



Universidade do Estado do Rio de Janeiro

Mariana Silva de Paula

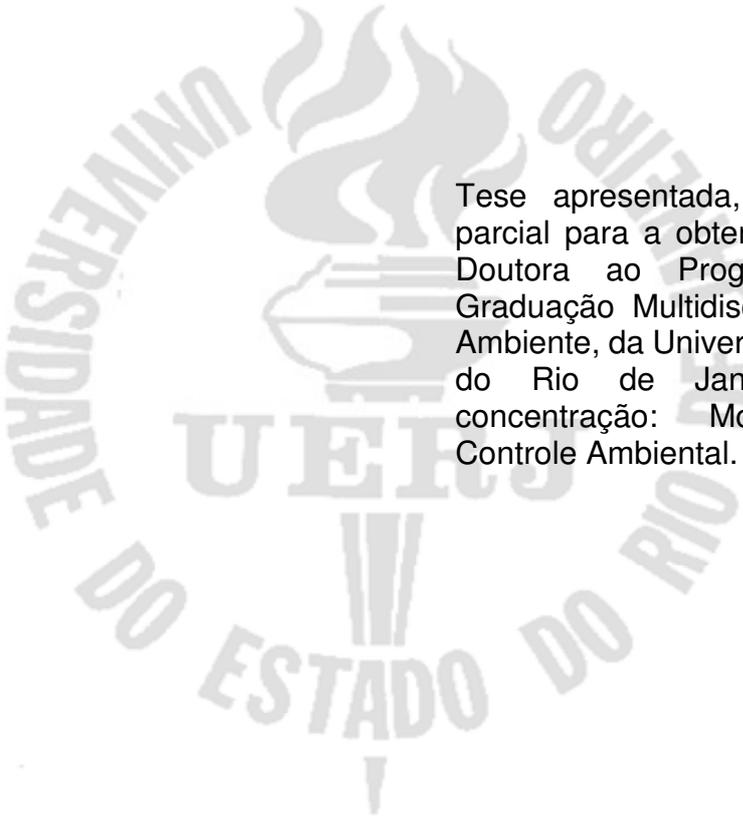
**Emprego de tratamentos oxidativos e osmose inversa para
redução da ecotoxicidade do tensoativo cloreto de
hexadeciltrimetilamônio**

Rio de Janeiro

2018

Mariana Silva de Paula

Emprego de tratamentos oxidativos e osmose inversa para redução da ecotoxicidade do tensoativo cloreto de hexadeciltrimetilamônio



Tese apresentada, como requisito parcial para a obtenção do título de Doutora ao Programa de Pós-Graduação Multidisciplinar em Meio Ambiente, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro: Área de concentração: Monitoramento e Controle Ambiental.

Orientadores: Prof.^a Dra. Mônica Regina da Costa Marques
Prof. Dr. Fábio Merçon

Rio de Janeiro

2018

CATALOGAÇÃO NA FONTE
UERJ / REDE SIRIUS / BIBLIOTECA CTC-A

P324 Paula, Mariana Silva de.
Emprego de tratamentos oxidativos e osmose inversa para
redução da ecotoxicidade do tensoativo cloreto de
hexadeciltrimetilamônio / Mariana Silva de Paula. – 2018.
131 f.: il.
Orientadores: Mônica Regina da Costa Marques, Fabio
Merçon.
Tese (Doutorado em Meio Ambiente). Universidade do
Estado do Rio de Janeiro.
1. Ozonização - Teses. 2. Oxidação – Teses. I. Marques,
Mônica Regina da Costa. II. Merçon, Fábio. III. Universidade do
Estado do Rio de Janeiro. IV. Título.
CDU 66.094.35

Rinaldo Magallon *CRB/7-5016* – Responsável pela elaboração da ficha catalográfica.

Autorizo para fins acadêmicos e científicos, a reprodução total ou parcial desta tese,
desde que citada a fonte.

Assinatura

Data

Mariana Silva de Paula

Emprego de tratamentos oxidativos e osmose inversa para redução da ecotoxicidade do tensoativo cloreto de hexadeciltrimetilamônio

Tese apresentada, como requisito para obtenção do título de Doutor, ao Programa de Pós-Graduação Multidisciplinar em Meio Ambiente, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro.

Aprovado em 22 de março de 2018.

Banca examinadora:

Prof^a. Dra. Mônica Regina da Costa Marques (orientadora)
Instituto de Química - UERJ

Prof. Dr. Fábio Merçon (co-orientador)
Instituto de Química – UERJ

Prof^a. Dra. Márcia Marques Gomes
Faculdade de Engenharia – UERJ

Prof. Dr. Antônio Carlos Augusto da Costa
Instituto de Química - UERJ

Prof. Dr. Alexandre Andrade Cerqueira
Fundação de Apoio CEFET

Prof. Dr. Paulo Sérgio Alves de Souza
Fundação Osório

Rio de Janeiro, RJ

2018

DEDICATÓRIA

Aos meus pais Bia e João (*in memória*)

AGRADECIMENTOS

A minha orientadora Prof.^a Dra. Mônica Regina da Costa Marques, pela confiança depositada em mim, já que não me conhecia. Agradeço por todos os ensinamentos, dúvidas e sugestões a que me foram passados. Ao carinho, compreensão, paciência e disponibilidade durante esses anos. Aprendi muito e continuo aprendendo.

Ao meu orientador Prof. Dr. Fábio Merçon, pelo carinho e dedicação ao longo da tese. Obrigada pelo incentivo, motivação, explicações, paciência, momentos de descontração e generosidade.

Ao Prof. Dr. Alexandre Andrade Cerqueira por ser o maior incentivador para que eu fizesse o doutorado no PPG-MA, aos excelentes momentos de descontração no laboratório e aos ensinamentos passados.

A Prof.^a Dra. Márcia Monteiro Machado Gonçalves pelo carinho ao longo dos anos, pela força que me foi dada nos momentos difíceis, por todos os momentos de alegria e confraternização.

As prof.^{as} Gizele e Sônia do Departamento de Tecnologia de Processos Bioquímicos, por me darem força sempre, por serem sempre gentis e amorosas.

Ao Prof. Antônio Carlos Augusto da Costa pelo carinho e motivação e por ter aceitado o convite para participar da banca da tese, repetindo a contribuição como foi no meu mestrado.

Aos demais membros da banca, agradeço pela participação.

A CAPES pela concessão da bolsa e à AGEVAP pelo suporte financeiro, o qual permitiu a participação nos Congressos.

A Indústria de Cosméticos, localizada na Baixada Fluminense, pela doação da amostra comercial do tensoativo catiônico.

Ao Laboratório de Ecotoxicologia e Microbiologia Ambiental da UNICAMP pela doação das microalgas.

Aos colegas do LABTAM pela ajuda, pelos momentos de descontração e companheirismo. Agradeço em especial a Debora Carneiro, Jacyra Faillace, Sérgio Thode, Heider Franco, Jeosafá de Paula, Paulo Souza e Julieta Paiva pelas horas de descontração, pelos almoços e pela garra ao enfrentarmos os momentos difíceis, não só pessoais, como pela crise que enfrentamos nessa Instituição.

A equipe técnica (Dolores, Eduardo, Maria Elena e Rodrigo) do LABTAM, agradeço imensamente pela ajuda, suporte, disponibilidade, amizade e força. Agradeço em especial a Dolores e Maria Elena por serem doces e acolhedoras comigo.

Aos colegas do laboratório 305 que passaram pelo laboratório ao longo desses quatro anos de tese e que foram fundamentais para que eu pudesse seguir em frente na pesquisa: Fernanda, Vicente, Priscila, Karina, Leandro, Guilherme, Augusto, e os demais. Agradeço em especial as amigas Laisy, Elisabeth e Fabiana por serem meu combustível de cada dia.

A querida amiga Monick, que me acompanha desde 2009. Por estar sempre presente, pelo bom humor, carinho e por ter me ajudado muito na reta final da tese, com doses de incentivo.

A Cristina Carneiro, que conheci no meio do doutorado e que veio a somar durante o percurso. Agradeço pela sua simpatia, experiência passada e ajuda nos experimentos de ecotoxicologia.

Aos técnicos do laboratório 321, Veiga e Flávia por tudo, afinal são anos de convivência, risadas, desabafos, trocas e afeto. Agradeço muito a Flávia pela amizade.

Aos alunos de iniciação científica, Téo Lago, Agnaldo Pontes, André Luiz, Pedro Fernandes pela ajuda e pela troca.

Ao aluno de iniciação científica Rodrigo Platt, por ser tão gentil, eficiente, prestativo e amigo. Agradeço pelas horas de descontração, quase sempre falando sobre séries e culinária e pela companhia nos Congressos.

Ao corpo docente do PPG-MA pelos ensinamentos transmitidos.

As secretárias do PPG-MA, Danielle e Jeniffer.

Ao Agnelo da secretaria do Instituto de Química.

As minhas amigas, Laisa, Alessandra, Janaína, Joana e Juçara por sempre acreditarem em mim e por entenderem a minha ausência ao longo do doutorado.

Aos eternos amigos do mestrado por estarem sempre presentes.

A minha turma de doutorado do PPG-MA, simplesmente pela compreensão e generosidade de todos. Foi maravilhoso conhecer e aprender com vocês: Alessandra, Ana, Daniel, Deivisson, Deloar, Érica, Felipe, Hudson e Marciel.

A minha família pelo apoio, ensinamentos e sabedoria.

A minha madrinha Kátia por todo o amor.

Ao meu cunhado Thiago pelo apoio e conhecimentos passados.

Ao meu primo-irmão Roberto, por sempre me tratar como a caçulinha, por ser doce e gentil.

A minha irmã Viviane por ser minha fonte de inspiração e minha heroína.

Ao meu Amor Marcelo, por acreditar em mim, pelo seu apoio, e compreensão. Agradeço por manter-me firme na luta e por me alegrar todos os dias.

E a todos aqueles que de alguma forma passaram pela minha vida, sempre me incentivando e apoiando neste trabalho.

RESUMO

PAULA, Mariana Silva de. *Emprego de tratamentos oxidativos e osmose inversa para redução da ecotoxicidade do tensoativo cloreto de hexadeciltrimetilamônio*. 2018. 122f. Tese (Doutorado em Meio Ambiente) – Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2018.

No presente trabalho, dois processos oxidativos (ozonização e eletro-Fenton (EF)) foram aplicados visando a degradação e redução da toxicidade de uma solução comercial de tensoativo catiônico. Após os experimentos de EF foi aplicado um polimento final usando membranas de osmose inversa (OI), para rejeição dos íons ferro e sódio e diminuição da condutividade. O monitoramento da toxicidade foi realizado através de ensaios utilizando três espécies (*Pseudokirchneriella subcapitata*, *Daphnia similis* e *Lactuca sativa*). Para ozonização, investigou-se a influência do pH, tempo, tipo de reator e o uso de um antiespumante. No processo EF, investigou-se a influência do tempo e tipo de eletrólito de suporte durante as reações e no sistema de OI, operado com fluxo constante de 1 L min⁻¹, variou-se as pressões de alimentação de 1 MPa, 2 MPa e 3 MPa. A maior eficiência de remoção do tensoativo foi obtida por ozonização em meio alcalino (73%), no tempo de 120 min, enquanto que para o eletro-Fenton, a eficiência máxima foi de 67%, no tempo de 60 min. Uma análise comparativa dos tratamentos evidencia o potencial de aplicação destas técnicas na degradação de tensoativos catiônicos. Verificou-se que o uso de antiespumante, nos ensaios de ozonização, não interfere na remoção do COT e que a resposta da técnica de EF é mais rápida do que a ozonização. Na melhor condição experimental, o tratamento EF+OI apresentou eficiência de remoção de 83% da condutividade, 85% para o sódio e 99% para o ferro. Análises ecotoxicológicas mostraram que o tensoativo sem tratamento foi prejudicial para as três espécies utilizadas. Os dois processos oxidativos diminuíram a toxicidade do tensoativo e não geraram subprodutos mais tóxicos, porém a ozonização apresentou melhores resultados, já que foi obtido um valor maior da Cl₅₀ para microalgas, não apresentou efeito significativo no índice de crescimento relativo das sementes de alface e não apresentou efeito tóxico para os microcrustáceos. Os tipos de íons presentes após EF prejudicaram o desenvolvimento das espécies, sendo o uso do tratamento combinado EF+OI de suma importância. Após o tratamento EF+OI foram obtidos os mesmos resultados encontrados na ozonização, à exceção do microcrustáceo, já que é um organismo mais sensível.

Palavras-chave: Tensoativo catiônico. Ozonização. Eletro-Fenton. Osmose inversa. Ecotoxicidade.

ABSTRACT

PAULA, Mariana Silva de. *Use of oxidative treatments and reverse osmosis to reduce the ecotoxicity of the hexadecyltrimethylammonium chloride surfactant*. 2018. 122f. Tese (Doutorado em Meio Ambiente) – Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2018.

In the present work, two oxidative processes (ozonation and electro-Fenton (EF)) were applied aiming at the degradation and reduction of the toxicity of a commercial solution of cationic surfactant. After the EF experiments a final polishing was performed using reverse osmosis (RO) membranes, for rejection of iron and sodium ions and decrease of conductivity. Toxicity monitoring was performed using three species (*Pseudokirchneriella subcapitata*, *Daphnia similis* and *Lactuca sativa*). For ozonation, the influence of the pH, time, type of reactor and the use of an antifoam agent was investigated. In the EF process, we investigated the influence of time and type of support electrolyte during the reactions and in the RO system operated at a constant flow of 1 L min^{-1} , the feed pressures of 1 MPa, 2 MPa and 3 MPa were varied. The higher efficiency of removal of the surfactant was obtained by ozonation in alkaline medium (73%), in the time of 120 min, while for the electro-Fenton, the maximum efficiency was 67%, in the time of 60 min. A comparative analysis of the treatments evidences the potential application of these techniques in the degradation of cationic surfactants. It has been found that the use of antifoam in the ozonation tests does not interfere with removal of TOC and that the response of the EF technique is faster than ozonation. In the best experimental condition, the EF+RO treatment showed removal efficiency of 83% of conductivity, 85% for sodium and 99% for iron. Ecotoxicological analyzes showed that the untreated surfactant was detrimental to the three species used. The two oxidative processes decreased the toxicity of the surfactant and did not generate more toxic byproducts, but the ozonation presented better results, since a higher value of the IC_{50} for microalgae was obtained, did not present significant effect on the relative growth index of lettuce seeds and not presented a toxic effect for microcrustaceans. The types of ions present after EF impaired the development of the species, and the use of the combined treatment EF + RO is of paramount importance. After the treatment EF + RO the same results were obtained in the ozonation, except for the microcrustacean, since it is a more sensitive organism.

Keywords: Cationic Surfactant. Ozonation. Electro-Fenton. Reverse osmosis. Ecotoxicity.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Representação esquemática de uma molécula de tensoativo com suas partes apolar e polar.....	24
Figura 2 – Representação esquemática das classes mais comuns de tensoativos.....	25
Figura 3 – Estrutura molecular do tensoativo aniônico linear alquilbenzeno sulfonado (LAS).....	26
Figura 4 – Estrutura molecular do tensoativo catiônico, cloreto de hexadeciltrimetilamônio.....	27
Figura 5 – Esquema de um Gerador de Ozônio.....	39
Figura 6 – Unidade de ozonização com os reatores.....	61
Figura 7 – Unidade eletrolítica com corrente alternada.....	63
Figura 8 – Unidade do sistema de Osmose Inversa.....	67
Figura 9 – Representação do teste de ecotoxicidade crônica com a microalga <i>P. subcapitata</i>	70
Figura 10 – Representação do teste de fitotoxicidade aguda com sementes de alface (<i>Lactuca sativa</i>).....	72
Figura 11 – Microcrustáceo (<i>Daphnia similis</i>) e representação do teste de toxicidade aguda.....	73
Figura 12 – Eficiência de remoção de COT para o tensoativo aniônico.....	76
Figura 13 – Eficiência de remoção do COT para o tensoativo catiônico.....	78
Figura 14 – Eficiência de remoção do COT de acordo com o tempo.....	80
Figura 15 – Eficiência de remoção do carbono orgânico total da solução teste em função do pH.....	82
Figura 16 – Eficiência de remoção do carbono orgânico total da solução teste em função do pH, com silicone.....	83
Figura 17 – Eficiência de remoção do carbono orgânico total e variação da condutividade elétrica da solução teste pelo processo de EF, de acordo com o tempo.....	89
Figura 18 – Aspecto da solução teste antes e após os experimentos de EF.....	89

Figura 19 – Comparação da eficiência de remoção do carbono orgânico total da solução teste pelo processo de ozonização e EF, de acordo com o tempo.....	94
Figura 20 – Valores médios da rejeição da condutividade elétrica e fluxo do permeado em função das pressões operadas no sistema, de 1 a 3 MPa.....	96
Figura 21 – Aspecto da membrana de OI após os experimentos.....	98
Figura 22 – Carta-control para os ensaios com <i>D. similis</i>	101
Figura 23 – Distribuição dos resultados em gráfico box-plot para ecotoxicidade crônica da solução teste antes e após os tratamentos com alga <i>P. subcapitata</i>	103
Figura 24 – Comparação do desenvolvimento radicular das sementes de alface (<i>Lactuca sativa</i>) antes e após os tratamentos.....	105
Figura 25 – Distribuição dos resultados em gráfico box-plot para fitotoxicidade da solução teste antes e após os tratamentos com sementes de alface (<i>Lactuca sativa</i>).....	107
Figura 26 – Percentagem de imobilidade dos cladóceros <i>D. similis</i> , durante os testes de toxicidade aguda após os tratamentos.....	111

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Lista de reagentes e materiais.....	55
Tabela 2 - Lista de equipamentos.....	56
Tabela 3 – Planejamento experimental dos ensaios de eletro-Fenton.....	65
Tabela 4 – Organismos utilizados nos ensaios de ecotoxicidade.....	68
Tabela 5 – Substâncias de referência e suas respectivas faixas de concentração utilizadas para os testes de sensibilidade.....	69
Tabela 6– Caracterização das soluções teste antes dos tratamentos.....	75
Tabela 7– Variação do pH e condutividade após ozonização do tensoativo aniônico.....	77
Tabela 8 – Variação do pH e condutividade após ozonização do tensoativo aniônico.....	78
Tabela 9 – Variação do pH e condutividade após ozonização do tensoativo catiônico.....	79
Tabela 10 – Variação média do pH e da condutividade elétrica, antes e após 120 minutos de ozonização.....	84
Tabela 11 - Efeito da corrente aplicada e da concentração de sal, na degradação do tensoativo aniônico.....	86
Tabela 12 – Eficiência da remoção do COT da solução teste usando dois eletrólitos de suporte.....	88
Tabela 13 – Variação média do pH a cada 15 min de eletro-oxidação da solução teste.....	91
Tabela 14– Concentração de íons antes e depois dos experimentos de osmose inversa.....	97
Tabela 15 – Eficiência de remoção do COT após o processo combinado EF+OI – pressão de 3 MPa.....	98
Tabela 16 – Cl ₅₀ e intervalo de confiança para os testes de sensibilidade com <i>P. subcapitata</i> à substância de referência KCl.....	100
Tabela 17 – CE ₅₀ e intervalo de confiança para os testes de sensibilidade com <i>D. similis</i> à substância de referência KCl.....	101
Tabela 18 – Estatística descritiva para os valores de Cl ₅₀ dos ensaios de toxicidade crônica da solução teste antes e após os tratamentos com alga <i>P. subcapitata</i>	103

Tabela 19 – Teste de fitotoxicidade com sementes de alface (<i>Lactuca sativa</i>) mostrando a taxa de germinação para todos os tratamentos.....	104
Tabela 20 – Estatística descritiva para os valores do comprimento das radículas nos ensaios de fitotoxicidade.....	107
Tabela 21 – Teste de fitotoxicidade com sementes de alface (<i>Lactuca sativa</i>) mostrando a média do ICR, para todos os tratamentos.....	108
Tabela 22 – Registro dos dados do ensaio de ecotoxicidade para <i>D. similis</i> da solução teste.....	109
Tabela 23 – Valores de CE ₅₀ da solução teste após os tratamentos para o cladóceros <i>D. similis</i> , em testes de toxicidade aguda.....	112

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ANOVA	Análise de Variância
BAC	cloreto de benzalcônio
CV	Coeficiente de Variação
CAQ	Composto de amônio quaternário
CE	Condutividade Elétrica
CE50	concentração efetiva
CI50	concentração de inibição
CL50	concentração letal
CN	Controle negativo
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
COT	Carbono Orgânico Total
BDD	diamante dopado com boro
DBO	Demanda Bioquímica de Oxigênio
DQO	Demanda Química de Oxigênio
EF	eletro-Fenton
ETE	Estação de tratamento de esgoto
ICR	Índice de crescimento relativo
LABTAM	Laboratório de Tecnologia Ambiental
LAS	linear alquil benzeno sulfonado
LES	Laboratório de Engenharia Ambiental

NBR	Norma Brasileira
OI	Osmose inversa
PEOA	Processo eletroquímico de oxidação avançado
pH	Potencial de hidrogênio
POAs	Processo Oxidativos Avançados
UERJ	Universidade do Estado do Rio de Janeiro

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO	19
Objetivos	22
1 REVISÃO DA LITERATURA	24
1.1 Surfactantes ou Tensoativos	24
1.2 Classificação dos tensoativos	25
1.3 Biodegradação dos tensoativos	27
1.4 Toxicidade dos tensoativos	30
1.5 Testes de ecotoxicidade	31
1.6 Processos Oxidativos Avançados (POA's)	35
1.6.1 <u>Ozonização</u>	36
1.6.1.1 Geração de Ozônio.....	39
1.6.2 <u>Eletro-Fenton</u>	41
1.6.2.1 Parâmetros que interferem no processo de eletro-Fenton.....	44
✓ pH.....	44
✓ Concentração de oxigênio dissolvido.....	44
✓ Temperatura.....	45
✓ Densidade de corrente aplicada	45
✓ Concentração de Fe ²⁺	46
✓ Concentração de peróxido de hidrogênio e modo de alimentação	47
✓ Natureza do eletrodo.....	48
✓ Distância entre os eletrodos	49
✓ Natureza do eletrólito suporte	50
1.7 Processos de separação por membranas	51
1.7.1 <u>Osmose inversa</u>	52
2 MATERIAIS E MÉTODOS	55
2.1 Reagentes	55

2.2 Equipamentos	56
2.3 Soluções teste	56
2.4 Métodos analíticos	57
2.4.1 <u>pH</u>	58
2.4.4 <u>Carbono Orgânico Total (COT)</u>	59
2.6 Ozonização	60
2.6.1 <u>Gerador de ozônio</u>	60
2.6.2 <u>Procedimento Experimental</u>	61
2.7 Eletro-Fenton (EF)	63
2.7.1 <u>Reator eletroquímico e eletrodos</u>	63
2.7.3 <u>Procedimento Experimental</u>	64
2.8 Sistema de membranas - osmose inversa (OI)	66
2.9 Ensaios de ecotoxicidade	68
2.9.1 <u>Testes de sensibilidade</u>	69
2.9.2 <u>Teste de ecotoxicidade crônica com microalga <i>Pseudokichneriella subcaptata</i></u>	70
2.9.3 <u>Teste de fitotoxicidade aguda com <i>Lactuca sativa</i></u>	71
2.9.4 <u>Teste de ecotoxicidade aguda com microcrustáceo <i>Daphnia similis</i></u>	73
3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	75
3.1 Ozonização	75
3.1.2 <u>Resultados preliminares – parte I</u>	76
3.1.2.1 <u>Remoção do tensoativo aniônico em solução aquosa</u>	76
3.1.3 <u>Resultados preliminares – parte II</u>	80
3.1.4 <u>Resultados definitivos</u>	81
3.2 Eletro-Fenton	85
3.2.1 <u>Resultados preliminares</u>	85
3.2.2 <u>Resultados definitivos</u>	87
3.3 Sistema combinado EF+OI	95

3.4 Ensaios de ecotoxicidade	100
3.4.1 <u>Teste de sensibilidade</u>	100
3.4.2 <u>Teste de ecotoxicidade crônica com microalga <i>Pseudokirchneriella subcapitata</i></u>	102
3.4.3 <u>Teste de fitotoxicidade com sementes de alface <i>Lactuca sativa</i></u>	104
3.4.4 <u>Teste de ecotoxicidade aguda com microcrustáceo <i>Daphnia similis</i></u>	108
4 CONCLUSÕES	114
PERSPECTIVAS PARA TRABALHOS FUTUROS	116
REFERÊNCIAS	117
ANEXO A – Lista de reagentes usados no preparo do meio de cultura L C Oligo, conforme NBR 12648 (ABNT, 2011)	127
ANEXO B - Tabela de geração de ozônio X fluxo de oxigênio, cedida pelo fabricante	128
APÊNDICE A - Produção acadêmica do autor	129

INTRODUÇÃO

Um conjunto diversificado de compostos orgânicos sintéticos são utilizados em grandes quantidades pela sociedade para diversos fins, incluindo-se neste conjunto os tensoativos.

Tensoativos são compostos orgânicos que possuem comportamento anfifílico, ou seja, possuem duas regiões, hidrofóbica e hidrofílica. A parte hidrofóbica (apolar) do tensoativo geralmente é composta de cadeias alquílicas, contendo de 10 a 18 átomos de carbono. A região hidrofílica (polar) é constituída por grupos iônicos ou não-iônicos ligados à cadeia carbônica (DALVIN, 2011). Os tensoativos são compostos versáteis utilizados nas formulações de sabões, detergentes, tecidos, tintas, polímeros, pesticidas, produtos farmacêuticos, mineração, dentre outros.

Nas últimas décadas presenciamos um crescimento de forma exponencial na produção mundial de tensoativos. Este crescimento está associado às novas necessidades da sociedade moderna e aos avanços tecnológicos, agregando a composições destas moléculas, mecanismos mais complexos, visando atingir maiores eficiências na retirada de materiais específicos (DI CORCIA, 1998).

Muitos fenômenos indesejáveis relacionados com a presença destes compostos nas águas são observados. Os problemas iniciais relacionados ao uso de tensoativos nos mais diferentes produtos eram relativos ao emprego de compostos não biodegradáveis, os quais proporcionavam sérios problemas de contaminação ao meio ambiente. Para solucionar estes inconvenientes, novos tensoativos biodegradáveis, foram desenvolvidos e disponibilizados no mercado. Foi então que surgiu, na década de 60, o Linear Alquil Benzeno Sulfonado (LAS), até hoje o mais importante tensoativo aniônico biodegradável (MANIASSO, 2001).

A biodegradabilidade dos produtos químicos é um dos critérios mais importantes na avaliação dos riscos ecotoxicológicos (SCOTT; JONES, 2000). Mesmo sendo reportado como biodegradável, o LAS e outros tensoativos, quando em excesso nos corpos receptores, promovem efeitos indesejáveis na biota (LECHUGA et al., 2012). Vários estudos demonstram que o LAS é tóxico para uma variada classe de organismos aquáticos (AZIZULLAH et al., 2012;

JONSSON; PARAIBA; AOYAMA, 2009; ROMANELLI; SILVA; BORRELY, 2006). Por ser o mais usado mundialmente, o risco e a preocupação aumentam.

Outro grupo de tensoativos que merece destaque são os compostos de amônio quaternário (CAQs). Eles representam a maior classe de tensoativos catiônicos largamente difundidos no uso doméstico e nos setores industriais tais como: detergentes, emulsionantes, amaciantes, desinfetantes, inibidores de corrosão e biocidas (LARA-MARTÍN et al., 2010). Os CAQs são micropoluentes orgânicos que estão incluídos na lista de contaminantes emergentes (CLARKE; SMITH, 2011). Estudos revelam que os tensoativos catiônicos são mais tóxicos do que os aniônicos e, atualmente, há uma falta de dados sobre a degradação e o destino destes tensoativos no ambiente (SCOTT; JONES, 2000; YING, 2006).

De maneira geral, em ambiente aquático, os tensoativos podem formar espumas, reduzir a concentração de oxigênio dissolvido, resultando na deterioração da qualidade da água, causando efeitos tóxicos para os organismos deste ambiente (HUANG et al., 2012; KOPARAL; ÖNDER; ÖĞÜTVEREN, 2006). Os tensoativos também podem causar efeitos tóxicos sobre plantas aquáticas como separar o complexo clorofila-proteína, danificando a membrana plasmática, prejudicando assim seu metabolismo e fisiologia (LARSON et al., 1993). Contribuem também para o fenômeno indesejado da eutrofização.

Este fato implica na necessidade de se produzir tensoativos menos tóxicos ou então trata-los de forma eficaz antes de serem descartados nos corpos receptores.

No Brasil, o consumo crescente de detergentes aliado aos baixos índices de tratamento de esgoto doméstico, causa uma grande preocupação que requer investigações mais detalhadas sobre os níveis de LAS e outros tensoativos nos ambientes aquáticos. Uma compreensão melhor da origem e dos possíveis processos de remoção irão permitir o estabelecimento de estratégias mais efetivas de controle desses contaminantes emergentes no meio aquático (PENTEADO; EL SEOUD; CARVALHO, 2006).

Tratamentos convencionais, como o físico-químico seguido por processos biológicos, não são eficientes na degradação completa destes compostos orgânicos (DA SILVA et al., 2015). Desta forma, torna-se necessário o uso de processos mais eficientes para remover ou melhorar a biodegradabilidade e diminuir a toxicidade dos tensoativos.

Muitos processos têm sido realizados na tentativa de mineralizar os tensoativos, como a ozonização (O_3 convencional; ozonização catalítica; O_3/UV ; O_3/H_2O_2), reação de Fenton, foto-Fenton, fotocatalise e eletro-Fenton (CARBAJO et al., 2016; DA SILVA et al., 2015; DANTAS et al., 2009; KOPARAL; ÖNDER; ÖĞÜTVEREN, 2006; LECHUGA et al., 2014; LISSENS et al., 2003; PANIZZA et al., 2013; PANIZZA; CLEMATIS; CERISOLA, 2016). Todos estes processos, quando otimizados, têm em comum a geração de radicais hidroxil ($\bullet OH$). Processos que geram ($\bullet OH$) são chamados de processos oxidativos avançados (POAs). As vantagens da formação destes radicais são: serem altamente reativos, oxidantes e serem pouco seletivos na desintegração e oxidação de moléculas orgânicas em solução. Todos esses processos apresentam vantagens e desvantagens, devendo ser otimizados para obter melhor eficiência no tratamento.

A literatura mostra trabalhos sobre a degradação de várias classes de tensoativos, utilizando a técnica de ozonização (DANTAS et al., 2009; FERNÁNDEZ-SERRANO et al., 2014; LECHUGA et al., 2013) porém há escassez na avaliação do composto de amônio quaternário, contendo o cloreto de hexadeciltrimetilamônio.

Uma técnica pouco utilizada na degradação de tensoativos é o eletro-Fenton. Esta técnica, oriunda da combinação de processos eletroquímicos com a reação de Fenton, necessita da otimização de vários parâmetros para ser executada com eficiência. Os trabalhos referenciados na presente tese mostram o uso de eletrodos caros (platina e de diamante dopado com boro), adição de ferro, como catalisador da reação, adição de sulfato de sódio, para aumentar a condutividade e geração de radical hidroxil *in situ*, através do borbulhamento de oxigênio. A degradação dos tensoativos é eficiente, porém, mais uma vez, nota-se escassez de trabalhos que façam testes ecotoxicológicos.

Apesar de ser uma técnica de tratamento eficaz na degradação de tensoativos, as reações de EF não reduzem a salinidade e condutividade do contaminante, gerados durante o processo, podendo ser um inconveniente para biota aquática e terrestre, como para o meio ambiente. Sendo assim, o uso de membranas de filtração, como osmose inversa (OI), torna-se necessário como polimento final, também chamado de processo combinado. Como exemplo de processo combinado tem-se a eletrocoagulação associada a processos de

filtração em membrana para tratamento de águas oleosas e fármacos (DE SOUZA et al., 2017; RODRIGUES PIRES DA SILVA et al., 2016; URTIAGA et al., 2013). O uso da tecnologia de membrana foi identificado como uma das tecnologias mais robustas e flexíveis usadas para melhorar a qualidade da água, removendo a salinidade e agentes patogênicos (RAHARDIANTO et al., 2007; REVERBERI; GORENFLO, 2007).

O uso de processos oxidativos e processos combinados para a degradação de tensoativos, e avaliação da toxicidade é pouco conhecida na literatura. Além disso, a degradação de compostos de amônio quaternário, como o cloreto de hexadeciltrimetilamônio, ainda não foi completamente estudada.

Objetivos

O objetivo geral do presente trabalho foi comparar a eficiência de dois processos oxidativos (ozonização e eletro-Fenton) na degradação de tensoativos e avaliar o uso do processo combinado de eletro-Fenton e osmose inversa na redução de íons e condutividade. Além de monitorar a toxicidade dos produtos formados, através da toxicidade aguda e crônica utilizando três tipos de organismos: microalga (*Pseudokirchneriella subcapitata*), microcrustáceo (*Daphnia similis*) e sementes de alface (*Lactuca sativa*).

Como objetivos específicos têm-se:

- ✓ Conduzir experimentos de oxidação (ozonização e eletro-Fenton) utilizando um produto comercial contendo um tensoativo aniônico; este tensoativo serviu apenas como meio de suporte para o desenvolvimento e aprimoramento das técnicas até a chegada do tensoativo comercial primário (catiônico);
- ✓ Estudar a influência do pH nas vias de reação da ozonização e o estudo cinético;
- ✓ Verificar a influência do uso de antiespumantes e tipo de reator nos ensaios de ozonização;
- ✓ Estudar a influência do tempo nas reações de EF;

- ✓ Comparar a eficiência das técnicas;
- ✓ Desenvolver um estudo de tratamento combinado EF+OI, para dar um polimento final ao tensoativo oriundo da etapa de EF, visando a rejeição dos íons ferro e sódio e diminuição da condutividade;
- ✓ Realizar testes de ecotoxicidade com o tensoativo catiônico antes e após os tratamentos, a fim de verificar a eficiência dos tratamentos.

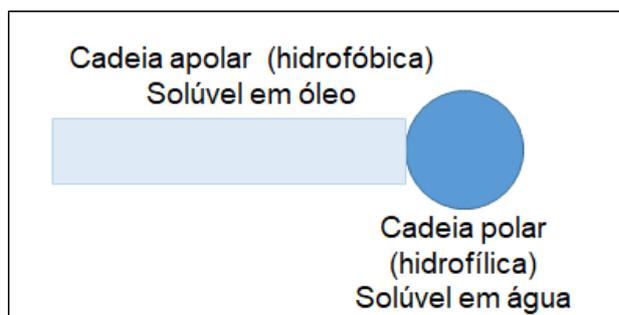
1 REVISÃO DA LITERATURA

1.1 Surfactantes ou Tensoativos

Os surfactantes são entendidos como agentes de superfície, também denominados de tensoativos. São moléculas anfifílicas caracterizadas por apresentarem uma região hidrofílica (que atrai a água) e outra hidrofóbica (que atrai o óleo), ou seja, são moléculas que apresentam uma parte com característica apolar ligada a uma outra parte com característica polar, como mostrado na Figura 1. (DALTIM, 2011).

A polaridade dos tensoativos é a principal característica a ser levada em conta quando se escolhe um tensoativo para uma determinada aplicação. As partes hidrofílicas das moléculas de tensoativos regularmente alcançam a solubilidade da água por meio de ligações iônicas ou pontes de hidrogênio (DALTIM, 2011).

Figura 1 – Representação esquemática de uma molécula de tensoativo genérica com suas partes apolar e polar.



Fonte: O Autor, 2018.

A parte hidrofóbica do tensoativo geralmente é composta de cadeias alquílicas, contendo de 10 a 18 átomos de carbono. A região hidrofílica é constituída por grupos iônicos ou não-iônicos ligados à cadeia carbônica (OU, 2000).

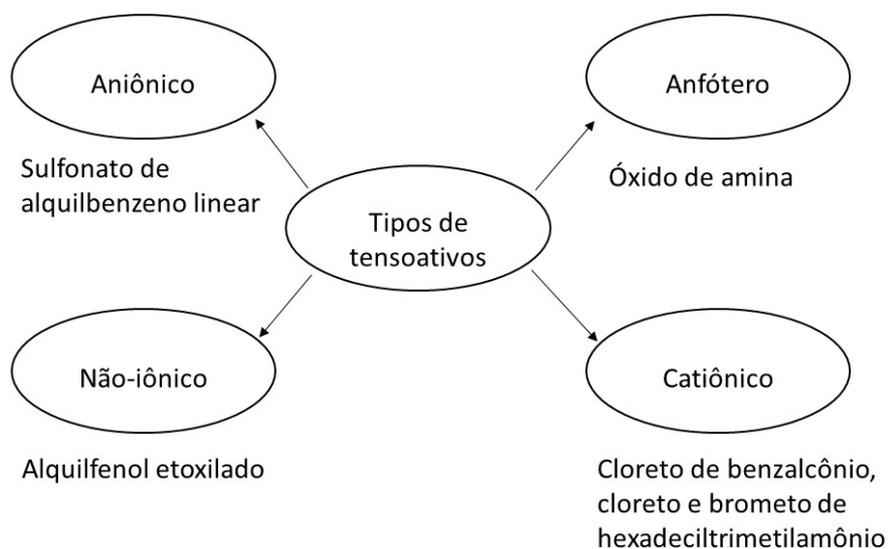
Essas características permitem que os tensoativos sejam utilizados como conciliadores de fases imiscíveis, formando espumas, suspensões, emulsões ou

propiciando a umectação, formação de filmes líquidos e detergência de superfícies. Segundo Porter; Noble; Collins (1994), além de serem usados como emulsificantes, os tensoativos agem também como dispersantes por possuírem a capacidade de reduzir a tensão interfacial entre materiais aquosos e não-aquosos.

1.2 Classificação dos tensoativos

De acordo com a natureza do grupo principal, os tensoativos são classificados como aniônicos, catiônicos, não iônicos e anfóteros ou zwitteriônicos (GÜL; DÖNMEZ, 2012). As classes mais comuns de tensoativos usado em todo o mundo são mostradas na Figura 2.

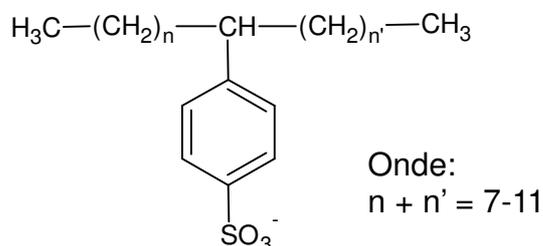
Figura 2 – Representação esquemática das classes mais comuns de tensoativos



Fonte: Adaptado de Jardak et al, 2016.

Os tensoativos aniônicos são assim chamados por apresentarem carga negativa na região polar da molécula. Além disso, apresentam alta polaridade e alta capacidade de atração de moléculas de água. Isso faz com que os tensoativos aniônicos sejam muito solúveis em água (DALTIM, 2011). No subsegmento dos aniônicos, o produto que se destaca é o linear alquilbenzeno sulfonado (LAS), também conhecido como alquilbenzeno sulfonato linear, com 84% do mercado de aniônicos (BNDES/FEP No. 03/2011).

Figura 3 – Estrutura molecular do tensoativo aniônico linear alquilbenzeno sulfonado (LAS)



Fonte: O Autor, 2018.

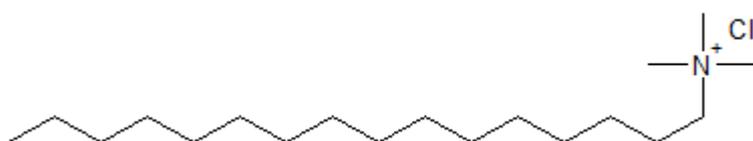
Sua popularidade se deve tanto ao seu menor preço, frente a outros tensoativos similares, quanto à sua utilização como detergente, agente emulsionante, promotor de espuma e agente molhante (BNDES/FEP No. 03/2011).

Os tensoativos catiônicos apresentam em suas moléculas um grupo hidrofílico carregado positivamente. Geralmente, a maioria apresenta pelo menos um átomo de nitrogênio como uma carga positiva e uma cadeia linear alquila entre 8 a 24 átomos de carbono (JARDAK; DROGUI; DAGHRIR, 2016).

Compostos de amônio quaternário (CAQs) são os surfactantes catiônicos mais abundantes e amplamente utilizados na indústria de cosméticos, fabricação de detergente, formulação de pesticidas e etc. (DANTAS et al., 2009). Os CAQs podem ser encontrados sob a forma de três estruturas diferentes: (I) cloreto de dimetilamônio, com cadeias n-alkil variando o número de carbonos entre C8 e C18; (II) compostos de alquiltrimetilamônio, com uma única cadeia de n-alkil entre C12 e C22; (III) compostos de benzilaltdimetilamônio, com comprimentos de cadeia de alquil entre C12 e C18 (LI et al., 2014).

O cloreto de hexadeciltrimetilamônio, (em inglês *cetyltrimethylammonium chloride*, sigla CTAC) também denominado cloreto de cetiltrimetilamônio, possui três grupos metila e uma cadeia longa de 16 átomos de carbono (hexadecil), que dão caráter hidrofóbico à molécula, Figura 4 (ISMAIL; TEZEL; PAVLOSTATHIS, 2010). Eles são comercializados como uma solução hidro alcoólica, amplamente utilizada em formulações de condicionadores de cabelo e cremes, tornando-os muito importantes para a indústria de cosméticos (MELO et al., 2013).

Figura 4 – Estrutura molecular do tensoativo catiônico, cloreto de hexadeciltrimetilamônio



Fonte: O Autor, 2018.

Geralmente são menos solúveis em água em comparação aos tensoativos aniônicos.

Apresentam também como características a capacidade de baixar a tensão superficial e formar micelas em meio aquoso ou hidrofóbico. Apresentam alta adsorção em superfícies e atuam como bactericidas.

Como neste trabalho será avaliada a degradação dos tensoativos aniônico e catiônico, todos os aspectos abordados estarão restritos a estes dois grupos.

1.3 Biodegradação dos tensoativos

Grande parte do volume de tensoativos utilizados nas indústrias e nas residências é despejado no sistema de esgoto ou em estações de tratamento de efluentes (ETEs). A taxa de biodegradação do tensoativo na ETE é determinante da eficiência do tratamento realizado e, no caso de descarte em cursos d'água, decisivo do tempo de permanência do tensoativo no meio ambiente. A taxa de biodegradação, o comportamento dos derivados de biodegradação, em

combinação com a toxicidade aquática e com a bioacumulação, determina o impacto ambiental dos tensoativos (DALTIM, 2011).

A degradação dos tensoativos depende das condições sob a qual ocorre a biodegradação. Sob condições aeróbicas, alguns tensoativos, como LAS e álcoois graxos etoxilado são degradáveis ou prontamente degradáveis. No entanto, em condições anaeróbicas são persistentes. (YING, 2006). O uso maciço de tensoativos em detergentes e em formulações cosméticas e sua posterior eliminação em sistemas aquáticos exigem que os tensoativos sejam ecológicos. Isto implica a necessidade de baixa toxicidade e tensoativos biodegradáveis (LECHUGA et al., 2016).

Detergentes biodegradáveis começaram a ser produzidos a partir de 1960 e atualmente são utilizados no mundo inteiro. Esse tipo de composto possui cadeia carbônica linear, similar aos tipos de cadeias encontradas nas moléculas dos sabões. Nesse tipo de detergente não aparecem ramificações, o que facilita a degradação da molécula por micro-organismos (GARDINGO, 2010).

A biodegradação aeróbia do tensoativo LAS, por exemplo, inicia-se com a degradação da cadeia alquílica, depois o grupo sulfonato e finalmente o anel aromático, gerando ácido carboxílico, CO₂ e H₂O (SCOTT; JONES, 2000). Entretanto, cabe ressaltar que o termo "produtos biodegradados" não implica, necessariamente, em produtos mineralizados.

A taxa de biodegradação depende de alguns fatores como o tipo de tensoativo, a concentração em solução, o pH, a taxa de oxigenação e a temperatura. Segundo Pentead; El Seoud; Carvalho (2006), a biodegradação aeróbia do LAS torna-se mais rápida quanto mais linear for a molécula. Em termos de taxa de oxigenação, sabe-se que este parâmetro reflete diretamente no tipo de micro-organismo utilizado, aeróbio ou anaeróbio. A biodegradação aeróbia é, em média, quatro vezes mais rápida que a anaeróbia. Desta forma, a aeração acaba tornando-se um fator muito importante para as ETEs (DALTIM, 2011).

Por outro lado, a biodegradação dos tensoativos nos cursos d'água é prejudicada pela poluição. A introdução de poluentes nos corpos receptores modifica as características do meio e altera a relação entre produtores e consumidores. No ambiente aquático, vários fatores podem interferir na biodegradação do LAS, destacam-se: concentração de oxigênio dissolvido,

complexação com tensoativos catiônicos provenientes de amaciantes de roupa, formação e presença de sais insolúveis de cálcio e magnésio, presença de outros nutrientes orgânicos e variação do pH (PENTEADO; EL SEOUD; CARVALHO, 2006).

Nos ambientes aquáticos, o acúmulo dos tensoativos pode ocasionar alterações nas taxas de oxigenação natural, deficiência na reprodução de peixes e invertebrados, eutrofização, diminuição da penetração da luz e aumento das concentrações de substâncias xenobióticas (HAIGH, 1996).

Um outro fator relevante merece destaque: os produtos derivados da biodegradação. Até chegar na etapa final da biodegradação, quando se obtém CO₂, H₂O e outros, são formados compostos intermediários que podem ser mais tóxicos ao meio ambiente do que o próprio tensoativo. Os tensoativos catiônicos, mais precisamente os quaternários de amônio, se enquadram neste fato, pois durante a biodegradação pode ocorrer a formação e traços de nitrosaminas (compostos químicos produzidos a partir de nitritos e aminas, investigados como cancerígenos) (DALTIM, 2011).

Os tensoativos catiônicos por apresentarem uma carga positiva, possuem uma forte afinidade com a superfície das partículas presentes em lodo de esgoto, que são carregadas negativamente (SCOTT; JONES, 2000). Além disso, se adsorvem na superfície dos micro-organismos que promovem a biodegradação, alterando sua capacidade de absorção de nutrientes o que pode provocar a sua morte. Assim, os tensoativos quaternários são utilizados também como biocidas. Com essa capacidade reduzida de absorção de nutrientes pelos micro-organismos, a biodegradabilidade dos tensoativos fica reduzida, justificando desta forma, a permanência por mais tempo dos catiônicos no meio ambiente (DALTIM, 2011). Dados disponíveis sobre a degradação anaeróbia dos CAQ são escassos. Portanto, pode-se supor que os tensoativos catiônicos não são biodegradáveis anaerobicamente. Conseqüentemente, graves problemas ambientais podem ocorrer, causando efeitos tóxicos sobre espécies aquáticas e terrestres (JARDAK; DROGUI; DAGHRIR, 2016).

1.4 Toxicidade dos tensoativos

A toxicidade dos tensoativos está relacionada com a cadeia alquílica hidrofóbica, com o grau de etoxilação (processo de adição de óxido de etileno à álcoois de ácidos graxos para gerar propriedades detergentes), e com a concentração micelar crítica dos tensoativos (menor concentração onde ocorre a formação de micelas de um tensoativo) (FERNÁNDEZ-SERRANO et al., 2014). Em comparação com os tensoativos aniônico e não iônico, os tensoativos catiônicos são mais tóxicos e essencialmente não substituíveis para algumas aplicações industriais específicas (JARDAK; DROGUI; DAGHRIR, 2016).

O principal efeito tóxico dos tensoativos observados nos organismos é o aumento da permeabilidade da membrana celular. Segundo Lewis (1990), esse fenômeno é ocasionado pela ligação de moléculas de tensoativos às proteínas constituintes das paredes celulares ou pela desnaturação das mesmas, podendo culminar com a lise das células. Esse processo pode facilitar a entrada de outras substâncias, aumentando a vulnerabilidade do organismo. Nos peixes, estudos mostram que os tensoativos podem danificar o epitélio das brânquias, interferindo na osmorregulação, no equilíbrio ácido-base e nas trocas gasosas, podendo levar estes animais a morte por asfixia (RIBELLES, et al. 1995 E MANNING et al. 1998). Em algas dulcícolas estudos revelam a inibição da enzima fosfatase ácida quando em contato com o LAS. Esta enzima age no metabolismo algáceo, decompondo o fosfato orgânico em fosfato livre, além de atuar nos processos digestivos autofágicos (JONSSON; PARAIBA; AOYAMA, 2009).

Tensoativos não iônicos como o nonilfenol e octilfenol foram incluídos na lista de substâncias perigosas presentes na água pela União Europeia (EQSD, 2008). De acordo com Jobling et al. (1996), o 4-nonilfenol e o 4-terc-octilfenol exibem cerca de 10^{-5} e 3×10^{-5} atividade estrogênica do 17β -estradiol. Eles são capazes de induzir a produção de vitelogenina (VTG). A vitelogenina é considerada um biomarcador de exposição estrogênica em machos. Geralmente só é encontrada nas fêmeas, porém os peixes machos podem apresentar a expressão hepática da VTG induzida, quando expostos a ambientes contaminados com substâncias estrogênicas. (YING, 2006).

Dado esse fato, não é surpreendente encontrar pesquisas tentando determinar e estimar a toxicidade dos tensoativos em espécies aquáticas e terrestres, e seus efeitos estrogênicos (IVANKOVIĆ; HRENOVIĆ 2010; MUNGRAY; KUMAR 2009; NAŁĘCZ-JAWECKI et al. 2003).

Segundo Fernández-Serrano et al. (2014), em estudo sobre a avaliação ecotoxicológica utilizando misturas tensoativas, quanto menor for a cadeia alquílica do tensoativo, menor será a toxicidade. Os autores observaram que a toxicidade aumenta à medida que a concentração micelar crítica do tensoativo ou de suas misturas, diminuiu. Estes resultados podem ser úteis para a seleção de tensoativos e suas misturas mais eficientes com uma toxicidade menor sobre o meio ambiente aquático.

Adicionalmente, quantidades significativas de tensoativos podem penetrar nos solos através de lodos de esgoto e através do uso em agroquímicos. (ASOK ;JISHA 2012, IVANKOVIĆ; HRENOVIĆ 2010). Assim, o ambiente terrestre tornou-se um depósito significativo de tensoativos, apresentando um potencial risco ecotoxicológico. A exposição do solo aos tensoativos torna um ambiente hostil para os micro-organismos (Jardak; Drogui; Daghrir, 2016) e também às plantas que estão constantemente expostas a detergentes, como resultado de poluição e contato com agroquímicos e água contaminada (COLEMAN et al., 1997). Lu e Gan (2014) mostraram que o nonilfenol é absorvido pelas raízes e folhas das plantas e podem causar uma redução na capacidade germinativa e na taxa de crescimento.

Dada a toxicidade de tensoativos em organismos vivos, pesquisas recentes enfatizam a necessidade de desenvolver processos eficientes capazes de remover tensoativos e seus metabólitos dos diferentes compartimentos ambientais (JARDAK; DROGUI; DAGHRIR, 2016).

1.5 Testes de ecotoxicidade

O impacto ambiental dos produtos químicos é frequentemente determinado por testes de ecotoxicidade. No caso dos tensoativos, a

ecotoxicidade é relativamente alta como resultado da atividade superficial e da ação contra membranas biológicas (STEBER; BERGER, 1995).

Estudos de ecotoxicidade examinam os efeitos tóxicos causados por agentes físico-químicos sobre seres vivos. Devido à sua facilidade de aplicação para estudar a toxicidade aquática dos tensoativos, vários ensaios *in vitro* tornaram-se generalizados, utilizando-se como organismos testes: bactérias, microalgas, pequenos invertebrados e peixes (LECHUGA et al., 2016).

Normalmente, os invertebrados mais utilizados nos bioensaios são os microcrustáceos da ordem *Cladocera*, família *Daphniidae* e gênero *Daphnia*. São vulgarmente chamados de pulgas d'água. São considerados bons representantes da comunidade do zooplâncton e são facilmente cultivados em laboratório por serem pequenos (medindo cerca de 0,5 a 5,0 mm de comprimento) e por apresentarem um ciclo de vida curto (RAND, 1995). São facilmente encontrado em ambientes de água doce, se alimentando basicamente de algas e detritos orgânicos, os quais são capturados por processo de filtração (comum nos microcrustáceos).

Já para os representantes do fitoplâncton, as microalgas muitas vezes fornecem os primeiros sinais de impactos sobre um ecossistema por estarem no primeiro nível trófico de cadeia alimentar. Alterações na estrutura e na produtividade de comunidades destes seres podem induzir mudanças estruturais diretas e/ou indiretas, afetando a qualidade da água. Os testes ecotoxicológicos com algas são geralmente sensíveis, rápidos e de baixo custo (NALEWAJKO; OLAVESON, 1998). Microalgas que ocorrem em ambiente de água doce, como as representantes do Filo Chlorophyta, ordem *Sphaeropleales*, família *Selenastraceae* e gênero *Pseudokirchneriella*, são os organismos-teste mais utilizados nos bioensaios, sendo a espécie *Pseudokirchneriella subcapitata* a mais citada (MELO et al. 2013).

Essencialmente, todos os ensaios de toxicidade baseiam-se na exposição de uma população de organismos a uma substância a ser avaliada. Esses testes fornecem uma estimativa da dosagem que afeta 50% da população expostas (mortalidade, inibição de mobilidade, interferência de reprodução, redução da respiração, inibição de crescimento, etc.). A toxicidade aquática é expressa por CE₅₀ (concentração efetiva), CI₅₀ (concentração de inibição) ou CL₅₀ (concentração letal) (LECHUGA et al., 2016).

Para peixes, por exemplo, a CL_{50} é a concentração do agente em água que provoca a morte de 50% dos indivíduos, ou seja, é a concentração letal para metade da população avaliada. Para crustáceos, a CE_{50} é a concentração do agente responsável pela redução da mobilidade de 50% dos organismos (DALVIN, 2011). É muito comum o uso de CI_{50} ao invés de CE_{50} . A CI_{50} , que é a concentração de inibição, é bastante usada nos ensaios com algas NBR 12648 (ABNT, 2011).

Tensoativos considerados tóxicos são aqueles nos quais os valores de CL_{50} ou CE_{50} estão abaixo de 1 mg L^{-1} após 96 h de teste em peixes ou 45 h em crustáceos. Taxas de CL_{50} ou CE_{50} consideradas ambientalmente seguras são acima de 10 mg L^{-1} (DALVIN, 2011).

Pavlić; Vidaković-Cifrek; Puntarić (2005) ao avaliarem a ecotoxicidade de diferentes tensoativos comerciais (seis aniônicos, dois anfotéricos e um não-iônico) em microalgas marinhas e dulcícolas, descobriram que todos os tensoativos testados podem ser classificados como tóxicos para a microalga de água doce e alguns deles indicaram efeito muito tóxico sobre as microalgas marinhas.

Melo et al. (2013) em trabalho sobre avaliação e identificação da toxicidade de efluentes da indústria de cosméticos, localizada no Brasil, utilizando como organismos teste os microcrustáceos (*Daphnia similis* e *Ceriodaphnia dubia*) e a microalga (*Pseudokirchneriella subcapitata*), descobriram, dentre outros fatos, que os tensoativos utilizados como matéria prima na produção de cosméticos apresentaram alta toxicidade para a alga *P. subcapitata*, além de terem sido considerados como a principal fonte de toxicidade dos efluentes.

Lavorgna et al. (2016) avaliaram a toxicidade e a genotoxicidade do tensoativo catiônico, cloreto de benzalcônio (da sigla inglesa, BAC), usando os crustáceos *Daphnia magna* e *Ceriodaphnia dubia* como sistemas modelo. Foram realizados testes de toxicidade agudo e crônico. Os autores demonstraram que o BAC tem um forte potencial tóxico nas *Daphnias*, especialmente em respostas a longo prazo, para *D. magna*. Além disso, o BAC induziu danos relevantes ao DNA, em ambos os crustáceos. A avaliação da ecotoxicidade do BAC ainda é fragmentada para exposição a longo prazo e necessita de estudos adicionais

sobre outros organismos de diferentes cadeias alimentares para melhorar o conhecimento de poluentes identificados como compostos perigosos.

De maneira similar aos métodos de avaliação da toxicidade de efluentes para disposição em água superficial usando organismos teste representativos da coluna d'água, utilizam-se plantas para avaliar a toxicidade de contaminantes presentes no solo. Nestes testes aplica-se o termo fitotoxicidade, sendo uma ferramenta utilizada para complementar a avaliação físico-química das águas residuárias e dos resíduos que serão dispostos em solo. O principal ensaio com plantas, baseia-se na avaliação da germinação de sementes e alongamento de raízes (SOBRERO; RONCO, 2004). O princípio desse ensaio é avaliar o efeito fitotóxico no processo de germinação das sementes e no desenvolvimento das raízes nos primeiros dias de alongamento. Neste período de desenvolvimento da planta ocorrem numerosos processos fisiológicos em que a presença de uma substância tóxica pode interferir e alterar a sobrevivência e o seu desenvolvimento normal (NASCIMENTO, 2002). É um teste simples, rápido e de baixo custo.

Os testes de fitotoxicidade, usando plantas superiores da ordem *Asterales* e família *Asteraceae*, estão entre os métodos disponíveis mais sensíveis. *Lactuca sativa*, alface, é uma espécie de planta modelo para testes de fitotoxicidade e tem sido recomendada por organizações internacionais para a determinação dos efeitos ecológicos das substâncias tóxicas (ASTM, 2014; OECD, 2006).

Em suma, a contaminação do solo e recursos hídricos por compostos orgânicos tóxicos é um dos maiores impasses enfrentados atualmente. Ainda que haja uma grande variedade de processos físico-químicos e biológicos para tratamento desses compostos, a maioria deles somente promove diluição ou transferência de fase.

Neste cenário é que surgem tecnologias mais efetivas no aumento da biodegradabilidade ou na redução da toxicidade dos tensoativos. (LECHUGA et al., 2014; PANIZZA et al., 2013). Muitos processos têm sido aplicados na tentativa de mineralizar tensoativos não biodegradáveis, como: a ozonização, reação de Fenton, foto-Fenton, fotocatalise e oxidação eletroquímica (CARBAJO et al., 2016; DA SILVA et al., 2015; DANTAS et al., 2009; LECHUGA et al., 2014). Todos estes processos, quando otimizados, têm em comum a geração de

radicais hidroxil ($\bullet\text{OH}$) que são altamente reativos, e pouco seletivos na desintegração e oxidação de moléculas orgânicas em solução.

1.6 Processos Oxidativos Avançados (POA's)

Os processos oxidativos são alternativas tecnológicas extremamente eficientes para destruir substâncias orgânicas de difícil degradação e muitas vezes em baixas concentrações. Dentre esses processos aplicáveis ao tratamento de efluente pode-se destacar a ozonização e os Processos Oxidativos Avançados (POA's) (BILA et al. 2008).

Os POA's são baseados na geração de radicais livres, em especial o radical hidroxil ($\bullet\text{OH}$). Este radical possui alto poder oxidante e pode promover a degradação de vários compostos poluentes em poucos minutos (NOGUEIRA; JARDIM, 1998; VINODGOPAL et al., 1998; HIRVONEN et al. 1996). Com o objetivo de gerar mais radicais $\bullet\text{OH}$, afim de aumentar a eficácia no processo de degradação, vem sendo utilizado nos últimos anos a combinação de agentes oxidantes, que incluem ou não o uso do ozônio: O_3/UV , $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$, O_3/TiO_2 , $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, reativo de Fenton, Foto-Fenton, Eletro-Fenton, a fotocatalise com TiO_2 , dentre outros (ALMEIDA; REGINA; APARECIDA, 2004; GOGATE; PANDIT, 2004a).

Ressalta-se que a ozonização pertence a uma classe separada dos sistemas de oxidação, quando comparada aos outros métodos acima mencionados. Esta técnica só pode ser considerada como um POA quando seu uso resulta na geração de radicais hidroxila livres (GOGATE; PANDIT, 2004a).

As principais vantagens da utilização destes processos estão em sua inespecificidade, podendo ser utilizados para degradar compostos de qualquer natureza química, na possibilidade de emprego para degradar poluentes cuja concentração seja muito baixa ($\mu\text{g L}^{-1}$) e por não gerar resíduos. Em contrapartida, algumas desvantagens são observadas para algumas técnicas, como os custos que podem ser elevados e a formação de subprodutos de reação (FIOREZE; SANTOS; SCHMACHTENBERG, 2014).

A seguir será detalhado dois processos oxidativos – a ozonização e o eletro-Fenton – os quais foram estudados no presente trabalho.

1.6.1 Ozonização

Desde o início do século XX o ozônio vem sendo utilizado em plantas de tratamento de água, principalmente como desinfetante para inativação de bactérias presentes na água GLAZE (1987). No presente, devido ao seu alto poder oxidativo, o ozônio vem sendo utilizado não só em plantas de tratamento de água, mas principalmente no tratamento de efluentes das mais variadas indústrias como a têxtil, papelreira, farmacêutica, queijeira, entre outros (Almeida et al. 2004). Com este crescimento, observa-se um avanço significativo no desenvolvimento de geradores de ozônio em larga escala, apresentando cada vez mais baixo custo de instalação e operação, o que vem tornando a utilização deste processo mais atrativo e em alguns casos economicamente viável.

Em estações de tratamento de água e efluentes, o ozônio pode ser adicionado em várias etapas do tratamento, como: pré-ozonização, ozonização intermediária, desinfecção final ou como polimento para oxidação de poluentes remanescentes. Essa escolha depende do objetivo específico e da viabilidade econômica da implementação da unidade de ozonização (BILA et al. 2008).

O ozônio (O_3), a forma triatômica do oxigênio, apresenta-se como um gás incolor e de odor pungente. É um dos mais potentes oxidantes energéticos ($E^{\circ} = +2,07V$), perdendo apenas para os radicais hidroxila e o flúor, sendo muito utilizado em processos de degradação de compostos orgânicos. Os subprodutos formados nessas reações de oxidação são geralmente compostos oxigenados de massa molecular reduzida (como ácidos orgânicos, cetonas e aldeídos), mais polares, hidrofílicos e biodegradáveis que seus precursores (ASSALIN; DA SILVA; DURÁN, 2006).

O processo de ozonização possui dois mecanismos de atuação: reação direta ou indireta. No mecanismo direto o ozônio pode reagir com moléculas orgânicas via adição eletrofílica ou por cicloadição, já no mecanismo indireto pode reagir através do radical hidroxil livre, formado a partir da decomposição do

ozônio, conforme equações 1 e 2 (FIOREZE; SANTOS; SCHMACHTENBERG, 2014; GOGATE; PANDIT, 2004a).



Na reação direta, o ataque eletrofílico do ozônio pode acontecer em átomos com uma densidade de carga negativa (N, P, O ou carbonos nucleofílicos), ou a compostos que apresentem ligações tipo C=C, C=N e N=N. (Equações 3, 4, 5 e 6) (KUNZ, 1999).



Quando em contato com um anel aromático, por exemplo, o ozônio molecular ataca este composto ocasionando a abertura do anel e gerando compostos oxidados com cadeias menores. Já em contato com espécies inorgânicas, a reação ocorre mais rapidamente pois este mecanismo só exige o contato do ozônio com o íon (HARRISSON, 2000).

Já por via indireta, o ozônio pode reagir através da formação de espécies radicalares (equações 7, 8, 9 e 10), sendo o principal radical formado a hidroxila, o qual apresenta a capacidade de reagir com os compostos orgânicos 10^6 a 10^{12} vezes mais rápido que o ozônio (MORAIS, 2005).



Nesse sistema, os radicais $\bullet\text{OH}$ são formados nas etapas de iniciação e propagação dos mecanismos de reação dos processos com o ozônio em presença de radiação UV, metais de transição (catalisadores), H_2O_2 e altos valores de pH, que são os POA's (BILA et al. 2008).

Assim, as reações de ozonização em pH baixo são predominantemente via ozônio molecular (reação direta) e o aumento do pH favorece a decomposição do ozônio em radicais livres, como os radicais $\bullet\text{OH}$ (reação indireta), que por sua vez, irão oxidar os compostos presentes.

Dentre os dois mecanismos de reação citados, a reação indireta é muito mais eficiente porque o potencial de oxidação do radical hidroxil ($E^\circ = +3,06 \text{ V}$) é mais elevado que o do ozônio molecular ($E^\circ = +2,07 \text{ V}$), podendo assim promover uma oxidação mais energética (Freire et al. 2000). Além disso, as reações com ozônio molecular tendem a ser mais seletivas (ataques a centros nucleofílicos), enquanto que os radicais hidroxila não reagem seletivamente (STOCKINGER et al. 1995), o que torna as reações por via indireta muito mais versáteis (FREIRE et al. 2000). Por outro lado, essa seletividade do ozônio pode garantir uma degradação mais eficiente de compostos recalcitrantes aplicando doses baixas de ozônio, já que oxidantes mais reativos podem ser largamente consumidos nos processos oxidativos (BILA, 2005).

Algumas substâncias orgânicas e inorgânicas reagem com os radicais $\bullet\text{OH}$, terminando as reações em cadeia e inibindo a decomposição do ozônio, o que acarreta na redução da eficiência de oxidação dos poluentes presentes no meio. Essas substâncias inibidoras (HCO_3^- , CO_3^{2-} , ter-butanol e substâncias húmicas) são chamadas de capturadores de radicais $\bullet\text{OH}$ (BELTRÁN, 2004).

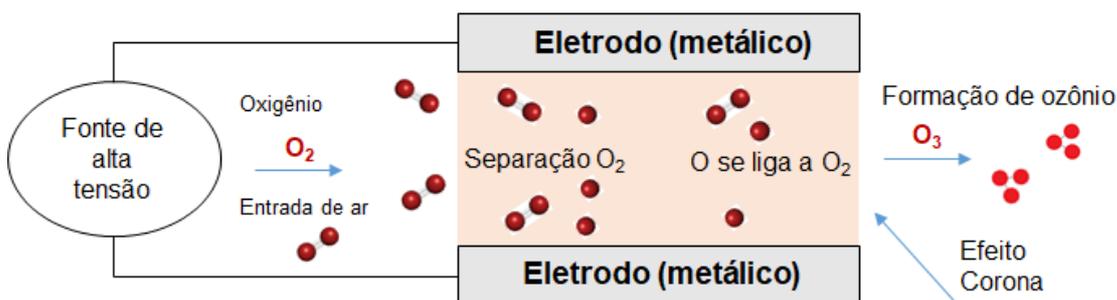
Observa-se que a decomposição do ozônio em meio aquoso é bastante complexa, pois envolve várias reações. O ideal é interpretar o ozônio como uma molécula altamente reativa capaz de reagir com muitas espécies e não apenas como um composto com um grande potencial de redução. Isto porque a ação do ozônio é muitas vezes dependente da forma como ele reage com os poluentes, e não na sua simples capacidade de ganhar elétrons (exceto no caso das oxidações dos íons). Assim, presume-se que deva existir uma via de reação adequada do ozônio com um substrato (GOGATE; PANDIT, 2004b). Com isso,

o estudo da cinética de decomposição do ozônio é uma etapa importante na investigação da ozonização em águas naturais ou efluentes.

1.6.1.1 Geração de Ozônio

O ozônio é um gás instável e por isso não é possível armazená-lo. Assim, sua geração acaba sendo no próprio local e no momento a ser consumido (*in situ*). Ele pode ser produzido por três diferentes técnicas: descarga elétrica (também conhecido por método de descarga por efeito corona, conforme Figura 5), sendo este o mais utilizado, exposição do O_2 à luz ultravioleta e eletrólise do ácido perclórico (BALAKRISHNAN et al. 2002).

Figura 5 – Esquema de um Gerador de Ozônio



Fonte: O Autor, 2018.

O processo por efeito corona é o mais utilizado pela maioria dos ozonizadores comerciais, principalmente pelo fato de se obter maior taxa de conversão do oxigênio em ozônio (ALMEIDA; REGINA; APARECIDA, 2004). Neste processo, aplica-se uma voltagem alternada entre dois eletrodos separados por um fluxo de oxigênio puro ou ar. Assim, a descarga elétrica entre os eletrodos resulta na decomposição da molécula de O_2 em radicais $O\cdot$, os quais combinam com uma molécula vizinha de O_2 resultando na formação do O_3 . (SILVA, 2004).

Segundo Gogate; Pandit (2004b), para obter melhor rendimento nos sistemas de ozonização deve-se levar em conta alguns fatores: pH do sistema, tempo de contato e área interfacial, presença de capturadores de radicais,

temperatura de funcionamento, presença de catalisadores e combinação com outros processos oxidativos. Outros fatores que afetam a eficiência do processo são também discutidos: tipos de reatores empregados, modo de operação dos reatores (contínuo ou batelada), sistema de transferência do ozônio da fase gás-líquido (difusores) e materiais dos equipamentos em contato com o ozônio. A presença de difusores permite a geração de microbolhas de ozônio que quando em contato com a água ou efluente, aumentam a área interfacial para a transferência de massa (BILA et al. 2008).

A ozonização como método de degradação de efluentes industriais diversos é bastante estudada na literatura, com ótimos resultados (ALMEIDA; REGINA; APARECIDA, 2004). Porém quando se investiga o uso da ozonização na remoção de tensoativos a literatura já não é tão vasta. Além disso, poucos são os trabalhos associados a investigação da redução da toxicidade. Alguns trabalhos são citados abaixo como exemplificação do uso da ozonização.

O trabalho de Khan et al. (2017) envolve tratamento por ozônio, aumento da biodegradabilidade e redução da toxicidade do tensoativo cloreto de benzalcônio. Em pH elevado, na presença de O_3/H_2O_2 , 90% do composto foi degradado. Vários compostos intermediários foram formados, mas estes não foram tóxicos para duas espécies de alga dulcícolas utilizadas e testes de DBO (demanda biológica de oxigênio) mostraram melhora na biodegradabilidade.

Carbajo et al. (2016) avaliaram a ozonização como pré-tratamento de uma água residual contendo o cloreto de benzalcônio. O BAC foi completamente removido em matriz sintética. A toxicidade aquática das misturas tratadas foi avaliada utilizando as bactérias, *Vibrio fischeri* e *Pseudomonas putida*, e o protozoário *Tetrahymena thermophila*. A ozonização diminuiu os efeitos tóxicos das amostras de água tratada em doses baixas de ozônio.

Já no trabalho de Lechuga et al. (2013) investigou-se a influência da ozonização na degradação de tensoativos aniônicos e não iônicos e sua toxicidade, usando a bactéria *Vibrio fischeri*. Os autores descobriram que a degradação depende da estrutura química do tensoativo, alguns compostos intermediários foram mais tóxicos do que seu precursor, a presença de anéis aromáticos exibe uma menor toxicidade após ozonização e que os tensoativos com grupamento éter provavelmente formaram compostos polietoxilados de

cadeia curta e ácidos carboxílicos, que foram responsáveis pela diminuição da tensão superficial, promovendo aumento da toxicidade.

1.6.2 Eletro-Fenton

Muito utilizado na degradação de poluentes orgânicos, o processo de Fenton, pertencente ao grupo dos processos oxidativos avançados, é caracterizado pela geração de radicais $\cdot\text{OH}$ a partir da reação de sais de Fe^{2+} com peróxido de hidrogênio (H_2O_2), em pH baixo. Este processo é eficaz e vantajoso para a degradação de um grande número de poluentes perigosos, devido dentre outros fatores: ao curto tempo de reação, modo simples de operação e custo reduzido (WANG et al., 2009). No entanto, geralmente este processo oferece eficaz remoção de contaminantes somente em altas taxas de consumo de peróxido de hidrogênio e ferro solúvel devido à reação estequiométrica (TRUONG et al. 2004).

As principais etapas envolvidas no processo de Fenton são: oxidação, neutralização, floculação e sedimentação. A reação de Fenton é mais eficaz a um pH próximo de 3,0 (KOCHANY; LIPCZYNSKA-KOCHANY, 2009). A oxidação dos compostos orgânicos ocorre devido aos radicais $\cdot\text{OH}$ e a coagulação é atribuída à formação de complexos de hidróxido férrico (TANG, 2003). O mecanismo de degradação de poluentes orgânicos por reação de Fenton é mostrada nas equações de 11 a 14 (NEYENS; BAEYENS, 2003).



Onde, RH significa compostos orgânicos



Atualmente, alguns grupos de pesquisa vêm estudando os Processos Eletroquímicos Oxidativos Avançados (PEOAs), cuja oxidação vem oferecendo vantagens significativas, em relação ao Fenton simples. Existem vários tipos de PEOAs como, oxidação anódica (OA), eletro-Fenton (EF) e fotoeletro-Fenton (FEF) (MOREIRA et al., 2017).

O processo de eletro-Fenton, baseado na reação química de Fenton, é uma das técnicas mais estudadas (LI; AI; SHANG, 2009). As unidades EF são pequenas e compactas, exigindo baixa manutenção, e custos operacionais reduzidos quando comparados com outras unidades de flotação (MOLLAH et al., 2001; CRESPILO et al., 2004).

De forma geral, o processo EF, baseia-se na produção eletroquímica do reagente de Fenton, uma mistura de peróxido de hidrogênio e de íons ferrosos (ou outros catalisadores) capaz de produzir radicais hidroxila conforme a Equação 15. Em outras palavras, apresenta a combinação de um processo eletroquímico com a oxidação por Fenton, cuja lógica é maximizar os potenciais oxidativos de cada um dos processos, combinando-os de maneira sinérgica (PIMENTEL, 2008).



Adicionalmente, durante a reação, gás hidrogênio é liberado do cátodo e interage com as partículas que causam floculação, permitindo que o material indesejável aumente e seja removido (ANDRADE CERQUEIRA; DA COSTA MARQUES; RUSSO, 2011; CAÑIZARES et al., 2007). As principais vantagens deste método de eletro-oxidação, em comparação com o processo de Fenton são: possibilidade de controlar a cinética de degradação para permitir estudos mecanicistas, viabilidade de mineralização global a um custo relativamente baixo, se os parâmetros de operação forem otimizados e as unidades de operação são pequenas e compactas (BRILLAS; SIRÉS; OTURAN, 2009).

Nas revisões de Brillas; Sirés; Oturan, (2009) e Wang et al. (2016) são mostradas cinco categorias de processos homogêneos semelhantes ao EF de acordo com a fonte de H_2O_2 e o catalisador empregado na reação, conforme abaixo:

(1) Processo de peroxi-coagulação (PC). Neste processo, o H_2O_2 é gerado *in situ* na superfície do cátodo por borbulhamento de ar / oxigênio e o catalisador de íons metálicos é proporcionado por um anodo de sacrifício.

(2) Processo Fered-Fenton ou EF-Fere. O H_2O_2 e o catalisador de íons metálicos são adicionados externamente e o catalisador é regenerado por redução do catodo. A água também é reduzida a H_2 no catodo e oxidada para $\bullet\text{OH}$ na superfície do anodo.

(3) Processo de peroxidação eletroquímica (PPE) e Processo de tratamento de Fenton anódico (TFA). Nestes dois processos, fazendo uso de uma célula eletrolítica, com anodo de sacrifício de ferro como fonte de íons ferrosos, adiciona-se H_2O_2 externamente, que em conjunto farão o tratamento simultâneo do efluente. Os poluentes podem então ser removidos tanto pelo ataque de $\bullet\text{OH}$ em massa e por coagulação com precipitado de hidróxido férrico, $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Quando uma célula dividida é aplicada, esse processo é chamado tratamento de Fenton anódico e a regeneração catódica de Fe^{3+} para Fe^{2+} não pode ocorrer.

(4) O H_2O_2 é gerado *in situ* na superfície do catodo por borbulhamento de ar / oxigênio e o catalisador de íons metálicos é adicionado externamente e regenerado por redução do catodo.

(5) O H_2O_2 é gerado *in situ* na superfície do catodo por borbulhando de ar / oxigênio e o catalisador homogêneo (incluindo o catalisador de íons metálicos mencionado nos quatro itens acima e outro catalisador solúvel, como o $\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Fe}(\text{III}).(\text{H}_2\text{O})_4^-$) é fornecido externamente (WANG; HUA; TONG, 2010). O ânion heteropolitungstênio substituído com ferro do tipo *Keggin* é um excelente eletro catalizador para redução de H_2O_2 a radicais hidroxil, em pH neutro.

O processo usado na presente tese foi o PPE, usando como catodo e anodo, eletrodos de ferro (corrente alternada). Porém como todos os processos são baseados pela reação de Fenton, será utilizada a sigla EF em todo o trabalho para efeito de simplificação.

1.6.2.1 Parâmetros que interferem no processo de eletro-Fenton

Considerando o processo de EF uma técnica que necessita de vários fatores para ser executada, será detalhado abaixo os principais parâmetros que interferem na reação.

✓ pH

O pH é um dos fatores mais importantes no processo de eletro-Fenton pelo fato da produção de H_2O_2 ser favorável em meio ácido, conforme mostrado na equação 15. Vários estudos relatam que o pH ótimo para este processo é em torno de 3 (GHONEIM et al., 2011; ZHOU et al., 2007; WANG et al., 2008).

Por outro lado, a literatura mostra que devido à regeneração dos íons Fe^{2+} , por meio da reação entre o íon Fe^{3+} e o H_2O_2 , o processo de eletro-Fenton torna-se menos eficaz em $\text{pH} < 3,0$ (RAMIREZ et al. 2008).

Em pH mais elevado, a eficiência do processo de eletro-Fenton diminui rapidamente, especialmente em $\text{pH} > 5,0$. Isto ocorre devido ao fato do H_2O_2 ser instável em solução básica. Em pH neutro o H_2O_2 se decompõe rapidamente em oxigênio (SHEMER; LINDEN, 2006). Porém, no trabalho de KOPARAL; ÖNDER; ÖĞÜTVEREN (2006) ao analisarem a oxidação eletroquímica do tensoativo aniônico LAS, variando o pH em 3,0; 5,5 (pH original da solução) e 9,0, descobriram que a eficiência de remoção do tensoativo diminuiu quando aplicou-se valores de pH mais baixos. Isto deve-se provavelmente às reações competitivas que ocorrem nos eletrodos. Uma maior eficiência de remoção e menores valores de consumo de energia foram observados com o valor de pH de 5,5, que foi o pH original da solução, não precisando do ajuste.

✓ Concentração de oxigênio dissolvido

O oxigênio será um agente limitante apenas nos processos que geram H_2O_2 *in situ*. Assim, o desempenho da reação depende claramente da concentração de gás ao processo, pois o aumento da taxa de borbulhamento do gás pode aumentar a concentração de oxigênio dissolvido e a taxa de transferência de massa e, finalmente, aumentar a produção de H_2O_2 (WANG et al. 2001). A geração *in situ* do H_2O_2 é sem dúvida uma grande vantagem, já que dispensa a introdução do mesmo durante o processo e evita os riscos relacionados com o transporte, armazenamento e manuseio. Entretanto, este processo é extremamente dependente da concentração de oxigênio dissolvido no meio reacional e das condições dos eletrodos utilizados.

✓ Temperatura

Embora a temperatura tenha um efeito positivo na eficiência de tratamento do eletro-Fenton e em processos relacionados, o aumento da remoção de compostos orgânicos devido a temperatura é relativamente pequena em comparação aos outros fatores (NIDHEESH; GANDHIMATHI, 2012).

Por outro lado, o aumento da temperatura reduz a concentração de saturação de oxigênio dissolvido no meio, limitando globalmente a eficiência do processo de eletro-Fenton (PIMENTEL, 2008).

✓ Densidade de corrente aplicada

A densidade de corrente corresponde à razão entre a corrente aplicada e a superfície do eletrodo de trabalho. Assim, pode-se alterar a densidade de corrente mudando a corrente e/ou a área do eletrodo de trabalho. Quanto maior a densidade de corrente aplicada, maior é a tensão no sistema eletroquímico (WANG et al. 2001).

Sendo um processo eletroquímico regido pela equação 16, aumentando a corrente e mantendo a área do eletrodo de trabalho constante, aumenta-se também a taxa de produção de radicais hidroxila (PIMENTEL, 2008).



Em casos onde aplica-se o borbulhamento de oxigênio no processo, a corrente aplicada é a força motriz para a redução do oxigênio levando à geração de peróxido de hidrogênio no catodo (SANKARA NARAYANAN et al. 2003).

Alguns estudos indicam que a densidade de corrente no processo eletro-Fenton não deve ser maior do que 10 A, enquanto outros indicam que o valor do limite superior deve ser de 6,4 A (ZHANG et al. 2004).

No trabalho de Panizza; Clematis; Cerisola (2016) sobre o tratamento eletroquímico do tensoativo catiônico, cloreto de dodecilpiridinium, foram investigados dentre outros parâmetros, a densidade de corrente. O aumento da densidade de corrente de 3 mA cm⁻² para 5 mA cm⁻² resultou em um ligeiro aumento na taxa de remoção do tensoativo, devido à maior geração de •OH. Porém, densidades de corrente superiores a 5 mA cm⁻² quase não influenciam na remoção do tensoativo.

O tipo de corrente aplicada também é investigado por alguns autores. Rodrigues Pires da Silva et al. (2016) investigaram o tratamento de águas oleosas por eletrocoagulação variando tipo de corrente utilizada: alternada e continua. Embora não tenha sido encontrada diferença na remoção dos parâmetros, como DQO, foi verificado que o uso da corrente continua apresentou mais consumo de eletrodo (quase o dobro) do que a corrente alternada. Resultado similar foi encontrado no trabalho de Cerqueira; Souza; Marques, (2014) também para o tratamento de águas oleosas.

De acordo com Vasudevan et al. (2001), o uso de corrente alternada em EF, atrasa a passivação do catodo e a deterioração do anodo, garantindo assim razoável vida útil do eletrodo.

- ✓ Concentração de Fe²⁺

A concentração adequada do íon ferroso é um pré-requisito importante no processo de eletro-Fenton. Em geral, o aumento da concentração de Fe^{2+} favorece a eficiência do processo porque a concentração do radical hidroxil aumenta, conforme equação 11 (ZHOU et al. 2007).

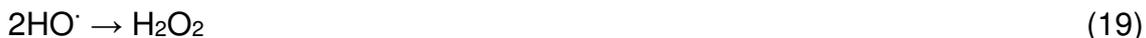
No entanto, quando presentes em excesso, os íons ferrosos na solução, podem consumir os radicais hidroxila e afetar o grau de degradação (SANKARA NARAYANAN et al. 2003). Este fato ocorre provavelmente devido a reação competitiva entre os radicais hidroxila e os íons ferrosos, o que poderia diminuir a concentração desses radicais, como visto na equação 14 (PANIZZA; CERISOLA, 2001).

No trabalho de Panizza et al. (2013) ao degradar o tensoativo aniônico LAS por EF, descobriram que a taxa de remoção do LAS aumenta com o aumento da concentração de Fe^{2+} de 0,1 a 0,3 mM, e após esse valor a taxa de degradação diminui ao aumentar a concentração de Fe^{2+} . O efeito negativo da maior concentração de catalisador na cinética de degradação pode ser explicado pelo aumento da taxa de reação residual que ocorre entre os radicais hidroxil e o excesso de íons ferrosos.

✓ Concentração de peróxido de hidrogênio e modo de alimentação

A concentração inicial de H_2O_2 desempenha um papel importante no processo de eletro-Fenton. A degradação de poluentes aumenta com o aumento da concentração de H_2O_2 . A adição de H_2O_2 favorece o aumento na concentração de radicais hidroxila, de acordo com a equação 11 (TING et al. 2009).

Zhang et al. (2004) relataram que a eficiência do peróxido de hidrogênio para a remoção de materiais orgânicos no lixiviado diminuiu com o aumento da dosagem de reagente de Fenton. Numa elevada dosagem de H_2O_2 , a diminuição da eficiência de remoção foi devido ao efeito do H_2O_2 na eliminação e na recombinação dos radicais hidroxila (equações 17, 18 e 19).



Zhang et al. (2006) relataram aumento na eficiência do processo quando a alimentação do H_2O_2 foi feita através de várias etapas ou pelo modo contínuo.

Anotai et al. (2010) compararam o efeito da adição do H_2O_2 em uma única vez e em duas etapas na degradação da anilina. Os resultados indicaram que a oxidação da anilina para o sistema de adição de H_2O_2 de uma só vez foi semelhante ao em duas etapas. Em ambos os casos a oxidação da anilina foi cerca de 95%, após 60 min de reação.

✓ Natureza do eletrodo

A seleção dos eletrodos, anodo e catodo, é uma das etapas significativas no processo de eletro-Fenton. A exemplo, a seleção de um anodo instável pode causar a deterioração do eletrodo em células eletrolíticas (NIDHEESH; GANDHIMATHI, 2012).

O eletrodo de platina (Pt) tem sido muito usado, devido à sua boa condutividade e estabilidade química, mesmo em altos potenciais e em meios muito corrosivos (PANIZZA; CERISOLA, 2009). Na maioria das citações a Pt tem sido usada como anodo para a degradação de poluentes no sistema de eletro-Fenton (NIDHEESH; GANDHIMATHI, 2012). O segundo eletrodo mais usado como anodo é diamante dopado com boro (sigla inglesa BDD). O BDD, é frequentemente mencionado na literatura como um eletrodo estável, quimicamente inerte e eletroquimicamente muito eficiente para a oxidação de compostos orgânicos (LISSENS et al., 2003).

Por outro lado, a eficiência do sistema de eletro-Fenton depende mais da eficiência do cátodo. Por isso, ele é também conhecido como eletrodo de trabalho. Os eletrodos mais utilizados no tratamento de efluentes são: feltro de carbono (FC) grafite, oxigênio dissolvido (OD) por politetrafluoretileno-carbono, aço inoxidável e o eletrodo de titânio (NIDHEESH; GANDHIMATHI, 2012).

Diferentes combinações, quanto aos eletrodos utilizados, têm sido empregadas visando maximizar a eficiência do processo eletro-Fenton. Sirés et al. (2007) estudaram o efeito do uso de combinações de eletrodos de Pt-FC, BDD-FC, Pt-OD e BDD-OD na degradação do antibiótico triclosan. Nesse estudo, as taxas de degradação do triclosan seguiram a seguinte ordem: Pt-FC > BDD-FC > Pt-OD > BDD-OD. Assim, o anodo de Pt e o catodo de FC apresentaram a maior eficiência no processo, devido ao fato desse sistema ter proporcionado a maior capacidade de regeneração do íon ferroso.

Todavia, outros trabalhos mostram processos onde são utilizados eletrodos de ferro, e não os citados acima. Assim, a fonte de Fe^{2+} é oriunda de placas introduzidas no meio (efluente) a ser tratado junto com a adição de peróxido de hidrogênio, submetidos a uma corrente elétrica (CERQUEIRA; SOUZA; MARQUES, 2014; DE SOUZA et al., 2017; OLIVEIRA et al., 2017). Durante o tratamento, uma certa quantidade de ferro é continuamente dissolvida no meio a partir da placa anódica (UMAR et al. 2010; KURT et al. 2007).

✓ Distância entre os eletrodos

A distância entre os eletrodos é outro fator importante que afeta a remoção de poluentes. A diminuição da distância entre os eletrodos conduz a uma diminuição da queda ôhmica através do eletrólito e, em seguida, a uma diminuição equivalente ao consumo da tensão e energia da célula (FOCKEDEY; LIERDE, 2002).

Zhang et al. (2006) relataram que a eficiência de remoção da DQO do chorume permaneceu a mesmo para a distância dos eletrodos entre 1,3 e 2,1 cm.

Resultado similar foi encontrado por Atmaca (2009). Em seu estudo também na degradação do chorume, foi relatado que as alterações na distância entre os eletrodos têm um efeito insignificante sobre a eficiência do tratamento.

✓ Natureza do eletrólito suporte

O eletrólito de suporte melhora a condutividade da solução e acelera a transferência de elétrons, beneficiando assim a reação de eletro-oxidação. No processo de eletro-Fenton, o sulfato de sódio (Na_2SO_4) é comumente o sal mais usado como eletrólito de suporte (NIDHEESH; GANDHIMATHI, 2012).

Zhou et al. (2007) relataram que a maior concentração Na_2SO_4 levou a uma maior densidade de corrente, o que resultou na maior e mais rápida produção de peróxido de hidrogênio, aumentando a eficiência do sistema eletro-Fenton.

Porém, Diagne et al. (2007) observaram uma taxa de degradação mais rápida do metil paration na presença do íon NO_3^- ao invés do SO_4^{2-} . No trabalho de Bocos et al. (2017) ao tratarem líquidos iônicos por eletro-Fenton, variaram os tipos de eletrólitos usados: NaNO_3 , Na_2SO_4 ou NaCl . Os resultados mostraram que o NaNO_3 , na concentração de 0,025 M, foi o eletrólito que produziu maiores taxas de mineralização e degradação. Além disso, aumentando a concentração para 0,075 M, a degradação foi completa e a redução de COT foi atingida em um menor tempo de tratamento.

Desta forma, verifica-se que não há unanimidade entre todos os parâmetros citados. A técnica é complexa e precisa ser otimizada para cada tipo de célula eletrolítica utilizada (tipo de eletrodo, dimensões do reator e forma de produção de H_2O_2) e contaminante a ser tratado.

Para o nosso conhecimento, há poucos estudos relatados na literatura sobre a aplicação de eletro-Fenton para tratamento de tensoativos.

Adicionalmente, algumas desvantagens são encontradas nos processos de EF, como as citadas por Moreira et al. (2017): formação de lodo em alguns casos, pH baixo ao final do processo, precisando ser ajustado antes do descarte do efluente tratado no meio ambiente, e a necessidade de um de polimento final para remover o excesso de sais e íons gerados durante o processo, até o limite legal para descarga no corpo receptor.

A associação do tratamento eletroquímico com um polimento final é denominada de processo combinado. Como exemplo de processo combinado

tem-se a eletrocoagulação associada a processos de filtração em membrana (DE SOUZA et al., 2017; RODRIGUES PIRES DA SILVA et al., 2016; URTIAGA et al., 2013). O uso de tratamentos eletro-oxidativos antes do tratamento de filtração por membrana vem sendo recomendado porque os processos eletroquímicos podem aumentar a salinidade dos efluentes, devido, dentre outros fatores, à oxidação do anodo (DE SOUZA et al., 2017; RODRIGUES PIRES DA SILVA et al., 2016).

1.7 Processos de separação por membranas

O uso da tecnologia de membrana foi identificado como uma das tecnologias mais robustas e flexíveis usadas para melhorar a qualidade da água, removendo compostos indesejáveis e agentes patogênicos, permitindo reutilizar as águas residuais, usar para irrigação e até mesmo para consumo humano (RAHARDIANTO et al., 2007; REVERBERI; GORENFLO, 2007).

Membranas podem ser definidas como um bloqueio que separa duas fases e que limita total ou parcialmente o transporte de uma ou várias espécies químicas presentes nas fases (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006). O fluido é transportado através da membrana pela ação de uma força motriz, que pode ser provocada por vários tipos de gradientes: de potencial elétrico, de concentração, de pressão hidráulica e de pressão de vapor. A pressão hidráulica é o mais utilizado no tratamento de água (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006).

Os processos de separação por membranas para tratamento de água e efluentes, empregando gradiente de pressão como força motriz, são classificados em quatro tipos: microfiltração (MF), que é usado para separação de sólidos suspensos, ultrafiltração (UF), para macromoléculas, e osmose inversa (OI), para separação de componentes dissolvidos e iônicos (MADAENI, 1999). Nanofiltração (NF) é usualmente utilizado para separar de forma seletiva íons multivalentes de íons univalentes, conforme mostra o Quadro 1 (JUDD & JEFFERSON, 2003).

Quadro 1 - Classificação dos processos de separação com membranas

Processo	Força motriz	Separação por tamanho	Materiais separados
Microfiltração	Gradiente de pressão	0,1 μm – 10 μm	Pequenas partículas, coloides e células microbianas
Ultrafiltração	Gradiente de pressão	5 nm – 0,1 μm	Emulsões, coloides, macromoléculas e proteínas
Nanofiltração	Gradiente de pressão	5 nm – 1 nm	Sais dissolvidos, pequenas moléculas orgânicas
Osmose inversa	Gradiente de pressão	< 5 nm	Sais dissolvidos

Fonte: Adaptado de Najafpour, 2007.

O tamanho de poro da camada seletiva diminui de MF para UF, em seguida para NF e, finalmente para OI e, portanto, a resistência hidrodinâmica para a passagem de líquido aumenta. Devido à alteração do tamanho dos poros, as pressões aplicadas para as operações da membrana variam significativamente e a pressão de operação aumenta drasticamente à medida que o tamanho dos poros da membrana diminui.

1.7.1 Osmose inversa

A operação da membrana OI é baseada no mecanismo de difusão da solução (MUNIRASU; HAIJA; BANAT, 2016). Uma vez que a membrana OI opera com base no mecanismo de difusão da solução, a membrana de OI ideal deve rejeitar todas as espécies iônicas e apenas a molécula de água deve passar pela membrana.

De acordo com Munirasu; Haija; Banat, (2016) a maioria das membranas não consegue atingir seu limite teórico em aplicação real, sendo preciso manter

isso em mente quando a tecnologia de membrana é aplicada para o processo de separação.

Muito se falava sobre os custos ao utilizar sistemas de membrana. A melhoria na tecnologia de OI, como material de membrana, design de processo, pré-tratamento e recuperação de energia levou a redução de custos que impulsionou o interesse em suas aplicações comerciais (LEE et al. 2011). A membrana de osmose inversa está sendo usada em várias aplicações, como purificação e concentração, tornando-se uma tecnologia líder para dessalinização de água salobra e água do mar (WENTEN; KHOIRUDDIN, 2016).

O material das membranas é um dos elementos mais importantes para que ocorra o processo de OI, podendo apresentar-se em vários tipos, destacando-se as membranas de acetato de celulose e membranas de poliamida aromáticas. As membranas de poliamida aromática são mais vantajosas por apresentarem maiores taxas de rejeição (MOURA et al., 2008).

Os principais parâmetros de controle operacional das membranas são o fluxo de permeado (J_w), o fator de recuperação da água (R_w), a rejeição percentual de solutos ou da fase dispersa (R) e a permeabilidade (L_p) (MOTA et al. 2013).

Destaca-se neste caso, o fluxo de permeado que é a razão entre a vazão ou volume de permeado (L) e a área de membranas (A); E a rejeição que é a razão percentual entre a concentração do soluto nas correntes de concentrado (C_c) e de alimentação (C_a) (BAKER, 2004).

Na membrana OI, o fluxo de permeação de água é diretamente proporcional à pressão de operação, sendo mais seletiva quando operada em alta pressão (BAKER, 2004). Como as membranas de OI são altamente seletivas na operação em altas pressões, elas são facilmente propensas a incrustação e, portanto, exigem água de alimentação relativamente limpa em termos de sólidos em suspensão, argila, produtos orgânicos, etc (MUNIRASU; HAIJA; BANAT, 2016).

Em suma, nota-se que o uso da membrana de osmose inversa no tratamento de águas para remover íons, é eficaz. Desta forma, o uso do tratamento combinado, mencionado anteriormente como um polimento final, mostra-se necessário e válido.

Como os processos eletroquímicos apresentam diversidades quanto ao uso de eletrodos, eletrólitos de suporte e fontes de catalisador, a carga iônica após o processo deve ser observada. No presente trabalho, o uso de tratamento combinado (EF + OI) é extremamente importante devido ao tipo de processo eletroquímico escolhido.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo encontram-se descritos os materiais e as etapas do desenvolvimento experimental.

2.1 Reagentes

Na Tabela 1 estão listados os reagentes e materiais utilizados.

Tabela 1 - Lista de reagentes e materiais

Reagente / material (Especificações)	Marca
Acetileno 99,5%	Linde gases
Ácido clorídrico P.A 37%	Vetec
Ar sintético zero ($O_2 = 20 \pm 0,5\%$)	Linde gases
Cloreto de potássio P.A	Vetec
Cloreto de sódio P.A	Vetec
Hidróxido de sódio pastilhas P.A 97%	Vetec
Limpador multiuso doméstico, contendo tensoativo aniônico	Mr. Músculo
Membrana poliamida aromática/4040-X201 - TSA	Trisep Corporation®
Oxigênio medicinal 99,5%	Linde gases
Papel filtro qualitativo porosidade de 3 μm	Nalgon
Papel para germinação de sementes (germitest)	d.n.d*
Peróxido de Hidrogênio P.A 30%	Vetec
Silicone fluido -1000 CST	Dow Corning
Solução de tensoativo catiônico a 28% álcool/água	d.n.d*
Sulfato de sódio anidro P.A	Vetec

*Dado não disponível

Os reagentes utilizados no preparo do meio de cultura para o cultivo das algas podem ser conferidos no Anexo A.

Fonte: O Autor, 2018.

2.2 Equipamentos

Foram utilizados na presente tese os seguintes equipamentos, organizados por tipo de análise, conforme Tabela 2.

Tabela 2 - Lista de equipamentos

Equipamento	Marca/modelo	Finalidade
Analizador de carbono orgânico total	Shimadzu/TOC-L CSN	Analisar a redução da matéria orgânica
Balança analítica de precisão	Mettler toledo/AL 204	Pesagem dos reagentes
Centrífuga	Hermle/Z 206 A	Separação sólido/líquido
Condutímetro	Analyser/DDS-11C	Condutividade
Espectrofotômetro de absorção atômica	Varian/AAS 240	Análise de metais
Incubadora BOD	Ethik/411FPD	Testes de toxicidade
Medidor de OD	Hanna/HI 9146	Medir concentração de oxigênio dissolvido
Medidor multiparâmetro portátil	Oakton/PCS Testr 35	pH e temperatura
Microscópio ótico	Nikon/Eclipse E100	Contagem de células
Ozonizador	O3R	Realizar os experimentos de ozonização
Sistema de membrana de osmose inversa pressão 0 a 80 bar	Pam membranas	Rejeição de íons
Unidade eletrolítica	Tecnopeltron Co. LTDA	Realizar os experimentos de eletro-Fenton

Fonte: O Autor, 2017.

2.3 Soluções teste

Os experimentos foram realizados utilizando dois tipos de amostras contendo tensoativo aniônico e catiônico:

- ✓ Tensoativo aniônico (produto comercial)

O tensoativo aniônico utilizado no presente estudo apresenta em sua composição: dodecilbenzenossulfonato de sódio, álcool graxo etoxilado, água, preservante, sequestrante, fragrância e corantes. Este multiuso foi utilizado somente nos ensaios preliminares da tese.

✓ Tensoativo catiônico (produto primário)

O tensoativo catiônico utilizado é formado por uma solução etanol/água a 28% do cloreto de hexadeciltrimetilamônio, que é um composto de amônio quaternário (CAQ), que foi gentilmente cedido por uma Indústria de Cosméticos localizada na Baixada Fluminense – RJ. Esta solução é utilizada como matéria prima para fabricação de condicionadores, amaciantes, dentre outros.

2.3.1 Preparo das soluções teste

As soluções teste foram preparadas, no momento da realização dos experimentos, através da diluição de uma quantidade determinada de tensoativo em um volume definido de água destilada, de acordo com a concentração desejada.

O tensoativo aniônico foi diluído a 3,0 mL L⁻¹. Já o tensoativo catiônico foi diluído em duas concentrações diferentes: 0,07 e 0,1 mL L⁻¹.

Estas concentrações foram estabelecidas de acordo com dados da literatura (Azizullah et al. 2012; Lissens et al. 2003) e com testes realizados no laboratório até obter uma concentração viável que tivesse menos formação de espuma, já que o borbulhamento do gás ozônio sobre os tensoativos, potencializa a formação de espuma.

2.4 Métodos analíticos

Foram analisados os seguintes parâmetros das soluções teste antes e após os experimentos de ozonização, eletro-Fenton (EF) e eletro-Fenton + osmose inversa (EF+OI): pH, condutividade, COT e concentração iônica de ferro e sódio. Os procedimentos são descritos a seguir.

2.4.1 pH

O pH foi determinado pelo método potenciométrico com auxílio de um medidor, previamente calibrado com solução tampão de pH 4,0 e 7,0. Sua unidade é adimensional. A leitura feita diretamente no analisador multiparâmetro, é baseada no procedimento 4500-H+ descrito no *Standard Methods for The Examination of Water and Wastewater* (APHA, 2005).

2.4.2 Condutividade elétrica (CE)

Medida em $\mu\text{S}/\text{mS cm}^{-1}$, a quantificação da condutividade da solução teste foi feita através da leitura direta em um condutivímetro, conforme procedimento 2510-A descrito no *Standard Methods for The Examination of Water and Wastewater* (APHA, 2005).

2.4.3 Concentração de metais

Para a determinação da concentração dos íons de ferro e sódio, em mg L^{-1} , foi utilizada a técnica de absorção atômica em chama, conforme metodologia baseada no procedimento 3111 do *Standard Methods for The Examination of Water and Wastewater* (APHA, 2005).

Esta técnica foi utilizada somente nos tratamentos EF e EF+OI, após filtração em papel de filtro. As amostras foram lidas em um espectrofotômetro, conforme as seguintes condições:

Tempo de exposição: 5 s

Tipo de chama: ar/acetileno

Fluxo de ar: 10 L min⁻¹

Fluxo de acetileno: 2 L min⁻¹

2.4.4 Carbono Orgânico Total (COT)

O teor de COT, medido em mg L⁻¹, consiste na combustão catalítica a alta temperatura (680°C) seguida pela quantificação do CO₂ formado, mediante um detector de infravermelho, conforme metodologia descrita no item 5310 do *Standard Methods for The Examination of Water and Wastewater* (APHA, 2005). Como a solução teste era filtrada após os experimentos de EF e a técnica de ozonização não gera resíduos, não foi necessário realizar nenhum preparo para análise. Aproximadamente 20 mL da solução teste, eram armazenados em tubos do tipo falcon e mantidos sob refrigeração, para posterior análise.

2.5 Análise dos dados

A eficiência de remoção da condutividade, da concentração de metais e do COT, foi determinada de acordo com a Equação 20.

$$\eta = \left(\frac{S_i - S_f}{S_i} \right) * 100 \quad (20)$$

Onde: S_i é a concentração na solução teste

S_f é a concentração na solução teste após tratamento

Para elaboração dos gráficos e cálculos das medidas de dispersão, foram utilizados os programas *Excel*® e *Origin*® 8.

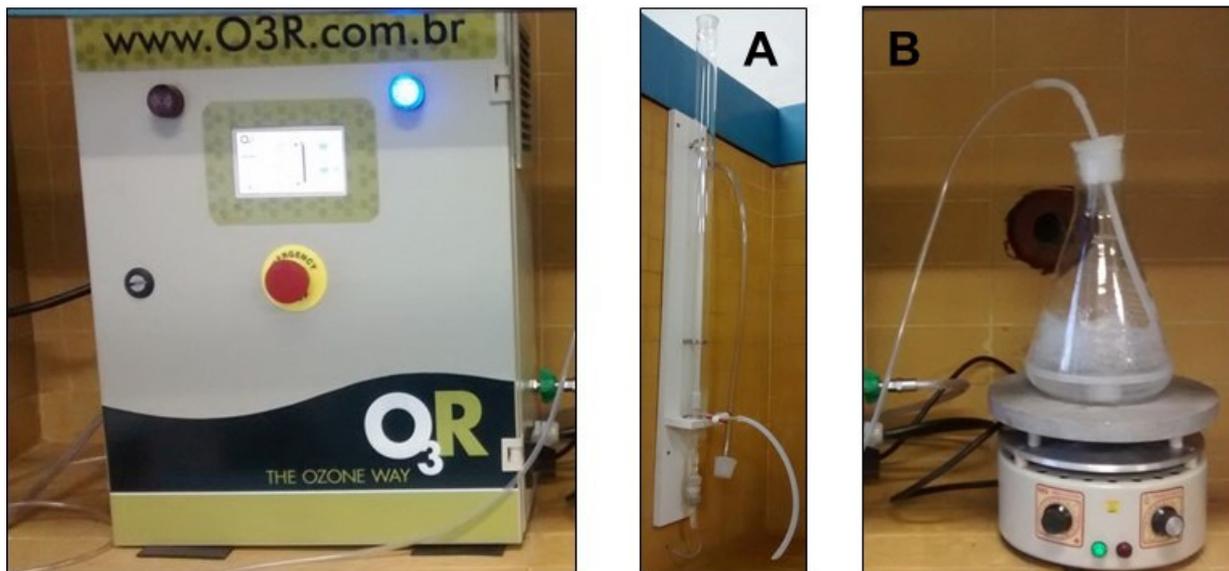
Para as análises estatísticas foi utilizado o programa *Sisvar* 5.6. Nos experimentos oxidativos, foi utilizada a análise da variância (ANOVA) com o teste *t-student* com p-valor < 0,05 (limite aceitável de erro). Para os experimentos ecotoxicológicos também foi utilizada a ANOVA, com o teste de comparação de médias, *Tukey*, com p-valor < 0,05.

2.6 Ozonização

2.6.1 Gerador de ozônio

O gerador de ozônio utilizado apresenta capacidade máxima de 3,64 g O₃ h⁻¹ com fluxo de 1 L min⁻¹ de oxigênio. Foram utilizados dois modelos de reatores: o cilíndrico, adquirido junto com o ozonizador, com 110 cm de altura e 5 cm de diâmetro e o reator erlenmeyer, de 1000 mL de capacidade. O gás de alimentação utilizado foi o oxigênio medicinal. A figura 6 mostra o modelo do equipamento utilizado.

Figura 6 – Unidade de ozonização com os reatores



Legenda: (A) reator cilíndrico; (B) reator erlenmeyer

Fonte: O autor, 2017.

A vazão de ozônio foi obtida através de uma tabela de conversão “geração de ozônio versus fluxo de oxigênio”, cedida pelo fabricante, conforme Anexo B. Segundo esta tabela, aplica-se uma potência determinada, variando de 10 a 100%, e regula-se a vazão do oxigênio através do fluxômetro acoplado ao cilindro de O_2 . Desta forma, obtém-se a vazão de O_3 desejada.

2.6.2 Procedimento Experimental

Vários experimentos foram realizados ao longo da tese como forma de encontrar melhores condições operacionais e melhores resultados. Assim, para melhor entendimento, serão mostrados os procedimentos experimentais por etapas, como: ensaios preliminares e definitivos.

a) **Ensaio preliminares – parte 1**

Nesta primeira etapa, utilizou-se o reator erlenmeyer de 1000 mL de capacidade, onde foram ozonizados 300 mL das soluções teste, por 30 min, com fluxo de 1 L min^{-1} de oxigênio, sob agitação magnética. O ozônio foi borbulhado através de uma mangueira vazada, medindo 120 cm de comprimento e 0,5 cm de diâmetro, para permitir melhor difusão do gás com a solução teste. O gerador e o reator foram posicionados dentro da capela de exaustão para impedir a saída do gás O_3 para o laboratório.

Nesta etapa, variou-se a vazão de ozônio em 0,36 e 3,64 $\text{g O}_3\text{h}^{-1}$. Estas vazões foram baseadas em estudos anteriores (JURADO-ALAMEDA et al., 2012; LECHUGA et al., 2012). Investigou-se também a influência do pH 12,0, já que em meios alcalinos, favorece-se a ação dos radicais hidroxil ($\bullet\text{OH}$), que apresentam maior poder oxidativo. O pH foi ajustado pela adição de solução aquosa de NaOH (1 mol L^{-1}) (ALMEIDA et al. 2004)

Após 30 min de reação, foram coletadas alíquotas de 20 mL para análises de COT, pH e condutividade.

b) Ensaios preliminares – parte 2

Neste experimento em pH 12,0, verificou-se a influência do tempo até atingir a máxima eficiência de remoção da matéria orgânica, apenas com o tensoativo catiônico. Como forma de melhorar a transferência de massa do O_3 na solução teste, aumentando assim a eficiência do processo, optou-se por usar uma mangueira, com as mesmas dimensões da anterior, porém com um difusor acoplado na extremidade.

Foram ozonizados 300 mL de solução, sendo realizado um experimento de cada vez, para cada tempo estipulado.

c) Ensaios definitivos com o tensoativo catiônico

Nos ensaios definitivos, utilizou-se um reator cilíndrico e 1000 mL da solução teste do tensoativo catiônico foram ozonizadas a uma vazão de 3,64 $\text{g O}_3\text{h}^{-1}$ (potência de 100%) por meio de um difusor poroso, localizado na parte

inferior do reator cilíndrico (Figura 6A). Foi realizado novamente o estudo cinético, porém variando o pH em 3,0; 6,0; 9,0 e 12,0.

A fim de evitar o transbordamento da solução teste, já que o difusor gera microbolhas intensas, decidiu-se testar a metodologia aplicada por DANTAS et al. (2009), com o uso de antiespumante. Três gotas de silicone comercial foram adicionadas à solução teste, após o ajuste de cada faixa de pH.

A cada 15 minutos, foram coletadas alíquotas de 20 mL para posteriores análises.

2.7 Eletro-Fenton (EF)

2.7.1 Reator eletroquímico e eletrodos

Neste processo foi utilizada uma Unidade de Bancada de reator eletrolítico com corrente alternada, apresentada na Figura 7.

Figura 7 – Unidade eletrolítica com corrente alternada



Fonte: O autor, 2015.

O eletrodo de trabalho utilizado contém 8 placas de ferro, separadas umas das outras por espaçadores de 1,0 cm de espessura. Cada placa possui 10,0 cm de altura, 5,0 cm de largura e 0,3 cm de espessura. Para circular uma corrente elétrica pelo meio aquoso foi aplicada uma tensão elétrica por meio de uma fonte

de alimentação de corrente alternada. Alguns trabalhos apontam que o uso de corrente alternada é mais vantajoso do que o uso de corrente contínua devido a um menor consumo do eletrodo (DA COSTA MARQUES et al., 2015; OLIVEIRA et al., 2017; RODRIGUES PIRES DA SILVA et al., 2016). A solução teste foi continuamente homogeneizada durante o experimento, através da agitação magnética.

2.7.3 Procedimento Experimental

De forma análoga ao item 2.6.2, os experimentos de EF também foram divididos em ensaios preliminares e definitivos, conforme relacionado abaixo:

a) **Ensaio preliminares**

Antes de cada ensaio, os produtos de corrosão aderidos na superfície dos eletrodos eram removidos por meio de imersão em solução de HCl (10% v/v) durante 60 minutos e depois lavados em água destilada. Este procedimento foi usado tanto no ensaio preliminar como no definitivo.

Nesta primeira etapa, os ensaios foram realizados apenas com o tensoativo aniônico. Os experimentos foram realizados na faixa de temperatura (25 ± 1 °C) em um reator de vidro, cilíndrico, aberto, com capacidade para 1000 mL. O pH da solução teste foi ajustado para 3,0, sendo o pH ideal para os experimentos de eletro-Fenton (BOCOS et al., 2017; BRILLAS; SIRÉS; OTURAN, 2009; OLIVEIRA et al., 2017). Neste primeiro momento, estabeleceu-se a massa de $0,83 \text{ g L}^{-1}$ de H_2O_2 30% p/p (equivalente a 2,5 mL) baseada em estudos preliminares no laboratório e na literatura (Virkytyte; Jegatheesan, 2009).

Adicionalmente, o sulfato de sódio (Na_2SO_4) foi escolhido como eletrólito de suporte por ser um dos sais mais comumente utilizados no processo de degradação eletroquímica (PANIZZA et al., 2013).

Foi realizado um planejamento experimental variando as concentrações de Na_2SO_4 e corrente elétrica, conforme Tabela 3.

Tabela 3 – Planejamento experimental dos ensaios de eletro-Fenton

Experimento	$[\text{Na}_2\text{SO}_4]$ (mol L ⁻¹)	Corrente (A)
1	0,010	1
2	0,025	1
3	0,010	3
4	0,025	3
5	0,010	5
6	0,025	5

Fonte: O autor, 2015.

A variação da concentração de Na_2SO_4 foi baseada no trabalho de Lissens et al. (2003) e o intervalo da corrente entre 1 e 5 A foi baseado nos estudos anteriores realizados no laboratório (OLIVEIRA et al. 2017).

Após ajuste do pH com solução aquosa de HCl a 1,0 mol L⁻¹ e da adição do sal, com auxílio de uma bureta, foi adicionado no reator 2,5 ml L⁻¹ de H_2O_2 em modo contínuo (vazão de 0,08 mL min⁻¹), para a geração do reagente de Fenton. O tempo de análise foi 30 minutos. Depois do tempo estabelecido, a amostra permaneceu em repouso por aproximadamente 60 minutos até que o lodo decantasse. Após cada reação, a solução teste era filtrada em papel de filtro qualitativo (porosidade de 3 micrômetros) antes de ser analisada. A degradação da matéria orgânica do tensoativo também foi avaliada pelo método COT.

b) Ensaios definitivos

Neste ensaio foi mantido o uso do pH 3,0 e os experimentos foram realizados apenas com o tensoativo catiônico. Avaliou-se a influência do tempo. As concentrações dos reagentes EF (H_2O_2 e eletrólito de suporte) e a corrente utilizada, foram definidas com base na literatura (OLIVEIRA et al., 2017; PANIZZA et al., 2013) e nos ensaios preliminares.

Sobre o eletrólito de suporte, optou-se por comparar a influência do sal Na_2SO_4 com o NaCl, ambos na concentração de 0,03 mol L⁻¹.

Depois do ajuste do pH e da adição do eletrólito, a reação eletroquímica foi iniciada com a adição de $1,33 \text{ g L}^{-1}$ (equivalente a 4 mL) de H_2O_2 com auxílio de uma bureta. O H_2O_2 foi adicionado em duas porções iguais, a primeira no início da reação e a outra na metade do tempo da reação. A dosagem de H_2O_2 de modo contínuo, conforme feito nos testes preliminares, para tempo superior a 30 min, ficaria inviável porque à medida que fosse sendo retirada alíquotas para posterior análise, o eletrodo não ficaria submerso na solução teste. Desta forma, optou-se por dosar apenas em dois momentos da reação.

Os experimentos foram realizados com intensidade de corrente de 3 A, ajustado a partir do ensaio preliminar. No estudo da influência do tempo foi realizado uma reação para cada tempo diferente, devido às condições de operações do reator e do eletrodo, pois caso alíquotas de 20 mL fossem tiradas a cada intervalo de 15 min, o eletrodo não ficaria submerso na solução teste.

2.8 Sistema de membranas - osmose inversa (OI)

Após o melhor tratamento encontrado no EF, foram realizados experimentos utilizando sistema de membrana de osmose inversa (OI), o que será denominado, a partir daqui, de sistema combinado de EF+OI. O objetivo deste experimento foi diminuir a condutividade e salinidade do tensoativo tratado, para descarte em corpos hídricos receptores. A Figura 8 mostra o sistema utilizado durante os experimentos.

Figura 8 – Unidade do sistema de Osmose Inversa



Fonte: O autor, 2017.

Foi utilizada uma membrana comercial de poliamida aromática com uma área de permeação efetiva de $0,01169 \text{ m}^2$. Esta membrana apresenta uma média de 99,50% para a taxa de rejeição de sais e foi originalmente comprimida com água ultrapura até que o fluxo de água fosse mantido constante. Trabalhos anteriores dos pesquisadores do laboratório mostraram que a permeabilidade da membrana à água é de $1,4 \text{ L h m}^{-2} \text{ bar}^{-2}$ (DE SOUZA et al., 2017).

Neste experimento, foi feito um estudo onde variou-se a pressão em 1, 2 e 3 MPa durante 3 h de exposição, com fluxo de recirculação de 1 L min^{-1} . Um volume inicial de cerca de 4L foi tratado no sistema OI. Antes de armazenar a solução teste pós EF, no tanque reservatório do sistema, o mesmo foi passado por uma pré filtração, utilizando papel de filtro, para remover sólidos grosseiros. A solução teste foi bombeada para o módulo de membrana através de uma bomba de alta pressão. A cada 30 min, as amostras de permeado foram coletadas em tubos do tipo Falcon e armazenadas sob refrigeração, para posterior análise.

Durante a amostragem, o fluxo de permeado também foi medido. Os fluxos de permeado e concentrado foram reciclados de volta ao tanque de alimentação para manter a composição da alimentação constante durante o período de teste.

Os fluxos de permeação (Jw) foram calculados de acordo com a Equação (21):

$$J_w = \frac{V}{A \cdot \Delta t} \quad (21)$$

Onde V é o volume do permeado (L), A é a área efetiva da membrana de permeação (m²) e Δt é o intervalo de tempo observado (h).

2.9 Ensaios de ecotoxicidade

A solução teste antes e após os tratamentos foi submetida à uma avaliação ecotoxicológica através de ensaios de toxicidade aguda e crônica. Vale ressaltar que não foi feito nenhum ajuste nas soluções-teste, como alteração no pH. As espécies foram escolhidas com base em estudos na literatura e pela viabilidade em trabalhar com as mesmas, no laboratório. Para isto utilizou-se duas espécies aquáticas e uma terrestre, conforme mostra a Tabela 4.

Tabela 4 – Espécies utilizadas nos ensaios de ecotoxicidade

Organismos	Expressão do resultado	Tipo de ensaio	Duração do ensaio*
Microalga (<i>Pseudokirchneriella subcapitata</i>)	Cl ₅₀ mg L ⁻¹	Crônico	96 horas
Sementes de alface (<i>Lactuca sativa</i>)	G% e ICR	Agudo	120 horas
Microcrustáceo (<i>Daphnia similis</i>)	CE ₅₀ %	Agudo	48 horas

Legenda: Cl₅₀ (concentração da solução teste que inibe o crescimento das algas em 50%); G% (taxa de germinação); ICR (índice de crescimento relativo); CE₅₀ (concentração da solução teste que causa algum efeito a 50% dos microcrustáceos); *baseadas nas respectivas normas e metodologias.

Fonte: O autor, 2017.

Os testes de ecotoxicidade com o microcrustáceo foram realizados em parceria com o Laboratório de Engenharia Sanitária (LES), do Departamento de Engenharia Sanitária e do Meio Ambiente da UERJ.

2.9.1 Testes de sensibilidade

Para garantir a validação dos testes de toxicidade dos organismos aquáticos, foram necessárias a realização de testes com substâncias de referência, denominados testes de sensibilidade. Os procedimentos para realização dos testes de sensibilidade são os mesmos utilizados nos testes com o contaminante, substituindo, porém, esse contaminante por substâncias de referência indicadas nas normas. Os procedimentos serão descritos nos próximos itens.

A Tabela 5 revela para cada organismo-teste, a substância de referência escolhida e a faixa de concentração utilizada.

Tabela 5 – Substâncias de referência e suas respectivas faixas de concentração utilizadas para os testes de sensibilidade

Organismo teste	Substância de referência	Faixa de concentração
<i>Pseudokichneriella subcapitata</i>	KCl	3,2 a 5,6 (mg L ⁻¹)
<i>Daphnia similis</i>	KCl	0,26 a 0,5 (g L ⁻¹)

Fonte: O autor, 2017.

Os testes de sensibilidade foram feitos em paralelo aos testes de toxicidade, de forma a conferir uma maior confiabilidade aos resultados e de avaliar as condições fisiológicas dos organismos-teste.

Foi utilizado o KCl como substância de referência por ser menos tóxico do que o dicromato de potássio, por exemplo, e por possuir menores riscos à saúde humana e ao ambiente.

Existem algumas formas de expressar os resultados: pode-se inferir se o organismo mostrou-se sensível, apresentando um coeficiente de variação (CV) menor que 30% ou expressar os resultados através da construção de cartas-control, que é a representação gráfica da avaliação periódica dos resultados obtidos. Para isso é necessária a realização de 20 testes de sensibilidade.

Calcula-se assim, para ambos os organismos as médias da Cl_{50} e CE_{50} , os desvios-padrão (superior e inferior à média, 2σ) e o coeficiente de variação ($CV < 30\%$).

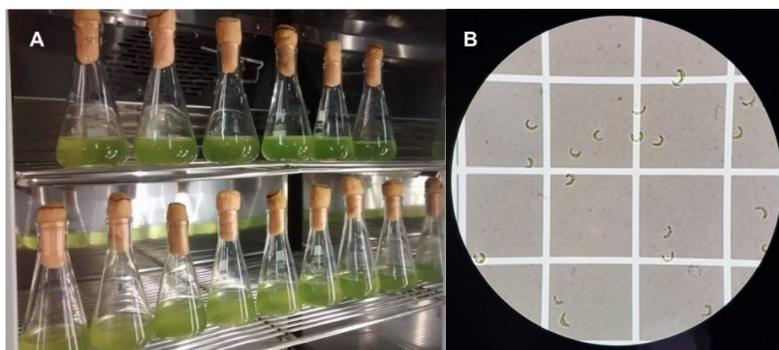
2.9.2 Teste de ecotoxicidade crônica com microalga *Pseudokichneriella subcapitata*

A microalga verde de água doce (lote nº 57/14) foi adquirida pelo Laboratório de Ecotoxicologia e Microbiologia Ambiental da Faculdade de Tecnologia - UNICAMP (Brasil).

Os testes foram realizados de acordo com a norma NBR 12648 (ABNT, 2011). A avaliação da toxicidade foi realizada comparando os efeitos das amostras tratadas e não tratadas com o grupo controle negativo (CN), composto somente de meio de cultura L. C. Oligo, conforme indicado na NBR 12648 (ABNT, 2011).

Os ensaios foram realizados em triplicata, em frascos erlenmeyers de 125 mL, contendo 50 mL da solução teste (composta por meio de cultura L.C. Oligo, inóculo e amostra) a diferentes concentrações de amostra (100, 75, 50, 25, 12,5, 6,2 e 3,1 %), sendo mantidos tampados com rolha de esponja durante o ensaio. Os erlenmeyers foram dispostos na Incubadora BOD por 96 horas, com luz constante e temperatura de 25 °C, conforme Figura 9A. Após 96 h, o número de células foi determinado por contagem em câmara de Neubauer com um microscópio óptico, Figura 9B. Este teste é considerado um ensaio de toxicidade estático, já que não há renovação da solução teste no decorrer do experimento.

Figura 9 – Representação do teste de ecotoxicidade crônica com a microalga *P. subcapitata*



Legenda: (A) testes de toxicidade em Incubadora; (B) visualização das algas em câmara de Neubauer, aumento de 400x.

Fonte: O autor, 2017.

2.9.3 Teste de fitotoxicidade aguda com *Lactuca sativa*

Para os testes de fitotoxicidade, foram utilizadas sementes de alface comerciais (Figura 10A), conforme as características abaixo:

Marca: ISLA PAK

Variedade: alface crespa

Germinação: 89%

Pureza: 99,0%

Lote: 38081-52

Os testes foram baseados no *Guideline for the Testing of Chemicals – Proposal for Updating Guide-line* (OECD), e na metodologia descrita por SOBRERO e RONCO (2004).

Os experimentos foram realizados em placas de Petri contendo 20 sementes de alface por placa. Sobre as placas de Petri foram colocados papéis germitest de acordo com o diâmetro de cada placa, servindo como um suporte para que as sementes não ficassem soltas na solução. Em seguida, adicionaram-se 4 mL de água destilada ao controle negativo (CN) e 4 mL da solução teste (antes e depois dos tratamentos) ao grupo teste. As sementes foram mantidas também em Incubadora BOD a 22°C durante 120 h, como fotoperíodo de 16/8 (16 horas com luz, 8 horas sem luz), conforme Figura 10B. Após 120 h, foram registrados o número de sementes germinadas e o tamanho da radícula de cada semente, Figura 10C. Todos os experimentos foram realizados em triplicata.

Figura 10 – Representação do teste de fitotoxicidade aguda com sementes de alface (*Lactuca sativa*)



Legenda: (A) sementes antes dos ensaios; (B) visualização das sementes acondicionadas em placas de petri e sacos plásticos, para evitar perda de umidade; (C) medição da radícula com auxílio do paquímetro.

Fonte: O autor, 2017.

A taxa de germinação (%G) foi calculada pela Equação 22.

$$\%G = \left(\frac{Sg}{Sn} \right) \times 100 \quad (22)$$

Onde,

Sg = número total de sementes germinadas

Sn = Número total de sementes

Os valores médios do comprimento da raiz (cm), medidos com auxílio de um paquímetro, foram utilizados para determinar o índice de crescimento relativo (ICR), de acordo com a Equação 23.

Os valores de ICR foram divididos em três categorias de acordo com os efeitos de toxicidade observados: a) inibição da taxa de alongamento da raiz, $0 < ICR < 0,8$; B) sem efeitos significativos $0,8 \leq ICR \leq 1,2$; C) estimulação da taxa de alongamento, $> 1,2$ ICR (CUERVO LUMBAQUE et al., 2017).

$$ICR = CRa/CRc \quad (23)$$

Onde,

CRa = comprimento da radícula da amostra

CRc = comprimento da radícula do controle

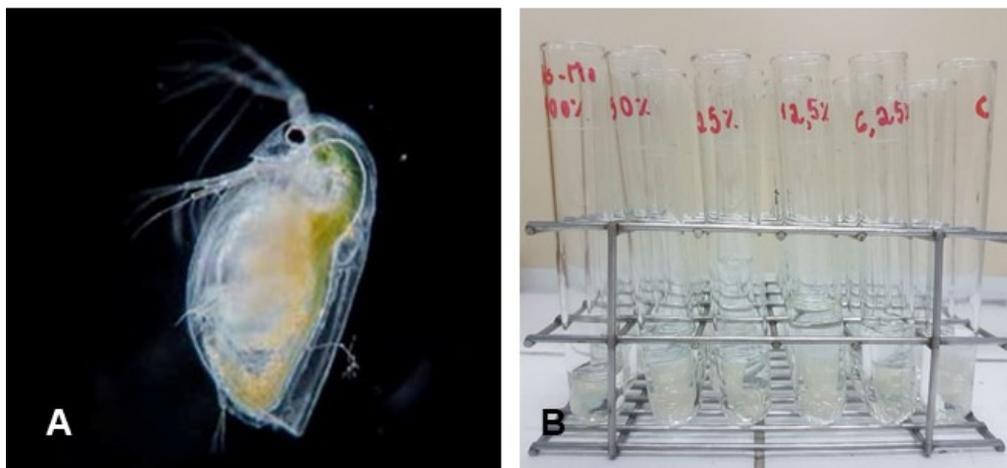
2.9.4 Teste de ecotoxicidade aguda com microcrustáceo *Daphnia similis*

Os testes de ecotoxicidade aguda com o microcrustáceo *D. similis*, da ordem dos cladóceros, foram realizados de acordo com a norma NBR 12713 (ABNT, 2016).

Os microcrustáceos utilizados nos ensaios de toxicidade, foram cultivados no Laboratório de Engenharia Sanitária seguindo metodologia recomendada na Norma 12713 e por procedimentos internos do Laboratório. Os microcrustáceos foram mantidos em água de cultivo (também usado como água de diluição) reconstituída, com dureza total de CaCO_3 entre 40 a 48 mg L^{-1} e pH entre 7,0 e 7,6. Água de cultivo é a água utilizada para manutenção dos organismos-teste e sua constituição pode ser encontrada na Norma, NBR 12713 (ABNT, 2016).

O teste foi realizado em tubos de ensaio, expondo neonatos com idade entre 6 e 24 horas às diferentes concentrações de amostra (100, 50, 25, 12,5, 6,2, 3,1 %), conforme Figura 11B. As diluições com a solução teste foram feitas com a própria água de cultivo.

Figura 11 – Microcrustáceo (*Daphnia similis*) e representação do teste de toxicidade aguda



Legenda: (A) *Daphnia similis* (microcrustáceo planctônico de água doce).

Fonte: <http://slideplayer.com.br/slide/4261621/>. (B) Tubos de ensaio contendo os microcrustáceos em variadas concentrações.

Fonte: O autor, 2017.

Foram realizadas 4 réplicas para cada uma das concentrações e para o grupo controle (composto por água de cultivo), cada uma contendo 5 neonatos.

Os testes foram realizados de forma estática, com duração de 48 horas, sendo os organismos mantidos em Incubadora BOD a 22°C, com fotoperíodo de 12 horas e sem alimentação. As variáveis, pH, oxigênio dissolvido e temperatura, foram medidas no início e no final dos testes, pois são fatores que influenciam significativamente a toxicidade. Valores de oxigênio dissolvido inferiores a 1,0 mg L⁻¹ e pH fora da faixa entre 5,0 e 9,0 podem interferir no resultado dos ensaios.

Após 48 horas, o número de organismos imóveis nas variadas concentrações foi contado. A leitura dos ensaios foi realizada com o auxílio de iluminação artificial, observando-se a imobilidade dos organismos na coluna d'água. Os dados obtidos foram devidamente registrados em formulários padronizados pelo laboratório, permitindo assim gerar o percentual de organismos imóveis a partir da equação 24, e o cálculo da CE₅₀.

$$\% \text{ de imobilidade} = \left(\frac{n^{\circ} OM}{n^{\circ} OT} \right) * 100 \quad (24)$$

Onde,

OM = número de organismos mortos

OT = número de organismos totais

Para os cálculos dos valores da CE₅₀ foi aplicado o teste estatístico *Trimmed Spearman Karber*, que permitiu avaliar o efeito da amostra em relação ao controle, na imobilidade do organismo. A CE₅₀ obtida estatisticamente foi expressa em porcentagem (%), conforme estabelecido pela Norma 12713. Os resultados obtidos nos ensaios foram validados apenas quando a porcentagem de organismos imóveis no grupo controle não excedeu 10%.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A seguir serão apresentados os resultados encontrados com sua discussão, dispostos da seguinte maneira:

a) Testes preliminares (tensoativos aniônico e catiônico)

- ✓ Emprego dos processos de ozonização e EF para redução da matéria orgânica, presentes nas soluções teste.

b) Testes definitivos (tensoativo catiônico)

- ✓ Tratamento da solução teste por ozonização;
- ✓ Tratamento da solução teste por EF;
- ✓ Tratamento da solução teste por processo combinado EF+OI;
- ✓ Testes de ecotoxicidade com microalgas, sementes de alface e crustáceos, tratados por ozonização, EF e EF+OI, a partir dos melhores resultados encontrados.

3.1 Ozonização

Inicialmente, foi realizada a caracterização físico-química das soluções teste contendo os tensoativos aniônico (dodecilbenzenossulfonato de sódio) e catiônico (composto de amônio quaternário) nas concentrações determinadas, conforme mostra a Tabela 6.

Tabela 6– Caracterização das soluções teste antes dos tratamentos

Parâmetro	Tensoativo aniônico	Tensoativo catiônico
Concentração v/v (mL L ⁻¹)	3,00	0,07
COT (mg L ⁻¹)	36,16	45,69
pH	5,8	6,8
Condutividade (µs cm ⁻¹)	5,80	16,20

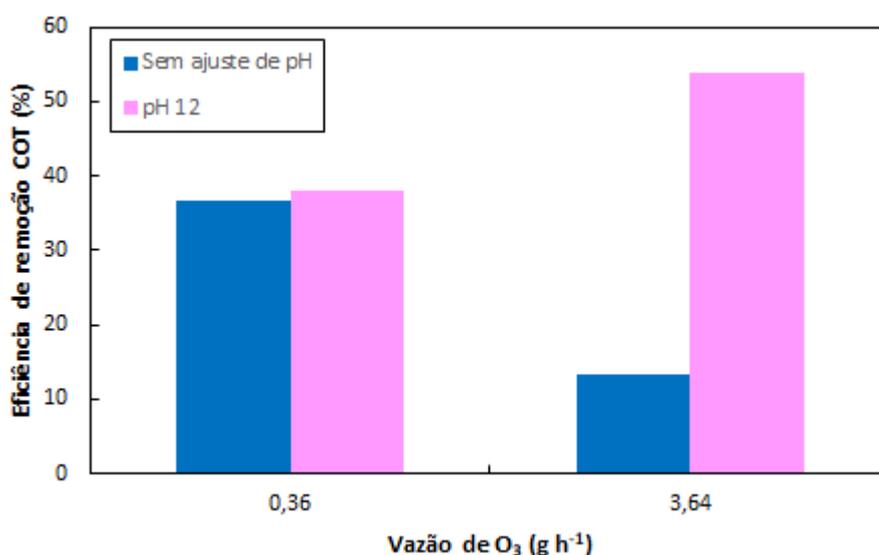
Fonte: O autor, 2015.

3.1.2 Resultados preliminares – parte I

3.1.2.1 Remoção do tensoativo aniônico em solução aquosa

A Figura 12 mostra a eficiência de remoção do COT da solução teste contendo o tensoativo aniônico em duas vazões de ozônio, sem e com ajuste do pH.

Figura 12 – Eficiência de remoção de COT para o tensoativo aniônico



Condições: tempo = 30 min; Concentração solução teste = 3,0 mL L⁻¹; COT₀ = 36,16 mg L⁻¹; reator erlenmeyer.

Fonte: O autor, 2015.

Analisando a eficiência de remoção do COT sem ajuste de pH (pH inicial = 5,8), observa-se que a vazão de 0,36 foi mais eficiente que a vazão de 3,64 gO₃ h⁻¹, obtendo-se as eficiências de 36 e 13%, respectivamente. A baixa eficiência encontrada na vazão de 3,64 gO₃ h⁻¹, pode ser atribuída a geração de um composto que não tenha sido queimado durante a análise de TOC.

No trabalho realizado por Mahmoud (2006), foi verificado que o consumo de O₃ em função do tempo de tratamento, em pH 3,0, aumenta

consideravelmente durante os 10 primeiros minutos da reação de degradação do azo corante preto remazol B.

Lechuga e colaboradores (2014) estudaram a eficiência de remoção do COT por ozonização para dois tipos de tensoativos (aniônico e não-iônico). Após 30 min de ozonização, com pH neutro, ambos os tensoativos mostraram uma baixa mineralização. O tensoativo aniônico, por conter um anel aromático em sua estrutura, foi oxidado mais rapidamente do que o tensoativo não-iônico devido às reações eletrofílica diretas do ozônio molecular.

Adicionalmente, como mostrado na Tabela 6, o pH inicial da solução teste foi de 5,8 e após 30 min de ozonização o pH sofreu pequena variação, nas duas vazões utilizadas, conforme tabela abaixo:

Tabela 7– Variação do pH e condutividade após ozonização do tensoativo aniônico

Vazão aplicada (gO₃ h⁻¹)	pH_f	Condutividade (μS cm⁻¹)
0,36	6,9	6,2
3,64	4,5	18,1

Condições: Tempo 30 min; sem ajuste de pH; reator erlenmeyer;

Fonte: O autor, 2015.

Conforme mencionado por Freire et al. (2000), o pH é um parâmetro importante na ozonização. O aumento do pH favorece a formação dos radicais •OH, que atuam como oxidantes menos seletivos no ataque aos compostos orgânicos.

Assim, analisando os dados com pH 12,0 (Figura 13) observa-se que para a vazão de 0,36 gO₃ h⁻¹ a eficiência de remoção de COT foi similar ao ensaio sem ajuste de pH. Já na vazão de 3,64 gO₃ h⁻¹ a eficiência encontrada foi de 54%. Em pH 12,0, predomina a reação indireta, ou seja, o agente oxidante presente é o radical •OH que é menos seletivo do que o ozônio. Assim, o radical hidroxil mostrou-se mais efetivo na remoção do COT. Além de ter alcançado uma maior eficiência em relação ao O₃, outra vantagem observada em pH 12,0 foi a menor formação de espuma durante a reação, quando comparado ao ensaio em meio ácido (sem ajuste de pH). Após 30 min de reação, pequenas variações ocorreram no pH e na condutividade, conforme Tabela 8.

Tabela 8 – Variação do pH e condutividade após ozonização do tensoativo aniônico

Vazão aplicada ($\text{gO}_3 \text{ h}^{-1}$)	pH _f	Condutividade _f ($\mu\text{S cm}^{-1}$)
0,36	12,0	1040
3,64	11,2	1054

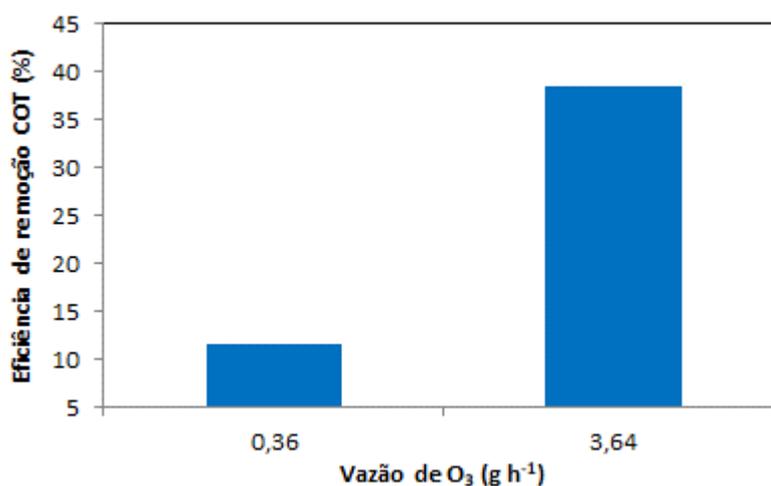
Condições: Tempo = 30 min; pH_i = 12,0; Condutividade_i = 1044 $\mu\text{S cm}^{-1}$; reator erlenmeyer;

Fonte: O autor, 2015.

3.1.2.2 Remoção do tensoativo catiônico em solução aquosa

Para esta classe de tensoativo, seguiu-se o mesmo raciocínio empregado para o tensoativo aniônico. No ensaio sem ajuste de pH (pH inicial = 6,7), os resultados obtidos pelo COT não foram satisfatórios, sendo as porcentagens de remoção encontradas iguais a 0,84 e 2,47% para as vazões de 0,36, e 3,64 $\text{gO}_3 \text{ h}^{-1}$, respectivamente. Ajustando o pH para 12,0, obteve-se resultado melhor do que em pH ácido. Para o sal quaternário de amônio, obteve-se uma proporcionalidade, ou seja, aumentando a vazão de ozônio, aumenta-se a eficiência de remoção da matéria orgânica. A eficiência de remoção do COT para a vazão de 0,36 $\text{gO}_3 \text{ h}^{-1}$ foi igual a 11,51% e para a vazão de 3,64 foi igual a 38%.

Figura 13 – Eficiência de remoção do COT para o tensoativo catiônico



Condições: tempo = 30 min; Concentração solução teste = 0,07 mL L^{-1} ; $\text{COT}_0 = 45,69 \text{ mg L}^{-1}$; pH 12,0, reator erlenmeyer.

Fonte: O autor, 2015.

Valores de pH e condutividade após 30 min de reação, podem ser consultados no Tabela 9.

Tabela 9 – Variação do pH e condutividade após ozonização do tensoativo catiônico

Vazão aplicada (gO₃ h⁻¹)	pH_f	Condutividade_f (μS cm⁻¹)
0,36	11,9	452
3,64	10,7	230

Condições: Tempo = 30 min; pH_i = 12,0; Condutividade_i = 1044 μS cm⁻¹; reator erlenmeyer;

Fonte: O autor, 2015.

Comparando os resultados de remoção de COT entre os dois tipos de tensoativos, observa-se que para ambos, o ajuste do pH para 12,0 foi necessário e satisfatório, pois aumentou-se a eficiência de degradação da matéria orgânica. Conseguiu-se maior eficiência de remoção com a solução teste contendo o tensoativo aniônico LAS. Segundo Lechuga e colaboradores (2012), a decomposição dos tensoativos pelo ozônio é lenta e incompleta e depende da estrutura química destes compostos. Uma forma de explicar a degradação entre tensoativos é através da estrutura molecular destes compostos. Como não foi utilizado o reagente P.A e sim soluções contendo tensoativos, não há possibilidades de afirmar o que foi degradado, já que a composição do multiuso doméstico é variada e o tensoativo catiônico apresenta-se em solução alcoólica.

Comparando os resultados encontrados concluiu-se que, para os dois tensoativos utilizados, o pH influenciou no processo de oxidação. Para o teste com tensoativo catiônico, quanto maior a vazão de ozônio, maior é a taxa de degradação.

Conforme mencionado na revisão bibliográfica, a eficiência do processo de ozonização depende de diversos fatores, como: pH, tipo de contaminante, concentração do contaminante, complexidade da matriz, tempo de reação, vazão de ozônio, tipo de reator, tipo de difusor, etc. (ALMEIDA; REGINA; APARECIDA, 2004). Assim, novos ensaios serão realizados para obter maior eficiência de remoção do COT.

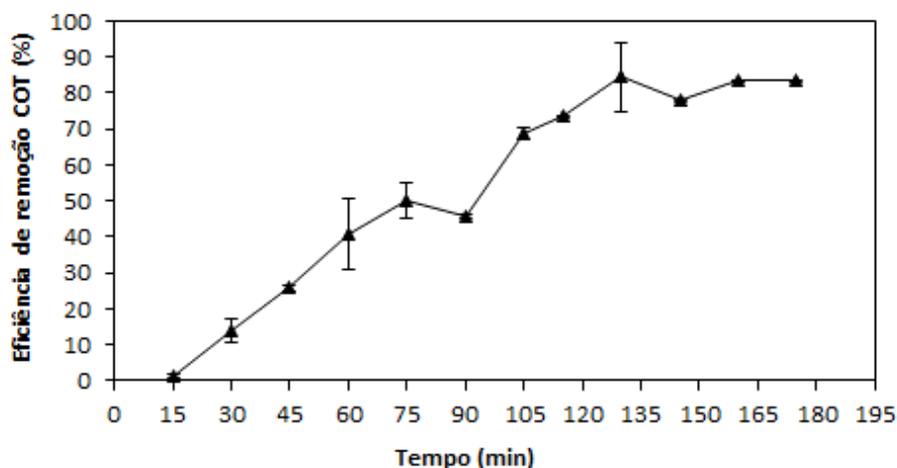
3.1.3 Resultados preliminares – parte II

3.1.3.1 Remoção do tensoativo catiônico em solução aquosa

A partir deste momento, optou-se por trabalhar apenas com o tensoativo catiônico por ser um produto primário (grau técnico) enquanto que o tensoativo aniônico é um produto já formulado, contendo diversas substâncias que iriam influenciar no resultado do teste. Além disso, os tensoativos catiônicos são mais tóxicos do que os aniônicos, e em condições aeróbias, a biodegradabilidade de tensoativo aniônico, LAS, é conhecida (JARDAK; DROGUI; DAGHRIR, 2016).

Nesta etapa mudou-se a concentração (v/v) da solução teste, de 0,07 para 0,1 ml L⁻¹, cujo COT inicial é igual a 71,62 mg L⁻¹ e condutividade igual a 24,5 μS cm⁻¹. Foi realizado também a troca da mangueira vazada por outra com difusor localizada na parte posterior, de forma a obter maior transferência de massa do O₃ com a solução teste. Em seguida foi realizado um estudo sobre a influência do tempo na ozonização, em pH 12,0 (Figura 14).

Figura 14 – Eficiência de remoção do COT de acordo com o tempo



Condições: Concentração solução teste = 0,1 mL L⁻¹; COT₀ = 71,62 mg L⁻¹; pH 12,0, reator erlenmeyer; barra de erros representa ± desvio padrão, n = 3). Erro padrão = 2,62.

Fonte: O autor, 2016.

Observa-se que com 75 min de ozonização, reduziu-se o COT em 50%, mostrando que a razão de O₃ ofertada é um fator importante para a ozonização.

A partir de 105 min de reação obteve-se eficiências de remoção superiores a 70%, atingindo 84% no tempo de 135 min. A partir deste tempo foi observado pouca variação na eficiência de remoção do COT, não apresentando diferença estatística significativa, revelado pelo teste *t-student*, com p-valor <0,05.

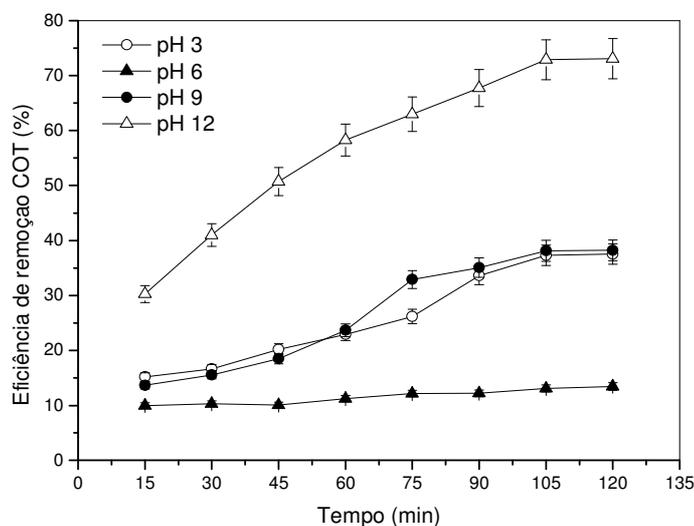
Eficiência de degradação similar foi encontrada no trabalho de (KHAN et al., 2017), onde foram oxidados dois tipos de CAQs por O_3 ($1,28 \text{ g h}^{-1}$) e H_2O_2 (200 mg L^{-1}) a pH 11,0, durante 30 min. Os autores conseguiram degradar 90% dos tensoativos, diminuindo a toxicidade e melhorando a biodegradabilidade. Este resultado mostra que a ozonização pode ser usada como um pré-tratamento ou como polimento final de efluentes que contenham CAQS.

Diante destes novos resultados, conclui-se que a razão O_3 /massa influencia no processo de ozonização, já que na concentração de $0,07 \text{ ml L}^{-1}$ a eficiência de remoção do COT foi de 38% no tempo de 30 min e na concentração de $0,1 \text{ ml L}^{-1}$, a eficiência foi de 14%. Conclui-se também que o tempo é um fator bastante importante no processo, já que foi atingido uma eficiência máxima de 84% de remoção do COT.

3.1.4 Resultados definitivos

Com o intuito de comparar a influência do tipo de reator durante o processo de ozonização, foram realizados novos experimentos usando o reator cilíndrico com 1000 mL de capacidade. Foi realizado novamente um estudo cinético com diferentes valores de pH (3,0; 6,0; 9,0 e 12,0). Mesmo tendo obtido maiores eficiências de remoção de COT com pH 12,0, optou-se por testar novos valores de pH, afim de verificar se em pH 3,0 e 9,0 há formação de espuma durante o processo e se o pH 9,0 é tão efetivo quanto o 12,0 na remoção da matéria orgânica.

Figura 15 – Eficiência de remoção do carbono orgânico total da solução teste em função do pH



Legenda: Concentração solução teste = 0,1 mL L⁻¹; COT₀ = 71,62 mg L⁻¹; reator cilíndrico; barra de erros representa ± desvio padrão, n = 3); Erro padrão = 0,71.

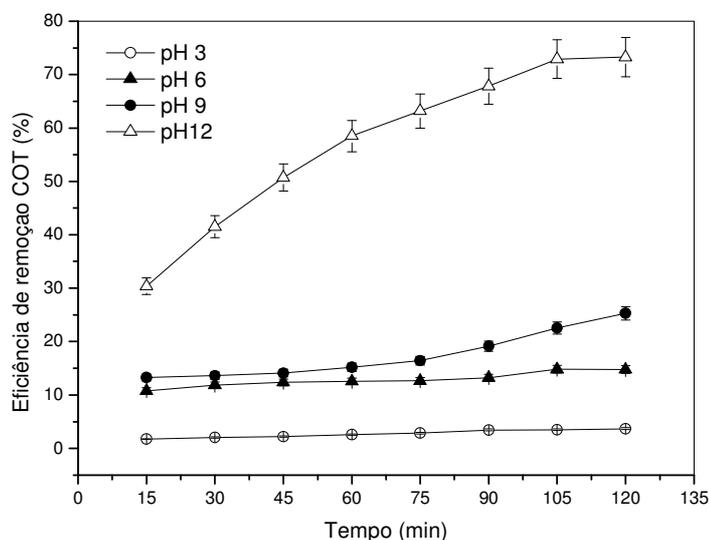
Fonte: O autor, 2017.

De maneira geral observa-se que os melhores resultados foram obtidos no pH 12,0 e que no pH ácido houve pouca eficiência na remoção de matéria orgânica. No pH 6,0, não foi observada variação no COT. Isso indica que esse pH não é bom para a ozonização.

Durante os ensaios com pH 3,0, observou-se uma formação de espuma intensa durante a reação, ocorrendo transbordamento da solução teste na coluna do reator. Houve pequena variação na eficiência de remoção de matéria orgânica, atingindo a remoção de 37% de COT após 120 min. Nos valores de pH de 6,0; 9,0 e 12,0, o transbordamento foi menos intenso, ocorrendo somente nos primeiros minutos da reação. Em pH 9,0, observou-se uma pequena variação, semelhante ao pH 3,0 (38%), após 120 minutos de reação. Em pH 12,0, observou-se melhor desempenho, alcançando 73% de eficiência na remoção de matéria orgânica.

Como forma de evitar a formação excessiva de bolhas e consequente perda de solução foi testada a metodologia de Dantas et al. (2009). Assim, gotas de silicone foram adicionadas à solução teste para cada valor de pH (Figura 16).

Figura 16 – Eficiência de remoção do carbono orgânico total da solução teste em função do pH, com silicone



Legenda: Concentração solução teste = 0,1 mL L⁻¹; COT₀ = 71,62 mg L⁻¹; reator cilíndrico; Presença de silicone; barra de erros representa ± desvio padrão, n = 3).

Fonte: O autor, 2017.

Não houve praticamente nenhuma degradação da solução em pH 3,0. A eficiência de remoção de COT em pH 6,0 foi ligeiramente melhor do que em pH 3,0, mas quase não houve alteração na remoção de matéria orgânica ao longo do tempo. No pH 9, observou-se um ligeiro aumento na remoção parcial de COT, após 75 min. Após 120 min, obteve-se eficiência de remoção de apenas 25%. O melhor resultado de remoção foi obtido em pH 12,0, atingindo 73%.

De acordo com os resultados mostrados nas Figuras 15 e 16, conclui-se que o uso de antiespumante não é necessário. Conforme relatado, o excesso de solução teste ocorreu mais intensamente apenas em pH 3,0. Neste valor de pH, a eficiência de remoção de matéria orgânica foi baixa, inclusive com o uso de antiespumante. Assim, os testes de toxicidade foram realizados sem esse produto.

O uso do reator cilíndrico teve uma eficiência similar ao uso do reator erlenmeyer, utilizado no ensaio preliminar II. Porém, vale ressaltar que no ensaio preliminar foi ozonizado 300 mL de solução e no ensaio definitivo, 1000 mL.

Adicionalmente, embora a reação indireta (via radical hidroxila) seja mais eficaz do que a reação direta (via ozônio molecular), a seletividade do ozônio pode garantir uma degradação mais eficiente na decomposição dos tensoativos e além disso, essa decomposição está diretamente ligada a estrutura química dos tensoativos (JIN et al., 2012).

Alguns estudos (Brambillha et al., 1997; Dantas et al., 2009; Leghuga et al., 2012) sobre a influência da degradação de tensoativos catiônicos e não iônicos por ozonização mostraram que os produtos obtidos na reação com ozônio resultaram na formação de produtos menos tóxicos e mais biodegradáveis; e quanto maior a cadeia alquila, maior é a eficiência de remoção da matéria orgânica.

Dantas et al. (2009), usando dois CAQs com grupamentos benzílico, verificaram que a eficiência máxima de remoção de COT, a uma dosagem de 7,57 g de O₃ h⁻¹ e pH da solução entre 5,0 e 6,0, foi de 46% para o tensoativo de menor cadeia e 50% para o de maior cadeia. Nota-se que neste caso o tamanho da cadeia alquila possivelmente influenciou na degradação do composto.

Adicionalmente, o pH da solução teste diminuiu em todos os casos, como já demonstrado nos ensaios preliminares. A variação do pH e da condutividade nos diferentes valores de pH e tempo de 120 min, pode ser visualizada na Tabela 10.

Tabela 10 – Variação média do pH e da condutividade elétrica, antes e após 120 minutos de ozonização

pH		Condutividade (μS cm⁻¹)	
Inicial	Final	Inicial	Final
3,0	2,6	607	1378
6,0	4,4	57,1	130,6
9,0	5,5	62,1	137,50
12,0	10,7	1673	3980

Dados para experimento sem silicone. pH_i = 6,7 e Condutividade_i = 16,2 μS cm⁻¹

Fonte: O Autor, 2017.

Sendo o pH 12,0 escolhido como o mais eficiente, dentre os testados, na remoção da matéria orgânica, nota-se que após a ozonização o pH diminuiu para 10,7. De acordo com Yavuz; Kopara (2006) esse fato pode ser atribuído à geração de compostos intermediários, como ácidos orgânicos e aldeídos, durante o processo de ozonização. Como o pH final ficou acima do estabelecido pela Resolução 430 do CONAMA (2011), que estabelece o intervalo entre 5,0 a 9,0 para o lançamento de efluentes diretamente num corpo receptor, o pH precisaria ser ajustado antes do lançamento. Além disso, como no presente trabalho a solução teste não foi 100% mineralizada, existindo a possibilidade de geração de compostos ácidos durante o processo, é necessário realizar testes de ecotoxicidade.

Ainda na Tabela 10 observam-se os valores iniciais e finais da condutividade elétrica. Em todos os casos houve aumento da condutividade após o tempo de reação. Para os experimentos com pH 3,0 e 12,0 a condutividade inicial foi maior pois nestes valores de pH adicionam-se mais ácido e base para ajuste do pH. Conseqüentemente, os valores finais da condutividade foram maiores. Nota-se que os valores iniciais altos da condutividade não foram acarretados pela ozonização e sim pelo ajuste do pH. Valores altos de CE podem interferir na fisiologia dos organismos aquáticos e terrestres, mostrando mais uma vez a importância dos testes ecotoxicológicos.

3.2 Eletro-Fenton

3.2.1 Resultados preliminares

Nesta etapa, os resultados referem-se somente ao tensoativo aniônico, que foi usado como substância teste para ajuste das melhores condições de trabalho.

Como visto anteriormente nos ensaios de ozonização, concluiu-se que em pH 12,0 (reação indireta, via $\bullet\text{OH}$) melhores eficiências de remoções de COT foram obtidas. Assim decidiu-se comparar este ensaio com um outro método que

também produzisse o radical $\bullet\text{OH}$. Escolheu-se a técnica eletro-Fenton, com o uso de água oxigenada e geração de ferro *in situ*.

Foram realizados seis experimentos variando a corrente (1, 3 e 5 A) e a concentração do sal Na_2SO_4 (0,010 e 0,025 mol L⁻¹), em 1000 mL de solução teste. Todos os testes foram conduzidos sob as mesmas condições: temperatura de 23°C; pH = 3,0; volume de H_2O_2 = 2,5 ml L⁻¹; tempo de oxidação 30 min e de sedimentação 60 min. Os resultados estão descritos na Tabela 11:

Tabela 11 - Efeito da corrente aplicada e da concentração de sal, na degradação do tensoativo aniônico

Teste	[Na ₂ SO ₄] (mol L ⁻¹)	Corrente (A cm ² - ¹)	COT (mg L ⁻¹)	Eficiência (%)
1	0,010	1	16,03	56
2	0,025	1	10,85	70
3	0,010	3	20,95	42
4	0,025	3	12,11	68
5	0,010	5	9,54	73
6	0,025	5	11,08	69

Condições: pH = 3,0; tempo = 30 min; volume de H_2O_2 30% = 2,5 mL; COT_0 = 36,16 mg L⁻¹

Fonte: O autor, 2015.

A partir dos resultados obtidos pode-se observar que apenas o teste 3 ficou abaixo de 50% de eficiência na remoção da matéria orgânica. Usando a concentração de sal igual a 0,010 mol L⁻¹ e correntes de 1 e 3 A, foram obtidas as menores eficiências de remoção de COT, 56 e 42%, respectivamente. O teste 5 (concentração de sal = 0,010 mol L⁻¹ e corrente = 5A) mostrou-se discrepante, já que neste teste foi encontrada maior eficiência de remoção de COT (73%) usando menor concentração do sal. Neste caso, o resultado foi descartado já que não dá para afirmar qual fator foi determinante na redução da matéria orgânica. Já nos testes 2, 4 e 6, as eficiências encontradas não apresentaram diferença estatística significativa, revelada pelo teste *t-student*, como p-valor <0,05. Assim, observa-se que a concentração do sal de 0,025 mol L⁻¹ favoreceu mais o processo oxidativo do que a concentração de 0,010 mol L⁻¹. Sabe-se que o eletrólito de suporte melhora a condutividade da solução e acelera a transferência de elétrons (NIDHEESH; GANDHIMATHI, 2012). As intensidades de corrente na faixa de 1, 3, 5 A, foram semelhantes. Vale ressaltar que vários parâmetros influenciam no processo de EF (item 1.7.1) e que para atingir a

máxima eficiência de degradação da matéria orgânica deve-se ajustar esses parâmetros. O trabalho de Panizza et al. (2013) corrobora isso, já que os autores concluíram que a cinética de decaimento do tensoativo aniônico LAS foi influenciada em grande parte pela corrente aplicada, além da concentração de Fe^{2+} e do pH. Esses autores mostraram que o tensoativo foi quase completamente removido através dos radicais $\cdot\text{OH}$ gerados pela reação de Fenton eletroquimicamente assistida, utilizando uma corrente constante de 0,2 A, pH 3,0, 50 mg L^{-1} de Na_2SO_4 , catodo de grafite e anodo de Ti/RuO_2 , na presença de 0,3 mol L^{-1} de íons Fe^{2+} como catalisador, já que não foi utilizado eletrodo de Fe no experimento.

Já no trabalho de Koparal et al. (2006) foi verificado que o tensoativo aniônico (LAS) pôde ser removido da água de forma eficiente pelo processo de oxidação eletroquímica, utilizando eletrodo de RuO_2 , pH original da solução (5,5) e concentração de tensoativo de 10 mg L^{-1} . Verificaram também que tanto a concentração de 14,2 g L^{-1} ou 21,3 g L^{-1} do eletrólito de suporte (Na_2SO_4), podem ser aceitas como adequada para a remoção eletroquímica do LAS, uma vez que a alta condutividade favorece alta performance no processo, tendo menor consumo de energia devido a menor tensão aplicada. Além disso, o tratamento foi satisfatório pois não gerou lodo.

Diante dos resultados analisados e com base em estudos na literatura, observa-se que o uso do eletrólito de suporte (Na_2SO_4) é bastante usado nas reações eletroquímicas, porém o efeito e concentração varia para cada estudo e que o pH baixo é necessário nas reações.

3.2.2 Resultados definitivos

Após montagem técnica e ajuste no ensaio preliminar, usando um produto comercial contendo o tensoativo aniônico, resolveu-se ajustar a metodologia para os testes com o tensoativo catiônico: estudo de dois eletrólitos de suporte (NaCl e Na_2SO_4) ambos na concentração = 0,03 mol L^{-1} , pH 3,0, corrente 3A, e concentração de H_2O_2 em 1,33 g L^{-1} .

Preliminarmente foi realizado um ensaio utilizando os sais Na_2SO_4 e NaCl como eletrólitos de suporte a fim de comparar a influência na remoção do COT.

Trabalhos na literatura mostram claramente que a eficiência do eletro-Fenton depende fortemente do eletrólito de suporte, tendo grande influência na degradação e mineralização de compostos (BOCOS et al., 2017; AWAD e GALWA, 2005).

A Tabela 12 mostra os resultados da utilização dos sais, no tempo fixado de 30 mim.

Tabela 12 – Eficiência da remoção do COT da solução teste usando dois eletrólitos de suporte

Eletrólito	Eficiência de remoção do COT (%)
Na_2SO_4	37
NaCl	34

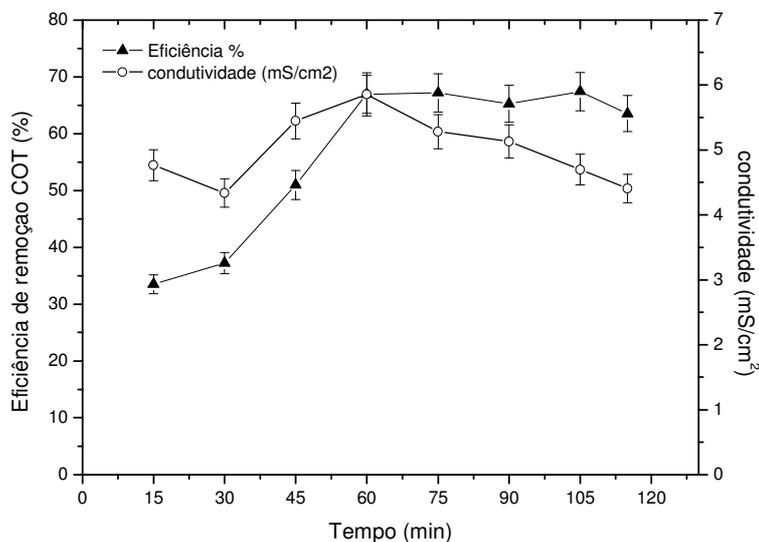
Condições: concentração dos eletrólitos = $0,03 \text{ mol L}^{-1}$, corrente 3A, $\text{H}_2\text{O}_2 = 1,33 \text{ g L}^{-1}$; pH 3,0; tempo = 30 mim; Erro padrão = 0,64.

Fonte: O Autor, 2017.

Observa-se que com 30 min de reação, obteve-se a eficiência de remoção de COT igual a 37% usando o sal Na_2SO_4 e 34% para o NaCl . Ambos não apresentaram diferença estatística significativa a partir do teste *t-student* com p-valor $<0,05$. Porém, optou-se por usar o sal Na_2SO_4 por ele ter proporcionado melhor flotação da solução teste após a reação, pois isso facilitou o processo de filtração, em papel de filtro qualitativo, para análises posteriores. Assim, todos os resultados mostrados a partir deste item foram utilizados com o sal Na_2SO_4 .

Na Figura 17 são mostradas as eficiências de remoção do COT e da condutividade, de acordo com o tempo e na Figura 18 são mostrados o aspecto da solução teste, antes e após o experimento.

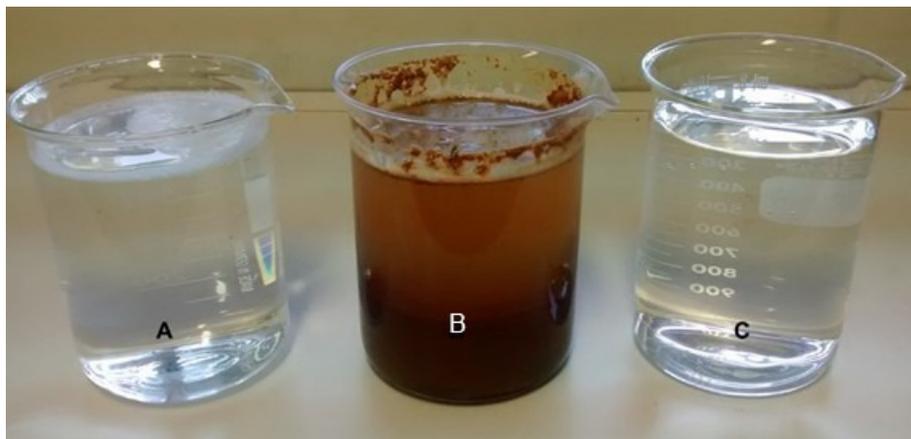
Figura 17 – Eficiência de remoção do carbono orgânico total e variação da condutividade elétrica da solução teste pelo processo de EF, de acordo com o tempo



Condições: pH 3,0; $[H_2O_2] = 1,33 \text{ g L}^{-1}$; $[Na_2SO_4] = 0,03 \text{ ml L}^{-1}$; densidade de corrente = 3A; (barra de erros representa \pm desvio padrão, $n = 3$); Erro padrão = 0,75.

Fonte: O autor, 2017.

Figura 18 – Aspecto da solução teste antes e após os experimentos de EF



Legenda: (A) solução teste antes da eletro-oxidação; (B) após eletro-oxidação, tempo de 60 min; (C) após filtração em papel de filtro qualitativo.

Fonte: O autor, 2017.

Observa-se que nos primeiros 30 minutos da reação, a remoção do COT foi lenta. A partir de 45 min, a remoção de matéria orgânica aumentou. Após 60 minutos, o equilíbrio em termos de remoção de COT foi alcançado. Assim, os

melhores resultados foram obtidos com 60 minutos de reação, obtendo eficiência de remoção de COT de cerca de 67%, correspondente a 23,67 mg L⁻¹. A partir de 60 minutos em diante, observou-se uma pequena variação na eficiência de remoção de carbono orgânico, mas não houve diferença significativa, conforme revelado pelo teste *t-student*, com p-valor <0,05.

Lissens e colaboradores (2003) obtiveram 68% de eficiência de remoção do COT para o tensoativo catiônico (cloreto de hexadeciltrimetilamônio, a 0,007 mM de concentração), utilizando eletrodo de diamante dopado com boro, corrente de 4 mA/cm² e carga aplicada de 2,7 Ah dm³. Neste estudo os autores concluíram também que o pH e a quantidade inicial de tensoativo foram os principais parâmetros de influência para degradação eletroquímica.

Um fator importante analisado neste experimento foi a condutividade. A análise de condutividade indica o teor de sólidos iônicos dissolvidos na água, estando associada à concentração de sólidos totais dissolvidos (STD) e à salinidade. Oscilações bruscas na condutividade da água, podem indicar uma possível contaminação do meio aquático por efluentes industriais, causando alterações na fauna aquática, assoreamento de rios e danos às culturas irrigadas.

Assim, foi monitorada a condutividade da solução teste ao longo do tempo, como mostra a Figura 17. A média da condutividade inicial foi de 4,791 $\mu\text{S cm}^{-1}$. Vale lembrar que a condutividade da solução teste na concentração de 0,1 mL L⁻¹, sem nenhum tratamento, é de 24,5 $\mu\text{S cm}^{-1}$. O aumento da condutividade foi devido a adição do HCl e Na₂SO₄. Observa-se no gráfico da Figura 18 oscilações da condutividade de acordo com o tempo, com um aumento máximo para 5,856 $\mu\text{S cm}^{-1}$, no tempo de 60 min. Esse aumento pode estar relacionado a geração de espécies iônicas no meio, a partir da dissociação do Na₂SO₄. Após 60 min observa-se uma queda na condutividade devido provavelmente a floculação.

Segundo Bocos et al. (2017), ao testarem três eletrólitos (NaCl, Na₂SO₄ e NaNO₃), na degradação do líquido iônico imidazol, descobriram que o aumento da condutividade da solução foi devido à dissociação (eletrólitos) como consequência das reações eletroquímicas e de Fenton. Descobriram também que o maior aumento da condutividade foi obtido quando utilizaram o eletrólito NaNO₃, pois ocorreu maior liberação de quantidades de espécies iônicas,

obtendo assim, maior eficiência de remoção do COT. Neste trabalho, os autores descobriram também que aumentando a concentração do NaNO_3 de 0,025 para 0,075 mol L^{-1} o contaminante foi totalmente removido no tempo de 45 min.

Já no trabalho de Panizza et al. (2016) o eletrólito de suporte utilizado foi o NaClO_4 , nas concentrações de 0,5 e 0,05 mol L^{-1} , devido ao fato de não gerar algumas espécies oxidantes suscetíveis de reagir com compostos orgânicos, como ocorre usando Cl^- (gerando por exemplo Cl_2) ou SO_4^{2-} (gerando $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$). Os autores conseguiram degradar o tensoativo, cloreto de cetilpiridínio, após 330 min de reação, utilizando o NaClO_4 a 0,5 mol L^{-1} , corrente de 5 mA cm^{-2} com eletrodos de diamante dopado com boro (anodo) e aço inoxidável (catodo).

Pode-se observar através destes dois trabalhos uma nova tendência no uso de eletrólitos de suporte nos tratamentos por EF, já que o Na_2SO_4 era comumente o sal mais utilizado como eletrólito de suporte (NIDHEESH e GANDHIMATHI, 2012).

Adicionalmente, o fato do NaClO_4 apresentar bom desempenho no aumento da condutividade e na aceleração da transferência de elétrons, como apresentado por Panizza et al. (2016), é importante frisar que os íons ClO_4^- são tóxicos, podendo provocar danos ao ambiente e aos organismos vivos (MOREIRA et al., 2017). Assim, é necessário cada vez mais agregar aos ensaios eletro-oxidativos, os ensaios ecotoxicológicos.

Durante o experimento, também foi monitorado o pH da solução teste. O pH inicial foi 3,0, como mencionado anteriormente. Foi observado, após as reações, um aumento no pH para todos os tempos, conforme Tabela 13.

Tabela 13 – Variação média do pH a cada 15 min de eletro-oxidação da solução teste

Tempo (min)	pH final
15	4,2
30	4,9
45	6,5
60	5,9
75	5,8
90	5,8
105	5,0
115	6,2

Fonte: O Autor, 2017.

O fato do pH ter aumentado pode estar relacionado a hidrólise dos íons de ferro, gerando hidróxido férrico. Estes resultados indicam que durante a eletro-oxidação o pH deve ser monitorado e ajustado, se necessário. Adicionalmente, o aumento do pH durante o processo de EF leva à eletrocoagulação, pelo qual os poluentes são removidos por atração eletrostática e/ou complexação de reações devido à conversão de íons Fe^{2+} e Fe^{3+} a moléculas do tipo $\text{Fe}(\text{OH})_n$ (MOLLAH et al., 2001).

O pH é um fator extremamente sensível para os experimentos de EF, pois uma pequena variação, pode acabar prejudicando o processo. Sabe-se que o pH ácido é favorável para a produção de H_2O_2 , mas segundo Wang et al. (2010), as espécies de ferro podem formar complexos estáveis com o H_2O_2 em valores de pH muito baixos, levando a desativação de catalisadores. Conseqüentemente, a eficiência da oxidação diminui drasticamente.

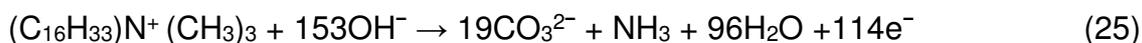
Por outro lado, em um pH mais alto, a eficiência do processo EF diminui rapidamente, especialmente $\text{pH} > 5,0$. Isto é devido ao fato do H_2O_2 ser instável em solução básica. O H_2O_2 se decompõe rapidamente em oxigênio e água em pH neutro (WANG; LEMLEY, 2001).

No trabalho de Daneshvar et al. (2008), descobriu-se que dependendo do tipo de contaminante, até a substância que se usa para ajustar o pH pode interferir no processo. Eles sugeriram o uso do ácido perclórico ao invés do ácido clorídrico ou sulfúrico para obter a remoção ideal do corante.

Novamente sobre o trabalho de Bocos et al. (2017), foi verificado que o pH da solução foi mantido constante, em torno de 3. Os autores explicam que foi devido ao fato dos íons H^+ terem sido consumidos pela reação de redução do oxigênio, já que o H_2O_2 foi gerado eletroquimicamente *in situ*, através da aeração contínua ($0,75 \text{ L min}^{-1}$) na superfície do catodo.

Em contrapartida, Lissens et al. (2003) observaram também o comportamento do pH durante os experimentos, encontrando diferença significativa na degradação de tensoativos sob condições inicialmente neutras, ácida (pH 4,0) e alcalina (pH 10,0). Neste trabalho, os autores encontraram maiores eficiências de remoção do COT (83% para o tensoativo aniônico e 68% para o tensoativo catiônico) em pH alcalino, com o eletrodo de diamante dopado com boro, relatando que condições alcalinas promovem claramente a combustão

eletroquímica do tensoativo. Eles retrataram a oxidação do tensoativo pela seguinte equação:

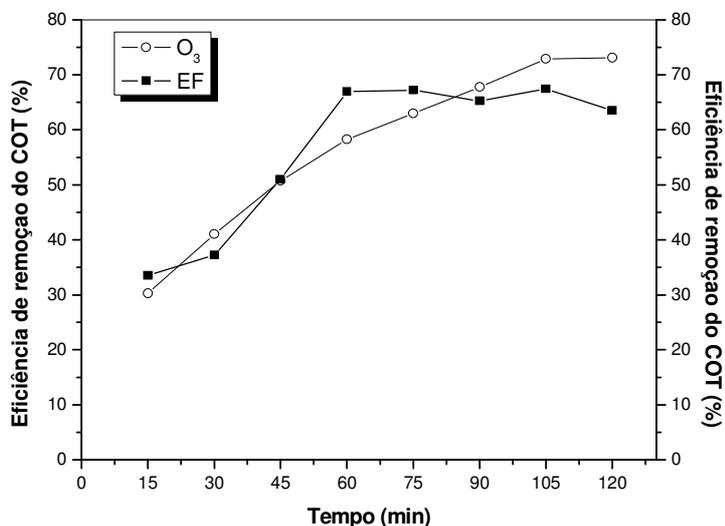


É possível observar que não há unanimidade na literatura sobre qual é o melhor pH e melhor eletrólito para os experimentos de EF. O que se sabe é que o tipo de eletrodo, tipo de contaminante, tempo e concentração do eletrólito, influenciam muito nos resultados.

Todos os trabalhos referenciados, geram o agente oxidante *in situ*, através de borbulhamento de oxigênio, e utilizam eletrodos de platina e diamante dopado com boro, como anodo, e de carbono, como catodo. Neste trabalho, visando baratear os custos, optou-se pela adição de H_2O_2 e geração do ferro *in situ*, através do uso de eletrodos de ferro, com corrente alternada. Desta forma, os resultados não podem ser comparados porque são metodologias diferentes, porém acredita-se que a adição de H_2O_2 não tenha sido suficiente para geração do radical hidroxil, necessário para mineralização total dos compostos.

Por fim, foi feito um comparativo entre os resultados obtidos após a ozonização e EF nos ensaios definitivos. Comparando as eficiências de remoção do COT mostradas nos gráficos das Figuras 16 e 18, observa-se um comportamento semelhante nos primeiros 15 minutos, onde ambos tiveram aproximadamente 30% de eficiência na remoção de COT. No entanto, a resposta com EF foi mais rápida, pois a eficiência máxima foi alcançada após 60 minutos de reação, enquanto na ozonização os melhores resultados foram obtidos apenas a partir de 105 min, como pode ser observado na Figura 19.

Figura 19 – Comparação da eficiência de remoção do carbono orgânico total da solução teste pelo processo de ozonização e EF, de acordo com o tempo



Condições: O₃: pH 12,0.

EF: pH 3,0; [H₂O₂] = 1,33 g L⁻¹; [Na₂SO₄] = 0,03 ml L⁻¹; densidade de corrente = 3A;

Erro padrão = 0,29.

Fonte: O autor, 2017.

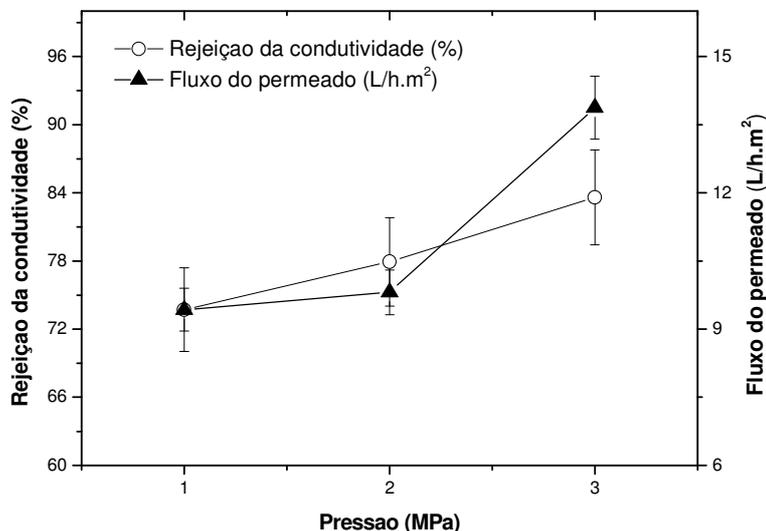
Esse fato pode estar relacionado ao volume de H₂O₂ usado no início da reação, gerando •OH, pois para a ozonização, o ozônio é adicionado lentamente ao sistema a partir das descargas elétricas das moléculas de oxigênio. O teste *t-student*, com p-valor <0,05, revelou diferença significativa entre os melhores resultados encontrados nas duas técnicas (67% EF e 73% ozonização), mostrando assim que a ozonização apresenta vantagem na remoção da matéria orgânica presente na solução teste. Um outro dado importante é a alta condutividade encontrada nas duas técnicas, sendo um fator a ser considerado, já que o excesso de íons pode prejudicar a fisiologia da biota.

3.3 Sistema combinado EF+OI

Embora os melhores resultados obtidos nos ensaios de ozonização e EF tenham ficado com uma elevada carga de condutividade, o sistema combinado EF+OI foi empregado apenas para a técnica EF porque ela se mostrou tóxica para as espécies utilizadas nos ensaios de ecotoxicidade, como poderá ser verificado a partir do item 3.4.2. Os subprodutos formados após os experimentos de EF, somados a elevada condutividade, podem ser interferentes para os testes de ecotoxicidade, tendo em vista que os organismos aquáticos são oriundos de água doce.

Assim, partindo do melhor resultado encontrado no experimento de EF, onde foi obtido um COT de 23,69 mg L⁻¹ (equivalente a 67% de eficiência), no tempo de 60 min, novos experimentos foram realizados para obter volume suficiente para passar na membrana de osmose inversa. O principal objetivo do uso combinado EF+OI foi produzir um permeado com níveis baixos de salinidade. Assim, foi verificada a rejeição de sais (Fe e Na) através da condutividade e absorção atômica. A eficiência de rejeição da condutividade é mostrada na Figura 20.

Figura 20 – Valores médios da rejeição da condutividade elétrica e fluxo do permeado em função das pressões operadas no sistema, de 1 a 3 MPa



Condições: Condutividade inicial = $5856 \mu\text{S cm}^{-1}$ (Barra de erros representa \pm desvio padrão, $n = 3$).

Fonte: O autor, 2017.

Em todas as pressões de alimentação testadas, o uso de membrana de osmose inversa promoveu eficiências de remoção de condutividade significativas, superiores a 70%.

Ao aumentar a pressão, a eficiência de rejeição da condutividade também aumentou, atingindo, a 3 MPa, o valor de aproximadamente 83%. No entanto, a estatística do teste *t-student*, com p-valor $<0,05$, mostrou que não houve diferença significativa entre as pressões de 2 e 3 MPa. As melhores eficiências encontradas com as pressões mais elevadas mostram que durante a permeação não aconteceram alterações mecânicas na superfície da membrana. Além disso, a rejeição da condutividade acima de 80% é suportada pelo elevado grau de dessalinização desta membrana (99,5% com NaCl) a 25°C , conforme o fabricante *Trisep Corporation*®.

Além disso, é possível observar, também na Figura 20, a variação do fluxo de permeado de acordo com as pressões utilizadas. Os valores calculados a partir da equação (21) mostram: 9,43; 9,81 e 13,87 L / h.m², para pressões de 1,

2 e 3 MPa, respectivamente. De acordo com Habert et al., 2006, quanto maior a pressão, maior o fluxo de permeado, uma vez que a pressão é a força motriz do processo. De acordo com o teste *t-student*, não há diferença significativa entre as pressões 1 e 2 MPa.

Um outro ponto importante a ser mencionado é o pH. Durante os experimentos de EF o pH aumentou, como mostrado na Tabela 13. Após os experimentos de osmose, o pH quase não variou, permanecendo na faixa de 6,0 a 6,8, para pressão de 3Mpa. Este resultado é importante, pois a solução teste após tratamento ainda se enquadra na resolução CONAMA 430 (2011), para este parâmetro.

Em vista dos resultados da rejeição da condutividade e do fluxo de permeado, a melhor pressão de operação escolhida para a análise de absorção atômica e para os testes de toxicidade foi de 3 MPa no tempo de 180 min.

A rejeição da condutividade pode ser observada pela análise de espectrometria de absorção atômica, como mostra a Tabela 14.

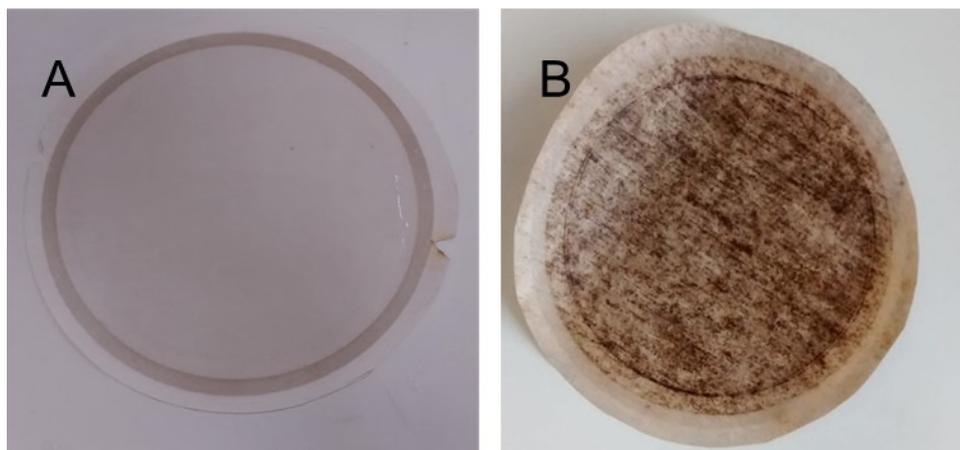
Tabela 14– Concentração de íons antes e depois dos experimentos de osmose inversa

Íons	Após EF	Após EF+OI	Eficiência de remoção (%)
Na ⁺ (mg L ⁻¹)	1020,30	153,50	85
Fe ³⁺ (mg L ⁻¹)	14,55	0,02	99

Fonte: O autor, 2017.

O processo combinado EF+OI foi eficiente na remoção dos sais dissolvidos, considerando que a membrana limita a passagem desses íons através da sua matriz, refletida pela baixa concentração de sódio e ferro no permeado. Para o sódio, a eficiência de remoção foi de 85% e para o ferro foi de 99%. A concentração de 14,55 mg L⁻¹ de ferro obtida ao final do processo de filtração foi satisfatória também para a legislação. Esta concentração está dentro dos padrões de lançamento de efluentes estabelecido de acordo com a norma NT-202.R-10 (Estadual) e CONAMA 430/2011 (Federal), que indicam como concentração máxima o valor de 15,0 mg L⁻¹ para o ferro dissolvido. A Figura 21 mostra o aspecto da membrana após os experimentos.

Figura 21 – Aspecto da membrana de OI após os experimentos



Fonte: O autor, 2017.

Observa-se que foi formado um depósito de substâncias sobre toda a membrana após todos os experimentos, o que pode diminuir a vida útil do material.

Na literatura, um trabalho de revisão aponta a incrustação nas membranas de osmose inversa como sendo um dos principais desafios para o desempenho das mesmas. Sabe-se que a tecnologia de membrana de osmose inversa é uma das tecnologias mais importantes para tratamento de água. Porém, a incrustação de membrana é uma questão inevitável. Problemas associados a incrustação levam a uma maior pressão de operação, queda de fluxo, limpeza química frequente e vida útil mais curta da membrana (JIANG et al., 2017).

Adicionalmente, para efeito comparativo, foi realizada nova medida de COT, de acordo com os tempos estudados, como mostra a tabela 15.

Tabela 15 – Eficiência de remoção do COT após o processo combinado EF+OI – pressão de 3 MPa

Tempo	COT (mg L⁻¹)	Eficiência de remoção (%)
30	3,199	86
60	5,988	75
90	5,748	76
120	5,469	77
150	7,228	69
180	5,377	77

Fonte: O autor, 2017.

Partindo de uma eficiência de remoção de COT de 67% para o ensaio de EF, nota-se a partir da Tabela 15, que no tempo de 30 min encontrou-se 86% de remoção e no tempo de 180 min, 77%. A membrana utilizada no presente estudo tem mais afinidade por compostos inorgânicos do que orgânicos, tanto que a eficiência de remoção dos sais, ficou acima de 85% nos resultados de absorção atômica (Tabela 14). Os subprodutos formados após os experimentos de EF não foram totalmente retidos pela membrana de OI. Mas, o tratamento combinado EF+OI mostra elevada eficiência na remoção da matéria orgânica quando comparada somente ao EF. É válido ressaltar que os sais não estão presentes na matriz da solução teste inicial (cloreto de hexadeciltrimetilamônio), estes são adicionados para garantir a condutividade elétrica do meio para a etapa da eletro-oxidação. Portanto, se faz necessário o uso da osmose inversa como etapa posterior ao tratamento EF empregado inicialmente.

Na literatura, trabalhos sobre rejeição de tensoativos utilizando membrana de osmose inversa, são escassos. Encontram-se trabalhos voltados para os problemas encontrados nas operações com membrana, como a incrustação (CHEN et al., 2016) e para a remoção de tensoativos utilizando outras membranas, como de ultra e nanofiltração (FERELLA et al., 2013).

No trabalho de Ferella e colaboradores (2013) utilizou-se membranas de nano e ultrafiltração associado à ozonização, para o tratamento de efluentes oriundos de processos industriais. Os autores demonstraram que a membrana de nanofiltração apresentou melhor tratamento, com coeficientes de rejeição de 94% para demanda química de oxigênio (DQO), 9% para íons Cl^- , 31% para sólidos totais dissolvidos (STD) e 47% para tensoativos. Nota-se que neste trabalho a eficiência de remoção do tensoativo não passou de 50%, sendo o contaminante mais recalcitrante no efluente, junto com o cloreto.

Segundo Fujioka et al. (2013) a rejeição de contaminantes depende muito da morfologia e estrutura da superfície da membrana, como tamanho do poro e espessura da camada ativa.

3.4 Ensaios de ecotoxicidade

3.4.1 Teste de sensibilidade

Paralelamente aos testes de toxicidade foram realizados testes de sensibilidade para a alga *Pseudokirchneriella subcapitata* e para o microcrustáceo *Daphnia similis*.

Quanto à sensibilidade para a alga foram realizados apenas três testes com a substância de referência KCl. Os resultados podem ser visualizados na Tabela 16.

Tabela 16 – Cl_{50} e intervalo de confiança para os testes de sensibilidade com *P. subcapitata* à substância de referência KCl

Nº de testes	Cl_{50} 96 h, KCl mg L⁻¹
1	32,48
2	25,79
3	29,60
Média	29,29
Desvio padrão	3,36
CV* (%)	11

* Coeficiente de variação = desvio padrão/média

Fonte: O autor, 2017.

Os testes mostram valores próximos de Cl_{50} e coeficiente de variação inferior a 30%, confirmando a sensibilidade deste organismo-teste.

Já para os ensaios de sensibilidade com *Daphnia similis* foram feitos 9 ensaios, conforme a Tabela 17.

Tabela 17 – CE₅₀ e intervalo de confiança para os testes de sensibilidade com *D. similis* à substância de referência KCl

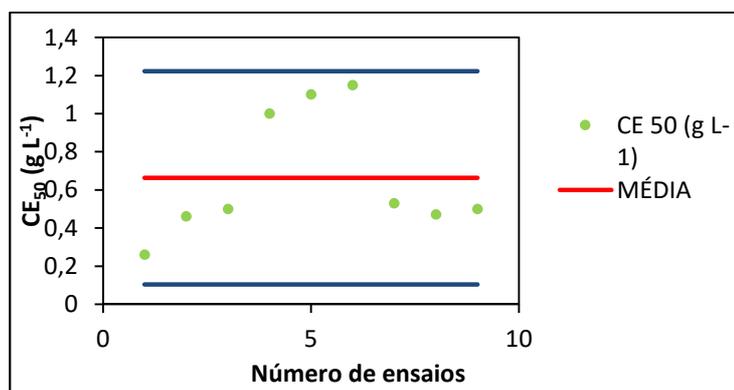
Nº de testes	CE ₅₀ 48 h, KCl g L ⁻¹
1	0,26
2	0,46
3	0,5
4	1
5	1,1
6	1,15
7	0,53
8	0,47
9	0,5
Média	0,663
Desvio padrão	0,28
CV* (%)	42,2

* Coeficiente de variação = desvio padrão/média

Fonte: O autor, 2017.

A Figura 22 mostra a carta controle com os desvios-padrão (superior e inferior à média, 2σ). Embora o coeficiente de variação tenha passado de 30%, não tiveram a ocorrência de sete resultados consecutivos de um mesmo lado da linha de tendência central (média).

Figura 22 – Carta-controle para os ensaios com *D. similis*



Fonte: O autor, 2018.

3.4.2 Teste de ecotoxicidade crônica com microalga *Pseudokirchneriella subcapitata*

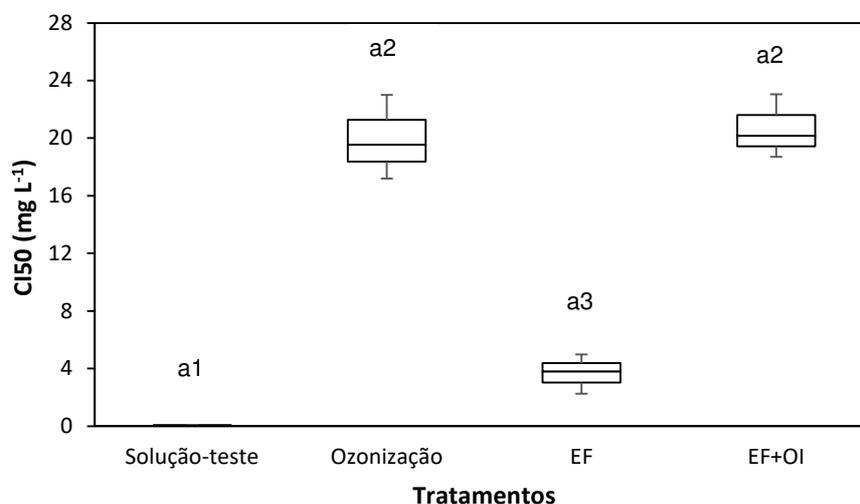
Os testes com a microalga *P. subcapitata* foram realizados com os melhores resultados encontrados nos experimentos e com a solução teste antes do tratamento.

A concentração da solução teste, contendo o tensoativo cloreto de hexadeciltrimetilamônio, que inibiu 50% da população de algas (Cl_{50}) foi de 0,045 mg L⁻¹. Segundo Vonlanthen e colaboradores (2011), o crescimento das algas é muito sensível à presença de CAQs. Quando os tensoativos entram nas células, eles podem afetar as estruturas da molécula de clorofila, inibindo a capacidade fotossintética das algas.

No trabalho de Fernandez-Serrano et al. (2014) sobre a toxicidade de tensoativos iônicos e não iônicos, descobriu-se que a alga foi o organismo mais tolerante aos compostos, quando comparada a crustáceo, *Daphnia magna*, e a bactéria, *Vibrio fischeri*. Descobriram também que a toxicidade dos tensoativos está relacionada à cadeia alquila hidrofóbica, ao grau de etoxilação e a concentração micelar crítica dos tensoativos. Sobre a cadeia hidrofóbica, quanto menor a parte alquila, menor é a toxicidade.

Após os tratamentos, os resultados calculados em termos de Cl_{50} revelaram que a toxicidade crônica para as microalgas diminuiu. A Figura 23 e a Tabela 20 mostram os resultados expressos em função dos valores Cl_{50} (mg L⁻¹). É possível observar que em todos os casos houve aumento nos valores de Cl_{50} : 18,375 mg L⁻¹ para ozonização, 3,025 mg L⁻¹ para EF e 19,435 mg L⁻¹ para EF+OI). O fato da Cl_{50} ter aumentado para todos os tratamentos, prova que durante os processos não foram gerados produtos mais tóxicos.

Figura 23 – Distribuição dos resultados em gráfico box-plot para ecotoxicidade crônica da solução teste antes e após os tratamentos com alga *P. subcapitata*



Condições: ozonização em pH 12,0, tempo 120 min; EF em pH 3,0, tempo 60 min, corrente 3A, Na₂SO₄ 0,03 mol L⁻¹, H₂O₂ 1,33 g L⁻¹; EF+OI, tempo 180 min, pressão 3 MPA; (barra de erros representa \pm desvio padrão, n = 3).

Letras diferentes (a1, a2, a3) significam diferenças significativas para p < 0,05 entre as concentrações (teste de *Tukey* - comparação de médias dos tratamentos).

Fonte: O autor, 2017.

De acordo com o teste de *Tukey*, com p valor < 0,05, a ozonização e EF+OI não apresentaram diferenças estatísticas, sendo os melhores tratamentos.

Tabela 18 – Estatística descritiva para os valores de CI₅₀ dos ensaios de toxicidade crônica da solução teste antes e após os tratamentos com alga *P. subcapitata*

Parâmetros	Q1	Mediana	Q3
Solução teste	0,0265	0,0165	0,019
Ozonização	18,375	1,175	1,725
EF	3,025	0,775	0,59
EF+OI	19,435	0,725	1,44

Legenda: Q1 (quartil inferior), são definidos como os valores abaixo dos quais estão um quarto dos dados. Mediana (ou segundo quartil) é definida como o valor que divide os dados ordenados ao meio. Q3 são definidos como os valores abaixo dos quais estão três quartos dos dados.

Fonte: O autor, 2017.

Em relação ao tratamento por EF, os subprodutos formados após a eletro-oxidação, associados a elevada condutividade provenientes do HCl e Na₂SO₄, podem ter prejudicado a multiplicação algal.

Panizza et al. (2016) retratam que devido à presença de íons cloreto na molécula do cloreto de dodecilpiridínio, compostos organoclorados podem ser formados durante a eletrólise, resultando em um aumento na toxicidade da solução e aos subprodutos formados após a reação. Este fato ressalta ainda mais a importância do tratamento combinado EF+OI.

3.4.3 Teste de fitotoxicidade com sementes de alface *Lactuca sativa*

Para avaliar a fitotoxicidade da solução teste antes e após os tratamentos, avaliou-se a taxa de germinação (% G) e o índice de crescimento da radícula (ICR). As taxas de germinação das sementes de alface (*Lactuca sativa*) nos tratamentos, incluindo a solução teste sem tratamento, são apresentadas na Tabela 19.

Tabela 19 – Teste de fitotoxicidade com sementes de alface (*Lactuca sativa*) mostrando a taxa de germinação para todos os tratamentos

Amostras	Taxa de germinação (%)
CN	90
Solução teste	85
Ozonização	87
EF	78
EF+OI	88

Condições: ozonização em pH 12,0, tempo 120 min; EF em pH 3,0, tempo 60 min, corrente 3A, Na₂SO₄ 0,03 mol L⁻¹, H₂O₂ 1,33 g L⁻¹; EF+OI, tempo 180 min, pressão 3 MPA;

Fonte: O autor, 2017.

Ressalta-se que a solução teste, sem tratamento, não impediu a germinação das sementes. Porém, ao final do ensaio de 120 horas, observou-se que o desenvolvimento das plântulas foi desfavorável não mostrando potencial para continuar seu desenvolvimento e dar origem a plantas normais.

De acordo com a Figura 24, nota-se claramente o impacto da solução teste no desenvolvimento da plântula, representada por B.

A Figura 24 (C, D e E) mostra também que após os tratamentos, as sementes de alface apresentaram crescimento radicular positivo, embora apresentassem menor comprimento radicular quando comparadas ao grupo CN (Figura 24 (A)).

Figura 24 – Comparação do desenvolvimento radicular das sementes de alface (*Lactuca sativa*) antes e após os tratamentos



Legenda: A) CN; B) solução teste; C) ozonização; D) EF; E) EF+OI.

Fonte: O autor, 2017.

De acordo com a Associação de analistas oficiais de sementes (AOSA, sigla em inglês), uma semente é considerada normal quando o sistema radicular consiste em uma raiz principal e longa (CFIA, 2012). Já a Associação internacional de teste com sementes (ISTA, sigla em inglês, 1999), diz que uma raiz saudável geralmente possui pelos absorventes radiculares bem desenvolvidos. No presente trabalho, foi observado (embora não seja visível na figura 24) a presença dos pelos absorventes na amostra controle e em todos os tratamentos, porém nos tratamentos os pelos foram menos densos. Esses pelos são importantes pois ajudam na absorção de água e sais minerais.

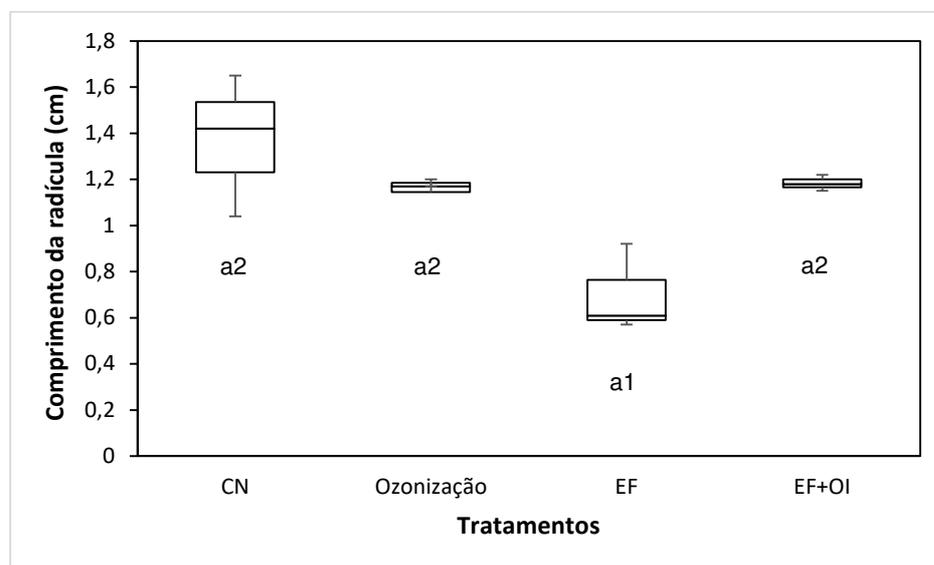
De Bruin e colaboradores (2017) ao estudarem os efeitos do tensoativo não iônico, nonilfenol, na germinação de sementes de alface, descobriram que o composto prejudicou o crescimento dos pelos nas radículas, sendo que em concentrações mais elevadas, $12,8 \text{ mg L}^{-1}$, os pelos foram mais curtos e menos

densos. Verificaram também que o tecido da raiz é bastante sensível ao tensoativo. O nonilfenol é um tensoativo investigado há bastante tempo, sendo enquadrado como um disruptor endócrino. No ano de 2010 a agência de proteção ambiental americana proibiu o uso do nonilfenol em detergentes. Nos países emergentes, como o Brasil, ainda são bastantes utilizados. O nonilfenol pode interferir metabolicamente na germinação, interrompendo a integridade da membrana, seguido de extravasamento e alteração no equilíbrio químico e bioquímico do citoplasma (WEINBERGER; GREENHALGH, 1984).

Os tensoativos aniônicos e não iônicos são bastante estudados na literatura. A maior preocupação é dada aos tensoativos não iônicos (nonilfenol) pois são amplamente aplicados no setor industrial agrícola e por serem reportados como disruptores endócrinos (DE BRUIN et al. 2017). Porém, nota-se a partir desta tese que a toxicidade da solução teste, contendo o cloreto de hexadeciltrimetilamônio, foi extremamente alta como mostra a Figura 24, revelando assim que a preocupação deve ser dada as outras classes de tensoativos, como os catiônicos.

Adicionalmente, a Figura 25 mostra os valores médios do comprimento da radícula. O comprimento médio no grupo controle negativo foi de 1,31 cm, enquanto que para os tratamentos com O₃, EF e EF+OI foram: 1,16, 0,70 e 1,18 cm, respectivamente. Estes resultados mostram que durante os processos oxidativos não foram gerados mais compostos tóxicos que evitariam a germinação e desenvolvimento de sementes de alface. Assim como nos testes com as algas, os tratamentos ozonização e EF+OI foram os menos tóxicos para o desenvolvimento das sementes em termos de comprimento da radícula, quando comparado ao EF.

Figura 25 – Distribuição dos resultados em gráfico box-plot para fitotoxicidade da solução teste antes e após os tratamentos com sementes de alface (*Lactuca sativa*)



Condições: CN = controle negativo (água destilada); ozonização em pH 12,0, tempo 120 min; EF em pH 3,0, tempo 60 min, corrente 3A, Na₂SO₄ 0,03 mol L⁻¹, H₂O₂ 1,33 g L⁻¹; EF+OI, tempo 180 min, pressão 3 MPa; (barra de erros representa ± desvio padrão, n = 3).

Letras diferentes (a1, a2) significam diferenças significativas para p < 0,05 entre as concentrações (teste de *Tukey* - comparação de médias dos tratamentos).

Fonte: O autor, 2017.

Observa-se que o CN não apresentou diferença estatística significativa quando comparado aos tratamentos por O₃ e EF+OI. A partir da Tabela 20 observa-se melhor os valores representados na Figura 25.

Tabela 20 – Estatística descritiva para os valores do comprimento das radículas nos ensaios de fitotoxicidade

Parâmetros	Q1	Mediana	Q3
CN	1,23	0,19	0,115
Ozonização	1,145	0,025	0,015
EF	0,59	0,02	0,155
EF+OI	1,165	0,015	0,02

Legenda: Q1 (quartil inferior), são definidos como os valores abaixo dos quais estão um quarto dos dados. Mediana (ou segundo quartil) é definida como o valor que divide os dados ordenados ao meio. Q3 são definidos como os valores abaixo dos quais estão três quartos dos dados.

Fonte: O autor, 2017.

A Tabela 21 mostra o resultado do índice de crescimento da radícula (RGI) para cada tratamento. Os cálculos foram realizados de acordo com a equação 24. De acordo com a classificação das categorias, os resultados do ICR mostraram que o tratamento de ozonização e EF+OI não tiveram efeitos adversos significativos nas sementes de alface. Por outro lado, o tratamento EF inibiu o alongamento da radícula, corroborando com os resultados anteriores. No trabalho de Da Silva et al. (2015) sobre a degradação do tensoativo nonilfenol etoxilado por processos oxidativos avançados, descobriu-se que o tratamento de oxidação eletroquímica foto-assistida produziu compostos intermediários que causaram toxicidade para as sementes de alface.

Tabela 21 – Teste de fitotoxicidade com sementes de alface (*Lactuca sativa*) mostrando a média do ICR, para todos os tratamentos

Amostras	ICR*
CN	-
Ozonização	0,88
EF	0,53
EF+OI	0,90

Legenda: *Categorias do ICR (índice de crescimento relativo):

- 0 < ICR < 0,8 inibição da taxa de alongamento radicular
- 0,8 ≤ ICR ≤ 1,2 sem efeitos significativos
- > 1,2 ICR estimulação da taxa de alongamento

Fonte: O autor, 2017.

Neste experimento, a solução teste antes do tratamento não permitiu a formação de radículas, mas após os processos oxidativos, a toxicidade diminuiu, permitindo o alongamento da raiz. Como foi observado nos experimentos com as microalgas, o tratamento por ozonização e EF+OI foram os mais eficientes.

3.4.4 Teste de ecotoxicidade aguda com microcrustáceo *Daphnia similis*

Assim como nos ensaios anteriores, a solução teste mostrou-se também bastante tóxica para os microcrustáceos (*Daphnia similis*). Porém, neste ensaio foi observada uma toxicidade ainda maior causando a letalidade em todos os

organismos expostos nas variadas concentrações, não sendo possível achar a CE_{50} , após 48 horas de exposição, conforme mostra a Tabela 22.

Tabela 22 – Registro dos dados do ensaio de ecotoxicidade para *D. similis* da solução teste

Concentração da solução teste (%)	Nº total de organismos*	Nº total de organismos mortos*	pH	OD	Percentual de imobilidade
100	20	20	7,1	8,8	100
50	20	20	7,5	8,8	100
25	20	20	7,6	8,7	100
12,5	20	20	7,6	8,4	100
6,25	20	20	7,5	8,4	100
3,125	20	20	7,5	8,4	100

Legenda: Número total de organismos*: equivalente a soma dos 4 tubos de ensaio, contendo em cada, 5 organismos. Solução teste na concentração de 22,8 mg L⁻¹ (0,1 ml L⁻¹). Controle: água de diluição. CE_{50} (Concentração efetiva que causa efeito agudo a 50% dos organismos) não calculável, devido as dificuldades operacionais encontradas, como por exemplo trabalhar com concentração muito baixas.

Fonte: O Autor, 2017.

A Norma 12713 sugere o uso de seis concentrações para que se ache a CE_{50} , porém, neste caso não foi possível achar a CE_{50} com apenas seis diluições. Foram feitos mais ensaios chegando até a concentração de 0,097656625 %, equivalente a 0,02 mg L⁻¹, e mesmo assim não foi possível encontrar a concentração efetiva que causasse efeito em 50% dos microcrustáceos, evidenciando, portanto, que a CE_{50} deste tensoativo estaria compreendida abaixo deste valor. O pH e o oxigênio dissolvido das soluções-teste não sofreram grandes alterações no intervalo de tempo entre o início e o final dos testes. Portanto, não foram essas as variáveis que afetaram a sobrevivência dos organismos-teste.

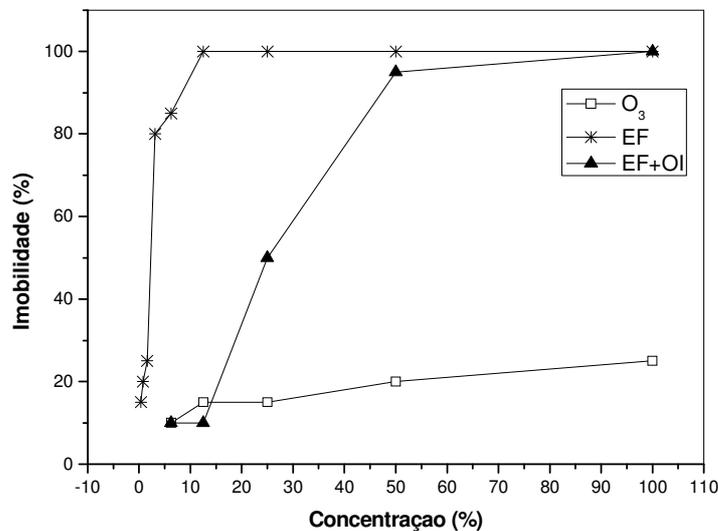
Este fato mostra que a sensibilidade das *D. similis* à solução teste é alta. Além disso, ressalta-se ainda mais a importância no tratamento destes compostos antes de serem liberados nos corpos receptores.

Estudos mostram que espécies diferentes apresentam sensibilidades diferentes para o mesmo o CAQ e organismos pertencentes ao mesmo gênero podem apresentar sensibilidades diferentes ao mesmo contaminante, como é o caso entre as espécies *D. magna* e *D. similis* (ZHANG et al., 2015). A maioria

dos trabalhos na literatura, investigando tensoativos, utilizam a *D. magna* como organismo representante dos crustáceos, já que esta espécie apresenta larga distribuição no hemisfério norte. (LECHUGA et al., 2016; LAVORGNA et al., 2016; ZHANG et al., 2015; GARCÍA et al., 2001; SANDBACKA et al., 2000;). No trabalho de Sandbacka et al. (2000) a CE_{50} (24 h) para *D. magna* é $0,058 \text{ mg L}^{-1}$ utilizando o CAQ, brometo de hexadeciltrimetil amônio. Já no trabalho de Lavorgna e colaboradores (2016), a CE_{50} (48 h) para *D. magna* é $0,04 \text{ mg L}^{-1}$, porém para o cloreto de benzalcônio. O tempo de reação e o tipo de tensoativo são diferentes, porém a CE_{50} apresentou praticamente a mesma concentração efetiva. Ainda de acordo com a literatura, no trabalho de García et al. (2001) a CE_{50} (24 h) foi de $0,22 \text{ mg L}^{-1}$ para o tensoativo cloreto de hexadecildimetilamônio, também para *D. magna*. Verifica-se que para este tensoativo, a toxicidade foi menor, mostrando que o tipo de cadeia do tensoativo, influencia na toxicidade. Wong et al. (1997) ao estudarem a toxicidade aguda de tensoativos etoxilado para *D. magna*, relataram que o aumento do comprimento da cadeia alquila dos tensoativos é diretamente proporcional ao aumento da toxicidade para organismos aquáticos, sendo as *Daphnias* os invertebrados mais sensíveis.

Assim, como forma de avaliar a toxicidade da solução teste após os tratamentos, foram realizados ensaios seguindo a mesma dinâmica das concentrações apresentada na Tabela 22. O percentual de imobilidade e a CE_{50} são mostrados na Figura 26 e Tabela 23, respectivamente. De forma análoga aos testes com as microalgas, os valores de CE_{50} são indiretamente proporcionais à toxicidade, ou seja, o aumento da CE_{50} após os tratamentos (O_3 , EF e EF+OI) indicam a redução da toxicidade aguda.

Figura 26 – Percentagem de imobilidade dos cladóceros *D. similis*, durante os testes de toxicidade aguda após os tratamentos



Condições: ozonização em pH 12,0, tempo 120 min; EF em pH 3,0, tempo 60 min, corrente 3A, Na₂SO₄ 0,03 mol L⁻¹, H₂O₂ 1,33 g L⁻¹; EF+OI, tempo 180 min, pressão 3 MPa

Fonte: O autor, 2017.

Observa-se na Figura 26 que a ozonização foi o melhor tratamento, sendo o menos tóxico para os microcrustáceos. Na concentração de 100% da solução teste, o percentual de organismos imóveis foi de apenas 25%. Este resultado mostra claramente que após a ozonização não foram gerados compostos mais tóxicos e que para este teste não há CE₅₀ pois nesta concentração máxima, dos 20 organismos totais, apenas 5 morreram. A menor concentração utilizada foi de 6,25%, onde o percentual de imobilidade foi 10%.

Comparando os tratamentos EF e EF+OI nota-se um comportamento similar nas concentrações de 100 e 50%, imobilizando praticamente todos os organismos. A partir da concentração de 12,5% o percentual de organismos imóveis cai bruscamente para o tratamento EF+OI, chegando ao percentual de imobilidade de 10%. Para o tratamento EF foi necessário trabalhar com concentrações menores até chegar na CE₅₀. O número de organismos imóveis só diminuiu efetivamente com concentrações abaixo de 1,5625%, mostrando que mesmo tendo diminuído a toxicidade da solução teste, este tratamento ainda apresentou uma carga tóxica para os microcrustáceos.

Tabela 23 – Valores de CE₅₀ da solução teste após os tratamentos para o cladóceros *D. similis*, em testes de toxicidade aguda

Amostra	CE ₅₀ 48h (%)
Ozonização	NT*
EF	2,04 (1,6 – 2,6)
EF+OI	24,52 (20,00 – 30,07)

CE₅₀ obtida estatisticamente através do método *Trimmed Spearman Karber*.

NT: não tóxico.

Intervalos de confiança a 95% entre parênteses.

Fonte: O Autor, 2017.

De acordo com a Tabela 23, o tratamento por ozonização não apresentou CE₅₀, sendo caracterizado como não tóxico. Este resultado mostra que a ozonização foi eficiente na remoção da toxicidade, sendo coerente com os resultados encontrados para as microalgas e sementes de alface.

Embora a CE₅₀ tenha sido expressa em porcentagem, já que a Norma 12713 da ABNT determina esta unidade para efluentes e amostras líquidas, os valores da CE₅₀ em mg L⁻¹ correspondentes a 2,04% (EF) e 24,52% (EF+OI) são aproximadamente: 0,525 e 5,70, respectivamente. É possível observar uma grande diferença entre os dois tratamentos. O valor aproximado de 0,525 mg L⁻¹ para o tratamento EF é muito baixo, mostrando que os subprodutos, associados a alta condutividade, podem ter interferido no desenvolvimento dos microcrustáceos, além é claro deles serem mais sensíveis.

Já para o tratamento combinado EF+OI, a CE₅₀ de 24,52% não significa toxicidade. Este fato pode estar relacionado a qualidade do permeado, ou seja, baixa concentração salina, já que as membranas de osmose inversa apresentam elevadas taxas de rejeição. Assim, o desenvolvimento das *Daphnias* pode ter sido prejudicado pela falta de substâncias químicas fundamentais para o desenvolvimento desses organismos. Analisando ainda a Figura 26 é importante frisar que na concentração de 100% só está presente a solução teste após tratamento, na concentração de 50%, há metade da solução teste e metade da água de cultivo, e assim sucessivamente. Nota-se que o percentual de imobilidade cai apenas quando há mais água de cultivo do que solução teste, mostrando desta forma que um meio isento de condutividade e salinidade não é bom para as *Daphnias*.

Em contrapartida, o excesso de salinidade, somado aos possíveis subprodutos formados após os experimentos de EF foram prejudiciais, tendo em vista o valor da $CE_{50} = 2,04\%$. Assim, o resultado encontrado após OI foi satisfatório, embora a *Daphnia similis* seja um organismo extremamente sensível.

4 CONCLUSÕES

Através deste estudo descobriu-se que os processos oxidativos (ozonização e eletro-Fenton (EF)) foram eficientes na redução da matéria orgânica presente na solução teste e que ambos aumentaram a condutividade da solução após as reações. O uso do tratamento combinado EF+OI foi de suma importância por reduzir ainda mais a carga orgânica e reter os sais de ferro e sódio presentes após a técnica de EF.

Na ozonização, constatou-se que o pH e o tempo de reação influenciam no processo. Com pH 12,0, baixa dosagem de ozônio ($3,64 \text{ g O}_3 \text{ h}^{-1}$) e tempo superior a 90 min foram obtidos os melhores resultados, apresentando uma eficiência de remoção de COT de 84% para o reator erlenmeyer e 73% para o reator cilíndrico. Descobriu-se que o uso do anti-espumante não afetou o resultado do COT, que a reação é lenta e que após a ozonização a condutividade da solução aumenta consideravelmente e o pH permanece elevado. O agente oxidante que foi capaz de degradar mais de 70% da matéria orgânica, presente na solução tensoativa, foi o radical hidroxil, já que este resultado foi obtido em pH 12,0. Além disso, este processo oxidativo é uma técnica limpa, que não gera resíduos.

O processo eletro-Fenton também mostrou-se eficiente na remoção do COT. Em 60 minutos de reação, a eficiência de remoção do COT foi de 67%. Verificou-se que o eletrólito de suporte, Na_2SO_4 , apresenta uma pequena vantagem em relação ao NaCl . A reação EF foi mais rápida, porém a carga de íons formada é alta, assim como a condutividade, e resíduos são gerados.

Em termos de condutividade, a diferença entre a ozonização e EF é a natureza dos íons presentes na solução teste após os experimentos, pois ambos apresentaram alta condutividade. Porém, apenas os experimentos de EF foram tóxicos para os organismos.

O tratamento combinado EF+OI mostrou-se eficiente na diminuição da condutividade e rejeição de íons. Verificou-se que as pressões empregadas (1 a 3 MPa) foram satisfatórias para remoção dos parâmetros citados acima, porém a pressão de 3MPa teve uma eficiência superior em relação as demais. A

eficiência de remoção da condutividade foi de 83%, rejeição de ferro 99% e para o sódio 85%.

Todos os organismos testados, provenientes de níveis tróficos diferentes apresentaram alta sensibilidade à solução-tese (cloreto de hexadeciltrimetilamônio).

Os dois processos oxidativos diminuíram a toxicidade da solução tensoativa. Porém, os produtos gerados após a reação de ozonização foram menos tóxicos para as microalgas, microcrustáceos e sementes de alface quando comparados ao EF. Após ozonização a Cl_{50} (para algas) aumentou, mostrando redução da toxicidade, e o índice de crescimento relativo (ICR) para as sementes não apresentou efeito significativo, quando comparado ao grupo controle. Mesmo com pH em torno de 10,0 e condutividade de $3.980 \mu\text{S cm}^{-1}$, os organismos conseguiram se desenvolver, sendo que o melhor resultado encontrado foi para o microcrustáceo (*Daphnia similis*), que não apresentou efeito tóxico, não tendo assim o cálculo da CE_{50} .

Já para o EF, alguns fatores podem ter prejudicado o desenvolvimento e fisiologia dos organismos: presença dos íons Fe^{3+} , Na^+ , Cl^- e SO_4^{2-} , associados aos possíveis suprodutos formados durante a reação. A condutividade final de $5.856 \mu\text{S cm}^{-1}$, mostra a necessidade do uso do tratamento combinado EF+OI.

Comparando o tratamento EF+OI com a ozonização, verificou-se que ambos apresentaram as mesmas eficiências na diminuição da toxicidade, a exceção do teste com os microcrustáceos, por serem a espécie mais sensível. A qualidade do permeado prejudicou de alguma forma o desenvolvimento e mobilidade dos microcrustáceos. Comparando as duas espécies aquáticas, o fato das algas terem sido mais resistentes pode estar relacionada a sua fisiologia já que as algas são seres fotossintetizantes e os microcrustáceos filtradores. A alta rejeição salina pode ter afetado os microcrustáceos.

Com base nessas informações, o processo de ozonização mostrou-se ser o melhor processo, tanto na remoção de COT, quanto na redução da toxicidade, sendo uma alternativa viável para o tratamento de efluentes contendo compostos de amônio quaternário, evitando assim a contaminação dos recursos hídricos.

PERSPECTIVAS PARA TRABALHOS FUTUROS

- ✓ Aumentar a dosagem de H_2O_2 nos experimentos de EF a fim de obter maior eficiência de remoção de COT;
- ✓ Realizar experimentos de ozonização catalítica a fim de obter maior eficiência de remoção de COT. Verificar a relação: eficiência de remoção de COT x influência do catalisador na toxicidade;
- ✓ Avaliar a toxicidade da solução teste, antes e após tratamentos, com vertebrado aquático, exemplo: peixe paulistinha (*Danio rerio*);
- ✓ Fazer novos ensaios de EF e coletar o lodo formado para avaliar a toxicidade, através do ensaio de fuga com minhocas.

REFERÊNCIAS

- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMA TÉCNICA (ABNT). *NBR 12648 Ecotoxicologia aquática - Toxicidade crônica- Método de ensaio com algas (Chlorophyceae)*, Rio de Janeiro, 2011.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMA TÉCNICA (ABNT). *NBR 12713 Ecotoxicologia aquática - Toxicidade aguda - Método de ensaio com Daphnia spp (Crustacea, Cladocera)*, Rio de Janeiro, 2016.
- ALMEIDA, E.; REGINA, M.; APARECIDA, M. Tratamento de efluentes industriais por processos oxidativos na presença de ozônio. *Química Nova*, v. 27, n. 5, p. 818–824, 2004.
- American Society for Testing and Materials (ASTM) - Standard Guide for Conducting Terrestrial Plant Toxicity Tests E1963 – 09, 2014.
- ANDRADE CERQUEIRA, A.; DA COSTA MARQUES, M. R.; RUSSO, C. Avaliação do processo eletrolítico em corrente alternada no tratamento de água de produção. *Química Nova*, v. 34, n. 1, p. 59–63, 2011.
- AJU K. ASOK AND M.S. JISHA Assessment of Soil Microbial Toxicity on Acute Exposure of the Anionic Surfactant Linear Alkylbenzene Sulphonate. *Journal of Environmental Science and Technology*, v. 5, n. 5, p. 354-363, 2012.
- ASSALIN, M. R.; DA SILVA, P. L.; DURÁN, N. Comparação da eficiência do processo de ozonização e ozonização catalítica (Mn II e Cu II) na degradação de fenol. *Química Nova*, v. 29, n. 1, p. 24–27, 2006.
- AZIZULLAH, A. et al. Chronic toxicity of a laundry detergent to the freshwater flagellate *Euglena gracilis*. *Ecotoxicology*, v. 21, n. 7, p. 1957–1964, 2012.
- AWAD, H.S.; GALWA, N.A. Electrochemical degradation of acid blue and basic brown dyes on Pb/PbO₂ electrode in the presence of different conductive electrolyte and effect of various operating factors. *Chemosphere*, v. 67, n. 9, p. 1327-35, 2005.
- BAKER, R.W. Membrane technology and applications: e-papers. 2 ed. London: *John Wiley & Sons*, 2004.
- BANCO NACIONAL DE DESENVOLVIMENTO ECONÔMICO E SOCIAL (BNDES). Chamada Pública BNDES/FEP Prospecção nº 03/2011 - Indústria química brasileira, 2011. Disponível no site: <<https://www.bndes.gov.br>> . Acesso em: abril, 2015.
- BILA, D. M. Degradação e remoção da atividade estrogênica do desregulador endócrino 17β-estradiol pelo processo de ozonização. 2005, 300f. Tese (Doutorado em Engenharia Química), – Coordenação dos programas de pós-

graduação de engenharia, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2005.

BOCOS, E. et al. Application of electro-Fenton treatment for the elimination of 1-Butyl-3-methylimidazolium triflate from polluted water. *Chemical Engineering Journal*, v. 318, p. 19–28, 2017.

BRAMBILLHA, A.; BOLZACCHINI, E.; ORLANDI, M.; POLESELLO, S.; RINDONE, B. Reactivity of two models of non-ionic surfactants with ozone, *Water Research*, v.31, n. 8, p. 1839-1846, 1997.

BRILLAS, E.; SIRÉS, I.; OTURAN, M. A. Electro-fenton process and related electrochemical technologies based on fenton's reaction chemistry. *Chemical Reviews*, v. 109, n. 12, p. 6570–6631, 2009.

CANADIAN FOOD INSPECTION AGENCY - CFIA, 2012. The biology of *Linum usitatissimum* L. (Flax): A companion document to the Directive 94-08 (Dir94-08), Assessment Criteria for Determining Environmental Safety of Plant with Novel Traits. Canadian Food Inspection Agency, Biology Document BIO1994-10. Plant Biosafety Office, Ottawa, Canada. Disponível em: <http://www.inspection.gc.ca/>. Acesso em: Nov. 2017.

CANIZARES, P. et al. Break-up of oil-in-water emulsions by electrochemical techniques. *Journal of Hazardous Materials*, v. 145, n. 1–2, p. 233–240, 2007.

CARBAJO, J. B. et al. Ozonation as pre-treatment of activated sludge process of a wastewater containing benzalkonium chloride and NiO nanoparticles. *Chemical Engineering Journal*, v. 283, p. 740–749, 2016.

CERQUEIRA, A. A.; SOUZA, P. S. A.; MARQUES, M. R. C. Effects of direct and alternating current on the treatment of oily water in an electroflocculation process. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, v. 31, n. 3, p. 693–701, 2014.

CHEN, D. et al. Influence of surfactant fouling on rejection of trace nuclides and boron by reverse osmosis. *Desalination*, v. 377, p. 47–53, 2016.

CLARKE, B. O.; SMITH, S. R. Review of “emerging” organic contaminants in biosolids and assessment of international research priorities for the agricultural use of biosolids. *Environment International*, v. 37, n. 1, p. 226–247, 2011.

COLEMAN, J.O.D.; BLAKE-KALFF, M.M.A.; DAVIES, T.G.E. Detoxification of xenobiotics by plants: chemical modification and vacuolar compartmentation, *Trends in plant science*, v. 2, n. 4, p. 144–151, 1997.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE (CONAMA), Brasil. Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011. *Dispõe sobre as condições e padrões de lançamentos de efluentes, complementa e altera a Resolução nº 357, de 17 de março de 2005*. Disponível em:

<<http://www.mma.go.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646>>. Acesso em:

set. 2017.

CRESPILHO, F. N.; SANTANA, C. G.; REZENDE, M. O. Tratamento de efluente da indústria de processamento de coco utilizando eletroflotação. *Química Nova*, v. 27, n. 3, p. 387-392, 2004.

CUERVO LUMBAQUE, E. et al. Degradation and ecotoxicity of dye Reactive Black 5 after reductive-oxidative process: Environmental Science and Pollution Research. *Environmental Science and Pollution Research*, v. 24, n. 7, p. 6126–6134, 2017.

DA COSTA MARQUES, M. R. et al. Effects of untreated and treated oilfield-produced water on seed germination, seedling development, and biomass production of sunflower (*Helianthus annuus L.*). *Environmental Science and Pollution Research*, v. 22, n. 20, p. 15985–15993, 2015.

DA SILVA, S. W. et al. Degradation of the commercial surfactant nonylphenol ethoxylate by advanced oxidation processes. *Journal of Hazardous Materials*, v. 282, p. 241–248, 2015.

DALTIN, D. *Tensoativos: química, propriedades e aplicações*. [s.l.: 1 ed. São Paulo, Blucher, 2011.

DANTAS, R. F. et al. Assessment of cationic surfactants mineralization by ozonation and photo-Fenton process. *Water environment research : a research publication of the Water Environment Federation*, v. 81, n. 2, p. 201–205, 2009.

DE BRUIN, W. et al. Morphological characterisation of lettuce plasma membrane ultrastructure and vesicle formation caused by nonylphenol: A scanning electron microscopy study. *South African Journal of Botany*, v. 111, p. 176–181, 2017.

DE SOUZA, P. S. A. et al. Oilfield water treatment by electrocoagulation–reverse osmosis for agricultural use: effects on germination and early growth characteristics of sunflower. *Environmental Technology (United Kingdom)*, v. 38, n. 9, 2017.

DI CORCIA, A. Characterization of surfactants and their biointermediates by liquid chromatography-mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, v. 794, n. 1–2, p. 165–185, 1998.

Environmental Quality Standards Directive. Screening of selected priority substances of the Water Framework Directive in marine samples. 2004-2008.

FERELLA, F. et al. Advanced treatment of industrial wastewater by membrane filtration and ozonation. *Desalination*, v. 313, p. 1–11, 2013.

FERNÁNDEZ-SERRANO, M. et al. Ecotoxicological assessment of mixtures of ether carboxylic derivative and amine-oxide-based non-ionic surfactants on the aquatic environment. *Journal of Surfactants and Detergents*, v. 17, n. 6, p.

1161–1168, 2014.

FIGURE, M.; SANTOS, E. P. DOS; SCHMACHTENBERG, N. Processos Oxidativos Avançados: Fundamentos E Aplicação Ambiental. *Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental*, v. 18, n. 1, p. 79–91, 2014.

FUJIOKA, T. et al. N-nitrosamine rejection by nanofiltration and reverse osmosis membranes: The importance of membrane characteristics. *Desalination*, v. 316, p. 67–75, 2013.

GARCÍA, M.T.; RIBOSA, I.; GUINDULAIN, T.; SÁNCHEZ-LEAL, J.; VIVES-REGO, J. Fate and effect of monoalkyl quaternary ammonium surfactants in the aquatic environment. *Environmental Pollution*, v. 111, n. 1, p. 169-175, 2001.

GARDINGO, M.F. Tratamento de águas e efluentes contendo surfactantes através do sistema peróxido de hidrogênio / hipoclorito. 2010, 78f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais), – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2010.

GOGATE, P. R.; PANDIT, A. B. A review of imperative technologies for wastewater treatment II: Hybrid methods. *Advances in Environmental Research*, v. 8, n. 3–4, p. 553–597, 2004a.

GOGATE, P. R.; PANDIT, A. B. A review of imperative technologies for wastewater treatment I: Oxidation technologies at ambient conditions. *Advances in Environmental Research*, v. 8, n. 3–4, p. 501–551, 2004b.

GÜL, U. D., DÖNMEZ, G. Effects of Dodecyl Trimethyl Ammonium Bromide Surfactant on Decolorization of Remazol Blue by a Living *Aspergillus versicolor* Strain. *Journal Surfactants and Detergents*, v. 15, p. 797-803, 2012.

GUIDELINES, O.; THE, F. O. R.; OF, T. Test No. 208: Terrestrial Plant Test: Seedling Emergence and Seedling Growth Test. n. July, 2006.

HABERT, A. C.; BORGES, C. P.; NOBREGA, R. Processos de Separação por Membranas. *Série Escola Piloto de Engenharia Química COPPE/UFRJ*. E-papers, 180 p., Rio de Janeiro, 2006.

HUANG, X. et al. Removal of petroleum sulfonate from aqueous solutions using freshly generated magnesium hydroxide. *Journal of Hazardous Materials*, v. 219–220, p. 82–88, 2012.

INTERNATIONAL SEED TESTING ASSOCIATION - ISTA, 1999. Disponível em: https://www.seedtest.org/en/instructions-to-contributors-_content---1--1089.html. Acesso em: jan. 2018.

ISMAIL, Z. Z.; TEZEL, U.; PAVLOSTATHIS, S. G. Sorption of quaternary ammonium compounds to municipal sludge. *Water Research*, v. 44, n. 7, p. 2303–2313, 2010.

- IVANKOVIĆ, T. HRENOVIĆ J. Surfactants in the environment. *Arhiv Za Higijenu Rada I Toksikologiju*, v. 61, n. 1, p. 95-110, 2010.
- JARDAK, K.; DROGUI, P.; DAGHRIR, R. Surfactants in aquatic and terrestrial environment: occurrence, behavior, and treatment processes. *Environmental Science and Pollution Research*, v. 23, n. 4, p. 3195–3216, 2016.
- JIANG, S.; LI, Y.; BRADLEY P. L. A review of reverse osmosis membrane fouling and control strategies. *Science of the Total Environment*, v. 595, n.1, p. 567–583, 2017.
- JIN, X.; PELDSZUS, S.; HUCK, P.M. Reaction kinetics of selected micropollutants in ozonation and advanced oxidation processes, *Water Research*, v. 46, n. 19, p. 6519-6530, 2012.
- JOBLING, S. SHEAHAN, JULIA, A. OSBORNE, MATTHIESSEN, SUMPTER, J.P. Inhibition of testicular growth in rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) exposed to estrogenic alkylphenolic chemicals. *Environmental Toxicology and Chemistry*, v. 15, n. 2, p. 194–202, 1996.
- JONSSON, C. M.; PARAIBA, L. C.; AOYAMA, H. Metals and linear alkylbenzene sulphonate as inhibitors of the algae *Pseudokirchneriella subcapitata* acid phosphatase activity. *Ecotoxicology*, v. 18, n. 5, p. 610–619, 2009.
- JUDD, S.; JEFFERSON, B. Membranes for Industrial Wastewater Recovery and Re-use. Oxford: *Elsevier Science*, p. 308, 2003.
- JURADO-ALAMEDA, E. et al. Assessment of the use of ozone for cleaning fatty soils in the food industry. *Journal of Food Engineering*, v. 110, n. 1, p. 44–52, 2012.
- KHAN, A. H. et al. Toxicity reduction and improved biodegradability of benzalkonium chlorides by ozone/hydrogen peroxide advanced oxidation process. *Separation and Purification Technology*, v. 185, p. 72–82, 2017.
- KOPARAL, A. S.; ÖNDER, E.; ÖĞÜTVEREN, Ü. B. Removal of linear alkylbenzene sulfonate from a model solution by continuous electrochemical oxidation. *Desalination*, v. 197, n. 1–3, p. 262–272, 2006.
- LARA-MARTÍN, P. A. et al. Occurrence of alkyltrimethylammonium compounds in urban estuarine sediments: Behentrimonium as a new emerging contaminant. *Environmental Science and Technology*, v. 44, n. 19, p. 7569–7575, 2010.
- LARSON, R.J., ROTHGEB, T.M., SHIMP, R.J., WARD, T.E., VENTULLO, R.M. Kinetics and practical significance of biodegradation of linear alkylbenzene sulfonate in the environment. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, v. 70, n. 7, 645-657, 1993.

LAVORGNA, M. et al. Toxicity and genotoxicity of the quaternary ammonium compound benzalkonium chloride (BAC) using *Daphnia magna* and *Ceriodaphnia dubia* as model systems. *Environmental Pollution*, v. 210, p. 34–39, 2016.

LECHUGA, M. et al. Influence of ozonation processes on the microbial degradation of surfactants. *Procedia Engineering*, v. 42, n. August, p. 1038–1044, 2012.

LECHUGA, M. et al. Ozonation of anionic and non-ionic surfactants in aqueous solutions: Impact on aquatic toxicity. *Journal of Surfactants and Detergents*, v. 16, n. 5, p. 779–784, 2013.

LECHUGA, M. et al. Combined use of ozonation and biodegradation of anionic and non-ionic surfactants. *Journal of Surfactants and Detergents*, v. 17, n. 2, p. 363–370, 2014.

LECHUGA, M. et al. Acute toxicity of anionic and non-ionic surfactants to aquatic organisms. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, v. 125, p. 1–8, 2016.

LEE, K.P.; ARNOT, T.C.; MATTIA, D. A review of reverse osmosis membrane materials for desalination—Development to date and future potential, *Journal of Membrane Science*, v. 370, p. 1–22, 2011.

LI, J.; AI, Z.; ZHANG, L. Design of a neutral electro-Fenton system with Fe@Fe₂O₃/ACF composite cathode for wastewater treatment. *Journal of Hazardous Materials*, v. 164, n.1, p. 18-25, 2009.

LISSENS, G. et al. Electrochemical degradation of surfactants by intermediates of water discharge at carbon-based electrodes. *Electrochimica Acta*, v. 48, n. 12, p. 1655–1663, 2003.

LU, Z.; GAN, J., Analysis, toxicity, occurrence and biodegradation of nonylphenol isomers: a review. *Environment International*, v. 73, p. 334–345, 2014.

MADAENI, S.S. The application of membrane technology for water disinfection. *Journal of Water Research*, v. 33, n. 2, p. 301-308, 1999.

MANIASSO, N. Ambientes micelares em química analítica. *Química Nova*, v. 24, n. 1, p. 87–93, 2001.

MELO, E. D. DE et al. Toxicity identification evaluation of cosmetics industry wastewater. *Journal of Hazardous Materials*, v. 244–245, p. 329–334, 2013.

MOLLAH, M. Y. A.; SCHENNACH, R.; PARGA, J. R.; COCKE, D. L. Electrocoagulation (EC)-science and applications. *Journal of Hazardous Materials*, v. 84, n. 1, p. 29-41 2001.

MOREIRA, F. 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.

MOTTA, A.R.P; BORGES, C.P.; KIPERSTOK, A.; ESQUERRE, K.P.; ARAUJO, P.M.; BRANCO, L. P. N. Tratamento de água produzida de petróleo para remoção de óleo por processos de separação por membranas: revisão, *Engenharia Sanitária e Ambiental*, v.18, n.1, p. 15-26, 2013.

MOURA, J.P.; MONTEIRO, G.S.; SILVA, J.N.; PINTO, F.A.; FRANÇA, K. P. Aplicações Do Processo De Osmose Reversa Para O Aproveitamento De Água Salobra Do Semi-Árido Nordeste. 2008.

MUNGRAY, A. K. and KUMAR, P. Fate of linear alkylbenzene sulfonates in the environment: A review. *International Biodeterioration & Biodegradation*, v. 63, n. 8, p. 981–987, 2009.

MUNIRASU, S.; HAIJA, M. A.; BANAT, F. Use of membrane technology for oil field and refinery produced water treatment - A review. *Process Safety and Environmental Protection*, v. 100, p. 183–202, 2016.

NAJAFPOUR, G.D; Biochemical Engineering and Biotehcnology. 1^a ed. Amsterdam: Elsevier, p. 418, 2007.

NALECZ-JAWECKI, G.; GRABINSKA-SOTA, E.; NARKIEWICZ P. The toxicity of cationic surfactants in four bioassays. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, v. 54, n. 1, p. 87–91, 2003.

NASCIMENTO, W. N. Germinação de Sementes de Alface. Circular técnica - Embrapa, v. 29, p. 1-10, 2002.

NEYENS, E.; BAEYENS, J. A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique. *Journal of Hazardous Materials*, v. 98, n. 1–3, p. 33–50, 2003.

NIDHEESH, P. V.; GANDHIMATHI, R. Trends in electro-Fenton process for water and wastewater treatment: An overview. *Desalination*, v. 299, p. 1–15, 2012.

NORMA TÉCNICA - NT-202. R-10 - *Critérios e padrões para lançamento de efluentes Líquidos*. Aprovada pela Deliberação CECA nº 1007, de 04 de dezembro de 1986. Disponível em: <http://www.inea.rj.gov.br/cs/groups/public/documents/document/bmvh/mdey/~e disp/inea012974.pdf>. Acesso em: out. 2017.

OLIVEIRA, A. et al. Evaluation of Electrochemical and Fenton Processes in the Treatment of Mature Landfill L eachates. v. 3, n. 1, p. 285–293, 2017.

Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Econômico - OECD/OCDE. Terrestrial Plant Test: Seedling Emergence and Seedling Growth

Test, n. 208, July, 2006.

OU. Z.; Tese de Doutorado, Technische Universitat Muncen Institut fur Chemie, Germany, 2000. (Tese obtida no site: <http://www.chemie.de/search> acessado em 08/2015).

PANIZZA, M. et al. Electro-Fenton degradation of anionic surfactants. *Separation and Purification Technology*, v. 118, p. 394–398, 2013.

PANIZZA, M.; CLEMATIS, D.; CERISOLA, G. Electrochemical treatment of poorly biodegradable DPC cationic surfactant. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 4, n. 3, p. 2692–2697, 2016.

PAVLIĆ, Ž.; VIDAKOVIĆ-CIFREK, Ž.; PUNTARIĆ, D. Toxicity of surfactants to green microalgae *Pseudokirchneriella subcapitata* and *Scenedesmus subspicatus* and to marine diatoms *Phaeodactylum tricornutum* and *Skeletonema costatum*. *Chemosphere*, v. 61, n. 8, p. 1061–1068, 2005.

PENTEADO, J. C. P.; EL SEOUD, O. A.; CARVALHO, L. R. F. Alquilbenzeno sulfonato linear: Uma abordagem ambiental e analítica. *Quimica Nova*, v. 29, n. 5, p. 1038–1046, 2006.

RAHARDIANTO, A. et al. High recovery membrane desalting of low-salinity brackish water: Integration of accelerated precipitation softening with membrane RO. *Journal of Membrane Science*, v. 289, n. 1–2, p. 123–137, 2007.

REVERBERI, F.; GORENFLO, A. Three year operational experience of a spiral-wound SWRO system with a high fouling potential feed water. *Desalination*, v. 203, n. 1–3, p. 100–106, 2007.

RODRIGUES PIRES DA SILVA, J. et al. Application of reverse osmosis process associated with EDTA complexation for nickel and copper removal from wastewater. *Desalination and Water Treatment*, v. 57, n. 41, p. 19466–19474, 2016.

ROMANELLI, M. F.; SILVA, G. P.; BORRELY, S. I. Redução da Toxicidade do Surfactante LAS Tratado com o Feixe de Elétrons. *Journal of the Brazilian Society of Ecotoxicology*, v. 1, n. 2, p. 103–107, 2006.

SANDBACKA, M.,; CHRISTIANSON, I.; ISOMAA, B. The acute toxicity of surfactants on fish cells, *Daphnia magna* and fish-a comparative study. *Toxicol In Vitro*, v. 14, n. 1, p. 61-68, 2000.

SCOTT, M. J.; JONES, M. N. The biodegradation of surfactants in the environment. *Biochimica et Biophysica Acta - Biomembranes*, v. 1508, n. 1–2, p. 235–251, 2000.

SOBRERO, M. C.; RONCO, A. Ensayo de toxicidad aguda con semillas de lechuga *Lactuca sativa* L. *Imta*, p. 55–67, 2004.

STEBER, J.; BERGER, H. The biodegradability of anionic surfactants, in: D.R. Karsa, M.R. Porter (Eds.), *Biodegradability of Surfactants, Blackie Academic and Professional*, p. 134-182, 1995.

STOCKINGER, H., HEINZLE, E., KUT, O. M. Removal of chloro and nitro aromatic wastewater pollutants by ozonation and biotreatment. *Environmental Science Technology*, v.29, p. 2016 - 2022, 1995.

URTIAGA, A. M. et al. Removal of pharmaceuticals from a WWTP secondary effluent by ultrafiltration/reverse osmosis followed by electrochemical oxidation of the RO concentrate. *Desalination*, v. 331, p. 26–34, 2013.

VIRKUTYTE, J.; JEGATHEESAN, V. Electro-Fenton, hydrogenotrophic and Fe^{2+} ions mediated TOC and nitrate removal from aquaculture system: different experimental strategies. *Bioresour. Technol.*, v. 100, n. 7, p. 2189-2197, 2009.

VONLANTHEN, S.; BROWN, M. T.; TURNER, A. Toxicity of the amphoteric surfactant, cocamidopropyl betaine, to the marine macroalga, *Ulva lactuca*. *Ecotoxicology*, v. 20, n. 1, p. 202–207, 2011.

WANG, Q.; LEMLEY A.T. Kinetic model and optimization of 2,4-D degradation by anodic Fenton treatment, *Environmental Science Technology*, v. 35, p. 4509–4514, 2001.

WANG, C.; HUA, Y.; TONG, Y. A novel Electro-Fenton-Like system using $\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Fe}(\text{III})(\text{H}_2\text{O})_4^-$ as an electrocatalyst for wastewater treatment. *Electrochimica Acta*, v. 55, n. 22, p. 6755–6760, 2010.

WANG, L.-S. et al. Effect of 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate on the wheat (*Triticum aestivum* L.) seedlings. *Environmental toxicology*, v. 24, n. 3, p. 296–303, 2009.

WANG, N. et al. A review on Fenton-like processes for organic wastewater treatment. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 4, n. 1, p. 762–787, 2016.

WEINBERGER, P.; GREENHALGH, R. Some adjuvant effects on the fate of fenitrothion and aminocarb. *Environmental Toxicology and Chemistry*, v. 3, n. 2, p. 325–334, abr. 1984.

WENTEN, I. G.; KHOIRUDDIN. Reverse osmosis applications: Prospect and challenges. *Desalination*, v. 391, p. 112–125, 2016.

WONG, C.L.D.; DORN, B.P.; CHAI, Y.E. Acute toxicity and structure-activity relationships of nine alcohol ethoxylate surfactants to fathead minnow and *Daphnia magna*. *Environmental toxicology and chemistry*, v. 16, n. 9, p. 1970-197, 1997.

YING, G. G. Fate, behavior and effects of surfactants and their degradation products in the environment. *Environment International*, v. 32, n. 3, p. 417–431,

2006.

ZHANG, C. et al. Quaternary ammonium compounds (QACs): A review on occurrence, fate and toxicity in the environment. *Science of the Total Environment*, v. 518–519, p. 352–362, 2015.

ANEXO A – Lista de reagentes usados no preparo do meio de cultura L C Oligo, conforme NBR 12648 (ABNT, 2011)

- ácido bórico P.A. – Marca: Isofar
- ácido cítrico P.A. – Marca: Quimex
- bicarbonato de sódio P.A. – Marca: Vetec
- citrato de ferro pentahidratado – Marca: Sigam-Aldrich
- cloreto de cobalto hexahidratado P.A. – Marca: Isofar
- cloreto férrico hexahidratado P.A. – Marca: Isofar
- fosfato de potássio dibásico anidro P.A. – Marca: Isofar
- molibdato de amônia tetrahidratado P.A. – Marca: Nuclear
- nitrato de cálcio tetrahidratado P.A. – Marca: Vetec
- nitrato de manganês tetrahidratado P. A. – Marca: Sigma-Aldrich
- nitrato de potássio P.A. ISO – Marca: Merck
- sulfato de cobre pentahidratado P.A. – Marca: vetec
- sulfato de magnésio heptahidratado P.A. – Marca: Isofar
- sulfato de zinco heptahidratado P.A. – Marca: Vetec
- sulfato ferroso heptahidratado P.A. – Marca: Vetec

ANEXO B - Tabela de geração de ozônio X fluxo de oxigênio, cedida pelo fabricante

Fluxo L/min	100%		90%		80%		70%		60%	
	gO ₃ /m ³	gO ₃ /h	gO ₃ /m ³	gO ₃ /h	gO ₃ /m ³	gO ₃ /h	gO ₃ /m ³	gO ₃ /h	gO ₃ /m ³	gO ₃ /h
1	60,79	3,64	54,25	3,25	48,54	2,91	42,85	2,57	36,95	2,21
2	29,00	3,48	26,50	3,18	23,40	2,81	20,30	2,44	17,30	2,08
4	15,70	3,77	14,70	3,53	12,30	2,95	10,20	2,45	8,20	1,97
6	12,70	4,57	11,70	4,21	9,60	3,46	8,00	2,88	6,40	2,30
8	10,70	5,14	9,70	4,66	8,10	3,89	6,80	3,26	5,40	2,59
10	10,00	6,00	9,10	5,46	7,70	4,62	6,10	3,66	4,90	2,94

Fluxo L/min	50%		40%		30%		20%		10%	
	gO ₃ /m ³	gO ₃ /h	gO ₃ /m ³	gO ₃ /h	gO ₃ /m ³	gO ₃ /h	gO ₃ /m ³	gO ₃ /h	gO ₃ /m ³	gO ₃ /h
1	30,52	1,83	24,58	1,47	18,65	1,11	12,35	0,74	6,00	0,36
2	14,70	1,76	11,70	1,40	8,60	1,03	5,30	0,64	2,90	0,35
4	6,80	1,63	5,00	1,20	3,40	0,82	1,90	0,46	1,00	0,24
6	5,20	1,87	3,80	1,37	2,60	0,94	1,40	0,50	0,70	0,25
8	4,40	2,11	3,20	1,54	2,20	1,06	1,20	0,58	0,50	0,24
10	3,80	2,28	2,70	1,62	1,70	1,02	0,80	0,48	0,40	0,24

Valores obtidos em analisador ANSEROS GM-OEM, 254 nm, 1 lpm @ 20 C

APÊNDICE A - Produção acadêmica do autor

Durante o desenvolvimento da presente tese, foram desenvolvidos os seguintes trabalhos:

✓ Artigos submetidos à publicação:

Mariana Paula; Rodrigo Ribeiro; Alexandre Cerqueira; Fabio Merçon; Daniele Bila; Louise Felix, Mônica Marques. Use of reverse osmosis like a polish for the cationic surfactant after electro-oxidative treatment: acute and chronic toxicity assessment. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, Submetido em fevereiro de 2018.

Mariana Paula; Rodrigo Ribeiro; Fabio Merçon; Alexandre A Cerqueira; Mônica Marques. Degradation and ecotoxicity of a cationic surfactant after oxidative processes. *Journal of Hazardous Materials*, Submetido em setembro de 2017.

✓ Trabalhos publicados em anais de eventos (completo)

Avaliação da fitotoxicidade do tensoativo catiônico, cloreto de hexadeciltrimetilamônio, após tratamentos por ozonização e eletro-fenton. Mariana S de Paula, Rodrigo P. M. Ribeiro, Fábio Merçon e Mônica R. C. Marques. Anais do 29º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental. De 02 a 06 de outubro, 2017. São Paulo – SP.

✓ Trabalhos publicados em anais de eventos (resumo)

Use of oxidative process for the ecotoxicological reduction of cationic surfactant using freshwater microalgae. Mariana S de Paula, Rodrigo P. M. Ribeiro, Fábio Merçon e Mônica R. C. Marques. 12th SETAC Latin America Biennial Meeting in Santos, Brazil on 7- 10 September, 2017.

Avaliação da toxicidade do tensoativo catiônico após tratamento por ozonização. Mariana Silva de Paula, Rodrigo Platt Moreira Ribeiro, Julieta Laudelina da

Paiva, Fábio Merçon, Mônica Regina da Costa Marques. XIV Congresso Brasileiro de Ecotoxicologia – ECOTOX 2016, realizado de 07 a 10 de setembro de 2016, na Pontifícia Universidade Católica do Paraná – PUC PR, na cidade de Curitiba – PR.

- ✓ Parceria: Trabalho publicado em anais de evento (resumo)

Effects of the use of biosolid produced at ETE/Ilha (RJ) on aquatic organisms (*Raphidocelis subcapitata*, *Daphnia similis* and *Danio rerio*). Cristina Carneiro, Janaina Lambert, Mariana Paula, Maria Elizabeth Correia. 12th SETAC Latin America Biennial Meeting in Santos, Brazil on 7- 10 September, 2017.

- ✓ Co-orientação: Trabalho publicado em anais de evento (resumo)

Avaliação do emprego dos processos de ozonização e de osmose inversa na remoção do tensoativo catiônico de fase aquosa. Rodrigo Platt Moreira Ribeiro, Fábio Merçon, Mariana Silva de Paula. 26^a edição da Semana de Iniciação Científica da Universidade do Estado Rio de Janeiro, UERJ, 22 a 24 de novembro de 2017.