica, devido à ação de bactérias ou outros microorganismos sobre o nitrogênio amoniacal, ou originado de efluentes industriais. O efeito mais importante do nitrito em animais aquáticos refere-se à capacidade desta espécie para oxidar a hemoglobina do sangue, convertendo-a em meta-hemoglobina (incapaz de transportar oxigênio), provocando assim a morte dos organismos por asfixia, (ANJOS, 2009). O valor obtido no tanque de peixe foi de 0,0338 mg/L, o que mostra estar abaixo do estabelecido pelo CONAMA - (Resolução nº 430/2011 e nº 357/2005), para Águas salobras - classe 1, que estabelece valor de 0,070 mg/L.

O nitrato é o produto final da oxidação da amônia, sendo a forma mais estável do nitrogênio em meio aquoso. O efeito tóxico do nitrato não é tão importante como o das duas outras formas de nitrogênio em solução aquosa, recomendando-se o uso de fertilizantes à base de nitrato e não de amônia. Contudo, em elevadas concentrações, podem ocorrer efeitos tóxicos e ainda sua conversão a NO_2^- e NH_3 resultando no aumento da toxicidade do meio, (ANJOS, 2009). O valor obtido no tanque de peixe foi de 9,9546 mg/L, o que mostra estar acima do estabelecido pelo CONAMA - (Resolução nº 430/2011 e nº 357/2005), para Águas salobras - classe 1, que estabelece valor de 0,40 mg/L.

O fósforo está entre os resíduos da aqüicultura que podem causar super-florescimento de algas e a super-eutrofização no meio aquático. Descarga indiscriminada no ambiente aquático, especialmente em água doce, é preocupante, uma vez que o fósforo é o nutriente mais limitante para produção primária de algas, sendo o mais impactante, (CYRINO *et al.*, 2010). O valor obtido no tanque de peixe foi de 0,4374 mg/L, o que mostra estar muito acima do estabelecido pelo CONAMA - (Resolução nº 430/2011 e nº 357/2005), para Águas salobras - classe 1, que estabelece valor de 0,124 mg/L.

A DBO pode ser entendida como a quantidade de oxigênio necessária para a oxidação aeróbia da matéria orgânica, através da ação das bactérias. A informação mais importante que esse parâmetro fornece é sobre a fração dos compostos biodegradáveis presentes no efluente, logo, são muito utilizados para avaliar o potencial poluidor de efluentes domésticos e industriais em termos de consumo de oxigênio, (ANJOS, 2009). O valor obtido no tanque de peixe foi de 88,736 mg/L, o que mostra estar muito acima do estabelecido pelo CONAMA - (Resolução nº 430/2011 e nº 357/2005), para Águas salobras - classe 1, que estabelece valor igual ou inferior a 5 mg/L.

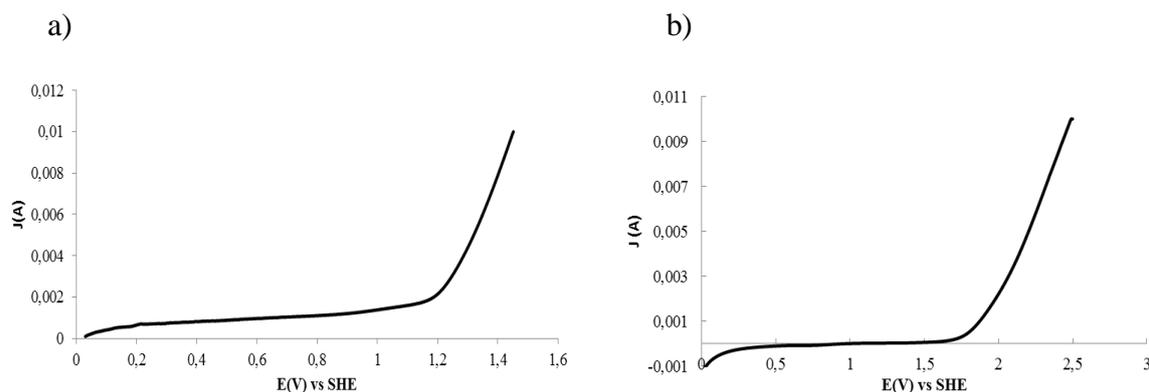
A DQO é a quantidade de oxigênio consumido, em uma amostra de água, como resultado da oxidação da matéria orgânica por um agente oxidante forte, (MORAIS, 2010). O valor obtidos no tanque de peixe foi de 465,0 mg/L, sendo que não há valor estabelecido pelo CONAMA - (Resolução nº 430/2011 e nº 357/2005), para Águas salobras - classe 1.

Para um determinado efluente, se a relação $\text{DQO/DBO} < 2,5$, o mesmo torna-se facilmente biodegradável. Se a relação $5,0 > \text{DQO/DBO} > 2,5$ este efluente exigirá cuidados na escolha do processo biológico para que se obtenha uma remoção satisfatória de matéria orgânica. De acordo com Morais, (2010), o processo biológico terá pouco rendimento se a relação $\text{DQO/DBO} > 5$, sendo necessária a oxidação química como processo alternativo. No caso do efluente em estudo, essa relação apresentou valor de 5,24.

5.2 Medidas potenciodinâmicas

A Figura 12 demonstra o comportamento das curvas de polarização linear dos eletrodos de DDB e ADE com velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} , obtidas à partir de uma solução de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de NaCl . As curvas mostram um aumento do potencial de evolução de oxigênio de $1,2 \text{ V}$ para $1,7 \text{ V}$ vs. $\text{Ag/AgCl/KCl}_{\text{sat}}$ do eletrodo ADE para o de DDB, respectivamente. Isto significa que o ADE apresenta baixo sobrepotencial de evolução de oxigênio e, conseqüentemente, classifica-se como um bom eletrocatalisador para a RDO; enquanto o eletrodo de DDB tem alto sobrepotencial e, portanto, classifica-se como um pobre eletrocatalisador para a RDO, propiciando uma maior eficiência na oxidação da matéria orgânica presente no efluente (PANIZZA E CERISOLA, 2009).

Figura 12: Curvas de polarização linear do ADE (a) e do eletrodo de DDB (b) registradas em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de NaCl a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ e velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} .



Fonte: Autoria própria (2013)

5.3 Estudo da eletrólise da água do tanque de peixe

5.3.1 Eletrólise com ânodo dimensionalmente estável ($\text{Ti/Ru}_{0,34}\text{Ti}_{0,66}\text{O}_2$)

Todo o processo de eletrólise foi acompanhado com base na redução da DQO, ficando evidente o decaimento gradativo durante todo o processo dentro do tempo estimado de seis horas. Nesse estudo, foi possível avaliar a influência da densidade de corrente na eficiência do processo oxidativo, onde os resultados obtidos mostraram variações na remoção da DQO. Dois fatos bastante interessantes foram observados no processo, o primeiro foi uma diminuição bastante significativa na primeira meia hora de eletrólise, nas três diferentes

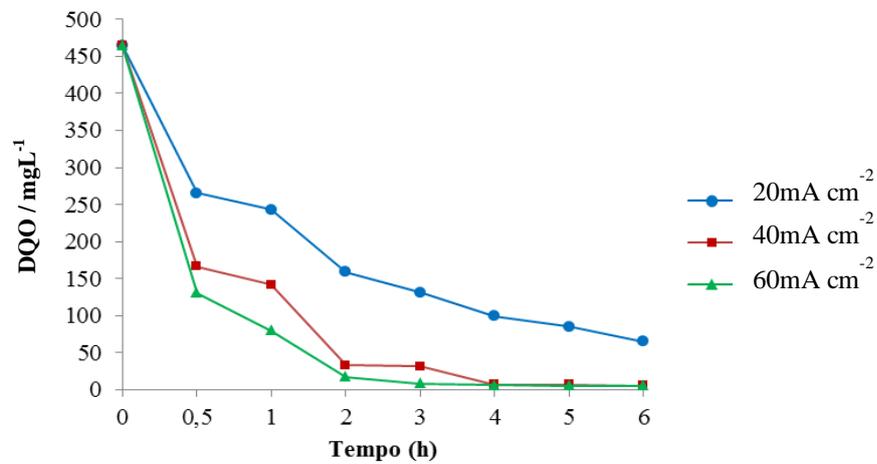
densidades de correntes de 20, 40 e 60 mA cm⁻² a 25°C, a remoção de DQO foi de 42,99%, 64,21% e 71,93% respectivamente. O segundo foi a comprovação da relação entre a densidade de corrente e o tempo, em que o tempo de eletrólise de quatro horas para as densidades de 20, 40 e 60 mA cm⁻² a 25°C, levaram a uma remoção de DQO de 78,68%, 98,47% e 98,74% respectivamente. Levando-se em conta o custo energético do processo, torna-se economicamente viável uma remoção de 78,68% a 20 mA cm⁻² e a 25°C do que a 40 e 60 mA cm⁻² e a 25°C. Assim, pode-se concluir que, nas condições operacionais estudadas, o aumento da densidade de corrente favoreceu a remoção da matéria orgânica. Nesse processo, a remoção de DQO pode ser realizada tanto por oxidação eletroquímica de ([•]OH) adsorvidas, ou pela oxidação eletroquímica da superfície do mesmo seguido pela liberação de oxigênio em uma etapa de decomposição química (ALVES, 2010).

No processo de eletrólise com ADEs podem ocorrer uma diminuição da eficiência de corrente devido à formação de sub-produtos de difícil degradação, que se adsorvem na superfície do eletrodo, ocasionando a sua passivação, e o aumento da RDO que envolverá a superfície do eletrodo, dificultando a adsorção dos compostos orgânicos nos sítios ativos, ou competindo com a degradação da matéria orgânica, (PANIZZA e CERISOLA, 2009). Provavelmente esses fenômenos podem ter ocorridos à partir de 2 horas de eletrólise, conforme Figura 12.

A oxidação eletroquímica de compostos orgânicos nos eletrodos de ADEs podem ocorrer diretamente pela transferência de elétrons, ou ainda, pelo mecanismo de oxidação indireta, devido a formação de óxidos superiores (MO_{x+1}) formados à partir da transição do oxigênio do radical ([•]OH) adsorvido nos sítios ativos do ânodo, conforme Equação 6. Sendo assim, há uma maior tendência a oxidação indireta sobre a direta, devido a alta concentração de moléculas de água adsorvidas na superfície, gerando um número maior de radicais [•]OH no meio reacional, propiciando uma maior eficiência na oxidação da matéria orgânica, (PANIZZA e CERISOLA, 2009; CHEN, 2004).

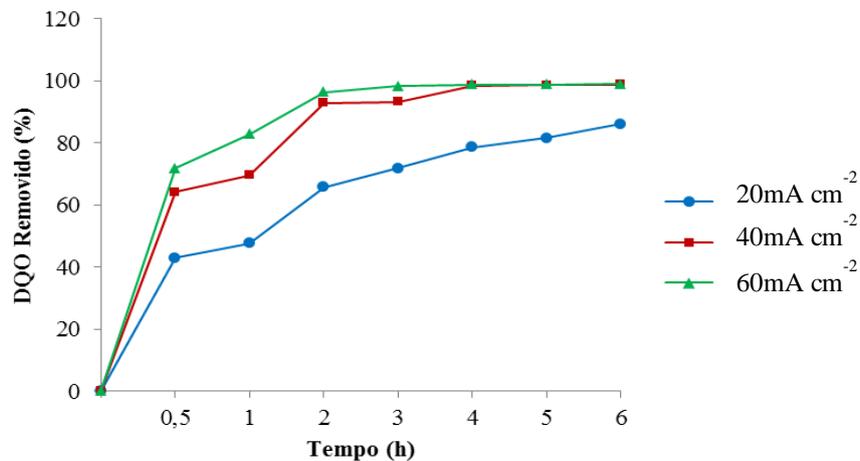
As Figuras 13 e 14 apresentam respectivamente os resultados de remoção de DQO e de porcentagem de degradação, obtidos em diferentes densidades de corrente e intervalos de tempo. Para este tipo de material eletrocatalítico, a aplicação da menor densidade de corrente se torna mais viável visto seu comportamento frente à água da piscicultura, levando-se em conta seu custo energético e a oxidação da matéria orgânica.

Figura 13: Variação da concentração da remoção da DQO durante seis horas de eletrólise em diferentes densidades de corrente a 25°C com ADE (Ti/Ru_{0,34}Ti_{0,66}O₂).



Fonte: Autoria própria (2013).

Figura 14: Remoção da DQO durante seis horas de eletrólise em diferentes densidades de corrente a 25°C com ADE (Ti/Ru_{0,34}Ti_{0,66}O₂).



Fonte: Autoria própria (2013).

5.3.2 Eletrólise com ânodo de diamante dopado com boro (DDB)

Semelhante ao comportamento do processo de eletrólise ocorrido na oxidação da MO com os ânodos de ADE, foi possível observar uma redução gradativa da DQO dentro do mesmo tempo que foi estimado para a eletrólise com o ADE. Verificou-se ainda que, os resultados obtidos através das três densidade de corrente aplicada mostraram variações na remoção da DQO com o aumento da densidade de corrente.

Os resultados mostraram dois diferentes tipos de comportamentos para a remoção da DQO. O primeiro se baseia no acompanhamento da primeira meia hora, nas densidades de corrente de: 20, 40 e 60 mA cm⁻² a 25°C, proporcionando valores de 38,57%, 68,40% e 61,81% respectivamente para a remoção de DQO. É importante ressaltar que ao mudarmos a densidade de corrente de 20 mA para 40 mA, a eficiência na degradação praticamente duplicou, equanto que o aumento para 60 mA, a sua eficiência não se deu de forma linear, comparando-se aos valores da degradação em 40 mA. Após três horas de eletrólise, o comportamento observado nas densidade de corrente 20, 40 e 60 mA cm⁻² e a 25°C, foram de: 87,51%, 90,48% e 78,58% respectivamente, na remoção da DQO, onde os resultados obtidos demonstraram que a eletrólise realizada na densidade de corrente de 20 mA apresentou a maior eficiência de corrente. E por último, os resultados após o término de seis horas de eletrólise, nas densidades de corrente de 20, 40 e 60 mA cm⁻² e a 25°C; os valores para a remoção de DQO foram de: 93,32%, 91,77% e 89,60% respectivamente. No entanto, observa-se uma relação entre aumento da densidade de corrente com a diminuição na eficiência do processo de degradação.

A partir dos resultados obtidos para esse material electrocatalítico, fica evidente que a busca de um menor custo energético se faz necessário. Sendo assim, as Figuras 15 e 16 apresentam respectivamente os resultados de remoção de DQO e de porcentagem de degradação, obtidas em diferentes densidades de corrente e intervalos de tempo. No entanto, a menor densidade de corrente se torna mais viável visto seu comportamento frente à água da piscicultura levando-se em conta seu custo energético e a oxidação da matéria orgânica.

O ânodo de DDB tem uma enorme capacidade de oxidação de poluentes orgânicos, requerendo um menor tempo de eletrólise para obter uma total mineralização, e, portanto, conduzindo a uma maior eficiência de corrente, (MARTÍNEZ-HUITLE *et al.*, 2012).

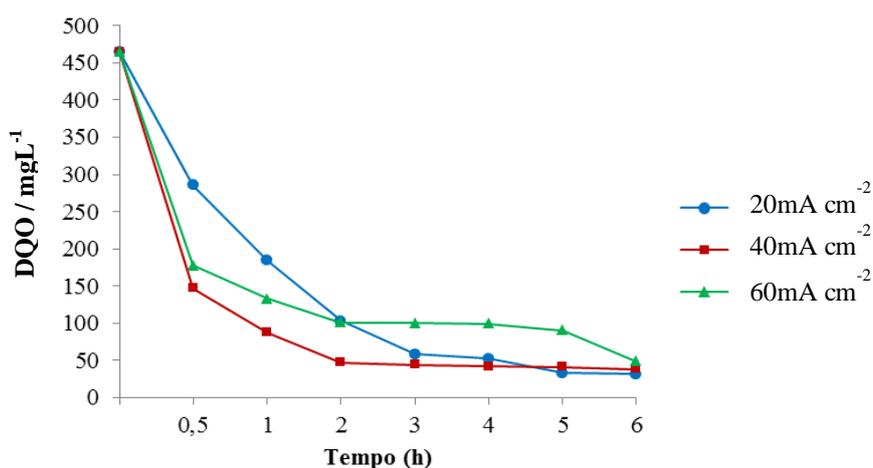
Os resultados obtidos com os ânodos de DDB apresentaram bons comportamentos para oxidação da matéria orgânica, devido à participação de radicais hidroxilas (·OH) e outras espécies oxidantes ativas eletrogeradas no meio (URTIAGA, *et al.*, 2014). Os eletrodos de

diamante dopado com boro DDB apresentam uma maior eficiência de corrente para a oxidação de poluentes e sobrepotencial de oxigênio, (CHEN, 2004).

Em geral o radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$), é mais eficaz para a oxidação dos poluentes que o superóxido ($\text{MO}_{\text{X}+1}$). No entanto, altos sobrepotenciais para a evolução de O_2 é necessário para obter uma eficiência na oxidação de poluentes com alta eficiência de corrente. Caso contrário, a maior parte da corrente fornecida será desperdiçada para quebra de moléculas de água. Isto indica que a oxidação mais eficaz de poluentes nos DDB, ocorre apenas em baixas densidades de corrente ou na presença de altas concentrações de cloretos. Conforme Figura 15 e 16, a eficiência da corrente na oxidação da MO é prejudicada a partir do aumento da densidade de corrente, (CHEN, 2004).

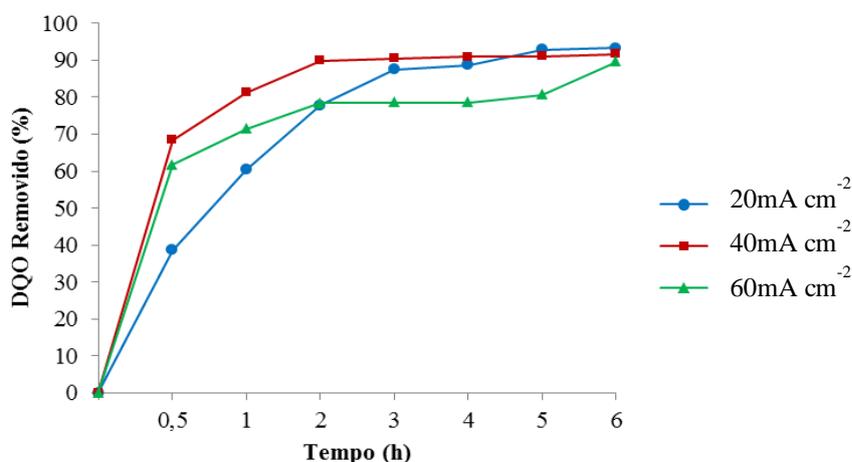
As curvas conforme Figura 12, mostram que o potencial de evolução de oxigênio aumentam de 1,2 V para 1,7 V vs. $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}_{\text{sat}}$ do ADE para o eletrodo de DDB, respectivamente. Isto significa que o ADE apresenta baixo sobrepotencial de evolução de oxigênio e, conseqüentemente, classifica-se como um bom eletrocatalisador para a RDO; enquanto o eletrodo de DDB tem alto sobrepotencial e, portanto, classifica-se como um pobre eletrocatalisador para a RDO, elevando a eficiência na oxidação da matéria orgânica presente no efluente (PANIZZA E CERISOLA, 2007; KAPALKA, *et al.*, 2008).

Figura 15: Variação da concentração da remoção da DQO durante seis horas de eletrólise em diferentes densidades de corrente a 25°C com DDB.



Fonte: Autoria própria (2013).

Figura 16: Remoção da DQO durante seis horas de eletrólise em diferentes densidades de corrente a 25°C com DDB.



Fonte: Autoria própria (2013).

5.3.3 Eletrólise realizada em paralelo utilizando como ânodos o ($Ti/Ru_{0,34}Ti_{0,66}O_2$) e (DDB)

A partir dos resultados obtidos nas eletrólises com as três densidades de correntes, foi possível avaliar a eficiência da densidade de corrente aplicada na redução de DQO, equilibrando no processo o uso de energia consumida e a degradação da matéria orgânica. A escolha da densidade de corrente para o sistema em paralelo se deu a partir dos resultados obtidos individualmente nas eletrólises utilizando ADE e DDB, sendo possível obter dados para esse sistema bem como sua eficiência do processo de eletrólise a partir da densidade de corrente de 20 mA cm⁻² e a 25°C.

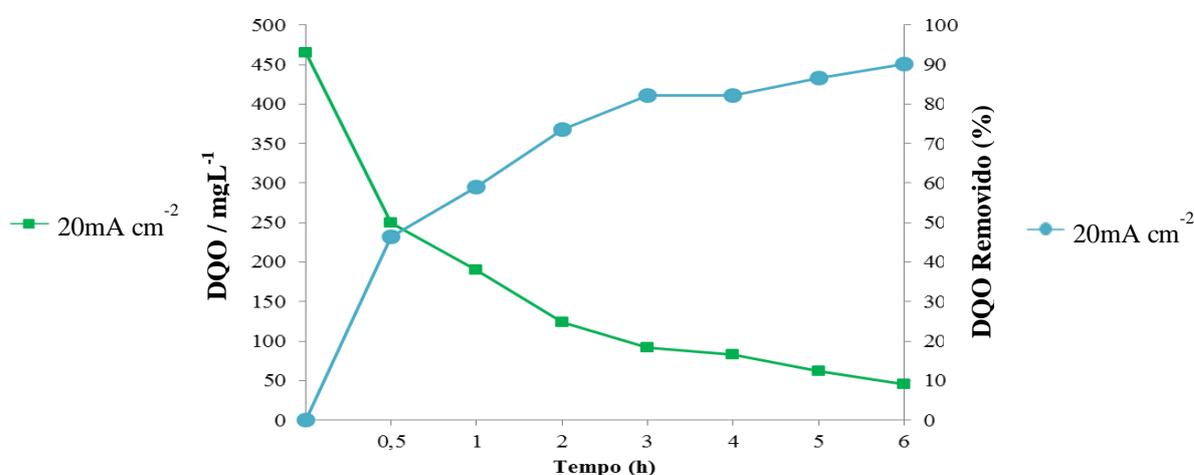
Os resultados analisados a partir do sistema em paralelo a 20 mA cm⁻² e a 25°C, mostraram que a remoção da matéria orgânica foi bastante significativa, apresentando redução de DQO intermediária entre os valores dos ânodos de ADE e DDB a 20 mA cm⁻² e a 25°C. Observa-se ainda que na primeira meia hora a remoção da DQO foi bastante expressiva, mantendo-se até o fim do processo. Portanto, diante da complexidade da montagem do sistema, do custo dos materiais anódicos e da proximidade da redução da DQO entre os sistemas de ADE, DDB e em paralelo a 20 mA cm⁻² e a 25°C, optou-se para trabalhar com o sistema individual e acompanhar os parâmetros físico-químicos.

De acordo com estudos já realizados, este trabalho promoveu resultados satisfatórios em relação à eficiência da densidade de corrente. Portanto o aumento da densidade da corrente no tratamento eletroquímico implicará na diminuição da eficiência da mesma, sendo que em altas densidades de corrente a reação de desprendimento de oxigênio

ocorre em maior quantidade, com isso, aumentará os radicais hidroxilas formados e eles se recombinarão para formação de oxigênio (CARDOSO, 2010).

Vários trabalhos têm apontado que a formação de compostos organoclorados ocorre principalmente no início das eletrólises, no entanto, maiores tempos de eletrólises podem levar a uma redução da concentração de substâncias organocloradas formadas (SCHARANK, 2004; RAJKUMAR *et al.*, 2005).

Figura 17: Variação da concentração e remoção da DQO durante seis horas de eletrólise com densidades de corrente de 20 mA cm^{-2} a 25°C , com sistema em paralelo ADE/DDB.



Fonte: Autoria própria (2013).

5.3.4 Influência da temperatura na eletrólise para ânodos de ADE e DDB

Na busca de se obter resultados mais eficientes na degradação da matéria orgânica, buscou-se realizar eletrólises em temperaturas acima da qual foi trabalhada. Normalmente a cinética da reação aumenta com a elevação da temperatura, favorecendo a mineralização da MO. Fixou-se a densidade de corrente de 20 mA cm^{-2} e a 40°C . No entanto, os resultados obtidos nesse processo a 40°C não apresentaram um aumento tão significativo de degradação da MO em relação à 20 mA cm^{-2} a 25°C .

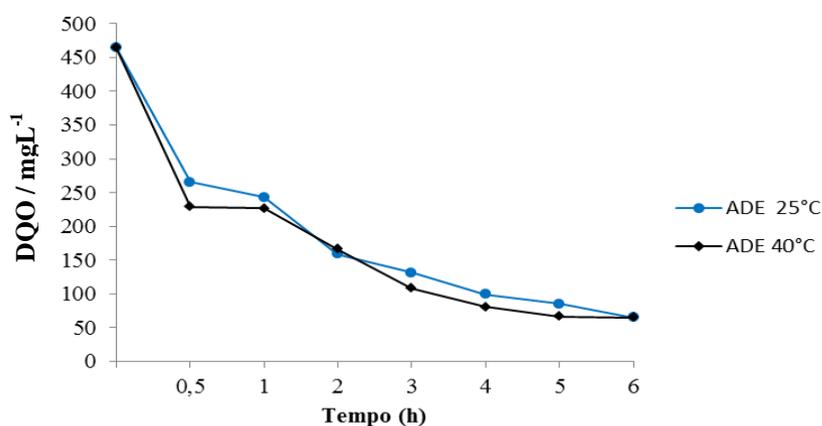
Os resultados da primeira meia hora de eletrólise apresentaram uma vantagem na degradação da MO, não havendo uma linearidade no decorrer do processo, observando-se um percentual de remoção de DQO no ADE de 42,99% a 25°C e 50,78% a 40°C na primeira meia hora e, ao final da eletrólise, a remoção atingiu respectivamente valores de 86,11% e 86,08%. Ao contrário do ADE, os resultados apresentados pelo DDB no final da eletrólise se comportaram de maneira similar ao da primeira meia hora, onde as temperaturas de 25°C e

40°C degradaram respectivamente 38,57% e 49,79%, e ao final da eletrólise, esse percentual de remoção da DQO atingiu respectivamente 93,32% e 98,25%. É importante considerar que o aumento da temperatura do efluente se deu a partir do aquecimento, onde é necessário, gasto extra no consumo de energia para elevar à temperatura em 15°C, sendo assim, é mais vantajoso se trabalhar a 25°C.

Valero, *et al.*, (2014), observaram comportamento semelhante ao deste trabalho, onde os resultados mostram que a temperatura tem pouca influência na remoção de DQO.

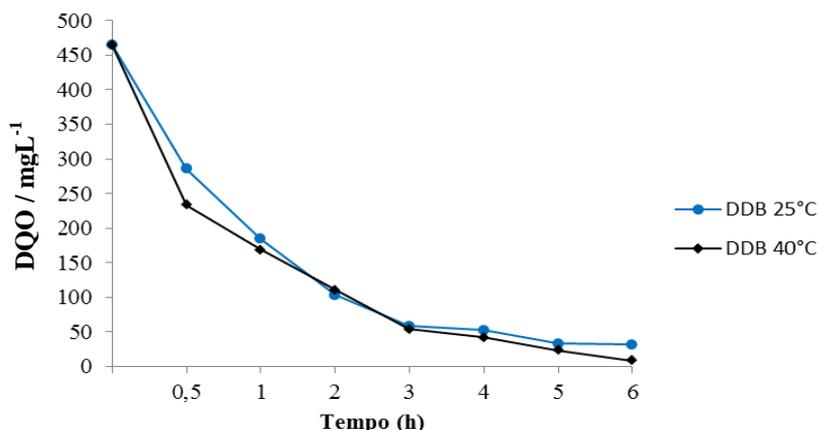
As Figuras 18 e 19 demonstram o comportamento de todo o processo de eletrólise para o ADE e DDB em ambas as temperaturas.

Figura 18: Influência da temperatura na concentração da DQO usando ADE com densidade de corrente 20 mA cm⁻².



Fonte: Autoria própria (2013).

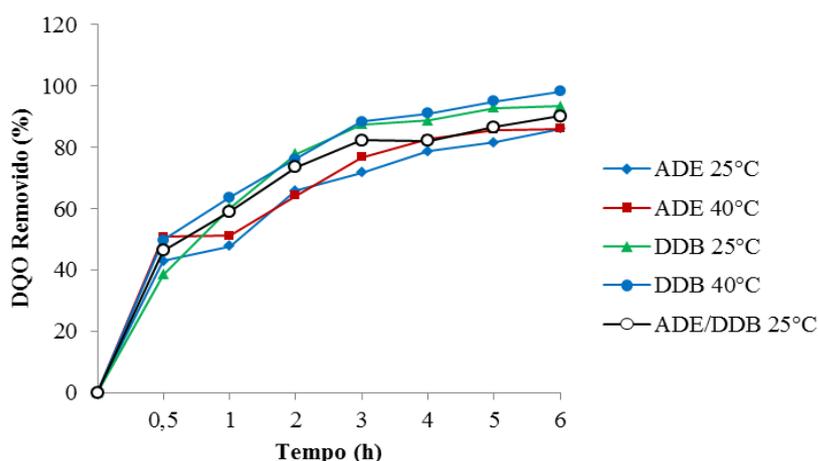
Figura 19: Influência da temperatura na concentração da DQO usando DDB com densidade de corrente 20 mA cm⁻².



Fonte: Autoria própria (2013).

A partir dos resultados obtidos com os diferentes materiais eletrocatalíticos, fica evidente que, a busca de um menor custo energético se faz necessário. Sendo assim, a Figura 20 descreve a porcentagem de remoção da DQO, obtidos em diferentes temperaturas com densidade de corrente de 20 mA cm^{-2} e em diferentes intervalos de tempo. No entanto, a menor densidade de corrente se torna mais viável visto seu comportamento frente à água da piscicultura levando-se em conta seu custo energético e a oxidação da MO. De acordo com a Figura 20, o sistema que apresentou a melhor eficiência foi o DDB a 40°C e 25°C , respectivamente. No entanto, nota-se que essa diferença foi mínima, além do que, é necessário aquecer o sistema para obter uma maior temperatura, o que implica em um consumo extra de energia.

Figura 20: Remoção da DQO durante seis horas de eletrólise em temperaturas de 25°C e 40°C com densidade de corrente de 20 mA cm^{-2} usando diferentes materiais eletrocatalíticos.



Fonte: Autoria própria (2013).

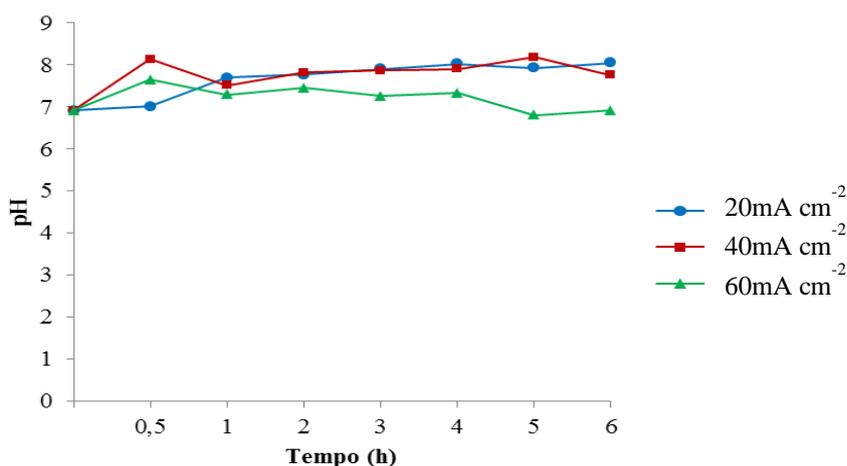
5.3.5 Comportamento do pH na eletrólise com ADE e DDB

O pH é um parâmetro de grande importância no processo eletroquímico, sendo que através dele as reações podem ocorrer de forma diferente, influenciando diretamente na degradação da MO. É importante que a reutilização da água de piscicultura esteja com o pH numa faixa entre 6,5 e 8,5 após o tratamento eletroquímico, pois essas condições são ideais para sobrevivência dos organismos aquáticos (ANJOS, 2009).

De acordo com resultados obtidos em função do pH, observou-se que o mesmo influencia diretamente nas reações que degradam a MO. Vale ressaltar que, em função do tipo de material anódico e da densidade de corrente aplicada o pH pode sofrer variação.

Nas eletrólises com o ADE, o pH inicial medido foi de 6,92. Ao término de seis horas de eletrólise, nas densidades de corrente de 20, 40 e 60 mA cm⁻² a 25°C, os valores de pH medidos foram de 8,05, 7,76 e 6,92 respectivamente (Figura 21). Observou-se ainda que, houve uma diminuição do pH com elevação da densidade de corrente.

Figura 21: Variação do pH em função do tempo em diferentes densidades de corrente usando ADE.



Fonte: Autoria própria (2013).

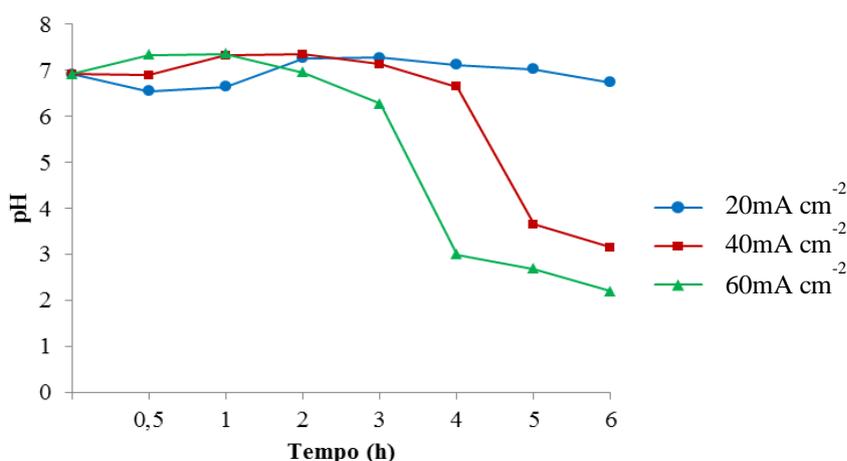
Os resultados obtidos nas eletrólises com o DDB apresentaram comportamento diferente em relação ao ADE. Considerando as mesmas condições experimentais empregadas no processo anterior, verificou-se grandes variações de pH com o aumento da densidade de corrente. Nas eletrólises com o DDB, o pH inicial medido foi de 6,92. Ao término de seis horas de eletrólise, nas densidades de corrente de 20, 40 e 60 mA cm⁻² a 25°C, os valores de pH medidos foram 6,74, 3,15 e 2,19, respectivamente, (Figura 22).

Duas particularidades foram observadas sequencialmente com as demais densidades de corrente. Ao se aplicar uma densidade de corrente de 40 mA cm⁻² a 25°C, foi possível verificar que os valores de pH sofreram poucas variações dentro das primeiras quatro horas de eletrólise, com um decaimento brusco para 3,65 com cinco horas, mantendo-se em constante queda, atingindo um valor de 3,15 no final da eletrólise. Por fim, na densidade de corrente de 60 mA cm⁻² a 25°C, verificou-se poucas variações de pH nas primeiras três horas do processo, porém houve um decaimento brusco de pH para 3,00 em quatro horas, mantendo-se em constante queda, atingindo valores de pH 2,68 e 2,19, respectivamente para cinco e seis horas de eletrólise. No entanto, observa-se que o abaixamento de pH nas densidades de corrente de 40 e 60 mA cm⁻² a 25°C, deve-se a geração de espécies de cloro

(Cl⁻, HClO e ClO⁻), as espécies predominantes em pH próximo a 3 são Cl₂ em pH entre 3-8 o HClO, segundo (BOXALL, *et al*, 1992 Apud MARTÍNEZ-HUITLE *et al*, 2009).

Urtiaga, *et al.*, (2014), observaram comportamento semelhante ao deste trabalho, onde os resultados mostram a ocorrência da diminuição do pH, onde a razão mais provável está relacionada a produção de vários ácidos orgânicos.

Figura 22: Variação do pH em função do tempo em diferentes densidades de corrente usando DDB.

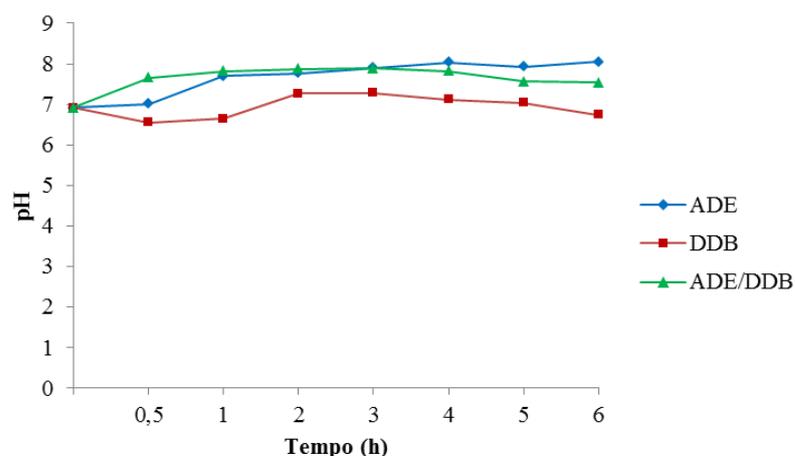


Fonte: Autoria própria (2013).

5.3.5.1 Comportamento do pH na eletrólise com densidade de corrente de 20 mA cm⁻² a 25°C, usando ADE, DDB e ADE/DDB em paralelo

Nesse processo, foi observado o comportamento do pH com os diferentes materiais eletrocatalíticos na mesma densidade de corrente e temperatura (Figura 23). Os valores obtidos apresentaram poucas variações de pH durante o processo de eletrólise. Considerando os resultados, verifica-se que a variação de pH no DDB permaneceu sempre abaixo dos demais sistemas estudados, enquanto o ADE e ADE/DDB em paralelo permaneceram com valores ligeiramente superiores.

Figura 23: Variação do pH em função do tempo de eletrólise com densidade de corrente de 20 mA cm^{-2} a 25°C , usando ADE, DDB e ADE/DDB em paralelo.



Fonte: Autoria própria (2013).

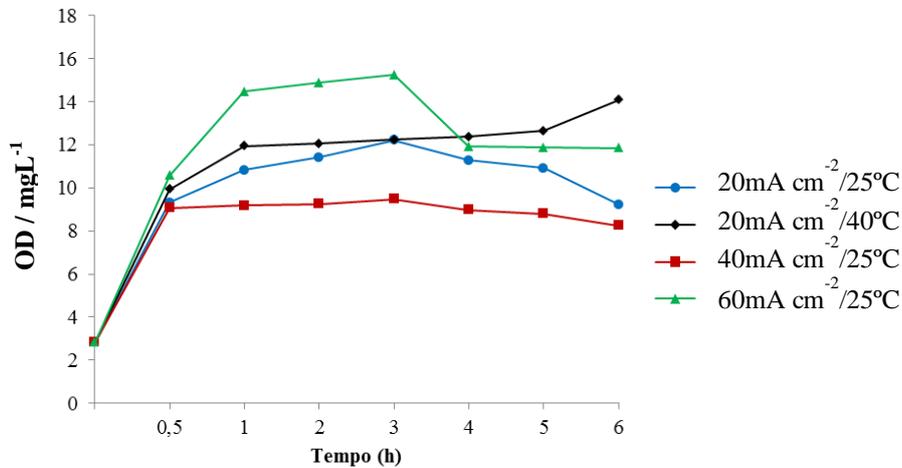
5.3.6 Comportamento do OD na eletrólise com ADE, DDB e ADE/DDB em paralelo

A eficiência do tratamento eletroquímico indicou que a evolução de OD ocorreu em ambos os ânodos trabalhados. Os resultados foram significativos, pois na primeira meia hora de eletrólise, a concentração de OD praticamente triplicou em relação ao valor inicial de 2,82.

Em função da evolução da concentração de OD, observou-se uma diferença significativa entre os dois materiais eletrocatalíticos estudados. Segundo Kapalka *et. al.*, (2008), a reação de desprendimento de oxigênio RDO dependerá da natureza dos eletrocatalisadores, destacando-se o DDB sobre o ADE, por apresentar valor elevado de sobrepotencial para a reação de desprendimento de oxigênio.

Pelos resultados apresentados na Figura 24, conclui-se que a evolução de OD sofre forte influência em função da densidade de corrente aplicada. Na eletrólise, os resultados mostraram que a maior evolução de OD ocorreu na densidade de corrente de 60 mA cm^{-2} a 25°C e posteriormente com 20 e 40 mA cm^{-2} na mesma temperatura. Ainda foi possível observar que a evolução de OD na densidade de 20 mA cm^{-2} a 40°C , foi maior do que as demais densidades a partir de 4 horas de eletrólise, mantendo-se até o final do processo.

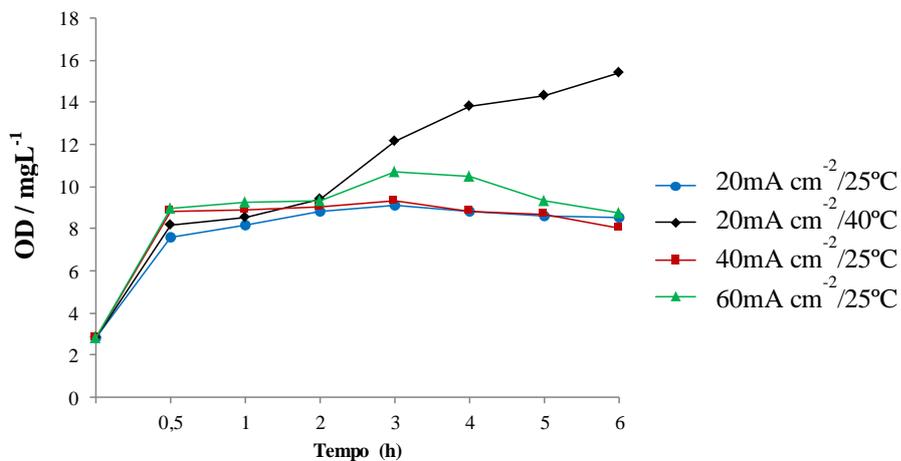
Figura 24: Variação do OD em função do tempo de eletrólise usando ADE em densidades de correntes de 20, 40 e 60 mA cm⁻² a 25°C e densidade de corrente de 20 mA cm⁻² a 40°C.



Fonte: Autoria própria (2013).

Pelos resultados apresentados nas eletrólises com DDB, conforme Figura 25, fica claro que, independente das densidades de corrente aplicadas a 25°C, foram obtidos valores expressivos na evolução de OD a partir da primeira meia hora de eletrólise, persistindo até o final do processo. Comportamento semelhante foi observado na eletrólise na densidade de corrente de 20 mA cm⁻² a 40°C, durante as duas primeiras horas, a partir deste tempo, observou-se valores expressivos e crescentes na evolução de OD.

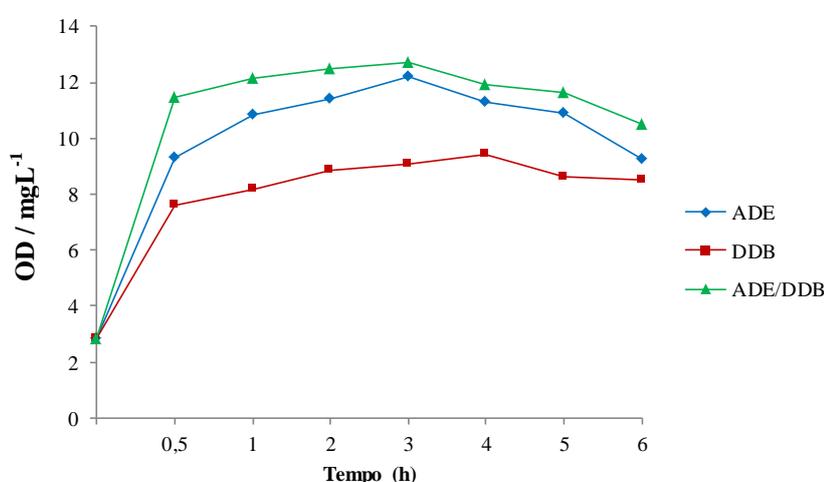
Figura 25: Variação do OD em função do tempo de eletrólise usando DDB em densidades de correntes de 20, 40 e 60 mA cm⁻² a 25°C e densidade de corrente de 20 mA cm⁻² a 40°C.



Fonte: Autoria própria (2013).

Conforme a Figura 26, o presente estudo avaliou o comportamento da evolução de OD com diferentes materiais anódicos. Na densidade de corrente de 20 mA cm^{-2} a 25°C . O ânodo de ADE/DDB em paralelo apresentou elevação do valor de OD, seguido do ADE e DDB. Pode-se observar ainda, que esse comportamento se manteve constante em todos os intervalos de tempo, mantendo-se até o fim do processo de eletrólise.

Figura 26: Variação do OD em função do tempo de eletrólise usando ADE, DDB e ADE/DDB em paralelo, com densidade de corrente de 20 mA cm^{-2} a 25°C .



Fonte: Autoria própria (2013).

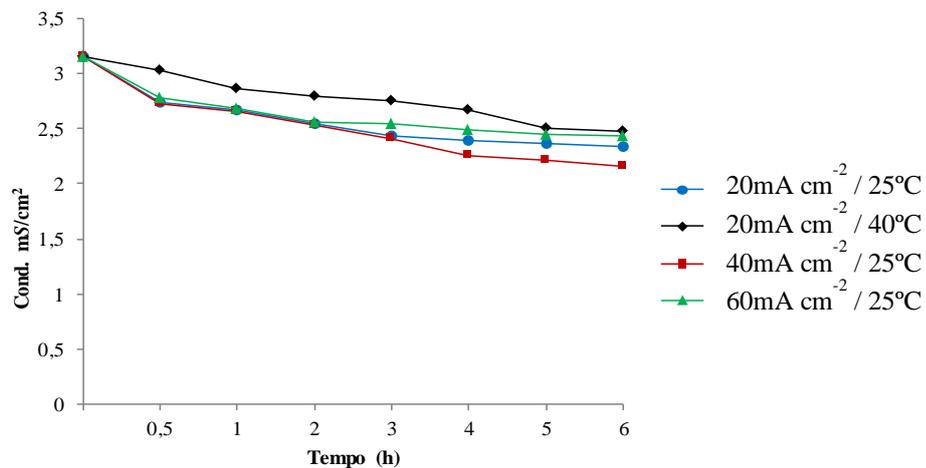
5.3.7 Comportamento da condutividade na eletrólise com ADE, DDB e ADE/DDB em paralelo

As Figuras 27, 28 e 29 apresentam resultados relacionados à variação da condutividade em função do tempo de eletrólise em diferentes densidades de corrente e temperatura. De modo geral, os valores obtidos a partir do tratamento eletroquímico, evidenciam um decréscimo contínuo da condutividade em todos os intervalos de tempo, haja vista que, tal comportamento ocorre em ambos os ânodos trabalhados. Provavelmente, pode-se dizer que essa diminuição está diretamente relacionada com a diminuição de íons cloreto presentes.

De acordo com os resultados apresentados pelas eletrólises com ADE e DDB conforme Figuras 27 e 28, foi observada uma diferença na diminuição da condutividade entre os dois materiais trabalhados, ficando clara a vantagem que os ADE apresentaram sobre os DDB, durante a eletrólise. Outro fato interessante é que, as diferentes densidades de corrente

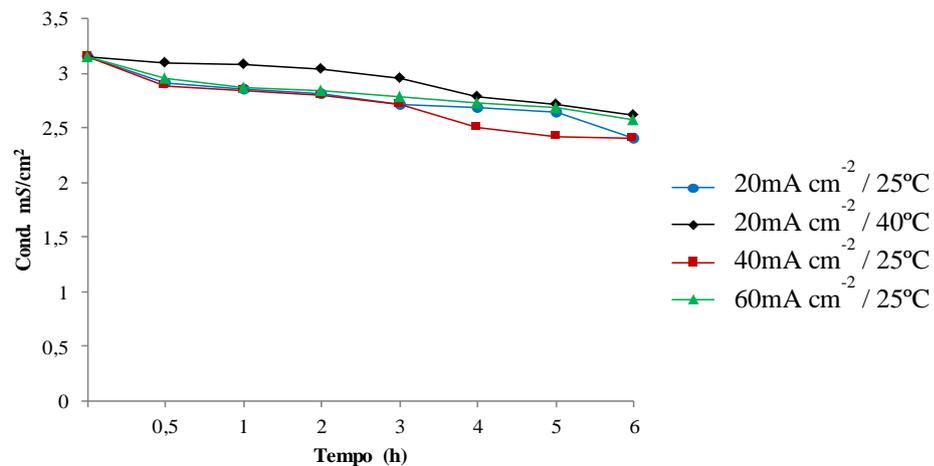
influenciaram nos resultados. Ainda foi possível observar que a eletrólise realizada na densidade de 20 mA cm^{-2} a 40°C , apresentou a menor eficiência comparada as demais estudadas.

Figura 27: Variação da condutividade em função do tempo de eletrólise usando ADE, em densidades de corrente de 20, 40 e 60 mA cm^{-2} a 25°C e densidades de corrente de 20 mA cm^{-2} a 40°C .



Fonte: Autoria própria (2013).

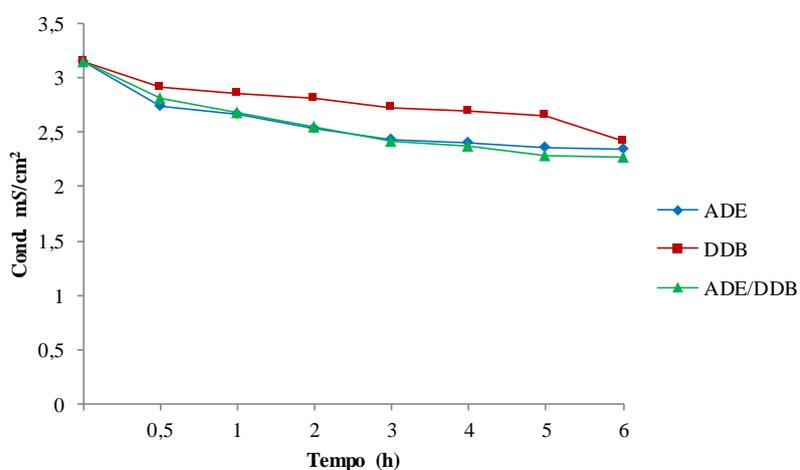
Figura 28: Variação da condutividade em função do tempo de eletrólise usando DDB, em densidades de corrente de 20, 40 e 60 mA cm^{-2} a 25°C e 20 mA cm^{-2} a 40°C .



Fonte: Autoria própria (2013).

Tendo em vista os diversos estudos baseados nos comportamentos dos ânodos de ADE e DDB, buscou-se avaliar o comportamento dos mesmos em paralelo, utilizando a densidade de corrente de 20 mA cm^{-2} a 25°C . No entanto, conforme Figura 29, o comportamento apresentado pelo ânodo de ADE/DDB em paralelo apresentou similaridade ao obtido com ADE. Pode-se observar ainda que os valores de DDB mantiveram-se acima durante todos os intervalos de tempo de eletrólise.

Figura 29: Variação da condutividade em função do tempo de eletrólise com ADE, DDB e ADE/DDB em paralelo, com densidade de corrente de 20 mA cm^{-2} a 25°C .

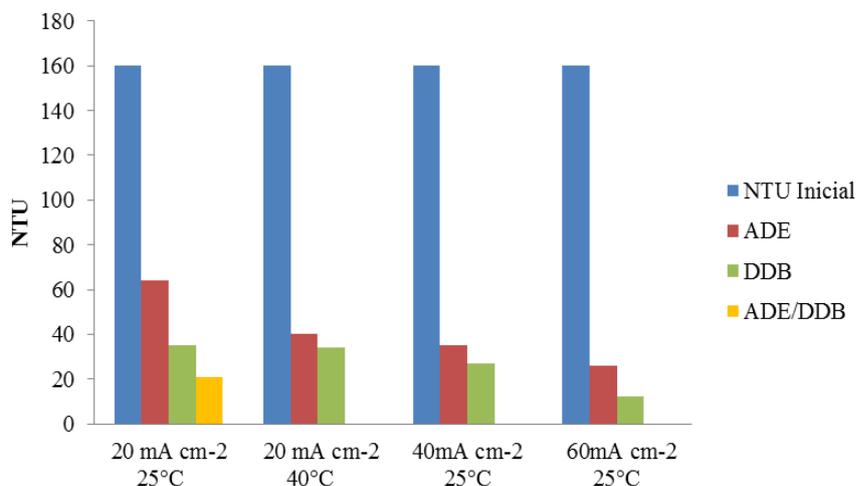


Fonte: Autoria própria (2013).

5.3.8 Comportamento da turbidez na eletrólise com ADE, DDB e ADE/DDB em paralelo

De acordo com os resultados apresentados na Figura 30, pode-se observar a grande influência da densidade de corrente na turbidez do efluente. No entanto, foi observada uma diminuição gradativa da turbidez no decorrer do processo, persistindo até o final da eletrólise. Ainda em conformidade com os estudos, verifica-se uma maior eficiência dos ânodos de DDB sobre os ADE, sendo que os ânodos em paralelo mostraram valores mais eficientes. Outro fator observado está relacionado ao aumento da densidade de corrente, onde os dados reproduzidos evidenciam que o aumento da densidade de corrente proporciona uma diminuição da turbidez. Ainda foi possível observar que as eletrólises a 20 mA cm^{-2} a 40°C , não apresentaram valores tão expressivos em relação aos demais realizados.

Figura 30: Variação da turbidez ao término de seis horas de eletrólise usando ADE, DDB e ADE/DDB em paralelo, em densidades de corrente de 20, 40 e 60 mA cm⁻² a 25°C e 20 mA cm⁻² a 40°C.



Fonte: Autoria própria (2013).

5.3.9 Relação do consumo e custo energético em função da eliminação da matéria orgânica

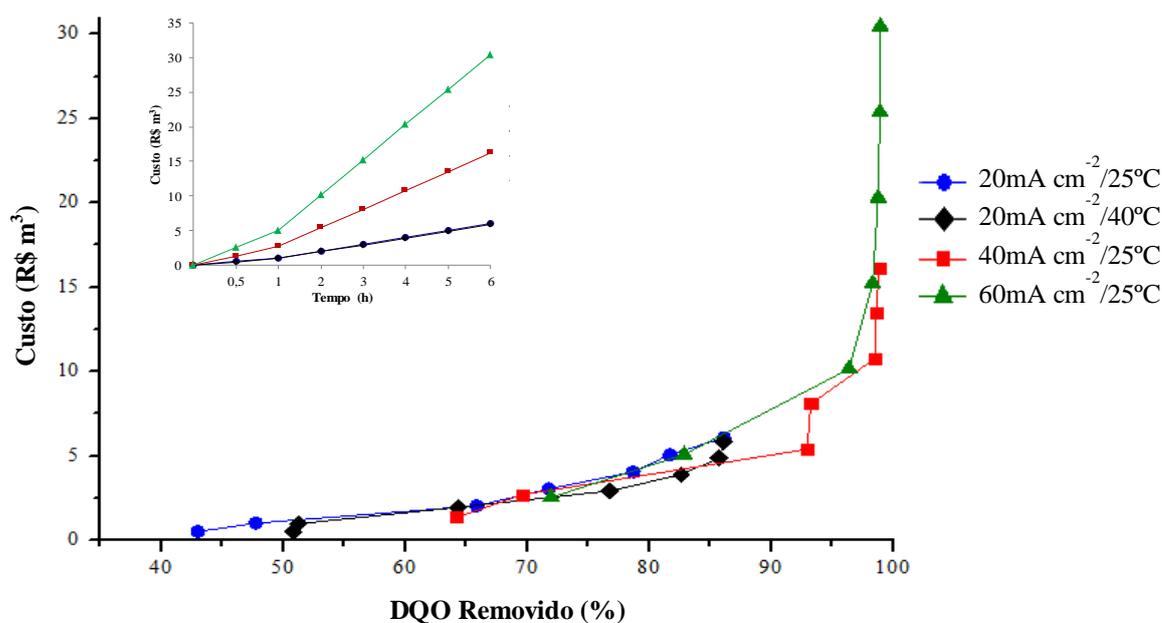
As Figuras 31 e 32 exemplificam a relação do custo energético na remoção da DQO em função do tempo de eletrólise em diferentes densidades de corrente. O custo energético e a quantidade de matéria orgânica degradada são parâmetros importantes no tratamento eletroquímico. Os resultados obtidos evidenciaram uma remoção da DQO acima de 70% com os diferentes materiais eletrocatalíticos estudados, em três horas de eletrólise. Para esse estudo foi considerado o valor de R\$ 0,40 para 1 kWhm⁻³.

5.3.9.1 Relação do consumo e custo energético com ânodos de ADE

A Figura 31 mostra os resultados obtidos com os ânodos de ADE em seis horas de estudo, sendo possível verificar que as eletrólises realizadas nas densidades de corrente de 20, 40 e 60 mA cm⁻² a 25°C, após três horas de processo, levaram a um consumo energético de 7,6 kWhm⁻³, 20,20 kWhm⁻³, 38,10 kWhm⁻³ e valores equivalentes a um custo de 3,04 R\$ m⁻³, 8,08 R\$ m⁻³ e 15,24 R\$ m⁻³, respectivamente. Ao final de seis horas de eletrólises, valores de 15,20 kWhm⁻³, 40,40 kWhm⁻³ e 76,20 kWhm⁻³, equivalentes a um custo de 6,08 R\$ m⁻³, 16,16 R\$ m⁻³ e 30,47 R\$ m⁻³ respectivamente. Nestes experimentos, foi observado que a densidade de corrente que apresentou valores economicamente mais viáveis foi de 20 mA cm⁻² a 25°C, onde o percentual de degradação da MO atingiu valores em torno de 72% e

86% respectivamente, em três e seis horas de eletrólise, podendo ser considerado como valores satisfatórios. No entanto, valores mais expressivos foram obtidos a partir das eletrólises de 40 e 60 mA cm⁻² a 25°C, com custos em torno de 2,6 e 5 vezes superiores, em três e seis horas, respectivamente. Sendo assim, os resultados mostram que quanto maior a densidade de corrente, maiores foram os valores de remoções da DQO, bem como o consumo energético. Outros resultados foram observados a partir das eletrólises na densidade de corrente de 20 mA cm⁻² e temperaturas de 25 e 40°C, respectivamente, onde foi possível constatar valores semelhantes em relação ao custo energético e o percentual de remoção da DQO.

Figura 31: Custo em seis horas de eletrólise em diferentes densidades de correntes usando ânodos de ADE.



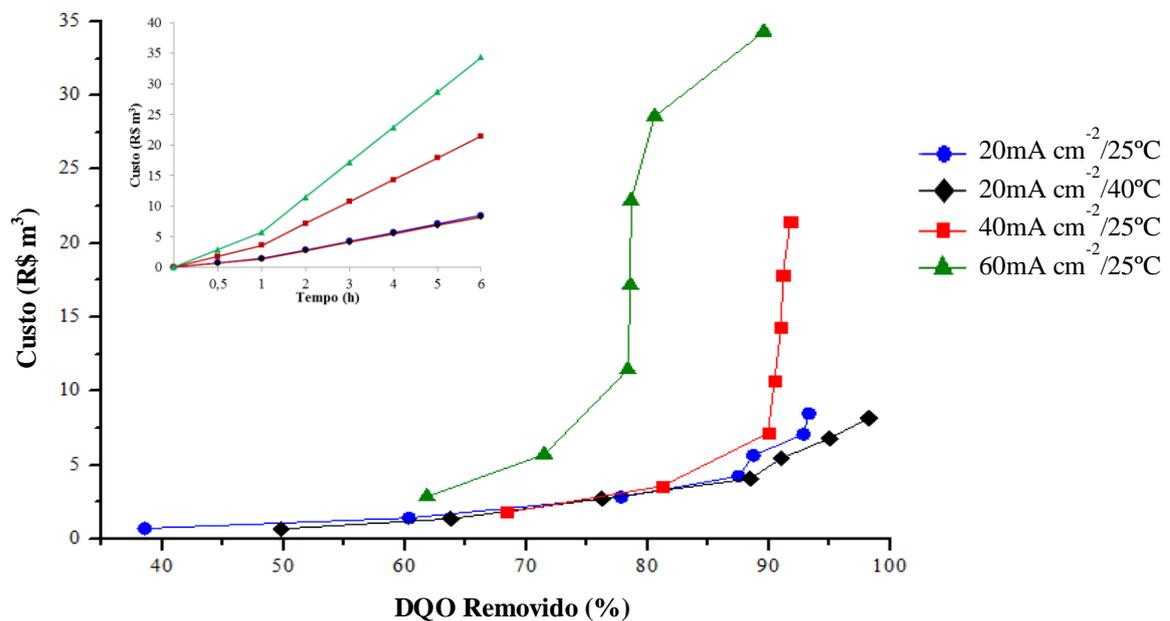
Fonte: Autoria própria (2013).

5.3.9.2 Relação do consumo e custo energético com ânodos de DDB

A Figura 32 mostra os resultados obtidos com os ânodos de DDB em seis horas de estudo, sendo possível verificar que as eletrólises realizadas nas densidades de corrente de 20, 40 e 60 mA cm⁻² a 25°C, após três horas de processo, levaram a um consumo energético de 10,60 kWhm⁻³, 26,80 kWhm⁻³, 42,90 kWhm⁻³ e valores equivalente a um custo de 4,24 R\$ m⁻³, 10,72 R\$ m⁻³ e 17,16 R\$ m⁻³, respectivamente. Ao final de seis horas de eletrólises, temos valores de 21,20 kWhm⁻³, 53,60 kWhm⁻³ e 85,80 kWhm⁻³, equivalente a um custo de 8,48 R\$ m⁻³, 21,43 R\$ m⁻³ e 34,31 R\$ m⁻³, respectivamente.

Os experimentos realizados comprovam, conforme Figuras 30 e 31, uma mesma tendência, embora trata-se de sistemas diferentes, quando comparados os consumos e custos energéticos. Outros resultados foram observados a partir das eletrólises na densidade de corrente de 20 mA cm^{-2} e temperaturas de 25 e 40°C , respectivamente, onde foi possível constatar valores semelhantes em relação ao custo energético e o percentual de remoção da DQO.

Figura 32: Custo em seis horas de eletrólise em diferentes densidades de correntes usando ânodos de DDB.



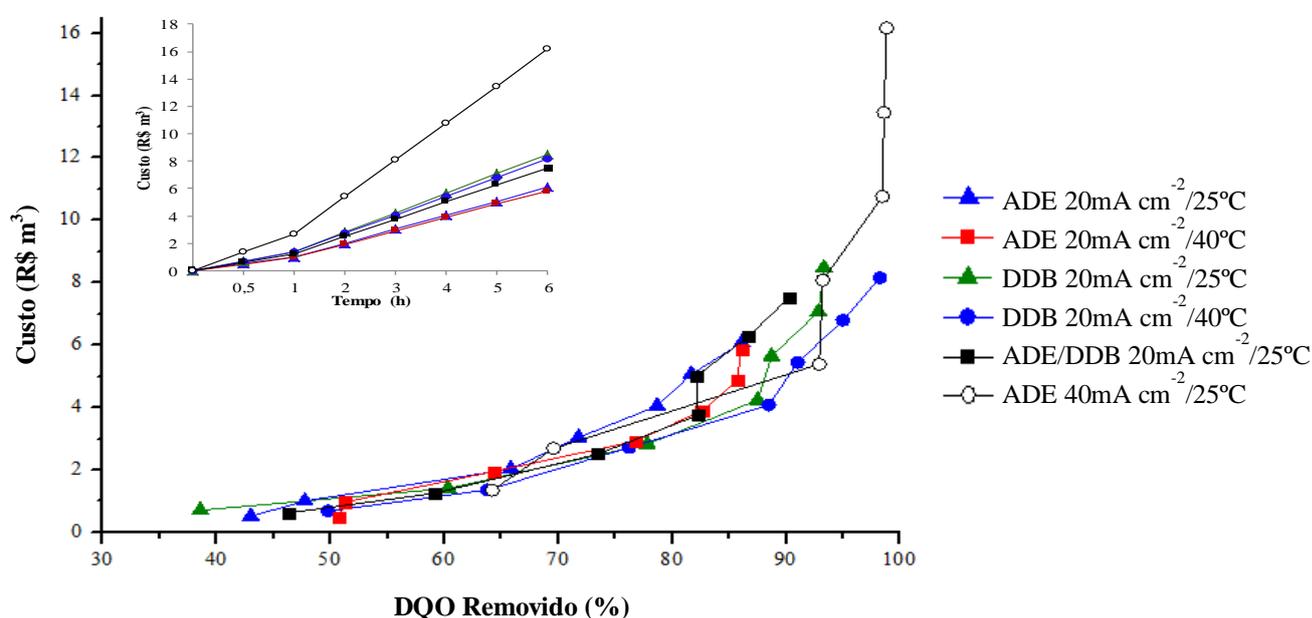
Fonte: Autoria própria (2013).

5.3.9.3 Relação do consumo e custo energético com diferentes materiais eletrocatalíticos a 20 mA cm^{-2} a 25°C e 40°C e 40 mA cm^{-2} a 25°C

Os resultados apresentados na Figura 33 mostra a variação do custo em diferentes materiais eletrocatalíticos e sistemas. As análises demonstram claramente que as eletrólises realizadas com os ânodos de ADE, DDB e ADE/DDB em paralelo na densidade de corrente de 20 mA cm^{-2} e nas temperaturas de 25 e 40°C , respectivamente, apresentaram custos energéticos inferiores as demais densidades de corrente. Ainda de acordo com os experimentos, foi possível avaliar o consumo energético e o percentual de remoção de DQO a partir dos ânodos de ADE e DDB a 40 e 60 mA cm^{-2} a 25°C , destacando-se a eletrólise de ADE a 40 mA cm^{-2} a 25°C , onde o percentual de remoção da DQO atingiu $93,23\%$ e um custo equivalente a $8,08 \text{ R\$ m}^{-3}$ em três horas. Já os ânodos de DDB na densidade de corrente

de 20 mA cm^{-2} e nas temperaturas de 25 e 40°C , respectivamente, evidenciaram um percentual de remoção da DQO de $87,51\%$ e $88,47\%$ e custos equivalentes a $4,04$ e $4,08 \text{ R\$ m}^{-3}$, respectivamente, em três horas. No entanto, verifica-se que os percentuais de remoção da DQO não foram tão discrepantes, enquanto o custo energético com o ADE a 40 mA cm^{-2} a 25°C foi o dobro.

Figura 33: Custo em seis horas de eletrólise usando ânodos ADE, DDB e ADE/DDB em paralelo a 20 mA cm^{-2} a 25°C e 40°C e ânodo ADE a 40 mA cm^{-2} a 25°C .



Fonte: Autoria própria (2013).

5.4 Comportamento dos parâmetros físico-químicos usando ânodos de ADE e DDB a 20 mA cm^{-2} a 25°C

5.4.1 Variação da concentração de nitrato usando ânodos de ADE e DDB a 20 mA cm^{-2} a 25°C

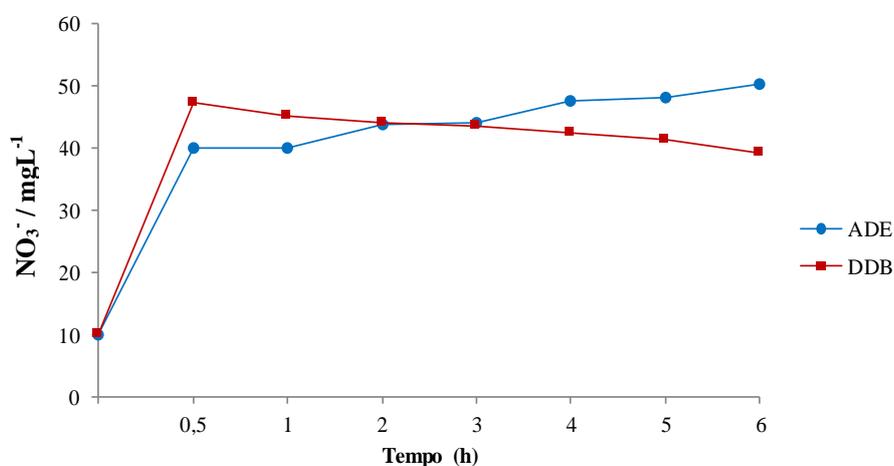
As Figuras 34, 35 e 36 mostram o comportamento da variação da concentração do nitrato, nitrito e amônio, em função do tempo de eletrólise com os ânodos de ADE e DDB.

A Figura 34 mostra a variação da concentração de íons nitrato em função do tempo de eletrólise com os ânodos de ADE e DDB. Ao analisar os resultados, verificou-se um aumento bastante significativo nos valores de concentração na primeira meia hora de

eletrólise, independente do ânodo utilizado. Os valores obtidos para o ADE e para o DDB foram $39,92 \text{ mgL}^{-1}$ e $47,37 \text{ mgL}^{-1}$, respectivamente. Porém, observou-se que os valores com ADE e DDB foram praticamente triplicados e quadruplicados quando comparados com a concentração inicial de $9,955 \text{ mgL}^{-1}$. Os resultados mostraram ainda dois comportamentos inversos a partir da primeira meia hora e que se prolongou até o final da eletrólise. No final do processo, após seis horas de eletrólise, a concentração de NO_3^- com o ADE atingiu o valor de $50,32 \text{ mgL}^{-1}$ e o DDB atingiu $39,17 \text{ mgL}^{-1}$. Foi observado que a concentração de nitrato já estava elevada antes da eletrólise, que de acordo com a Resolução nº 430/2011 e nº 357/2005 do CONAMA é estabelecido o valor de 10 mgL^{-1} , segundo a classe do corpo receptor (Classe 2). Após o tratamento eletroquímico, o efluente teve seus valores elevados, tanto para o ADE quanto para o eletrodo de DDB. Vale destacar que segundo a Resolução nº 430/2011 do CONAMA, em seu Artigo 5º, Parágrafo 2º, “os parâmetros não incluídos nas metas obrigatórias e na ausência de metas intermediárias progressivas, os padrões de qualidade a serem obedecidos no corpo receptor são os que constam na classe na qual o corpo receptor estiver enquadrado”.

Uma das maiores preocupações para o lançamento de efluente com elevado teor de nutrientes aos corpos receptores, como é o caso do efluente da piscicultura, é a possibilidade de eutrofização do corpo aquático. Porém, os resultados indicam que este efluente tratado pode vir a ser utilizado em fertirrigação, uma vez que o nitrogênio é um macronutriente importante para a nutrição das plantas.

Figura 34: Variação da concentração de nitrato usando ânodos de ADE e DDB a 20 mA cm^{-2} a 25°C .

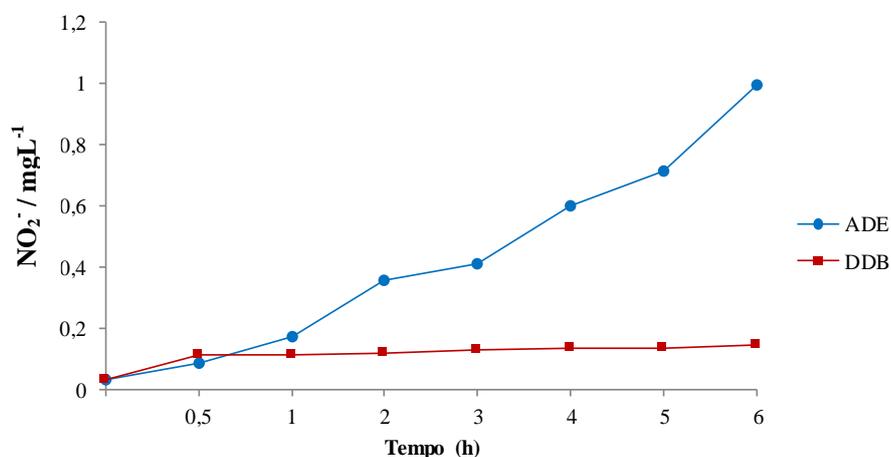


Fonte: Autoria própria (2013).

5.4.2 Variação da concentração de nitrito usando ânodos de ADE e DDB a 20 mA cm⁻² a 25°C

Ao analisar os resultados da variação da concentração de nitrito, conforme Figura 35, verificou-se um ligeiro aumento na primeira meia hora, onde os valores obtidos a partir dos ânodos de ADE e DDB foram 0,0855 mgL⁻¹ e 0,112 mgL⁻¹, respectivamente, comparada a concentração inicial de nitrito que era de 0,0338 mgL⁻¹. Os resultados mostraram ainda que a partir da primeira meia hora, o aumento de nitrito foi gradativo em ambos os ânodos, persistindo até o final da eletrólise, sendo que o ADE apresentou uma variação acentuada, ao contrário do DDB, que mostrou pouca variação. Entretanto, mesmo com este aumento da concentração de nitrito, observa-se que os valores estão de acordo com o estabelecido pela legislação brasileira, que é de 1 mgL⁻¹. Ao final da eletrólise, os valores obtidos foram de 0,9946 mgL⁻¹ no ADE e 0,1464 mgL⁻¹ no DDB.

Figura 35: Variação da concentração de nitrito usando ânodos de ADE e DDB a 20 mA cm⁻² a 25°C.



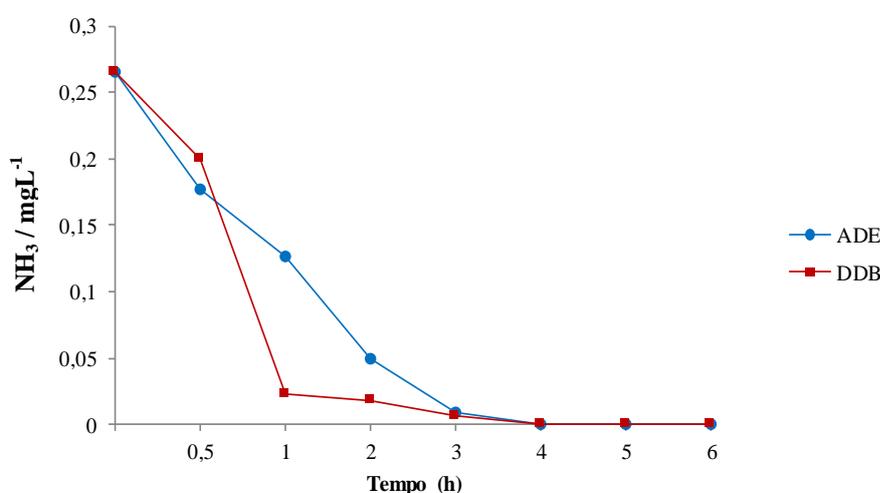
Fonte: Autoria própria (2013).

5.4.3 Variação da concentração de amônia usando ânodos de ADE e DDB a 20 mA cm⁻² a 25°C

Os resultados das análises, conforme Figura 36, mostram uma diminuição gradativa da concentração de amônia. Também foi observado que o comportamento foi contrário ao ocorrido com nitrato e nitrito, e que o decaimento da concentração da amônia foi

mais significativo na primeira hora do processo, com destaque para o DDB que apresentou maior eficiência de remoção. Vale ressaltar que a concentração da amônia, antes do processo de eletrólise foi de $0,265 \text{ mgL}^{-1}$, e os valores obtidos com os ânodos de ADE e DDB foram respectivamente $0,127 \text{ mgL}^{-1}$ e $0,0226 \text{ mgL}^{-1}$. Os resultados mostraram ainda a ocorrência da eliminação de amônia a partir de quatro horas de eletrólise.

Figura 36: Variação da concentração de amônia usando ânodos de ADE e DDB a 20 mA cm^{-2} a 25°C .

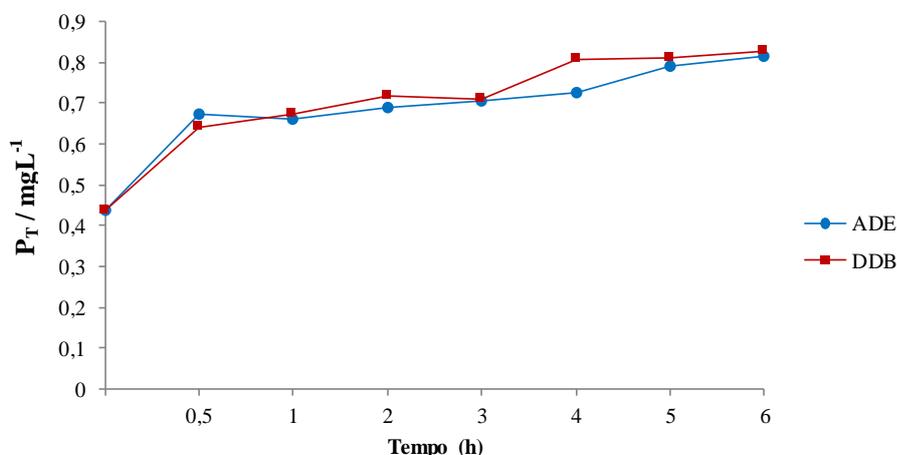


Fonte: Autoria própria (2013).

5.4.4 Variação da concentração de fósforo total usando ânodos de ADE e DDB a 20 mA cm^{-2} a 25°C

Ao analisar os resultados de fósforo total, conforme Figura 37, verificou-se um aumento gradativo da sua concentração durante todo o processo, atingindo valores de $0,814 \text{ mgL}^{-1}$ e $0,827 \text{ mgL}^{-1}$ para o ADE e para o eletrodo de DDB, respectivamente, após seis horas de eletrólise. Pode-se, então, considerar que a concentração foi praticamente duplicada em ambos os casos em relação à concentração inicial de $0,437 \text{ mgL}^{-1}$. Por fim, observa-se que o tratamento eletroquímico elevou ainda mais a concentração de fósforo total, que já estava acima do estabelecido pela legislação (Resolução nº 430/2011 e nº 357/2005 do CONAMA) que é de $0,1 \text{ mgL}^{-1}$.

Figura 37: Variação da concentração de fósforo total usando ânodos de ADE e DDB a 20 mA cm^{-2} a 25°C .

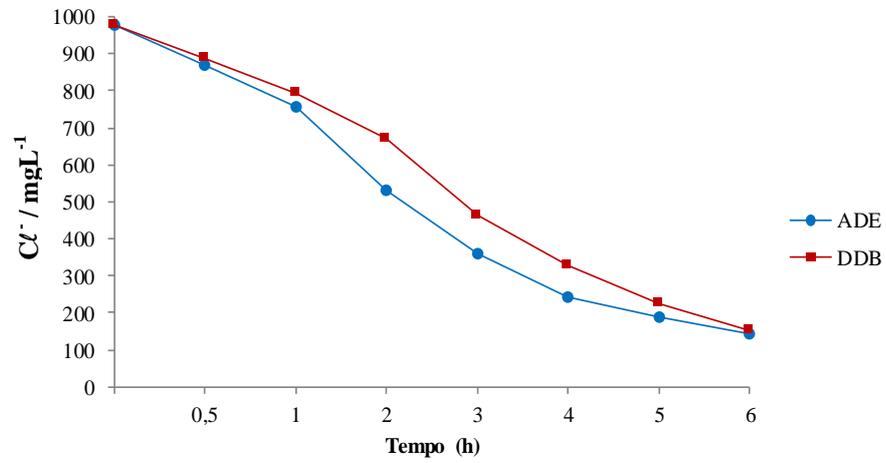


Fonte: Autoria própria (2013).

5.4.5 Variação da concentração de cloreto usando ânodos de ADE e DDB a 20 mA cm^{-2} a 25°C

Ao analisar os resultados da variação da concentração de cloreto, conforme Figura 38, verificou-se um decaimento gradativo durante todo o processo. Observou-se ainda que a redução da concentração de cloreto foi sempre maior quando o ADE foi utilizado. Os valores obtidos a partir da concentração inicial de $978,4 \text{ mgL}^{-1}$ com o ADE e o ânodo de DDB foram de $144,4$ e $154,8 \text{ mgL}^{-1}$, respectivamente, após seis horas de eletrólise. De acordo com Hernlem, (2005), no ânodo ocorre a oxidação direta dos íons cloreto produzindo espécies de cloro ativo (compostos oxidantes) que, conseqüentemente, causa a diminuição da quantidade de íons cloreto em solução, que é mais intensa com o passar do tempo de eletrólise.

Figura 38: Variação da concentração de cloreto usando ânodos de ADE e DDB a 20 mA cm^{-2} a 25°C .



Fonte: Autoria própria (2013).

6 CONCLUSÃO

Dentre os parâmetros físico-químicos analisados, observou-se que as concentrações de nitrato, fósforo total, DBO_5 , clorofila, turbidez, odor, sólidos totais, sólidos inorgânicos e sólidos orgânicos, encontravam-se acima do estabelecido pela legislação brasileira para o descarte em corpos de água salobra e de Classe 1 (Resolução nº 430/2011 e nº 357/2005, do CONAMA). Já os valores de DQO, cloreto, salinidade e de condutividade foram expressivos, mesmo não estando referenciado nesta resolução.

A revisão de literatura indica que os processos eletroquímicos eram eficientes na degradação da matéria orgânica, ficando comprovada sua eficiência através dos experimentos realizados.

O método de tratamento eletroquímico utilizando os ânodos de ADE ($\text{Ti/Ru}_{0,34}\text{Ti}_{0,66}\text{O}_2$) e DDB apresentaram capacidade de degradar a matéria orgânica já na primeira meia hora do processo, com destaque para o DDB que ofereceu maior eficiência.

De modo geral, os ânodos de ADE ($\text{Ti/Ru}_{0,34}\text{Ti}_{0,66}\text{O}_2$) e DDB, nas densidades de correntes de 20, 40 e 60 mA cm^{-2} e nas temperaturas de 25 e 40°C, apresentaram bons resultados na remoção da DQO ao final eletrólise.

Visando encontrar um tratamento economicamente viável e com resultados satisfatórios, observou-se dentre as densidades de corrente trabalhadas e temperaturas, que a melhor densidade de corrente foi a de 20 mA cm^{-2} a 25°C para ambos os materiais electrocatalíticos, por apresentar a maior eficiência de corrente e menor custo por unidade de volume.

O acompanhamento dos parâmetros físico-químicos nos ânodos de ADE e DDB a 20 mA cm^{-2} a 25°C, apresentaram comportamento semelhante para nitrato, nitrito e fósforo total, tendo suas concentrações elevadas, enquanto as concentrações de amônia e cloreto tiveram redução em suas concentrações.

REFERÊNCIAS

- AL-EKABI, H.; SERPONE, N. Kinetic studies in heterogeneous photocatalysis. 1. Photocatalytic degradation of chlorinated phenols in aerated aqueous solutions over TiO₂ supported on a glass matrix. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 92, n. 20, p. 5726-5731, 1988.
- ALMQUISTA, C. B. e BISWAS, P. A mechanistic approach to modeling the effect of dissolved oxygen in photo-oxidation reactions on titanium dioxide in aqueous systems. **Chemical Engineering Science**, v. 56, p. 3421–3430, 2001.
- ALVES, Patricia Aparecida. **Tratamento eletroquímico e eletroquímico foto-assistido na degradação de efluentes da indústria têxtil**. 2010. Dissertação (Mestrado em Físico-química) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2010.
- ANJOS, Aline Emanuela da Silva. **Avaliação quimiométrica da influência da carcinicultura sobre a qualidade da água do rio da ribeira/Santa Rita/PB**. 2009. p.79. Dissertação (Mestrado em Química Analítica) - Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa-PB, 2009.
- APHA, American Public Health Association. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**, Washington, 21th ed., 2005.
- AYROZA, Luiz Marques da Silva. **Criação de tilápia-do-nilo, *oreochromis niloticus*, em tanques-rede, na usina hidrelétrica de Chavantes, rio Paranapanema, SP/PR**. 2009. p. 104. Dissertação (Doutorado em Aquicultura) - Centro de Aquicultura da Unesp, Universidade Estadual Paulista, Jaboticabal-SP-Brasil, 2009.
- BÉCKER, H. Manual de Análise de Águas. UFC. 2001
- BONANCEA, C. E. **Estudo espectroscópico de processos de degradação fotoquímica e fotoeletroquímica de corantes**. 2010. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química de São Paulo, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010.
- BOWERING, N.; WALKER A, G. S.; HARRISON, P. G. Photocatalytic decomposition and reduction reactions of nitric oxide over Degussa P25. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 62, p. 208-216, 2006.
- BOYD, C. E., Bottom Soils, Sediment and pond aquaculture. New York: Chapman e Hall, 1995.
- BRASIL. Resolução nº. 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. In: MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE. CONAMA. Acesso em: 01 julho 2012 f. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/index.cfm>

BUTH, Daniel Frederico. **Degradação fotocatalítica da tetraciclina em solução aquosa empregando TiO₂ suportado**. 2009. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre-RS, 2006.

CARLBERG, James M.; VAN OLST, Jon C.; MASSINGILI, Michael J.; CHAMBERLAIN, Rodney J. Aquaculture wastewater treatment system and method of making same. 2002.

CARVALHO, Liliane A.; ANDRADE, Adalgisa R.; BUENO, Paulo R. Espectroscopia de impedância eletroquímica aplicada ao estudo das reações heterogêneas em ânodos dimensionalmente estáveis. **Química Nova**, Araraquara-SP, Vol. 29, n. 4, 796-804, 2006.

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

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

COELHO, Silvio Romero de Carvalho. **Produção intensiva de surubins híbridos em gaiolas: estudos de caso**. 2005. Tese (Doutorado em Ciência Animal e Pastagens) – Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2005.

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, 1994.

COSTA, C. R.; MONTILLA, F.; MORALLÓN, E.; OLIVI, P. Electrochemical oxidation of acid Black 210 dye on the boron-doped diamond electrode in the presence of phosphate ions: effect of current density, pH, and chloride ions. **Electrochimica Acta, Oxford**, v. 54, p. 7048-7055, 2009.

CYRINO, J. E. P.; BICUDO, Á. J. A.; SADO, R. Y.; BORGHESI, R.; DAIRIKI, J. K. A piscicultura e o ambiente - o uso de alimentos ambientalmente corretos em piscicultura. **Revista Brasileira de Zootecnia**, v.39, p.68-87, 2010.

DAVIS, A.P., HUANG, C.P. Removal of phenols from water by a photocatalytic oxidation process. **Water Sci. Technol**, v. 21, p. 455-464, 1989.

ELAOU, S. C.; PANIZZA, M.; CERISOLA, G.; MHIRI, T. Electrochemical degradation of sinapinic acid on a BDD anode. **Desalination**, v. 272, p. 148-153, 2011.

FENG, C.; SUGIURA, N.; SHIMADA, S.; MAEKAWA, T. Development of a high performance electrochemical wastewater treatment system. **Elsevier. Journal of Hazardous Materials**, v. 103, p. 65-78, 2003.

FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS (FAO). **Technical guidelines for responsible fisheries**. Rome. N. 05, 40p. 1997. Disponível em: <ftp://ftp.fao.org/docrep/fao/003/W4493e/W4493e00.pdf>. Acesso em 16 jun 2012.

GARCIA-SEGURA, S.; EL-GHENYMY, A.; CENTELLAS, F.; RODRÍGUEZ, R. M.; ARIAS, C.; GARRIDO, J. A.; CABOT, P. L.; BRILLAS, E. Comparative degradation of the diazo dye Direct Yellow 4 by electro-Fenton, photoelectro-Fenton and photo-assisted electro-Fenton. **Journal of Electroanalytical Chemistry**. v. 681, p. 36-43, 2012.

GOGATE, P.; PANDIT, A. A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions. **Advances in Environmental Research**, v. 8, p. 501-551, 2004.

GRABOWSKA, E.; RESZCZYNSKA, J.; ZALESKA, A. Mechanism of phenol photodegradation in the presence of pure and modified-TiO₂: A review. **Water Research**. v. 46, p. 5453-5471, 2012.

HASNAT, M. A.; UDDIN, M. M.; SAMEDA, A. J. F.; ALAMA S.S.; HOSSAIN, S. Adsorption and photocatalytic decolorization of a synthetic dye erythrosine on anatase TiO₂ and ZnO surfaces. **Journal of Hazardous Materials**, v. 147, n. 1-2, p. 471-477, 2007.

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

HIGARASHI, M.M; MOREIRA, J.C; OLIVEIRA, A.S; FERREIRA, F.L.V. A utilização de processos oxidativos avançados na descontaminação do meio ambiente. **Química-Boletim SPQ**, Lisboa, n. 79, p.16-20, 2000.

Huang, C.P., Dong, C., Tang, Z. Advanced chemical oxidation : its present role and potential future in hazardous waste treatment. **Waste Manage**, v.13, p.361-377, 1993.

HUSSAR, Gilberto José; PARADELA, André Luis; JONAS, Teles Couto; RODRIGUES, João Paulo. Tratamento da água de escoamento de tanque de piscicultura através de leitos cultivados de vazão subsuperficial: análise da qualidade física e química. *Eng. Ambiental, Espírito Santo do Pinhal*, v. 2, n. 1, p. 046-059, jan/dez 2003.

JANUS, M.; MORAWSKI, A.W. New method of improving photocatalytic activity of commercial Degussa P25 for azo dyes decomposition. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 75, p. 118–123, 2007.

JUAREZ CARDENA, Úrsula María. **Tratamento de efluentes aquosos contendo clorofenóis por meio de processo oxidativo avançado foto-Fenton**. 2009. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009.

JUNIOR, Aristides Felipe Santiago. **Oxidação úmida de fenóis com catalisadores de ferro suportado em argilominerais em reator de leito de lama (slurry)**. 2010. 134f. Tese (Doutorado em Engenharia Química)- Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2010.

JUTTNER, K.; GALLA, U.; SCHMIEDER, H. Electrochemical approaches to environmental problems in the process industry. **Electrochimica Acta**, v. 45, p. 2575-2594, 2000.

KAMAT, P. V. Photoinduced transformations in semiconductor-metal nanocomposite assemblies. **Pure Appl Chem**, v. 74, p. 1693-1706, 2002.

KAPALKA, A.; FOTI, G.; COMNINELLIS, C. Kinetic modelling of the electrochemical mineralization of organic pollutants for wastewater treatment. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 38, n. 1, p. 7-16, 2008.

KIM, G.; CHOI, W. Charge-transfer surface complex of EDTA-TiO₂ and its effect on photocatalysis under visible light. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 100, p. 77-83, 2010.

LI, Fa-tang; ZHAO, Ye; HAO, Ying-juan; WANG, Xiao-jing; LIU, Rui-hong; ZHAO, Di-shun; CHEN, Dai-mei. N-doped P25 TiO₂-amorphous Al₂O₃ composites: One-step solution combustion preparation and enhanced visible-light photocatalytic activity. **Journal of Hazardous Materials**, v. 239-240, p. 118-127, 2012.

LIQIANG, J.; YICHUNA, Q.; BAIQIA, W.; SHUDANA, L.; BAOJIANGA, J.; LIBINA, Y.; WEIA, F.; HONGGANG, F.; JIAZHONG, S. Review of photoluminescence performance of nano-sized semiconductor materials and its relationships with photocatalytic activity. **Solar Energy Materials & Solar Cells**, v. 90, p. 1773-1787, 2006.

LOGATO, P. V. R.; SILVA, V. K.; FERREIRA, M.W., Qualidade da água na Piscicultura. Boletim Técnico da Universidade Federal de Lavras. N. 94. 2009.

MARACAJÁ, Maria Celina Sarmiento. **Qualidade da água e estrutura da comunidade fitoplanctônica em tanques de piscicultura sobre efeito de probióticos**. 2010. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia Ambiental) - Centro de Ciências e Tecnologia, Universidade Estadual da Paraíba, Campina Grande-PB, 2010.

MAI, Fu-Der; LEE, W. W.; CHANG, J.; LIU, S.; WU, C.; CHEN, C. Fabrication of porous TiO₂ film on ti foil by hydrothermal process and its photocatalytic efficiency and mechanisms with ethyl violet dye. **Journal of Hazardous Materials**, v. 177, p. 864-875, 2010.

MARTÍNEZ-HUITLE, C. A, SANTOS, E. V.; ARAÚJO, D. M.; PANIZZA, M. Applicability of diamond electrode/anode to the electrochemical treatment of real textile effluent. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 674, p. 103-107, 2012.

MATTHEWS, R. W. Hydroxylation reactions induced by near-ultraviolet photolysis of aqueous titanium dioxide suspensions. **Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases**, v. 80, n. 2, p. 457-471, 1984.

MIHAYLOV, B.V.; HENDRIX, J.L.; NELSON, J.H. Comparative catalytic activity of selected metal oxides and sulfides for the photo-oxidation of cyanide. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 72, p. 173-177, 1993.

MOHAN, N.; BALASUBRAMANIAN, N.; AHMED BASHA, C. Electrochemical oxidation of textile wastewater and its reuse. **Journal of Hazardous Materials**, v. 147, n. 1-2, p. 644-651, 2007.

MONTILLA, F.; MICHAUD, P.A.; MORALLON, E.; VÁZQUEZ, J. L.; COMNINELLIS Ch. Electrochemical oxidation of benzoic acid at boron-doped diamond electrodes. **Electrochimica Acta**, v. 47, p. 3509-3513, 2002.

MORAIS, Larissa Ariana Roveroni. **Aplicação da fotocatalise heterogênea para a degradação de corantes de uma indústria de cosméticos**. 2010. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2010.

NAYLOR, Rosamond L.; GOLDBURG, Rebecca J.; PRIMAVERA, Jurgenne; KAUTSKY, Nils; BEVERIDGE, Malcolm C. M.; CLAY, Jason; FOLKE, Carl; LUBCHENCO, Jane; MOONEY, Harold; TROELL, Max. Effects of Aquaculture on World Fish Supplies. **Issues in Ecology**. Washington, DC, n. 8, p. 14, 2001.

NI, M.; LEUNG, M. K.H.; LEUNG, D. Y.C.; SUMATHY, K. A review and recent developments in photocatalytic water-splitting using TiO₂ for hydrogen production. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 11, p. 401-425, 2007.

NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F. A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental. **Química nova**, v. 21, n. 1, 1998.

OKAMOTO, K.; YAMAMOTO, Y.; TANAKA, H.; TANAKA, M.; ITAYA, A. Heterogeneous photocatalytic decomposition of phenol over TiO₂ powder. **Bulletin of the Chemical Society of Japan**, v. 58, n. 7, p. 2015–2022, 1985.

OLIVEIRA, Catarina silva. **Caracterização da comunidade de águas periféricas em estação de tratamento de água pela técnica de substrato artificial: Estudo de caso ETA São Sebastião, Cuiabá-MT**. 2007. p. 166. Dissertação (Mestrado em Física e Meio Ambiente)-Instituto de ciências exatas e da terra, Universidade Federal de Mato Grosso, Cuiabá-MT, 2007.

OPPENLÄNDER, T. Photochemical purification of water and air. Weinheim; [Cambridge]: Wiley-VCH, 2003.

OSTRENSKY, A. ; BORGHETTI, J. R. Uma visão crítica sobre a pesca e a aquicultura continental no Brasil.. In: Aldo da Cunha Rebouças; Benedito Braga; José Galícia Tundize. (Org.). Águas Doces no Brasil: Capital Ecológico, uso e conservação. 3a Edição. 3a ed. São Paulo: Escrituras Editora, 2007, v. I, p. 579-605.

OTURAN, M e BRILLAS, E. Electrochemical Advanced Oxidation Processes (EAOPs) for Environmental Applications. **Portugaliae Electrochimica Acta**, v. 25, p. 1-18, 2007.

PANIZZA, M.; CERISOLA, G. Application of diamond electrodes to electrochemical process. **Electrochimica Acta, Oxford**, v. 51, p. 191-199, 2005.

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

PANIZZA, M.; CERISOLA, G. Electrocatalytic materials for the electrochemical oxidation of synthetic dyes. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 75, p. 94-101, 2007.

PARMON, V. N. Photocatalysis as a phenomenon: Aspects of terminology. **Catalysis Today**, v. 39, p. 137-144, 1997.

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

PONTES, Ricardo de Freitas Fernandes. Modelagem e síntese ótima de rede de reatores de processos oxidativos avançados para o tratamento de efluentes. 2009. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009.

RAJESHWAR, K.; IBANEZ J. G. Environmental electrochemistry: Fundamentals and application in pollution abatement. 3th ed. New York: **Academic press**, 1997.

RAJKUMAR, D.; KIM, J. G.; PALANAVELU, K. Indirect electrochemical oxidation of phenol in the presence of chloride for wastewater treatment. **Chemical Engineering e Technology**, Weinheim, v. 28, n. 1, 2005.

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.

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

RAMÍREZ, C.; SALDANÑA, A.; HERNÁNDEZ, B.; ACERO, R.; GUERRA, R.; GARCIA-SEGURA, S.; BRILLAS, E.; PERALTA-HERNÁNDEZ, J. M. Electrochemical oxidation of methyl orange azo dye at pilot flow plant using BDD technology. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 19, p. 571-579, 2013.

REDDLING, T.; MIDLEN, A. The treatment of aquaculture wastewater – A Botanical. **Journal of Environmental Management**, v. 50, p. 283-299, 1997.

REZENDE, L. G. P.; PRADO, V. M.; ROCHA, R. S.; BEATI, A. A. G. F.; SOTOMAYOR, M. D. P.; LANZA, M. R. V.. Degradação eletroquímica do cloranfenicol em reator de refluxo. **Química Nova**, v. 33, n. 05, p. 1088-1092, 2010.

ROCHA, Otidene Rossiter Sá. **Avaliação de diferentes processos oxidativos avançados no tratamento de resíduos de petróleo**. 2010. Dissertação (Doutorado em Engenharia Química) - Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal-RN, 2010.

RUPARELIA, J. P.; SONI, B. D. Application of Ti/RuO₂-SnO₂-Sb₂O₅ anode for degradation of reactive black-5 dye. World Academy of Science, **Engineering and Technology**. v. 71, p. 11-22, 2012.

SANTANA, Caroline Martins. **Estudo da degradação de corante têxtil em matrizes aquosas por meio dos processos oxidativos avançados O₃-H₂O₂/UV e foto-Fenton**. 2009.

Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009.

SANTOS, Amaro Carlos. **Desenvolvimento de reatores eletroquímicos para o tratamento de água produção de petróleo**. 2006. Dissertação (Mestrado em Físico-Química) – Instituto de química e biotecnologia - IQB, Universidade Federal de Alagoas - Maceio-AL, 2006.

SCHARANK, S. G.; JOSÉ, H. J.; MOREIRA, R. F. P. M.; SCHRÖDER Fr., H. Elucidation of the behavior of tannery wastewater under advanced oxidation conditions. **Chemosphere, Oxford**, v. 56, p. 411-423, 2004.

SCIALDONE, O.; RANDAZZO, S.; GALIA, A.; SILVESTRI, G. Electrochemical oxidation of organics in water: Role of operative parameters in the absence and in the presence of NaCl. **Water Research**. v. 43, p. 2260 –2272, 2009.

Scottish Executive Central Research Unit. Review and synthesis of the environmental impacts of aquaculture. 2002. Disponível em:
<<http://www.scotland.gov.uk/Resource/Doc/46951/0030621.pdf>>. Acesso em: 17 jun 2012.

SENOGLES, P.J.; SCOTT, J.A.; SHAW, G.; STRATTON, H. Photocatalytic degradation of the cyanotoxin cylindrospermopsin, using titanium dioxide and UV irradiation. **Water Research**, v. 35, nº 5, 1245-1255, 2001.

SILVA, I. N.; FONTES, L. O.; TAVELLA, L. B.; OLIVEIRA, J. B.; OLIVEIRA, A. C. Qualidade de Água na Irrigação. ACSA - Agropecuária Científica no Semiárido, v.07, n 03, p. 01-15, 2011.

SIMÕES, Fabiano dos Santos; YABE, Maria Josefa dos Santos. Avaliação do efeito da piscicultura em sistemas aquáticos em Assis e Cândido Mota, São Paulo, por indicador de qualidade da água e análise estatística multivariada. Departamento de Química, Centro de Ciências Exatas, Universidade Estadual de Londrina-PR. **Quim. Nova**, Vol. 30, No. 8, 1835-1841, 2007.

SOHRABI, M. R. e GHAVAMI, M. Photocatalytic degradation of direct red 23 dye using UV/TiO₂: Effect of operational parameters. **Journal of Hazardous Materials**, v. 153, n. 3, p. 1235–1239, 2008.

SPERLING, M. V.; **Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos**. 3ª ed. Belo Horizonte. Editora UFMG, 2005. 452 p. (Princípios do tratamento biológico de águas residuárias V.1).

HOFFMANN, M. R.; MARTIN, S. T.; CHOI, W.; BAHNEMANNT, D. W. Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis. **Chem. Rev**, v.95, p.69-96, 1995.

TANCREDO, K. R.; NOBREGA, R. O.; DIAS, T.; LAPA, K. R. Impactos Ambientais da Carcinicultura Brasileira. 2011. International Workshop | Advances in Cleaner Production. 3rd. São Paulo, Brasil. 2011.

TEIXEIRA, C. P. de A. B.; JARDIM, W. de F. Processos oxidativos avançados: conceitos teóricos. Campinas: UNICAMP, 2004. (UNICAMP. Caderno temático, v. 3).

TRASATTI, S. Electrocatalysis: understanding the success of DSA®. **Electrochimica Acta**, v. 45, n. 15-16, p. 2377-2385, 2000.

TROELL M.; RÖNNBÄCK, P.; HALLING, C.; KAUTSKY, N.; BUSCHMANN, A. Ecological engineering in aquaculture: use of seaweeds for removing nutrients from intensive mariculture. **Journal of Applied Phycology**, v. 11, p. 89-97, 1999.

URTIAGA, A.; FERNANDEZ-CASTRO, P.; GÓMEZ, P.; ORTIZ, I. Remediation of wastewaters containing tetrahydrofuran. Study of the electrochemical mineralization on BDD electrodes. **Chemical Engineering Journal**. v. 239, p. 341-350, 2014.

VALERO, D.; GARCÍA-GARCÍA, V.; EXPÓSITO, E.; ALDAZ, A.; MONTIEL, V. Electrochemical treatment of wastewater from almond industry using DSA-type anodes: Direct connection to a PV generator. **Separation and Purification Technology**, v.123, p. 15-22, 2014.

ZHOUA, M.; SÄRKKÄÄ, H.; SILLANPÄÄÄ M. A comparative experimental study on methyl orange degradation by electrochemical oxidation on BDD and MMO electrodes. **Separation and Purification Technology**, v.78, p. 290-297, 2011.