

**UNIVERSIDADE FEDERAL DA FRONTEIRA SUL  
CAMPUS CERRO LARGO  
CURSO DE ENGENHARIA AMBIENTAL E SANITÁRIA**

**BRUNA WILLIG KOPPLIN**

**REDUÇÃO DA DQO VIA TRATAMENTO OXIDATIVO AVANÇADO EM EFLUENTE  
INDUSTRIAL ORIUNDO DA SÍNTESE DE PICOXYSTROBIN**

**CERRO LARGO**

**2023**

**BRUNA WILLIG KOPPLIN**

**REDUÇÃO DA DQO VIA TRATAMENTO OXIDATIVO AVANÇANDO EM  
EFLUENTE INDUSTRIAL ORIUNDO DA SÍNTESE DE PICOXYSTROBIN**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso de Engenharia Ambiental e Sanitária da Universidade Federal da Fronteira Sul (UFFS), como requisito para obtenção do título de Bacharel em Engenharia Ambiental e Sanitária.

Orientador: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Manuela Gomes Cardoso

Coorientador: Prof. Dr. Fernando Henrique Borba

**CERRO LARGO**

**2023**

**Bibliotecas da Universidade Federal da Fronteira Sul - UFFS**

Kopplin, Bruna Willig  
REDUÇÃO DA DQO VIA TRATAMENTO OXIDATIVO AVANÇADO EM  
EFLUENTE INDUSTRIAL ORIUNDO DA SÍNTESE DE PICOXYSTROBIN  
/ Bruna Willig Kopplin. -- 2023.  
46 f.

Orientadora: Doutora Manuela Gomes Cardoso  
Coorientadores: Doutor Fernando Henrique Borba,  
Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) -  
Universidade Federal da Fronteira Sul, Curso de  
Bacharelado em Engenharia Ambiental e Sanitária, Cerro  
Largo, RS, 2023.

1. efluentes. 2. tratamento avançado. 3. compostos  
orgânicos. I. , Manuela Gomes Cardoso, orient. II.  
Borba, Fernando Henrique, co-orient. III. , , co-orient.  
IV. Universidade Federal da Fronteira Sul. V. Título.


**BRUNA WILLIG KOPPLIN**

**REDUÇÃO DA DQO VIA TRATAMENTO OXIDATIVO AVANÇADO EM EFLUENTE INDUSTRIAL ORIUNDO DA SÍNTESE DE PICOXYSTROBIN**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso de Engenharia Ambiental e Sanitária da Universidade Federal da Fronteira Sul (UFFS), como requisito para obtenção do título de Bacharel em Engenharia Ambiental e Sanitária.

Este trabalho foi defendido e aprovado pela banca em 04/07/2023.

**BANCA EXAMINADORA**



---

Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Manuela Gomes Cardoso – UFFS  
Orientadora



---

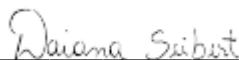
Prof. Dr. Fernando Henrique Borba – UFFS  
Coorientador



Dr. Ênio Machado  
CRQ 0520135

---

Prof. Dr. Ênio Leandro Machado – UNISC  
Avaliador



---

Dr.<sup>a</sup> Daiana Seibert  
Avaliador

Dedico este trabalho a todos que  
participaram dessa caminhada para que  
eu pudesse concluir os meus estudos.

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço a todos aqueles que contribuíram para a realização deste trabalho de conclusão de curso. Seus esforços e apoio foram fundamentais para o sucesso desta empreitada. Gostaria de expressar minha gratidão da seguinte maneira:

Primeiramente, quero agradecer aos meus orientadores, Manuela Gomes Cardoso e Fernando Henrique Borba, pelo tempo dedicado, pela orientação valiosa e pelo constante incentivo ao longo deste projeto. Sua expertise e orientação foram essenciais para a concretização deste trabalho.

Sou grato também aos membros da banca examinadora, Daiana Seibert e Enio Leandro Machado, por aceitarem o convite e dedicarem seu tempo e conhecimento para avaliar este trabalho. Suas contribuições e sugestões enriqueceram o resultado final e ampliaram minha visão sobre o tema.

Agradeço aos professores e funcionários da instituição de ensino, Universidade Federal da Fronteira Sul, Campus Cerro Largo, pela formação acadêmica sólida e pelos recursos disponibilizados, que foram imprescindíveis para a realização deste estudo.

Não posso deixar de agradecer a minha mãe (Margarida Willig), ao meu pai (Tótila Kopplin), irmão (Luciano Willig Xavier), ao meu namorado (Timóteo Giordani da Silva) e a minha cunhada (Elisa Giordani da Silva) que me apoiaram incondicionalmente durante toda a jornada acadêmica. Seu amor, paciência e encorajamento foram fundamentais para superar os desafios encontrados ao longo do caminho.

Por fim, a todos que estiveram ao meu lado e colaboraram de alguma forma, o meu sincero agradecimento. Vocês foram peças-chave para a conclusão deste TCC e para o meu crescimento acadêmico e pessoal.

“Sem sonhos, a vida não tem brilho. Sem metas, os sonhos não têm alicerces. Sem prioridades, os sonhos não se tornam reais. Sonhe, trace metas, estabeleça prioridades e corra riscos para executar seus sonhos. Melhor é errar por tentar do que errar por se omitir!”

Augusto Cury

## RESUMO

A poluição da água por compostos orgânicos provenientes de atividades humanas, como indústria, agricultura e áreas urbanas, é uma preocupação global. Embora existam métodos eficazes para remover ou degradar compostos orgânicos persistentes, como oxidação avançada, adsorção, separação por membranas e tratamento bioquímico aeróbico, essas abordagens apresentam desafios como alto consumo de energia, emissões de carbono, altos custos de investimento e operação, além da geração de resíduos perigosos. Os Processos Oxidativos Avançados (POAs) são métodos eficientes para o tratamento de águas residuais e a remediação de poluentes ambientais. Esses processos envolvem o uso de compostos oxidantes altamente reativos, como peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$ ) e persulfato de sódio. Os POAs têm demonstrado ser altamente eficazes na remoção de uma ampla gama de poluentes, incluindo compostos químicos tóxicos, pesticidas, corantes e produtos farmacêuticos. O objetivo deste estudo foi avaliar a redução da Demanda Química de Oxigênio (DQO) por meio de processos oxidativos avançados aplicados a um efluente industrial gerado durante a síntese de picoxystrobin. Os testes de eletro-oxidação em escala laboratorial foram realizados no laboratório da empresa de defensivos agrícolas em Taquari/RS, visando encontrar uma rota de tratamento viável para o efluente do picoxystrobin na Estação de Tratamento de Efluentes. O efluente utilizado foi coletado do processo produtivo do fungicida Picoxystrobin e apresentava uma DQO aproximada de 237.000,00 mg  $O_2$  / L, além de altos teores de cloretos (> 50 g/L) e uma quantidade significativa de metanol, dimetilacetamida e tolueno em sua composição. Apesar de terem sido empregados vários métodos e combinações de tratamento, a remoção máxima alcançada foi de 41,95% por meio da utilização combinada de eletrodos de aço, grafite, peróxido de hidrogênio e polímero. Apesar da remoção total da DQO não tenha sido alcançada, os resultados obtidos ainda são significativos considerando a complexidade e a alta carga orgânica do efluente em questão. Os Processos Oxidativos Avançados mostraram-se promissores como abordagem para o tratamento de efluentes industriais com altos níveis de DQO.

Palavras-chave: DQO; eletrooxidação; tratamento avançado; efluente industrial;



## ABSTRACT

Water pollution by organic compounds from human activities, such as industry, agriculture, and urban areas, is a global concern. Although there are effective methods for removing or degrading persistent organic compounds, such as advanced oxidation, adsorption, membrane separation, and aerobic biochemical treatment, these approaches present challenges such as high energy consumption, carbon emissions, high investment and operational costs, and the generation of hazardous waste. Advanced Oxidative Processes (AOPs) are efficient methods for wastewater treatment and environmental pollutant remediation. These processes involve the use of highly reactive oxidizing compounds, such as hydrogen peroxide (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) and sodium persulfate. AOPs have been shown to be highly effective in removing a wide range of pollutants, including toxic chemicals, pesticides, dyes, and pharmaceutical products. The aim of this study was to evaluate the reduction of Chemical Oxygen Demand (COD) through advanced oxidative processes applied to an industrial effluent generated during the synthesis of picoxystrobin. Laboratory-scale electro-oxidation tests were conducted at the agricultural pesticide company's laboratory in Taquari/RS, aiming to find a viable treatment route for the picoxystrobin effluent at the Effluent Treatment Station. The effluent used was collected from the production process of the fungicide Picoxystrobin and had an approximate COD of 237,000.00 mg O<sub>2</sub> / L, as well as high chloride levels (> 50 g/L) and a significant amount of methanol, dimethylacetamide, and toluene in its composition. Despite employing various treatment methods and combinations, the maximum removal achieved was 41.95% through the combined use of steel electrodes, graphite, hydrogen peroxide, and polymer. Although total COD removal was not achieved, the results obtained are still significant considering the complexity and high organic load of the effluent in question. Advanced Oxidative Processes have shown promise as an approach for treating industrial effluents with high levels of COD.

Keywords: COD; electrooxidation; advanced treatment; industrial effluent;

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

|   |    |
|---|----|
| Figura 1 - Classificação dos Processos Oxidativos Avançados.....                                  | 10 |
| Figura 2 - Reator de acrílico com eletrodos de aço.....   | 18 |
| Figura 3 - Aparato utilizado para realização dos testes com eletrodos de grafite e eletrodos..... | 19 |
| Figura 4 - Fonte de corrente contínua.....  | 19 |
| Figura 5 - Percentual de remoção de DQO para cada amostragem.....                                 | 25 |
| Figura 6 - Comparativo de redução de cor entre efluente bruto (A) e pós tratamento (B).....       | 26 |

## LISTA DE TABELAS

|  |    |
|--|----|
| Tabela 1 - Concentração limites estabelecidos para DQO pela Resolução CONSEMA nº 355/2017..... | 8  |
| Tabela 2 - Resultados experimentais de remoção de DQO.....                                     | 23 |

## LISTA DE QUADROS

|   |    |
|---|----|
| Quadro 1 – Etapas do procedimento experimental.....                         | 20 |
| Quadro 2 – Comparativo de estudos que abordam a remoção de DQO por POA..... | 26 |

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

|         |  |
|---------|--|
| ANA     | Agência Nacional de Águas e Saneamento Básico            |
| COD     | Carbono Orgânico Dissolvido                              |
| CONAMA  | Conselho Nacional do Meio Ambiente                       |
| CONSEMA | Conselho Estadual do Meio Ambiente                       |
| COT     | Carbono Orgânico Total                                   |
| DBO     | Demanda Bioquímica Orgânica                              |
| DMAC    | Dimetilacetamida   |
| DQO     | Demanda Química de Oxigênio                              |
| FEPAM   | Fundação Estadual de Proteção Ambiental                  |
| CH      | Cavitação Hidrodinâmica                                  |
| PNRH    | Política Nacional de Recursos Hídricos                   |
| POAs    | Processos Oxidativos Avançados                           |
| SSD     | Sólidos Suspensos Dissolvidos                            |
| SST     | Sólidos Suspensos Totais                                 |
| INMETRO | Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia |

## SUMÁRIO

|          |  |           |
|----------|--|-----------|
| <b>1</b> | <b>INTRODUÇÃO .....</b>  | <b>2</b>  |
| 1.1      | OBJETIVOS.....   | 4         |
| 1.1.1    | Objetivo geral.....  | 4         |
| 1.1.2    | Objetivos específicos .....  | 4         |
| <b>2</b> | <b>REFERENCIAL TEÓRICO .....</b>   | <b>5</b>  |
| 2.1      | EFLUENTES CONTENDO COMPOSTOS DE DEFENSIVOS AGRÍCOLAS<br>.....            | 5         |
| 2.1.1    | Efeitos no meio ambiente e na saúde humana .....                         | 6         |
| 2.2      | PADRÕES DE LANÇAMENTO EM CORPO HÍDRICO DE EFLUENTES<br>INDUSTRIAIS ..... | 7         |
| 2.3      | PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS .....                                     | 9         |
| 2.3.1    | Trabalhos que abordam a redução de DQO por POA .....                     | 13        |
| <b>3</b> | <b>METODOLOGIA.....</b>  | <b>16</b> |
| 3.1      | REAGENTES, SOLVENTES E DETERMINAÇÕES ANALÍTICAS .....                    | 16        |
| 3.2      | PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL .....  | 18        |
| <b>4</b> | <b>RESULTADOS E DISCUSSÕES.....</b>                                      | <b>22</b> |
| <b>5</b> | <b>CONSIDERAÇÕES FINAIS.....</b>   | <b>28</b> |
|          | <b>REFERÊNCIAS.....</b>  | <b>29</b> |

## 1 INTRODUÇÃO

Atualmente, a poluição da água por compostos orgânicos provenientes de atividades humanas, como indústria, agricultura e áreas urbanas, é uma preocupação global. A maioria desses compostos é considerada poluentes orgânicos persistentes, pois são resistentes aos métodos convencionais de tratamento, como decantação, coagulação flotação e oxidação biológica, seja em sistemas naturais (lagoas aeróbias ou anaeróbias) ou construídos (wetlands, reatores aeróbios, sistema UASB...). Conseqüentemente, esses poluentes têm sido detectados em rios, lagos, oceanos e até mesmo em fontes de água potável em todo o mundo (MOREIRA *et al.*, 2017).

A produção industrial consome uma quantidade significativa de água potável e, conseqüentemente, gera uma grande quantidade de águas residuais. As águas residuais industriais apresentam características como a presença de contaminantes orgânicos altamente resistentes à degradação, elevado teor de sal e alta toxicidade. Esse cenário apresenta um sério problema para a saúde ambiental, principalmente devido à sua toxicidade e aos potenciais efeitos prejudiciais à saúde dos organismos vivos, incluindo os seres humanos. Estudos apontam que esses compostos podem ser carcinogênicos, mutagênicos e bactericidas, aumentando ainda mais a gravidade dessa questão (BRILLAS; MARTÍNEZ-HUITLE, 2015; HASSANI *et al.*, 2022).

Embora existam processos eficazes para remoção ou degradação dos compostos orgânicos persistentes, como oxidação avançada, adsorção, separação por membranas e tratamento bioquímico aeróbico, eles estão associados a um elevado consumo de energia, emissões de carbono, altos custos de investimento e operação, além de gerarem diversos resíduos perigosos, entre outros problemas (AN *et al.*, 2023). Desta forma, evidencia-se a necessidade de se estudar a aplicação destas tecnologias, avaliando-se seus parâmetros operacionais e determinando-se as condições que possibilitem a redução dos problemas citados e ao mesmo tempo, promovam o máximo de remoção e degradação dos contaminantes.

Os Processos Oxidativos Avançados (POAs) são métodos eficientes para o tratamento de águas residuais e remediação de poluentes ambientais. Esses processos envolvem a utilização de compostos oxidantes altamente reativos, como o peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$ ), o ozônio ( $O_3$ ) e o radical hidroxila (OH), para degradar

contaminantes orgânicos presentes em águas poluídas. Os POAs têm se mostrado altamente eficazes na remoção de uma ampla gama de poluentes, incluindo compostos químicos tóxicos, pesticidas, corantes e produtos farmacêuticos (ARAÚJO *et al.*, 2016). Além disso, esses processos também podem destruir microrganismos patogênicos, contribuindo para a desinfecção da água. Por possibilitarem um baixo consumo energético e a não geração de resíduos, os POAs oferecem uma abordagem promissora e sustentável para enfrentar desafios relacionados à poluição da água, contribuindo para a preservação e proteção do meio ambiente (SHOKRI; FARD, 2022).

O uso combinado de eletro-oxidação com peróxido de hidrogênio é um processo eletroquímico oxidativo avançado que tem sido amplamente utilizado para o tratamento de águas contaminadas por compostos orgânicos persistentes. Nesse método, uma corrente elétrica é aplicada a um sistema contendo um eletrólito, um eletrodo de ferro e peróxido de hidrogênio. Durante a reação, o peróxido de hidrogênio é convertido em radicais hidroxila altamente oxidantes, que são capazes de degradar eficientemente uma ampla gama de poluentes orgânicos. O processo tem se mostrado altamente eficaz na remoção de contaminantes recalcitrantes, proporcionando uma abordagem sustentável e ambientalmente amigável para a descontaminação de águas residuais industriais e de outros tipos de efluentes (BRILLAS *et al.*, 2009; NIDHEESH; GANDHIMATHI, 2012).

A contaminação ambiental e a exposição humana a defensivos agrícolas têm efeitos significativos no meio ambiente e na saúde humana. Essas substâncias tóxicas podem infiltrar-se no solo, poluir as águas e persistir por longos períodos. Isso prejudica a biodiversidade, afetando plantas, animais e insetos benéficos, e desequilibra os ecossistemas naturais. A dispersão dos mesmos pelo ar em áreas habitadas aumenta o risco de inalação e exposição direta das pessoas. Essa exposição pode causar distúrbios neurológicos, câncer, distúrbios hormonais, problemas respiratórios e dermatológicos. Portanto, é fundamental buscar alternativas menos prejudiciais ao meio ambiente e à saúde humana para mitigar esses impactos negativos (BRIFFA *et al.*, 2020; BAFANA *et al.*, 2018).



## 1.1 OBJETIVOS

Nesta seção, são discutidos os objetivos que devem ser alcançados por meio deste trabalho, os quais são subdivididos em um objetivo geral e objetivos específicos.

### 1.1.1 Objetivo geral

O objetivo deste estudo é avaliar a redução da DQO (Demanda Química de Oxigênio) por meio de eletro-oxidação, eletro-oxidação combinado com peróxido de hidrogênio, persulfato de sódio e polímero, aplicado a um efluente industrial gerado durante a síntese de picoxystrobin.

### 1.1.2 Objetivos específicos

- I. Realizar experimentos utilizando a tecnologia eletro-oxidação, eletro-oxidação combinado com peróxido de hidrogênio, persulfato de sódio e polímero de para avaliar a redução na DQO do efluente;
- II. Identificar a condição mais eficiente e propor um sistema aplicável em larga escala.

## 2 REFERENCIAL TEÓRICO

Nesta seção do trabalho é apresentada a revisão bibliográfica, a qual abrange diversos aspectos relacionados aos efluentes contendo compostos de defensivos agrícolas. São destacados os impactos que podem ocorrer no meio ambiente e na saúde humana, as legislações relevantes relacionadas ao descarte de efluentes e os padrões necessários para sua adequada disposição. Além disso, são explorados os Processos Oxidativos Avançados (POA) e estudos que empregam essa tecnologia com o objetivo de reduzir a Demanda Química de Oxigênio (DQO) nos efluentes. Essa revisão busca oferecer uma compreensão aprofundada do tema, examinando os desafios e as soluções associadas aos efluentes com defensivos agrícolas, com ênfase nos avanços dos Processos Oxidativos Avançados, na remediação desses contaminantes e na preservação ambiental.

### 2.1 EFLUENTES CONTENDO COMPOSTOS DE DEFENSIVOS AGRÍCOLAS

Apesar de inúmeros trabalhos de pesquisa, que apontam consequências à saúde ambiental e avaliam a aplicação de diferentes tecnologias de remoção, a poluição por defensivos agrícolas nas águas superficiais persiste como um problema. A contaminação pode ocorrer após o uso agrícola ou não agrícola. A contaminação pelo uso agrícola geralmente ocorre na aplicação de herbicidas ao solo, ou no controle de ervas daninhas em ferrovias e estradas, onde por meio do escoamento superficial e drenagem subterrânea pode levar a contaminação de cursos de água ou bacias hidrográficas (VILLAZIMAR, 2020).

Outra fonte de poluição de águas superficiais e subterrâneas por agroquímicos, é a geração de efluentes líquidos em indústrias de defensivos agrícolas. Esse efluente é oriundo principalmente da limpeza de equipamentos e lavagem dos reatores nos quais é efetuada a sínteses de tais produtos. A contaminação difusa proveniente de práticas agrícolas é desafiadora de controlar, exigindo monitoramento e tratamento onerosos para a indústria de água destinada ao abastecimento público (JONES *et al.*, 2017; TEDIOSI *et al.*, 2012).

Os agroquímicos presentes em águas residuais exigem métodos de remoção, como carvão ativado, membranas de filtração e oxidação avançada. Membranas de nanofiltração e osmose inversa rejeitam pesticidas, mas geram concentrado poluente e necessitam constante limpeza das membranas. O tratamento biológico enfrenta desafios de resistência à biodegradação e toxicidade para micro-organismos. Os processos físico-químicos comumente utilizados nas fábricas de pesticidas incluem remoção por vapor, adsorção em carvão ativado e resina, oxidação química, coagulação/floculação, hidrólise e separação de metais pesados, entre outros. Embora a adsorção em carvão ativado seja eficaz, os filtros de carbono ficam saturados rapidamente (LIN, 2020; ZHANG; PAGILLA, 2010).

O processo avançado de oxidação usa radicais hidroxila para degradar pesticidas, mas sua eficácia em águas residuais reais é pouco conhecida. É necessário desenvolver novos métodos para tratar águas residuais de pesticidas reais devido à sua complexidade, devido ao alto teor de DQO, presença de metais pesados, cromaticidade e salinidade. Atualmente, o objetivo dos processos avançados é a destruição dos poluentes, com especial atenção ao tempo de retenção hidráulica necessário, um parâmetro crítico para a viabilidade econômica do processo (LIN, 2020; ZHANG; PAGILLA, 2010).

### **2.1.1 Efeitos no meio ambiente e na saúde humana**

O uso e descarte inadequado de efluentes contendo defensivos agrícolas podem ter sérios efeitos negativos tanto no meio ambiente quanto na saúde humana. Essas substâncias químicas, projetadas para combater pragas e doenças nas plantações, podem persistir no solo, infiltrar-se nos lençóis freáticos e chegar a corpos d'água próximos, afetando ecossistemas aquáticos e terrestres (DEMIR *et al.*, 2019).

No meio ambiente, a contaminação por defensivos agrícolas pode levar à perda de biodiversidade. Essas substâncias tóxicas podem afetar organismos não alvos, incluindo insetos benéficos, anfíbios, aves e mamíferos. Além disso, a contaminação pode comprometer a qualidade do solo, reduzindo sua fertilidade e afetando a saúde das plantas. Isso pode ter um impacto negativo na produção agrícola sustentável e na segurança alimentar (BRIFFA *et al.*, 2020).

Como consequência da poluição das águas, podemos ter a bioacumulação dos resíduos em plantas, a resistência por parte do organismo-alvo ao uso de herbicidas, bem como resistência cruzada. Isso mais tarde pode levar ao desenvolvimento de populações viciosas de pragas ou organismos-alvo mais aprimoradas, gerando um desequilíbrio no ecossistema. Com o aumento da contaminação de herbicidas na flora e fauna tem-se o aumento do número de mortes entre a vida selvagem, além de causar o empobrecimento do solo e sua estrutura, alterar a permeação e retenção da água (ABUBAKAR *et al.*, 2020; TSIPI *et al.*, 2015).

Algumas consequências a saúde devido ao contato ou ingestão desse contaminantes são a intoxicação ou envenenamento agudo e crônico, implicações neurológicas, de desenvolvimento, no sistema reprodutivo (infertilidade), impactos no sistema imunológico e efeitos carcinogênicos e congênitos (BAFANA *et al.*, 2018).

## 2.2 PADRÕES DE LANÇAMENTO EM CORPO HÍDRICO DE EFLUENTES INDUSTRIAIS

No Brasil, os padrões de lançamento em corpos hídricos de efluentes industriais são regulamentados por diferentes legislações e resoluções que visam proteger os recursos hídricos e garantir a qualidade da água. Uma das principais leis nesse sentido é a Lei Federal nº 9.433/1997, conhecida como Lei das Águas, que estabelece a Política Nacional de Recursos Hídricos (PNRH).

No âmbito dessa política, destaca-se a Resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) nº 430/2011, que estabelece condições e padrões de lançamento de efluentes em corpos hídricos. Essa resolução define limites máximos permitidos para parâmetros como demanda bioquímica de oxigênio (DBO), DQO, pH, temperatura, óleos e graxas, entre outros, de acordo com as características do corpo receptor e o enquadramento do corpo hídrico. Esses limites variam de acordo com a classe de enquadramento do corpo receptor, sendo mais restritivos em corpos d'água de classe especial, como mananciais de abastecimento público.

Além disso, existem resoluções específicas para determinação de padrões de qualidade para diversos compostos presentes nas águas. Por exemplo, a Resolução

CONAMA nº 357/2005 estabelece os padrões de qualidade do enquadramento dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento.

No âmbito regional, existe a Resolução do Conselho Estadual do Meio Ambiente (CONSEMA) nº 355/2017, que define os padrões de lançamento em corpo hídrico de efluentes industriais e estabelece diretrizes e limites a serem seguidos pelas indústrias para garantir a preservação da qualidade dos recursos hídricos no Rio Grande do Sul. Esses padrões incluem parâmetros físicos, químicos e biológicos, como pH, temperatura, DBO, DQO, entre outros. Na Tabela 1 constam as concentrações limite de DQO para efluentes líquidos de fontes poluidoras, exceto efluentes líquidos sanitários.

**Tabela 1** – Concentração limites estabelecidos para DQO pela Resolução CONSEMA nº 355/2017.

| Faixa de vazão do efluente (m <sup>3</sup> /d) | DQO (mg/L) |
|--|------------|
| Q < 100  | 330        |
| 100 ≤ Q < 500                                  | 330        |
| 500 ≤ Q < 1.000                                | 300        |
| 1.000 ≤ Q < 3.000                              | 260        |
| 3.000 ≤ Q < 7.000                              | 200        |
| 7.000 ≤ Q < 10.000                             | 180        |
| 10.000 ≤ Q                                     | 150        |

Fonte: CONSEMA, 2017.

Em suma, o país conta com uma série de legislações e resoluções que estabelecem os padrões de lançamento em corpos hídricos de efluentes industriais, garantindo a proteção dos recursos hídricos e a preservação da qualidade da água em conformidade com as características regionais e os diferentes setores industriais.

Além disso, a DQO também é abordada em outras resoluções e legislações específicas. Por exemplo, o Conselho Nacional de Recursos Hídricos (CNRH) estabeleceu a Resolução nº 143/2012, que define valores orientadores de DQO para corpos de água utilizados para a irrigação de culturas agrícolas. Essa resolução busca garantir que a qualidade dos efluentes seja adequada para a proteção das plantas e do solo, evitando possíveis impactos negativos.

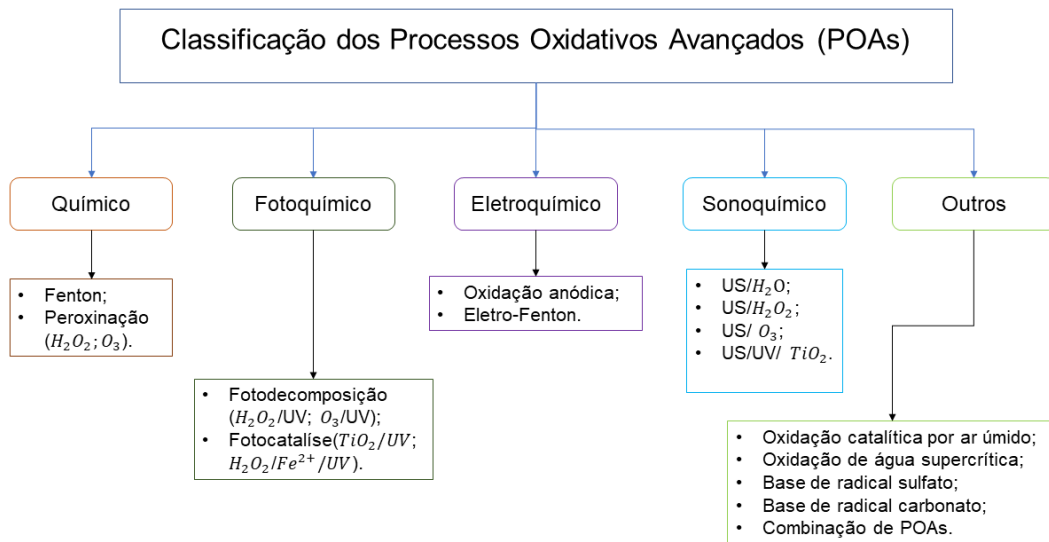
## 2.3 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS

Os Processos Oxidativos Avançados (POAs) se distinguem de outras tecnologias de tratamento avançado, tais como adsorção, troca iônica, arraste por ar ou processos de separação por membranas, devido à sua capacidade de degradar as substâncias orgânicas presentes na água, em vez de concentrá-las em uma fase diferente. Além disso, os compostos que não são absorvíveis ou são parcialmente absorvíveis podem ser destruídos pelos radicais hidroxila gerados pelos POAs (DEWIL *et al.*, 2017). Os POAs promovem a degradação de poluentes orgânicos a partir da liberação de diferentes moléculas reativas de oxigênio. Essas moléculas são radicais livres, pois possuem um elétron ou mais desemparelhados o qual irá realizar a oxidação, como exemplo tem-se o radical hidroxila ( $\bullet\text{OH}$ ) e o radical peridroxila ( $\text{HO}_2\bullet$ ) (KUMARI; KUMAR, 2023).

As espécies reativas de oxigênio conseguem realizar a oxidação de outras moléculas, que possuem o potencial redox, ou seja, de reduzir essas moléculas complexas em espécies mais simples, reduzindo sua toxicidade, e realizando sua mineralização até  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$  e íons inorgânicos. Além disso, esses radicais não são seletivos podendo abranger diversos contaminantes orgânicos ricos em elétrons (SÍRES *et al.*, 2014; METCALF; EDDY, 2016; SARAVANAN *et al.*, 2022).

A classificação dos POAs pode ocorrer a partir da forma a qual ocorre a oxidação, como pelo uso de um catalisador ou reagente químico (processo químico), a partir de uma fonte UV ou energia solar (fotoquímico), pelo uso de energia/fonte elétrica (eletroquímica) ou utilizando ultrassom (sonoquímica) (OTURAN; AARON, 2014). Com isso na Figura 1 é possível observar esta classificação.

**Figura 1** – Classificação dos Processos Oxidativos Avançados.



Fonte: elaborado pela autora (2023), adaptado de KUMARI; KUMAR, (2023)

Alguns oxidantes químicos comumente utilizados nos POAs são peróxido de hidrogênio  $H_2O_2$ , persulfato ( $S_2O_8^{2-}$ ), permanganato ( $MnO_4^-$ ) e ozônio ( $O_3$ ). O peróxido de hidrogênio é normalmente utilizado para geração de radicais hidroxila ( $\bullet OH$ ), sendo comumente empregado na presença de espécies de ferro como  $Fe^{2+}$  e  $Fe^{3+}$ , processo este denominado Fenton. Esses oxidantes possuem alta eficácia na oxidação de contaminantes presentes em águas e efluentes, contribuindo para a remoção de poluentes orgânicos por meio de reações de oxidação direta ou pela formação de radicais altamente reativos. (ZHOU *et al.*, 2019).

Para a oxidação de compostos recalcitrantes pode ser empregado a eletro-oxidação ou oxidação anódica, pois no ânodo ocorre a transferência direta de elétrons, onde ocorre a formação do radical hidroxila, auxiliando na oxidação de  $H_2O$  para  $O_2$  na superfície, levando a descontaminar o efluente (BUTHIYAPPAN *et al.*, 2016).

Uma vantagem adicional dos POAs é que eles não geram um fluxo secundário de efluentes, o que significa que não há custos adicionais para disposição ou regeneração de materiais. Além disso, muitos POAs podem operar em temperatura e pressão ambiente, ao contrário de outros processos que geram radicais hidroxila, como oxidação catalítica, combustão em fase gasosa, oxidação supercrítica e processos de oxidação por via úmida. Essas características tornam os POAs não

apenas eficientes na degradação de substâncias orgânicas na água, mas também economicamente vantajosos e ambientalmente amigáveis, contribuindo para o avanço dos processos de tratamento de água (METCALF; EDDY, 2016).

Uma desvantagem significativa dos POAs é o custo de operação e manutenção, devido ao consumo de energia e reagentes químicos necessários para o seu funcionamento. Além deste, pode-se citar outros problemas observados em POA, como: a formação de lodo, a limitação da transferência de massa, a sensibilidade ao pH e os altos custos de tratamento. A escolha do método dessa tecnologia dependerá do tipo de contaminante presente, pois é necessário selecionar um método que seja capaz de gerar radical hidroxila em concentrações adequadas para atender aos requisitos de potabilidade e qualidade da água exigidos. Além disso, é crucial dosar corretamente os reagentes, pois doses inadequadas podem aumentar a toxicidade do efluente ou da água tratada (BOHNENBERGER, 2022).

O Eletro-Fenton é um processo avançado de oxidação utilizado no tratamento de águas contaminadas por compostos orgânicos persistentes e tóxicos. É uma combinação do processo Fenton convencional com a eletroquímica, aumentando sua eficiência e reduzindo a necessidade de adição de reagentes químicos. No Eletro-Fenton, utiliza-se uma célula eletroquímica composta por um cátodo de ferro e um ânodo de grafite. O processo ocorre através da geração de espécies oxidantes, como o radical hidroxila ( $\text{OH}\cdot$ ), a partir da oxidação do ferro pelo  $\text{H}_2\text{O}_2$  gerado na célula eletroquímica (BRILLAS *et al.*, 2009; SHOKRI; FARD, 2022).

A eficiência do Eletro-Fenton é atribuída à produção *in situ* do radical hidroxila, que possui alta capacidade oxidante e é capaz de degradar uma ampla variedade de compostos orgânicos. Além disso, o processo é altamente seletivo para a degradação de compostos orgânicos, minimizando a formação de subprodutos tóxicos. O uso da eletroquímica no processo também permite um controle mais preciso das condições de reação, como pH, potencial eletroquímico e concentração de reagentes, o que pode otimizar a eficiência do sistema (MOREIRA *et al.*, 2017; SHOKRI; NASERNEJAD, 2023).

O Eletro-Fenton tem sido amplamente utilizado no tratamento de efluentes industriais, como os gerados pela indústria têxtil, petroquímica e farmacêutica. Ele tem se mostrado eficiente na remoção de corantes, fenóis, pesticidas, compostos



aromáticos e outros poluentes orgânicos persistentes. Além disso, o processo também pode ser aplicado no tratamento de águas contaminadas por micropoluentes emergentes, como medicamentos e produtos de cuidados pessoais, que são difíceis de remover com os métodos convencionais de tratamento de água (AMBAYE *et al.*, 2023).

Apesar de suas vantagens, o Eletro-Fenton apresenta algumas limitações. A principal delas é o consumo de energia elétrica durante o processo, o que pode torná-lo economicamente inviável em algumas situações. Além disso, a presença de compostos inorgânicos, como íons de metais pesados, pode interferir na eficiência do processo, exigindo tratamentos adicionais. Portanto, é importante realizar estudos de viabilidade econômica e de otimização das condições operacionais antes de implementar o Eletro-Fenton em escala industrial (LTAÏEF *et al.*, 2018).

O Eletro-Fenton é um processo promissor para o tratamento de águas contaminadas por compostos orgânicos persistentes. Sua combinação única de processos eletroquímicos e de oxidação por radicais hidroxila oferece uma alternativa eficiente e seletiva aos métodos convencionais de tratamento de água. Apesar das limitações, este processo tem demonstrado bons resultados na remoção de uma ampla gama de poluentes orgânicos, contribuindo para a preservação do meio ambiente e a melhoria da qualidade da água (SHOKRI; NASERNEJAD, 2023; NIDHEESH; GANDHIMATHI, 2012).

O persulfato de sódio desempenha um papel fundamental no tratamento de efluentes industriais devido às suas propriedades oxidantes. Esse composto químico é altamente eficaz na degradação de uma ampla variedade de poluentes orgânicos, incluindo hidrocarbonetos, pesticidas, solventes e outros compostos tóxicos. O persulfato de sódio age como um agente oxidante poderoso, quebrando as ligações químicas dessas substâncias e convertendo-as em produtos químicos mais simples e menos prejudiciais (JI *et al.*, 2014).

Uma das vantagens do persulfato de sódio é sua versatilidade de uso no tratamento de efluentes. Ele pode ser aplicado tanto em processos de tratamento físico-químico, como a oxidação avançada, quanto em técnicas de tratamento biológico. Além disso, o persulfato de sódio possui uma taxa de reação rápida e

eficiente, o que resulta em um tempo de tratamento reduzido e maior eficácia na remoção de poluentes (ZHANG *et al.*, 2014).

Outro aspecto importante é a fácil aplicação do persulfato de sódio nos processos de tratamento de efluentes. Ele pode ser utilizado em diferentes formas, como pó, granulado ou solução, adaptando-se às necessidades específicas de cada sistema de tratamento. Além disso, o persulfato de sódio é altamente solúvel em água, o que facilita sua dosagem e distribuição uniforme no efluente a ser tratado. Essa facilidade de uso contribui para a eficiência do processo de tratamento de efluentes industriais, promovendo uma remoção eficaz de poluentes e contribuindo para a preservação do meio ambiente (TREVISANI *et al.*, 2019).

Na literatura, foram identificados os principais parâmetros que impactam a eficiência dos sistemas de tratamento avançado com processos oxidativos. Esses parâmetros operacionais têm um efeito significativo no desempenho do processo. Entre os principais parâmetros estão a concentração inicial de oxidantes, a concentração de poluentes, a carga de catalisador, o pH e a irradiação de luz. Embora esse processo seja reconhecido como um método eficiente de oxidação química para o tratamento de águas residuais, ainda são necessárias mais pesquisas para melhorar a eficiência do tratamento. (BUTHIYAPPAN *et al.* 2016).

### **2.3.1 Trabalhos que abordam a redução de DQO por POA**

Çokay e Eker (2022) realizaram experimentos de Foto-Fenton em temperatura ambiente ( $23 \pm 2$  °C), utilizando diferentes concentrações de peróxido de hidrogênio e íons ferrosos. Inicialmente, a DQO foi de 150.000 mg/L, com pH de 5 e altos níveis de sólidos em suspensão. A concentração de  $H_2O_2$  variou de 1.000 a 5.000 mg/L, a concentração de  $Fe^{2+}$  variou de 100 a 500 mg/L e o tempo de reação foi estabelecido entre 5 a 60 minuto. O melhor resultado para a remoção máxima de DQO (70%) foi obtido com uma combinação ótima de  $H_2O_2$  / $Fe^{2+}$ /tempo de reação de 1000/325/35. Além disso, foram observadas remoções de 20% para carbono orgânico total (COT) e 32,5% para sólidos suspensos.

Experimentos de eletro flotação realizados por Cunha (2014) em uma coluna de acrílico, utilizando aço inoxidável como catodo e titânio revestido com óxido de

rutênio como anodo. As condições iniciais foram de DQO de 1178,7 mg/L, cloretos de 96486,7 mg/L, pH de 7,57 e condutividade de 60,33 mS/cm. Foram conduzidos experimentos em batelada, variando a tensão em 2,5, 3,5, 4,5 e 5,5 V. A duração total de cada ensaio de eletro flotação, em uma tensão específica, foi de 50 minutos. Os resultados mostraram que a DQO inicial de 1179 mg/L foi reduzida para cerca de 602 mg/L em 2,5 V e para 50,5 mg/L em 5,5 V, após 50 minutos de eletro flotação, correspondendo a percentuais de remoção de 48,6% e 95,7%, respectivamente.

No estudo realizado por Raut-Jadhav (2013), consistiu em um circuito fechado com um tanque de retenção de 15 litros, um cavitador, uma bomba de 1,1 kW e válvulas de controle. Os experimentos duraram 120 minutos e usaram 6 litros de efluente de pesticida industrial com pH ajustado para 7. A bomba recíproca circulou continuamente o efluente, enquanto a válvula de controle ajustou a pressão de entrada para o dispositivo de cavitação. As características iniciais do efluente foram pH de 0,3-0,5, sólidos suspensos totais (SST) de 106 mg/L, sólidos suspensos dissolvidos (SSD) de 108,5 mg/L, DBO de 2100-2200 mg/L, DQO de 17.000-18.000 mg/L e Razão de DBO/DQO de 0,123. O processo combinado de cavitação hidrodinâmica (CH) e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> foi o mais eficiente e econômico, reduzindo o custo elétrico em aproximadamente 4 vezes.

Júnior *et al.* (2021) visou investigar um tratamento multiestágios utilizando os processos de coagulação-floculação-decantação e foto-Fenton, com irradiação artificial e solar, como uma alternativa para tratar um efluente industrial tóxico e não biodegradável. Inicialmente o efluente bruto possuía um pH de 4,6, turbidez de 21800 NTU, condutividade de 347  $\mu$ S/cm, DQO de 27147 mg/L, DBO5 de 2650 mg/L, DBO5/DQO de 0,097 e nitrogênio amoniacal de 112 mg/L foram registrados antes do tratamento. O Fe<sup>3+</sup> foi escolhido como o agente coagulante mais eficiente, devido à sua maior capacidade de remover a cor e turbidez em comparação com o Al<sup>3+</sup>. Ajustar o pH para 4 teve uma eficácia significativa no processo de coagulação-floculação-decantação, reduzindo a concentração de coagulante necessária para a da cor e turbidez. O tratamento multiestágios proposto, alcançou remoções de 92% para DQO e 79% para DBO5.

No estudo de Gonçalves *et al.* (2016), foi realizado uma avaliação do tratamento de efluente proveniente da produção de biodiesel por meio de processos físico-químicos e reações de fenton. Os parâmetros iniciais do efluente foram

registrados com pH 9,7, turbidez de 1.752 NTU, cor de 20.497,3 mg/L Pt/Co, carbono orgânico dissolvido (COD) de 3.943 mg/L, DQO de 26.376 mg/L, DBO de 10.190 mg/L, cloretos de 12,3 mg/L, SSD de 1.830 mg/L e ST de 5.004 mg/L. Após a otimização das condições, foi determinado que a concentração ideal de  $Al^{3+}$  como coagulante era de 243 mg/L, com um pH inicial de 9,7 e tempo de tratamento de 70 minutos. Para o  $Fe^{3+}$  a melhor condição envolvia 56 mg/L de íon coagulante, pH inicial de 5,0 e tempo de tratamento de 53 minutos, ambos com agitação e aeração. Nessas condições, a eficiência de ambos os coagulantes na remoção de turbidez, cor, sólidos em suspensão e óleos e graxas entre 82% e 99%. No entanto, foi observada uma remoção ineficiente da carga orgânica, com apenas 20% e 35% de remoção de COD e DQO, respectivamente.

Poole (2004) estudou o tratamento Fenton foi realizado em um frasco cônico de 500 ml, onde uma amostra de 250 ml foi retirada e seu pH ajustado para 3 usando solução de HCl ou NaOH. O tratamento envolveu a adição de dosagens otimizadas de agente oxidante  $H_2O_2$  e catalisador  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ . A amostra foi agitada por 240 minutos a temperatura ambiente, coletando amostras a cada 30 minutos. Esse tratamento de efluentes industriais intermediários contendo pesticidas resultou em uma remoção de DQO de 51,1% em 180 minutos com o tratamento Fenton, enquanto o processo foto-Fenton alcançou 53,3% de remoção de DQO. O processo de eletro-oxidação obteve uma remoção de DQO de 34,55% em 50 minutos, com uma distância de 1 cm entre os eletrodos e pH 7.

### 3 METODOLOGIA

O efluente utilizado foi coletado do processo produtivo do fungicida Picoxystrobin, o qual possui uma DQO aproximada de 237.000,00 mg O<sub>2</sub> / L, além de possuir altos teores de cloretos (> 50 g/L) e uma quantidade significativa de metanol, dimetilacetmida e tolueno em sua composição. Devido às suas características, atualmente, a empresa não possui nenhum sistema que seja eficaz em seu tratamento, pois na estação de tratamento de efluentes existente, o valor máximo de DQO suportado para abatimento é de 2.000,00 mg O<sub>2</sub> / L. Assim, o efluente acaba sendo enviado para tratamento externo, o que gera altos custos para a empresa.

Visando traçar uma rota de tratamento viável para o efluente do Picoxystrobin na Estação de Tratamento de Efluentes de uma empresa de defensivos agrícolas em Taquari/RS, realizou-se testes de eletro-oxidação em escala laboratorial, com o intuito de se obter um abatimento de 99% de DQO, além da redução de odor e clarificação de cor, tais testes foram realizados no laboratório da própria empresa.

#### 3.1 REAGENTES, SOLVENTES E DETERMINAÇÕES ANALÍTICAS

Durante o desenvolvimento dos experimentos, foram empregados uma variedade de materiais de laboratório essenciais. Dentre eles, destacam-se as vidrarias, incluindo balões volumétricos, béqueres, pipetas e provetas, que desempenharam papéis fundamentais. Além disso, as balanças semi-analíticas foram utilizadas para a precisão das medidas, enquanto as espátulas permitiram a manipulação cuidadosa dos componentes. Por fim, os filtros foram empregados para separações e purificações necessárias ao longo dos procedimentos experimentais.

O efluente da produção do picoxistrobin foi armazenado em um tanque reservatório gradeado IBC de 1000 litros, fabricado em polietileno de alta densidade. Os reagentes utilizados para o desenvolvimento dos experimentos foram o peróxido de hidrogênio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> - Quimicamar; 50% p.a.), persulfato de sódio (Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> - PeroxyChem; 99% p.a.), polímero aniônico (C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>NO – Alphatec), para correção de pH o ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – Merck; 95-97% p.a.) e o hidróxido de sódio (NaOH –

QUIMISA; 50% p.a.). As dosagens dos mesmos foram definidas a partir dos parâmetros já aplicados na estação de tratamento de efluentes.

As análises de DQO foram realizadas a partir de um método adaptado do *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* pela empresa, creditado no INMETRO e sendo está uma técnica de análise de DQO por termo reator digestor automático. No qual amostra é refluxada em uma solução fortemente ácida com um excesso conhecido de dicromato de potássio. Após a digestão, o dicromato não reduzido residual é titulado com sulfato ferroso amoniacal para determinar a quantidade de dicromato consumido e a quantidade de matéria orgânica oxidável calculada em termos equivalentes de oxigênio.

O procedimento começou no preparo do tubo de ensaio com os reagentes utilizados para ocorrer a reação, sendo utilizado 3,5 mL de solução catalítica ( $H_2SO_4 + Ag_2SO_4$ ) e 1,5 mL de solução de digestão de dicromato de potássio 0,00166 N e armazenados sob refrigeração.

As amostras foram diluídas para que cloretos fiquem menor que 1000 mg/L e a DQO menos que 1000 mg/L. Sendo realizada uma análise prévia de cloretos para verificar a necessidade de diluição.

Ao tubo foram adicionados e homogeneizados 2,5 mL da amostra, posteriormente foram mantidos no termo reator digestor por 2 horas a 150°C. Junto com cada grupo de amostras foi feito o branco (tubo com 2,5 mL de água destilada e deionizada). Após atingir a temperatura ambiente, cuidadosamente a tampa foi removida e transferida para um Erlenmeyer enxaguando as paredes do tubo com água destilada, para transferir todo o  $HgSO_4$  ali presente. Foram adicionadas 3 gotas do indicador de ferroína e realizado a titulação com solução de sulfato ferroso amoniacal 0,05 N até a cor da amostra mudar de azul esverdeado para marrom avermelhado.

Para o cálculo utilizou-se a equação abaixo:

$$DQO \left( \frac{mg}{L} \right) = \frac{(B - A) * Nc SFA * 8000 * diluição}{volume da amostra}$$

Onde:

A = volume em mL utilizados na titulação do branco;

B = volume em mL utilizados na titulação da amostra;

Nc SFA = normalidade do sulfato ferroso amoniacal.

### 3.2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Dado que a empresa já estava conduzindo testes de eletroxidação utilizando eletrodos de aço e grafite como uma possível alternativa para o tratamento desse efluente, foi determinado que seria vantajoso prosseguir com esse tipo de ensaio. Assim, foram realizados testes de eletro-oxidação (EO) em um reator de acrílico com eletrodos de aço e recirculação por bomba peristáltica como observado na Figura 1.

O reator de EO/EF foi desenvolvido nas dependências da UNISC, tendo a APESC/UNISC (titular da patente) junto ao INPI, PI 0.704.744-4. O qual foi construído primeiramente com placas de acrílico em laboratório em volume de 6L. O reator possui barras de ferro/aço como eletrodos verticalmente dispostos, dentro dos compartimentos (células) do tanque que proporcionam efetivo contato para anodização. A geometria do tanque permite fluxo ascendente e descendente sem turbulência excessiva, preservando os agregados formados.

Para a condução dos experimentos em eletrodos de grafite, foi utilizado um béquer de 3 litros, quatro eletrodos de grafite em suspensão, com dimensão de 20,5 x 3,5 x 1 cm cada e um espaçamento de 1 cm entre eles. O meio reacional foi mantido em agitação durante todo o procedimento.

**Figura 2-** Reator de acrílico com eletrodos de aço



Fonte: autores

**Figura 3** - Aparato utilizado para realização dos testes com eletrodos de grafite



Fonte: autores

**Figura 4** – Fonte de corrente contínua



Fonte: autores

Juntamente com os eletrodos de aço e de grafite, foram realizados testes combinados, com adição de alguns reagentes como: polímero aniônico como floculante, Persulfato de Sódio ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ) e Peróxido de Hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ). A escolha desses reagentes baseou-se na disponibilidade na empresa, bem como em estudos anteriores de Çokay e Eker (2022), Hilles *et al.* (2016), LU *et al.* (2017) e Delmonico *et al.* (2020), que verificaram sua eficiência na degradação de compostos orgânicos.

Para o polímero, a proposta foi promover a separação de fases, visto que na etapa pré ou pós-tratamento o efluente apresentava características de turbidez ou de presença de material em suspensão.



De acordo com as informações apresentadas no Quadro 1, os testes realizados foram registrados juntamente com os parâmetros de operação correspondentes e o momento em que as amostragens foram coletadas.

**Quadro 1 – Etapas do procedimento experimental**

| <b>Procedimento experimental</b> |  |  |                        |                          |                          |                            |
|----------------------------------|--|--|------------------------|--------------------------|--------------------------|----------------------------|
|                                  | <b>Procedimento</b>  | <b>Amostra 1</b>   | <b>Amostra 2</b>       | <b>Amostra 3</b>         | <b>Corrente (A)</b>      | <b>Tensão (V)</b>          |
| <b>Exp. 1</b>                    | 30 min nos eletrodos de aço + 30 min nos eletrodos de grafite.   | Após 30 min no aço   | Após 15 min no grafite | Após 30 min no grafite   | Aço: 3,0<br>Grafite: 8,1 | Aço: 9,9<br>Grafite:12     |
| <b>Exp. 2</b>                    | 30 min nos eletrodos de aço + ajuste de pH 4 (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ) + adição de 24 mL H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> por litro de efluente + 30 min nos eletrodos de grafite + ajuste de pH 10 (NaOH)+ adição de solução polimérica. | Após 30 min no aço, ajuste de pH 4 + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> e grafite | Após ajuste de pH 10   | Após adição de polímero  | Aço: 3,2<br>Grafite: 3,8 | Aço: 10,5<br>Grafite: 11,5 |
| <b>Exp. 3</b>                    | 30 min nos eletrodos de aço + ajuste de pH 4 (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ) + adição de 12 mL H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> por litro de efluente + 30 min nos eletrodos de grafite + ajuste de pH 10 (NaOH)+ adição de solução polimérica. | Após 30 min no aço, ajuste de pH 4 + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> e grafite | Após ajuste de pH 10   | Após adição de polímero  | Aço: 3,2<br>Grafite: 3,5 | Aço: 10,9<br>Grafite: 10,1 |
| <b>Exp. 4</b>                    | 30 min nos eletrodos de aço + ajuste de pH 4 (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ) + adição de 6 mL H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> por litro de efluente + 30 min nos eletrodos de grafite + ajuste de pH 10 (NaOH)+ adição de solução polimérica.  | Após 30 min no aço, ajuste de pH 4 + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> e grafite | Após ajuste de pH 10   | Após adição de polímero  | Aço: 3,2<br>Grafite: 3,2 | Aço: 10,2<br>Grafite: 7,7  |
| <b>Exp. 5</b>                    | Ajuste o pH 10 + 8,3 g/L de persulfato de sódio + ajuste de pH para 10 e 30 min em agitação + ajuste do pH 6,5 + 30 min nos eletrodos de aço + 30 min nos eletrodos de grafite.  | Após 30 min de adição de persulfato de sódio                                 | Após eletrodos de aço  | Após eletrodo de grafite | Aço: 9,2<br>Grafite:1,2  | Aço: 2,6<br>Grafite: 4     |

Fonte: autores.

Para a realização do experimento 1 utilizou-se o pH do efluente bruto (pH= 5,15). O primeiro estágio o efluente foi mantido no reator de acrílico com eletrodos de

aço por 30 minutos com recirculação, com ligação em série, sendo conectado a uma fonte de corrente contínua, utilizando uma corrente de 3 A, posteriormente retirou-se uma amostra para análise. Para o segundo estágio o efluente foi transferido com auxílio da bomba peristáltica para um béquer de 3 litros contendo os eletrodos de grafite, utilizou-se uma corrente de 8,1 A e um tempo operacional de 30 minutos, foram coletadas amostras após 15 e 30 minutos, sendo verificado o pH em cada amostragem.

Para os experimentos 2, 3 e 4 o procedimento experimental foi igual, sendo variado apenas a dosagem de  $\text{H}_2\text{O}_2$  50% v/v. A dosagem de 12 mL por litro de efluente foi baseada na quantidade dosada na ETE da empresa, a partir disso foi estipulando um valor maior e um menor, sendo de 24 mL e 6 mL por litro de efluente. Para o processo foi utilizado o pH do efluente bruto, inicializando o experimento nos eletrodos de aço com 30 minutos de operação. Posteriormente foi realizado um ajuste de pH 4 com Ácido Sulfúrico 10% v/v, utilizando-se aproximadamente 30 mL para 2,5 litros, então 60, 30 e 15 mL de  $\text{H}_2\text{O}_2$  foi dosado nos experimentos 2, 3 e 4 respectivamente. Manteve-se sob agitação por 30 minutos, depois o efluente foi colocado 30 min nos eletrodos de grafite. Posteriormente foi realizado o ajuste de pH 10 com aproximadamente 30 mL de NaOH 4% v/v. Concluindo o experimento com a adição de 2 mL de solução polimérica de polieletrólito aniônico para cada litro de efluente testado, sendo essa quantidade utilizada na ETE da empresa, em seguida foi realizada a filtração do efluente.

No experimento 5 ajustou-se o pH do efluente para 10 com 30 mL de NaOH 4% v/v e adicionou-se persulfato de sódio na proporção de 8,3 g/L, mantendo por 30 min em agitação. Foi colocado o efluente para decantar e após foi coletado o sobrenadante. Ajustou-se o pH para 6,5 com Ácido Sulfúrico 10% v/v, posteriormente passou para o eletrodo de aço por 30 minutos. Após, o efluente passou nos eletrodos de grafite por mais 30 minutos.

Para realização das análises todas as amostras foram filtradas em microfiltro fibra de vidro GF-6 de diâmetro 125 mm. Os procedimentos de preservação das amostras foram feitos conforme *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 21º ed., 2005.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste estudo, foram conduzidos diversos ensaios laboratoriais de acordo com a metodologia descrita, com o objetivo de investigar diferentes rotas de tratamento para avaliar a eficiência na remoção de DQO.

Na tabela 2 estão descritos os resultados de remoção de DQO, bem como os valores de pH para cada amostra coletada nos 5 experimentos descritos.

No experimento 1, os resultados revelam que a remoção de DQO foi de 13,8% ao utilizar eletrodos de aço. Entretanto, ao utilizar eletrodos de grafite, foi observada uma melhora significativa, com uma remoção de 29,3% após 15 minutos e de 37,3% após 30 minutos. Portanto, evidencia-se que um tempo de operação de 30 minutos resultou em uma taxa de remoção de DQO ainda mais alta.

No experimento 2, foi realizada coleta da primeira amostra de acordo com a metodologia descrita. Nessa etapa, foi observada uma remoção de 34,8%. Posteriormente, efetuamos o ajuste do pH para 10, o que resultou em uma redução ainda maior, atingindo uma remoção de DQO de 39,8%. Além disso, ao utilizar o polímero, notamos a ocorrência de separação de fases no efluente, o que possibilitou a decantação da matéria orgânica. Essa intervenção adicional proporcionou uma remoção de 42,4%.

No experimento 3, notamos que, na primeira amostragem, houve uma diminuição na remoção de DQO em comparação com o experimento 2, quando reduzimos a quantidade de  $H_2O_2$ . Nessa etapa, a remoção alcançou 28,3%. No entanto, ao realizar o ajuste do pH e adicionar o polímero, obtivemos resultados mais promissores, com uma remoção de 49,8%. Essas intervenções adicionais foram essenciais para maximizar a eficiência do processo de remoção da matéria orgânica presente no efluente.

No experimento 4, verificamos que, na primeira amostragem, houve uma redução significativa na remoção de DQO em comparação com os experimentos 2 e 3, atingindo apenas 13,1% de remoção. No entanto, ao realizar o ajuste de pH e adicionar o polímero, conseguimos melhorar consideravelmente o processo, alcançando uma remoção de 38,4%.

Portanto, podemos observar que uma dosagem maior de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> resultou em uma maior remoção de DQO, e a adição do polímero também otimizou esta redução. Esses resultados evidenciam a importância de ajustar cuidadosamente as condições experimentais, como a dosagem de reagentes e o uso de aditivos, para maximizar a eficiência da remoção de matéria orgânica.

No Experimento 5, na primeira amostragem, observou-se uma remoção de matéria orgânica de 21,8% ao adicionar apenas persulfato de sódio. No entanto, quando utilizados os eletrodos de aço, a remoção aumentou para 24,1%. Ao empregar os eletrodos de grafite, alcançou-se uma significativa remoção de 37,6%. Estes resultados destacam a eficácia dos eletrodos de grafite no processo de remoção de DQO, superando tanto a utilização exclusiva do persulfato de sódio quanto a utilização dos eletrodos de aço.

**Tabela 2** - Resultados experimentais de remoção de DQO

| Experimento | Amostra | DQO (mg/L)        | Redução DQO (%) | pH   |
|-------------|---------|-------------------|-----------------|------|
| 1           | 1       | 204377,3 ± 2828,4 | 13,8 ± 1,2      | 7,2  |
|             | 2       | 167499,2 ± 2121,3 | 29,3 ± 0,9      | 6,1  |
|             | 3       | 148557,8 ± 2828,4 | 37,3 ± 1,2      | 6,5  |
| 2           | 1       | 154544,3 ± 4949,7 | 34,8 ± 2,1      | 4,2  |
|             | 2       | 142562,3 ± 3535,5 | 39,8 ± 1,5      | 10,0 |
|             | 3       | 136584,9 ± 1414,2 | 42,4 ± 0,6      | 9,5  |
| 3           | 1       | 169990,1 ± 1414,2 | 28,3 ± 0,6      | 4,2  |
|             | 2       | 156535,3 ± 3535,5 | 34,0 ± 1,5      | 10,0 |
|             | 3       | 142562,3 ± 3535,5 | 39,8 ± 1,5      | 9,2  |
| 4           | 1       | 205890,9 ± 5656,9 | 13,1 ± 2,4      | 4,4  |
|             | 2       | 156035,3 ± 2828,4 | 34,2 ± 1,2      | 10,0 |
|             | 3       | 146062,3 ± 1414,2 | 38,4 ± 0,6      | 9,3  |
| 5           | 1       | 185262,0 ± 2828,4 | 21,8 ± 1,2      | 7,2  |
|             | 2       | 179840,0 ± 1414,2 | 24,1 ± 0,6      | 4,6  |
|             | 3       | 147816,0 ± 2121,3 | 37,6 ± 0,9      | 4,6  |

Fonte: autores.

A partir dos resultados obtidos, constatou-se que o experimento 2 (condição com maior adição de peróxido) mostrou-se mais eficiente na redução da DQO. A presença do peróxido possibilitou um aumento na remoção dos contaminante de 42,4 %.

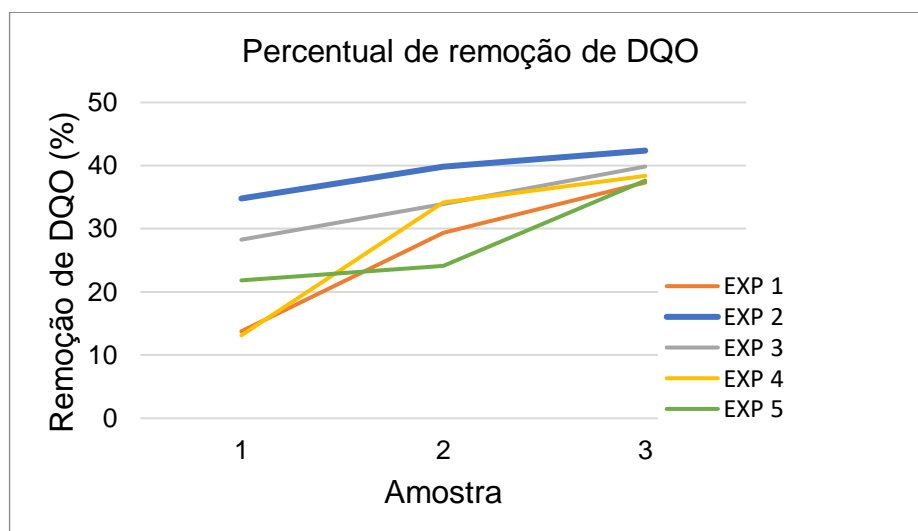
Com base nisso, é possível propor um sistema em larga escala. O reator eletroquímico seria um tanque ou cuba projetado para acomodar grandes quantidades de líquidos ou suspensões contendo as escalas e o peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$ ). O sistema seria composto por um conjunto de eletrodos, sendo dois eletrodos principais e um eletrodo auxiliar. Os dois eletrodos principais seriam feitos de aço e grafite. O peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$ ) seria adicionado ao sistema através de uma bomba dosadora.

O sistema de larga de escala com reator eletroquímico precisaria de um sistema de controle e monitoramento para garantir o bom funcionamento das reações. Isso incluiria a medição e ajuste da corrente elétrica aplicada nos eletrodos, o controle da adição de peróxido de hidrogênio e a monitorização dos parâmetros de reação (como pH, temperatura e concentração de espécies químicas).

No entanto, para viabilizar a implementação deste sistema, é imprescindível alcançar resultados mais eficientes no abatimento de DQO. Isso se deve ao fato de que, após esse tratamento preliminar, o efluente é encaminhado ao tratamento biológico já em operação na empresa, o qual possui uma capacidade máxima de suportar 2000 mg/L de DQO em sua entrada. Portanto, é crucial otimizar o sistema proposto a fim de garantir que os limites estabelecidos sejam atendidos de forma consistente e confiável.

Ainda pode-se analisar graficamente na Figura 5 os percentuais de remoção de DQO em cada um dos experimentos.

**Figura 5** – Percentual de remoção de DQO para cada amostragem



Fonte: autores.

Ressalta-se que o experimento 2 obteve resultados superiores aos demais, para as amostras 1. Segundo Brillas *et al.* (2009) o peróxido de hidrogênio em excesso proporciona uma quantidade maior de oxigênio ativo, que reage rapidamente com os compostos orgânicos presentes nos efluentes contaminados. Essa reação de oxidação acelerada resulta em uma decomposição mais rápida dos poluentes, levando a uma redução significativa da DQO.

Para análise da remoção de cor, não foi possível realizar um método de análise quantitativa devido à falta de um equipamento adequado nas instalações da empresa. No entanto, foi possível observar visualmente uma remoção evidente de cor, como pode ser visto na Figura 6 onde A representa o efluente bruto e B representa o efluente após o tratamento. Essa melhoria foi observada de forma consistente em todos os experimentos, resultando em uma notável clarificação do efluente. Embora não tenhamos dados numéricos precisos, as evidências visuais sugerem uma redução significativa da cor no efluente tratado.

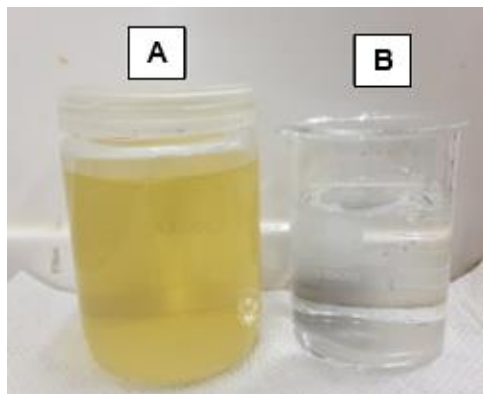
Durante os experimentos 2, 3 e 4 o aumento do pH para 10 desencadeou um processo de coagulação. Segundo Martins (2014) isso ocorre porque, níveis mais elevados de pH, principalmente na faixa alcalina, facilitam a formação de hidróxidos metálicos insolúveis, como hidróxido de alumínio e hidróxido de ferro. Esses hidróxidos metálicos atuam como agentes coagulantes, formando flocos que são capazes de aglutinar partículas e substâncias coloidais presentes na água ou efluente. A coagulação é um passo crucial no processo de tratamento, uma vez que permite a remoção eficiente de sólidos suspensos, matéria orgânica e alguns contaminantes, resultando em água mais clara e com menor teor de impurezas. Portanto, o aumento do pH para um nível alcalino é uma estratégia comumente utilizada para favorecer a coagulação em sistemas de tratamento de água, justificando o resultado com uma redução maior da DQO.

Nos experimentos 2, 3 e 4 o uso de polímeros floculantes se mostrou uma prática eficaz para reduzir a DQO. De acordo com Delmonico *et al.* esses polímeros são substâncias químicas de alta massa molecular que possuem propriedades de coagulação e floculação. Quando adicionados ao sistema, os polímeros floculantes interagem com partículas suspensas e matéria orgânica, promovendo a aglomeração dessas substâncias em flocos maiores. Esses flocos, então, sedimentam ou flutuam

mais facilmente, permitindo sua remoção por processos de separação física, como decantação ou flotação. A adição de polímeros floculantes melhora a eficiência da coagulação, facilitando a formação de flocos maiores e mais densos, resultando em uma redução significativa da DQO e da presença de matéria orgânica na água tratada.

No experimento 5 o persulfato de sódio foi utilizado como agente oxidante na redução da DQO. Segundo Hilles et. al. (2016) esse composto possui propriedades químicas que permitem a oxidação eficiente de uma ampla variedade de compostos orgânicos presentes na água e em efluentes industriais. O persulfato de sódio é capaz de reagir com essas substâncias orgânicas, promovendo a quebra de ligações químicas e a formação de produtos de oxidação mais simples, como dióxido de carbono e água. Além disso, sua alta reatividade e estabilidade em diferentes condições de pH e temperatura tornam-no uma escolha adequada para processos de tratamento de água e efluentes, contribuindo significativamente para a redução da DQO e a melhoria da qualidade da água.

**Figura 6** – Comparativo de redução de cor entre efluente bruto (A) e pós tratamento (B)



Fonte: autores.

De maneira geral, em comparação com outros autores e tecnologias aplicadas, as rotas experimentais deste estudo alcançaram um percentual de remoção de DQO relativamente adequado, como pode ser observado no Quadro 2. Gonçalves et al. (2016) e Poole (2004) utilizaram o processo de Fenton como forma de tratamento, e obtiveram taxas de remoção de DQO de 35% e 51,1%, respectivamente. É importante ressaltar que nenhum dos autores mencionados utilizou um efluente com níveis tão elevados de DQO como os observados neste estudo. Essa distinção demonstra o desafio enfrentado no tratamento de efluentes com altos teores de DQO, evidenciando

a necessidade de abordagens mais robustas e eficientes para obter uma remoção significativa.

**Quadro 2** – Comparativo de estudos que abordam a remoção de DQO por POA

| <b>Autor</b>                      | <b>Tecnologia</b>  | <b>DQO (mg/L)</b> | <b>Remoção de DQO (%)</b> |
|-----------------------------------|--|-------------------|---------------------------|
| ÇOKAY e EKER, 2022.               | Experimentos de foto-Fenton, em temperatura ambiente ( $23 \pm 2$ °C) com peróxido de hidrogênio (35% p / p) e íons ferrosos.                | 150000            | 70                        |
| CUNHA e CUNHA, 2023.              | Eletroflotação em coluna de acrílico, aço inox como catodo e titânio revestido com óxido de rutênio como anodo.                              | 1178,7            | 95,7                      |
| RAUT-JADHAV <i>et al.</i> , 2016. | Cavitação hidrodinâmica e sua combinação com H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> e ozônio.   | 2200              | 60                        |
| JÚNIOR <i>et al.</i> 2021.        | Um tratamento multiestágios por processo de coagulação-floculação-decantação e foto-Fenton (irradiação artificial e solar).                  | 27147             | 92                        |
| GONÇALVES <i>et al.</i> , 2016.   | Tratamento por processos físico-químicos e reações de Fenton.  | 26376             | 35                        |
| COSTA <i>et al.</i> , 2018.       | Processo de coagulação-floculação com foto-Fenton.   | 5959              | 70                        |
| POOLE, 2004.                      | Fenton.  | 90.000            | 51,1                      |
| GUNES, 2008.                      | Processo Fenton único; combinação de reagente de Fenton com UV (processo foto-Fenton); combinação de radiação UV com peróxido de hidrogênio. | 21000             | 86; 80; 39                |

Fonte: autores.



## 5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

O presente estudo teve como objetivo a remoção de DQO de um efluente industrial com alta carga orgânica, utilizando Processos Oxidativos Avançados (POAs). Foram empregados diferentes métodos e combinações de tratamento, a partir dos quais se obteve a remoção máxima de 41,95% na DQO, por meio da utilização combinada de eletrodos de aço, grafite, peróxido de hidrogênio e polímero.

Apesar de não ter sido atingida a remoção desejada na DQO, os resultados obtidos ainda são significativos, considerando a complexidade e a elevada carga orgânica do efluente em questão. Os Processos Oxidativos Avançados mostraram-se promissores como uma abordagem para o tratamento de efluentes industriais com altos níveis de DQO.

É importante destacar que este estudo revelou a importância de buscar combinações sinérgicas de diferentes tecnologias e agentes oxidantes para melhorar a eficiência do processo de remoção de DQO. Além disso, ressalta-se a necessidade de pesquisas contínuas e aprimoramento dos métodos utilizados, visando a otimização do tratamento de efluentes industriais complexos.

Embora a remoção máxima obtida não tenha sido ideal, os resultados deste estudo fornecem indicativos valiosos para futuros trabalhos nessa área. Com o avanço da pesquisa e desenvolvimento de POAs, é possível que sejam alcançadas maiores eficiências de remoção de DQO, contribuindo para a mitigação dos impactos ambientais causados por efluentes industriais de alta carga orgânica.

Algumas sugestões para trabalhos futuros são testar diferentes faixas de pH para adição de peróxido de hidrogênio. Investigar a eficácia e a cinética das reações de peróxido de hidrogênio adicionado ao ozônio para intensificar o processo de oxidação. Utilizar eletrodos de aço e alumínio, variando o pH da solução em uma faixa de 3 – 6 e faixas de 5 – 15 A de intensidade da corrente elétrica. Explorar a possibilidade de diluir o efluente em questão com outros efluentes da empresa, realizando uma diluição controlada que pode impactar a composição química e melhorar a eficiência do tratamento.

## REFERÊNCIAS

- ABUBAKAR, Y.; TIJJANI, H.; EGBUNA, C.O; ADETUNJI, C. O.; KALA, S.; KRYEZIU, T. L.; IFEMEJE, J. C.; PATRICK-IWUANYANWU, K. C. Pesticides, History, and Classification. In: EGBUNA, Chukwuebuka; SAWICKA, Barbara (ed.). **Natural Remedies for Pest, Disease and Weed Control**. Amsterdam: Academic Press. 2020. Cap. 3. p. 29-42.
- AMBAYE, Teklit Gebregiorgis *et al.* Treatment of petroleum hydrocarbon contaminated soil by combination of electro-Fenton and biosurfactant-assisted bioslurry process. **Chemosphere**, v. 319, p. 138013, 2023.
- AN, Ye-Chen *et al.* A critical review on graphene oxide membrane for industrial wastewater treatment. **Environmental Research**, p. 115409, 2023.
- APHA/AWWA – AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION. **Standart Methods for the Examination of Water and Wastewater**. 21<sup>o</sup> ed, Washington, 2005.
- ARAÚJO, Karla Santos de *et al.* Processos oxidativos avançados: uma revisão de fundamentos e aplicações no tratamento de águas residuais urbanas e efluentes industriais. **Revista Ambiente & Água**, v. 11, p. 387-401, 2016.
- BAFANA, A.; KRISHNAMURTHI, K.; SIVANESAN, S.; NAOGHARE, P. K. Mutagenicity and Genotoxicity Testing in Environmental Pollution Control. In: KUMAR, A.; DOBROVOLSKY, V. N.; DHAWAN, A.; SHANKER, R. (ed.). **Mutagenicity: Assays and Applications**. Cambridge: Academic Press, 2018. Cap. 6. p. 113-132.
- BOHNENBERGER, Lucas. **Degradação da atrazina presente em águas pelo processo oxidativo avançado de eletro-foto-ozonização**. 2022.
- BRASIL, Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA. **Resolução Nº 430, de 13 de maio de 2011**. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução nº 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente CONAMA. Diário Oficial da União. Brasília, 16 mai. 2011.
- BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA. **Resolução CONAMA Nº 357, de 17 de março de 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. Diário Oficial da União. Brasília, 17 mar. 2005.
- BRASIL. **Lei nº 9.433, de 8 de janeiro de 1997**. Institui a Política Nacional de Recursos Hídricos, cria o Sistema Nacional de Gerenciamento de Recursos Hídricos e dá outras providências. Diário Oficial da União, Brasília, DF, 9 jan. 1997. Seção 1, p. 1.
- BRIFFA, Jessica; SINAGRA, Emmanuel; BLUNDELL, Renald. Heavy metal pollution in the environment and their toxicological effects on humans. **Heliyon**, v. 6, n. 9, p. e04691, 2020.

BRILLAS, Enric *et al.* Electro-Fenton process and related electrochemical technologies based on Fenton's reaction chemistry. **Chemical reviews**, v. 109, n. 12, p. 6570-6631, 2009.

BRILLAS, Enric; MARTÍNEZ-HUITLE, Carlos A. Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods. An updated review. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 166, p. 603-643, 2015.

BUTHIYAPPAN, Archina; ABDUL AZIZ, Abdul Raman; WAN DAUD, Wan Mohd Ashri. Recent advances and prospects of catalytic advanced oxidation process in treating textile effluents. **Reviews in Chemical Engineering**, v. 32, n. 1, p. 1-47, 2016.

CNRH. Conselho Nacional de Recursos Hídricos. **Resolução N° 143, de 10 de julho de 2012**. Estabelece critérios gerais de classificação de barragens por categoria de risco, dano potencial associado e pelo seu volume, em atendimento ao art. 7° da Lei n° 12.334, de 20 de setembro de 2010. Ministério do Meio Ambiente (MMA). Rio grande do Sul, 10 jul. 2012.

ÇOKAY, Ebru; EKER, Serkan. Pesticide Industry Wastewater Treatment with Photo-Fenton Process. **Environmental Sciences Proceedings**, v. 18, n. 1, p. 15, 2022.

CONSEMA. Conselho Estadual do Meio Ambiente. **Resolução CONSEMA N° 355, de 13 de julho de 2017**. Dispõe sobre os critérios e padrões de emissão de efluentes líquidos para as fontes geradoras que lancem seus efluentes em águas superficiais no Estado do Rio Grande do Sul. Secretária Estadual do Meio Ambiente (SEMA). Rio Grande do Sul, 13 jul. 2017.

CONSEMA. Conselho Estadual do Meio Ambiente. **Resolução n° 128, de 24 de novembro de 2006**. Dispõe sobre a fixação de padrões de emissão de efluentes líquidos para fontes de emissão que lancem seus efluentes em águas superficiais no Estado do Rio Grande do Sul. Secretária Estadual do Meio Ambiente (SEMA). Rio Grande do Sul, 24 nov. 2006.

CUNHA, G.; CUNHA, G. Avaliação da eletroflotação no tratamento de água produzida de petróleo. **HOLOS**, [S. l.], v. 3, p. 212–219, 2014. DOI: 10.15628/holos.2014.1821. Disponível em: <https://www2.ifrn.edu.br/ojs/index.php/H>

DELMONICO, Eduardo Luiz; CONSTANTINO, Arcioni Ferrari; CARNEIRO, Charles. Uso de polímeros catiônicos e aniônicos como produtos auxiliares no tratamento de água. **Revista Mosaicos: Estudos em Governança, Sustentabilidade e Inovação**, v. 2, n. 1, p. 44-54, 2020.

DEMIR, A. E. A.; DILEK, F. B.; YETIS, U. A new screening index for pesticides leachability to groundwater. **Journal of environmental management**, v. 231, p. 1193-1202, 2019.

DEWIL, Raf *et al.* New perspectives for advanced oxidation processes. **Journal of environmental management**, v. 195, p. 93-99, 2017.

GONÇALVES, Bárbara Rezende *et al.* **Tratamento de efluente da produção de biodiesel utilizando processos físico-químicos e reações de Fenton**. 2016.

HASSANI, Aydin *et al.* Recent progress on ultrasound-assisted electrochemical processes: A review on mechanism, reactor strategies, and applications for wastewater treatment. **Environmental Research**, v. 205, p. 112463, 2022.

HILLES, Ahmed H. *et al.* Performance of combined sodium persulfate/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> based advanced oxidation process in stabilized landfill leachate treatment. **Journal of Environmental Management**, v. 166, p. 493-498, 2016.

JI, Y., FERRONATO, C., SALVADOR, A., YANG, X., CHOVELON, J. M. Degradation of ciprofloxacin and sulfamethoxazole by ferrous-activated persulfate: implications for remediation of groundwater contaminated by antibiotics. **Science of the Total Environment**, v. 472, p. 800-808, 2014.

JONES, J.I. *et al.* Do agri-environment schemes result in improved water quality? **J. Appl. Ecol.**, 54 (2017), pp. 537-546.

JÚNIOR, Oswaldo Gomes *et al.* Decontamination and toxicity removal of an industrial effluent containing pesticides via multistage treatment: coagulation-flocculation-settling and photo-Fenton process. **Process safety and environmental protection**, v. 147, p. 674-683, 2021.

KUMARI, Preeti; KUMAR, Aditya. ADVANCED OXIDATION PROCESS: A remediation technique for organic and non-biodegradable pollutant. **Results in Surfaces and Interfaces**, p. 100122, 2023.

LTAÏEF, Aziza Hadj *et al.* Electrochemical treatment of aqueous solutions of organic pollutants by electro-Fenton with natural heterogeneous catalysts under pressure using Ti/IrO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> or BDD anodes. **Chemosphere**, v. 202, p. 111-118, 2018.

LU, Shuguang; ZHANG, Xiang; XUE, Yunfei. Application of calcium peroxide in water and soil treatment: a review. **Journal of hazardous materials**, v. 337, p. 163-177, 2017.

MARTINS, Hádél Camilo. **Estudo sobre os processos de coagulação, floculação e decantação em efluentes oriundos de usina canavieira**. 2014. Trabalho de Conclusão de Curso. Universidade Tecnológica Federal do Paraná.

METCALF, L.; EDDY, H. P. **Tratamento de Efluentes e Recuperação de Recursos**. 5. ed. Porto Alegre: AMGH, 2016. 2012 p. Tradução de Ivanildo Hespanhol e José Carlos Mierzwa.

MOREIRA, Francisca C. *et al.* Electrochemical advanced oxidation processes: a review on their application to synthetic and real wastewaters. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 202, p. 217-261, 2017.

NIDHEESH, P. V.; GANDHIMATHI, R. Trends in electro-Fenton process for water and wastewater treatment: an overview. **Desalination**, v. 299, p. 1-15, 2012. OLOS/article/view/1821. Acesso em: 14 mar. 2023.

OTURAN, Mehmet A.; AARON, Jean-Jacques. Advanced oxidation processes in water/wastewater treatment: principles and applications. A review. **Critical reviews in environmental science and technology**, v. 44, n. 23, p. 2577-2641, 2014.

PATEL, Sandeep Kumar et al. Treatment of debrominated wastewater by electrocoagulation using Mild Steel electrodes. **Materials Today: Proceedings**, 2023.

PINTO, Haline Bachmann; DE SOUZA, Bianca Miguel; DEZOTTI, Márcia. Treatment of a pesticide industry wastewater mixture in a moving bed biofilm reactor followed by conventional and membrane processes for water reuse. **Journal of Cleaner Production**, v. 201, p. 1061-1070, 2018.

POOLE, Andrew J. Treatment of biorefractory organic compounds in wool scour effluent by hydroxyl radical oxidation. **Water Research**, v. 38, n. 14-15, p. 3458-3464, 2004.

RAUT-JADHAV, Sunita et al. Treatment of the pesticide industry effluent using hydrodynamic cavitation and its combination with process intensifying additives (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and ozone). **Chemical Engineering Journal**, v. 295, p. 326-335, 2016.

SARAVANAN, A. et al. A detailed review on advanced oxidation process in treatment of wastewater: Mechanism, challenges and future outlook. **Chemosphere**, p. 136524, 2022.

SHOKRI, Aref; FARD, Mahdi Sanavi. A critical review in Fenton-like approach for the removal of pollutants in the aqueous environment. **Environmental Challenges**, p. 100534, 2022.

SHOKRI, Aref; NASERNEJAD, Bahram. Treatment of spent caustic wastewater by electro-Fenton process: Kinetics and cost analysis. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 172, p. 836-845, 2023.

SIRÉS, Ignasi *et al.* Electrochemical advanced oxidation processes: today and tomorrow. A review. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 21, p. 8336-8367, 2014.

TEDIOSI, A.; WHELAN, M.J.; RUSHTON, K.R.; THOMPSON, T.R.E.; GANDOLFI, C.; PULLAN, S.P. Measurement and conceptual modelling of herbicide transport to field drains in a heavy clay soil with implications for catchment-scale water quality management. **Sci. Total Environ.**, 438 (2012), pp. 103-112.

TREVIZANI, Jéssica Luiza Bueno et al. **Ozonização e oxidação com persulfato de sódio do corante azo reactive black 5: cinética, formação de subprodutos e metodologia de superfície de resposta.** 2019.

TSIPI, D.; BOTITSI, H.; ECONOMOU, A. Pesticide Chemistry and Risk Assessment. In: TSIPI, D.; BOTITSI, H.; ECONOMOU, A. **Mass Spectrometry for the Analysis of Pesticide Residues and their Metabolites.** New Jersey: Wiley, 2015. Cap. 1. p. 1-34.

VILLAMIZAR, M. L.; STOATE, C.; BIGGS, J.; MORRIS, C.; SZCZUR, J.; BROWN, C. D. Comparison of technical and systems-based approaches to managing pesticide contamination in surface water catchments. **Journal of Environmental Management**, v. 260, p. 110027, 15 abr. 2020.

WONG, J. M. Treatment of Pesticide Industry Wastes. In: Wang, L. K., Hung, Y., Lo, H. *et al.* (Eds.). **Handbook of Industrial and Hazardous Wastes Treatment**. ed.2, c. 22. New York, Marcel Dekker, 2004.

ZAPATA, A. *et al.* Solar photo-Fenton treatment of pesticides in water: Effect of iron concentration on degradation and assessment of ecotoxicity and biodegradability. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 88, n. 3-4, pp. 448-454, 2009.

ZHANG, Y. Q., XIE, X. F., HUANG, S. B., LIANG, H. Y. Effect of chelating agent on oxidation rate of aniline in ferrous ion activated persulfate system at neutral pH. **Journal of Central South University**, v. 21, n. 4, p. 1441-1447, 2014.

ZHANG, Y.; PAGILLA, K. Treatment of malathion pesticide wastewater with nanofiltration and photo-Fenton oxidation. **Desalination**. v. 263, n.1-3, p. 36-44, 2010.

ZHOU, Zhou *et al.* Persulfate-based advanced oxidation processes (AOPs) for organic-contaminated soil remediation: A review. **Chemical Engineering Journal**, v. 372, p. 836-851, 2019.