



---

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
INSTITUTO DE PESQUISAS HIDRÁULICAS E ESCOLA DE  
ENGENHARIA  
CURSO DE ENGENHARIA AMBIENTAL**

---

**BRUNO REGINATTI DA SILVEIRA**

**AVALIAÇÃO DO USO DE PROCESSOS ELETROQUÍMICOS  
OXIDATIVOS AVANÇADOS NO TRATAMENTO DE  
EFLUENTES CONTENDO COMPOSTOS ORGÂNICOS  
REFRATÁRIOS**

Porto Alegre

Junho 2013

**BRUNO REGINATTI DA SILVEIRA**

**Avaliação do uso de processos eletroquímicos oxidativos avançados no tratamento de efluentes contendo compostos orgânicos refratários**

TRABALHO DE CONCLUSÃO  
APRESENTADO AO CURSO DE  
ENGENHARIA AMBIENTAL DA  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO  
GRANDE DO SUL COMO PARTE DOS  
REQUISITOS PARA A OBTENÇÃO DO  
TÍTULO DE ENGENHEIRO AMBIENTAL.

Orientador: Andréa Moura Bernardes

Porto Alegre

Junho 2013

Dedico este trabalho a meus pais, amigos e professores,  
que sempre me apoiaram e especialmente durante o  
período do meu Curso de Graduação estiveram ao meu  
lado.

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço à Prof.<sup>a</sup> Andréa Moura Bernardes pela orientação, pelo apoio e pelos ensinamentos passados ao longo da realização deste trabalho.

Agradeço ao Prof. Marco Antônio Siqueira Rodrigues pela ajuda e pelas ideias.

Agradeço à Cláudia Regina Klauck, mestranda da Universidade Feevale, pela ajuda com os bioensaios.

Agradeço ao Dr. José Xavier pela orientação durante minha iniciação científica, a partir da qual surgiram as ideias para este trabalho.

Agradeço aos colegas de curso por terem dividido conhecimento e vivido tantos momentos importantes comigo.

Agradeço em especial a minha família, que me ensinou valores, que me serviu de exemplo e de inspiração para a superação dos maiores desafios da minha vida.

Querem que vos ensine o modo de chegar à  
ciência verdadeira? Aquilo que se sabe,  
saber que se sabe; aquilo que não se  
sabe, saber que não se sabe; na verdade é  
este o saber.

*Confúcio*

## RESUMO

**Reginatti, B. Avaliação da qualidade ambiental de efluentes tratados por processos eletroquímicos oxidativos avançados.** 2013. 113 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Ambiental) – Laboratório de Corrosão Proteção e Reciclagem de Materiais - LACOR. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

As dificuldades no tratamento de efluente contendo compostos refratários fomentam o estudo de novas tecnologias. O fenol figura entre os mais preocupantes poluentes orgânicos devido à alta toxicidade, a dificuldade na degradação deste composto e a característica de se acumular nos organismos, gerando preocupantes concentrações em seres de topo de cadeia alimentar. Nesse contexto os processos eletroquímicos surgem como alternativas viáveis para a oxidação destes poluentes, pois permitem a degradação de compostos altamente tóxicos, não são inibidos por influência de aspectos climáticos e são funcionais em uma ampla faixa de pH. Neste trabalho se investiga a aplicação dos processos de eletrólise (EL) e fotoeletrooxidação (FEO) no tratamento de soluções sintéticas contendo alto teor de fenol ( $588\text{mg.kg}^{-1}$ ), visando um maior entendimento dos produtos gerados por esta metodologia de tratamento, bem como sua viabilidade técnica de aplicação. Para esta investigação foram analisadas as concentrações de fenol, a DQO, a DBO e bioensaios de toxicidade. Foram obtidas reduções de fenol na ordem de 98%, além da redução de até 25% da DQO. Ambos os processos oxidativos investigados demonstraram ser capazes de degradar o composto orgânico refratário, sendo que no processo de FEO uma maior eficiência de degradação do fenol foi atingida, gerando compostos muito menos prejudiciais ao meio ambiente.

Palavras-chave: fenol; processo oxidativos avançados; ecotoxicologia.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Sequência de reações de degradação do fenol, onde r1 representa a rota para conversão eletroquímica e r2 para combustão eletroquímica.....	37
Figura 2: Esquema representando os mecanismos de oxidação, onde (A) apresenta a formação dos radicais hidroxilas ( $\bullet\text{OH}$ ) na superfície do eletrodo; e (B) apresenta oxidação dos compostos orgânicos.....	38
Figura 3: Rota de oxidação proposta para o fenol.....	39
Figura 4: Fluxograma da metodologia aplicada no estudo da oxidação de compostos aromáticos orgânicos refratários.....	49
Figura 5: Aparato experimental utilizados nos experimentos de EL e FEO. Sendo: 1) banho ultratermostático, 2) reator de vidro encamisado, 3) agitador magnético e 4) fonte de corrente.....	51
Figura 6: Reator batelada utilizado no processo de EL e FEO.....	52
Figura 7: Eletrodos utilizados no reator eletroquímico, A) cátodo de Ti/TiO <sub>2</sub> com o tubo de quartzo no interior e B) ânodo de Ti revestido com 30RuO <sub>2</sub> /70TiO <sub>2</sub> (30% / 70% razões mássicas).....	53
Figura 8: Tubo de quartzo e Lâmpada de vapor de mercúrio, de 250 W de potência.....	53
Figura 9: Placa de Petri com 20 sementes de <i>Lactuca sativa</i> .....	56
Figura 10: Exposição dos bulbos ao efluente a esquerda; Bulbos com raízes após o crescimento prévio de 24 h a direita.....	58
Figura 11: Representação esquemática da metodologia utilizada para a avaliação de toxicidade em <i>Allium cepa</i> .....	60
Figura 12: Gráfico apresentando a concentração final de fenol analisado por cromatografia gasosa.....	62
Figura 13: Gráfico sobre a variação da DQO.....	64
Figura 14: Gráfico apresentando a redução da DQO.....	64
Figura 15: Comparação da redução da concentração de fenol e da DQO entre eletrólise e fotoeletrooxidação.....	65
Figura 16: Gráfico com valores medidos de DBO.....	66
Figura 17: Análise de toxicidade: Crescimento em relação ao controle (espécie <i>Lactuca sativa</i> ).....	69
Figura 18: Percentual de germinação em relação ao grupo controle (água).....	70
Figura 19: Índice de germinação.....	70

Figura 20: Avaliação da toxicidade através da variação no crescimento radicular.....	72
Figura 21: Alteração do núcleo Telófase (possível formação de micronúcleo).....	74
Figura 22: Alterações no núcleo em interfase (possível processo de apoptose celular – indicativo de citotoxicidade). .....	75
Figura 23: Crescimento das raízes em relação ao controle para soluções sem diluição. ....	76
Figura 24: Soluções: Inicial, FEO1, FEO2, FEO3 e EL respectivamente da direita para a esquerda. ....	78

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Propriedades físicas e químicas do fenol.....	18
Tabela 2: Processos industriais geradores de efluentes que contém fenol. ....	20
Tabela 3: Padrões de concentrações máximas de fenóis referentes às legislações nacionais. .....	21
Tabela 4: Potencial de oxidação dos principais agentes oxidantes .....	25
Tabela 5: Testes de toxicidade padronizados pela ABNT e CETESB. ....	44
Tabela 6: Soluções utilizadas. ....	50
Tabela 7: Processos realizados ao longo do trabalho que serão apresentados e discutidos neste documento. ....	54
Tabela 8: Processos realizados e análises associadas. ....	61
Tabela 9: Redução da concentração de fenol .....	63
Tabela 10: Relação DQO/DBO como análise de biodegradabilidade.....	67
Tabela 11: Menor concentração testada capaz de causar variações de crescimento e germinação para <i>Lactuca sativa</i> . ....	71
Tabela 12: Amostras que geraram variação no crescimento e a menor concentração na qual esta variação foi observada.....	73
Tabela 13: Amostras que apresentaram variação no índice mitótico e a menor concentração, dentre as testadas, na qual este comportamento foi observado. ....	73
Tabela 14: Consumo energético .....	77

## **LISTA DE SIGLAS**

ABNT: Associação Brasileira de Normas Técnicas.

CONAMA: Conselho Nacional do Meio Ambiente.

CONSEMA: Conselho Estadual do Meio Ambiente.

COPAM: Conselho estadual de Proteção Ambiental de Minas Gerais.

EPA: US Environmental Protection Agency (Agência de Proteção Ambiental dos estados unidos).

FATMA: Fundação do Meio Ambiente de Santa Catarina

LACOR: Laboratório de Corrosão, proteção e reciclagem de materiais.

SMA: Secretaria do Meio Ambiente de São Paulo

SEMA: Secretaria Estadual de Meio Ambiente do Paraná.

UFRGS: Universidade Federal do Rio Grande do Sul

## LISTA DE SÍMBOLOS

BDD	Eletrodo de boro diamante dopado
BC	Banda de Condução
BV	Banda de Valência
CFC	Cloro flúor carbono
DBO	Demanda Bioquímica de Oxigênio
DSA	Dimensionally Stable Anodes
DQO	Demanda Química de Oxigênio
EL	Eletrólise
FEO	Fotoeletrooxidação
h <sup>+</sup>	Lacuna positiva
i	densidade de corrente
IC <sub>50</sub>	Concentração capaz de inibir o crescimento de 50% dos organismos
MO <sub>x</sub>	Óxido metálico
MO <sub>x+1</sub>	Superóxido
·OH	Radical Hidroxila
·OH(ads)	Radical hidroxila adsorvido
PEOA	Processo Eletroquímico Oxidativo Avançado
POA	Processo Oxidativo Avançado
R	Composto Orgânico
UV	Ultravioleta

# SUMÁRIO

\_Toc361074896

1.	Introdução.....	14
2.	Objetivos do estudo .....	17
2.1.	Objetivos gerais .....	17
2.2.	Objetivos específicos .....	17
3.	Revisão Bibliográfica .....	18
3.1.	Fenol .....	18
3.2.	Legislação .....	21
3.3.	Metodologias de Tratamento .....	22
3.3.1.	Tratamento Biológico .....	22
3.3.2.	Tratamento físico-químico convencional .....	23
3.3.3.	Processos oxidativos avançados .....	25
3.3.4.	Processos eletroquímicos.....	29
3.3.4.1.	Redução catódica .....	29
3.3.4.2.	Oxidação anódica.....	30
3.3.5.	Processos eletroquímicos oxidativos avançados (PEOAs).....	31
3.3.5.1.	Mecanismo de oxidação por EL .....	34
3.3.5.2.	Mecanismo de oxidação por FEO.....	37
3.3.6.	Processos eletroquímicos oxidativos avançados (PEOAs) e o fenol.....	40
3.4.	Avaliação Ecotoxicológica .....	43
3.5.	Avaliação Ecotoxicológica e POAs .....	46
4.	Metodologia.....	49
4.1.	Solução.....	49
4.2.	Eletrólise e Fotoeletrooxidação.....	50
4.3.	Análises químicas .....	54
4.4.	Análises ecotoxicológicas.....	55

4.4.1.	Análise com <i>Lactuca sativa</i> .....	55
4.4.2.	Análise com <i>Allium cepa</i> .....	57
4.5.	Processos e análises .....	61
5.	Apresentação e análise dos resultados.....	61
5.1.	Concentração de Fenol.....	61
5.2.	DQO.....	63
5.3.	DBO .....	66
5.4.	Bioensaios .....	68
5.4.1.	Análise com <i>Lactuca sativa</i> .....	68
5.4.2.	Análise com <i>Allium cepa</i> .....	72
5.5.	Comparação entre eletrólise e FEO .....	77
6.	Conclusões.....	79
7.	Sugestões para trabalhos futuros .....	80
8.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	81

# 1. INTRODUÇÃO

Durante muitos anos, desde a primeira revolução industrial até meados do século XX, a relação entre a sociedade e a natureza foi vista como uma via de único sentido, onde o ambiente era tratado como uma fonte ilimitada de recursos que subsidiavam as atividades antrópicas. Na prática, muitas situações comprovam que esta mentalidade continua atual, como o despejo excessivo de poluentes nos corpos hídricos, que são usados como um sumidouro capaz de afastar os resíduos de sua fonte. Entretanto os mananciais possuem uma capacidade de assimilação e depuração de dejetos limitada e, quando estes limites são ultrapassados, modifica-se a qualidade da água a um ponto que o uso da mesma para um fim mais nobre é inviabilizado. A perda da qualidade das águas torna o ambiente aquático incapaz de manter o ecossistema local, podendo impossibilitar o uso para recreação e para consumo humano entre outras consequências. Este cenário vai contra o que prevê a lei 9433/97, que institui a Política Nacional de Recursos Hídricos e que, em seu artigo 1º parágrafo IV dispõe: “A gestão do recurso hídrico deve sempre proporcionar o uso múltiplo das águas”.

As atividades antrópicas demandam grandes volumes de água. Com a perda da qualidade dos mananciais, a necessidade de tratamento prévio para o uso deste recurso vem crescendo e conseqüentemente a geração de resíduos gerados nestes processos, bem como energia empregada aumentam. Objetivando quebrar este ciclo, a legislação estipula padrões para o lançamento de efluentes e a necessidade de atender esta demanda legal gera a procura por tecnologias que sejam compatíveis com a qualidade desejada do efluente tratado. As metodologias convencionalmente empregadas para o tratamento destes resíduos líquidos, por sua vez, geram outros resíduos, que necessitam ser também gerenciados.

Os tratamentos de efluentes baseados em processos biológicos são os mais utilizados para a oxidação de poluentes orgânicos, normalmente antecidos de um tratamento físico-químico capaz de reduzir a toxicidade e gerando condições mais favoráveis ao desenvolvimento dos microrganismos depuradores da matéria orgânica. As justificativas para o largo emprego destes processos são o baixo custo e a capacidade de tratar grandes volumes. Entretanto a capacidade de degradar alguns compostos orgânicos é limitada, devido principalmente à toxicidade e à estabilidade química destes. Variações de pH, da temperatura e da concentrações de poluentes podem inibir ou paralisar o

metabolismo microbiano, dificultando o processo. Além disso, há geração de lodos, provenientes da biomassa e da precipitação química, gerando uma terceira etapa de tratamento.

As dificuldades no tratamento de efluente contendo compostos refratários fomentam o estudo de novas tecnologias. Nesse contexto os processos eletroquímicos surgem como alternativas viáveis para a oxidação destes poluentes, pois permitem a degradação de compostos tóxicos (por não depender de organismos vivos), não sofrem tanta influência de aspectos climáticos e das condições químicas do efluente em relação ao tratamento biológico.

Os Processos Oxidativos Avançados (POA) se caracterizam pela formação do radical hidroxila ( $\bullet\text{OH}$ ), que possui um alto potencial de oxidação (menor somente que o do flúor). Em um POA a geração deste radical pode ser realizada por método químico, físico, eletroquímico ou fotoquímico. Para o presente estudo a metodologia elegida utiliza eletrodos em uma célula eletrolítica, cujo ânodo é revestido de óxidos de metais semicondutores. Este material permite ainda que a eletrólise possa ser assistida pelo processo de fotocatalise heterogênea – em presença de radiação ultravioleta (UV).- graças a foto atividade apresentada por estes eletrodos. Este processo eletroquímico fotoassistido é conhecido como FotoEletroOxidação (FEO).

A FEO é um POA onde a formação da hidroxila é proporcionada pelos processos eletroquímico e fotoquímico, sendo capaz de degradar, modificar ou mineralizar compostos orgânicos sem a adição de produtos químicos e sem a geração de lodos. O único insumo necessário é a energia necessária para realizar a eletrólise e a utilizada pela fonte de radiação UV, sendo os únicos reagentes os elétrons e os fótons.

O fenol é um poluente orgânico presente em diversos efluentes industriais, possui alto grau de toxicidade e muita estabilidade química, devido principalmente ao fato de sua cadeia carbônica ser formada por anel aromático. Estas propriedades tornam os compostos fenólicos resistentes aos métodos de tratamento de efluentes mais convencionalmente utilizados, sendo, portanto necessário o estudo de tecnologias capazes de degradá-los. Além disso, estes compostos possuem propriedades físicas que permitem o trabalho em condições naturais de temperatura e pressão, o que contribuiu para a sua escolha como alvo deste estudo.

Entretanto as propriedades que fazem do fenol um composto orgânico refratário tornam difícil a total degradação deste composto, sendo então necessária a investigação da geração de compostos intermediários à mineralização do mesmo e a análise dos possíveis impactos associados a estes subprodutos, bem como a viabilidade do tratamento destes. Para isto, o presente trabalho teve como base um estudo anterior [Xavier, 2012], utilizando parâmetros de processo que, conhecidamente, otimizam a oxidação do fenol. Entretanto outras metodologias de análise dos efluentes foram abordadas, visando à análise das consequências da exposição destes ao ambiente.

## **2. OBJETIVOS DO ESTUDO**

### **2.1. OBJETIVOS GERAIS**

Com o intuito de solucionar problemas na gestão dos recursos hídricos, no que se refere à viabilidade do tratamento de efluentes que contenham compostos orgânicos aromáticos refratários, este trabalho visa avaliar a aplicação de processos eletroquímicos e fotoeletroquímicos como metodologia viável no contexto tecnológico atual.

### **2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

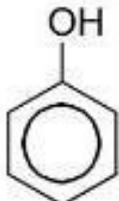
- Investigar o custo-benefício da aplicação da FEO em relação à EL através da análise da eficiência energética em cada uma das metodologias.
- Investigação da biodegradabilidade dos efluentes tratados.
- Avaliar a toxicidade da solução afluente e dos efluentes ensaiados, a fim de determinar uma configuração de ensaio capaz de gerar produtos menos agressivos ao ambiente.

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1. FENOL

O fenol é uma função orgânica caracterizada por uma ou mais hidroxilas ligadas diretamente a um anel aromático. Comporta-se como um ácido fraco quando dissolvido em água e é chamado também de benzenol, ácido carbólico, ácido fênico, ácido fenílico, hidroxibenzeno e monohidroxibenzeno. Em condições naturais de temperatura e pressão os fenóis são sólidos em forma de cristais brancos. As principais propriedades químicas e físicas deste composto são apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1: Propriedades físicas e químicas do fenol [Busca, 2008]

<b>Fórmula</b>	$C_6H_5OH$ 
<b>Peso molar (g/mol)</b>	94,11
<b>Temperatura de fusão (°C)</b>	40,9
<b>Temperatura de ebulição (°C)</b>	181,95
<b>pKa</b>	9,89
<b>Solubilidade em água (g/100ml)</b>	8,3

O fenol figura entre os mais preocupantes poluentes orgânicos devido à alta toxicidade, a dificuldade na degradação deste composto e a característica de se acumular nos organismos, gerando preocupantes concentrações em seres de topo de cadeia alimentar. Por apresentar característica lipofílica, tende a se acumular em tecidos de peixes causando danos a estes seres e as populações que dependem dos mesmos para sua alimentação. Apresenta em peixes efeitos genotóxicos, carcinogênicos, imunotóxicos e imunossupressores [TUTSUI, 1997; JAGENTIA, 1997; Dunier et al., 1993; Bradbury, 1989].

Em presença de cloro, usado em larga escala na fase final do tratamento da água (desinfecção), há possibilidade de formação de clorofenóis, ainda mais tóxicos que o próprio fenol, estes compostos conferem sabor e odor as águas [Xavier, 2012]. Contudo o maior problema relacionado aos clorofenóis é encontrado em indústrias de bebidas onde o sabor e o odor relacionado a este composto podem inviabilizar a produção. No campo de pesquisa ambiental o fenol vem sendo usado como modelo de poluente orgânico aromático refratário e muitos resultados obtidos para este composto vêm sendo utilizados na indústria para o tratamento de diversos efluentes contendo os mais diferentes poluentes orgânicos aromáticos [Busca, 2008].

Os seus efeitos negativos à saúde humana são conhecidos e a contaminação pode ocorrer por inalação, contato com os olhos e absorção pela pele. Esse contato pode gerar graves queimaduras, coma, convulsão e até mesmo a morte. Cerca de 1g de fenol é letal ao ser humano ( $DL_{50}$  70mg/kg para um adulto)[UNITED STATES – Department Of Health And Human Services, 2008]. Por este motivo algumas prisões americanas usam compostos fenólicos em injeções letais aplicadas aos prisioneiros sentenciados a pena de morte. Em doses menores causa redução de células sanguíneas e afeta também o sistema nervoso (doses a partir de 0,002mg).

Mesmo com toda a problemática relacionada a seu descarte, o fenol é muito utilizado por diversos ramos industriais, devido às suas propriedades. Um exemplo de uso prático é como bactericida, por possuir um mecanismo capaz de coagular proteínas de micro-organismos como as bactérias e fungos. Comumente usa-se uma mistura dos fenóis orto, meta e paracresol para a desinfecção. Essa mistura de fenóis é conhecida popularmente como Creolina.

O processo mais utilizado para a sua obtenção é conhecido como Hock e consiste na síntese simultânea de fenol e acetona a partir do benzeno, do propileno e do oxigênio, sendo responsável por 95% da sua produção mundial. Esta produção é da ordem de 6 milhões de toneladas por ano [BUSCA, 2008]. O fenol é empregado, atualmente, como aditivo na gasolina, como pesticida, herbicida, fungicida, como inibidores de corrosão, como desengraxantes, na produção de plásticos, nas coqueiras, na fabricação de tintas, na fabricação de resinas, na preservação da madeira, nos solventes, reagentes para análises químicas e explosivos.

As principais fontes de efluente contendo fenol estão apresentadas na Tabela 2:

Tabela 2: Processos industriais geradores de efluentes que contém fenol.

<b>Indústria</b>	<b>Processo</b>	<b>Efluente</b>
Coquerias [XAVIER, 2012]	Fabricação de coque, material rico em carbono usado como combustível na redução do minério de ferro na fabricação do aço, através do aquecimento do carvão mineral a altas temperaturas. Gera subprodutos, que volatilizam a medida que aumenta a temperatura do forno, como benzeno, antraceno, naftaleno e tolueno, que são aplicados na síntese de corantes, medicamentos e explosivos.	O efluente gerado contém compostos amoniacais, cianetos e compostos fenólicos, estes últimos com concentrações entre 80 e 123mg/l. São efluentes de difícil tratamento e muito poluentes.
Refinarias de petróleo [XAVIER, 2012]	Craqueamento catalítico em leito fluidizado, consiste em um processo químico de transformação de frações do petróleo pesadas em frações mais leves com uso de catalizador de forma a aumentar sua eficiência. Este processo é muito importante no Brasil pela característica do petróleo aqui encontrado - de cadeias muito longas-.	O efluente gerado contém compostos fenólicos com concentrações entre 50 e 260mg/l, além de íons sulfeto e amônia.
Petroquímica [WIMMER, 2007]	Vários processos petroquímicos têm fenóis associados aos seus efluentes, podemos destacar o processo de pirólise. Este consiste no craqueamento térmico do nafta para a produção dos principais produtos da indústria petroquímica, principalmente o etileno.	Efluentes petroquímicos relacionados a este processo tendem a ter teores de fenol que ultrapassam 200mg/L. Além de benzeno e óleos e graxas.
Resinas [VERNALHA, 2005]	Produção de resina fenólica, o polímero obtido a partir da reação de condensação. Nesse tipo de reação, o polímero cresce a partir da combinação de duas grandes moléculas e da liberação de uma terceira pequena molécula, normalmente água.	Os resíduos líquidos resultantes do processo de fabricação de resinas fenólicas apresentam fenóis e formaldeído em sua composição. A presença simultânea desses dois componentes torna bastante complexo seu tratamento pela via biológica, pois os microrganismos que degradam um dos compostos são, normalmente, incompatíveis com o outro.
Pesticidas [XAVIER, 2012]	Produção de pesticidas e herbicidas utiliza fenol em seus processos.	Estes compostos são carregados pela água depois do uso em lavouras, o que gera poluição por fenóis dos recursos hídricos.

### 3.2. LEGISLAÇÃO

Conforme já abordado, durante o tratamento da água para consumo humano os fenóis reagem com o cloro livre podendo formar clorofenóis, dioxinas e furanos, substâncias cancerígenas que produzem sabor e odor na água. Por este motivo, estes compostos possuem um limite bastante restritivo como padrão de potabilidade, sendo imposto o máximo de 0,001 mg/L pela Portaria 1469 do Ministério da Saúde do Brasil.

A resolução CONAMA 357 de 2005 dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes. Esta resolução divide as águas em classes que se destinam a usos mais ou menos nobres conforme a qualidade das mesmas.

A resolução CONAMA 430 de 2011, que complementa e altera a Resolução nº 357 de 2005, estipula o Valor Máximo Permitido de concentração de fenóis em efluentes industriais. Os valores padrões referentes a cada resolução são apresentados na Tabela 3:

**Tabela 3: Padrões de concentrações máximas de fenóis referentes às legislações nacionais.**

Manancial	Classe	VMP* <sup>1</sup>	Referência
Águas doces	1 e 2	0,003mg/L	CONAMA 357/05
	3	0,01mg/L	
	4	<1,0mg/L	
Águas salobras	1 e 2	0,003mg/L	CONAMA 357/05
Águas salinas	1 e 2	60µg/L	CONAMA 357/05
Águas Subterrâneas <sup>2</sup>	Consumo humano	3µg/L	CONAMA 396/08
	Dessedentação Animal	2µg/L	
	Recreação	2µg/L	
Efluentes Industriais	-	0,5mg/L	CONAMA 430/11

\*VMP= Valor Máximo Permitido; <sup>1</sup>= Fenóis totais; <sup>2</sup>= Válido somente quando há cloração.

A degradação de complexos orgânicos por POAs pode gerar compostos intermediários tanto ou mais tóxicos que os compostos iniciais [RIZZO, 2011]. Assim como para monitoramento de parâmetros químicos, há legislação em vários estados brasileiros para avaliação de toxicidade em efluentes industriais, como as resoluções:

- SMA 03/2000 (São Paulo);
- FATMA 017/2002 (Santa Catarina);
- CONSEMA 129/2006 (Rio Grande do Sul);
- COPAM 1/2008 (Minas Gerais);
- SEMA 081/2010 (Paraná),

A partir destas legislações, estas análises vêm se popularizando e sua importância vem sendo reconhecida como avaliação de impacto causado por despejos de efluentes com alto grau de complexidade, ou seja, efluentes cuja composição química abrange muitos compostos. Segundo a Resolução CONAMA 430 de 2011 (que complementa e altera a resolução 357/2005) devem ser realizados ensaios ecotoxicológicos com organismos representativos de pelo menos dois níveis tróficos diferentes.

### 3.3. METODOLOGIAS DE TRATAMENTO

Diversas metodologias de tratamento de efluente vêm sendo aplicadas e estudadas para o abatimento do fenol presentes em alguns efluentes líquidos dentre as quais podemos destacar o tratamentos biológicos, físico-químicos e os processos oxidativos avançados.

#### 3.3.1. Tratamento Biológico

O tratamento biológico é largamente empregado na oxidação de compostos orgânicos pela capacidade de trabalhar com grandes volumes a um baixo custo. Porém o seu uso é limitado pela capacidade dos organismos de oxidar estes poluentes e pelas condições ideais de crescimento destes organismos. Há dificuldade no controle da população de microrganismos, que requer um rigoroso acompanhamento das condições ótimas de pH, temperatura e nutrientes. Alterações no meio fazem o microrganismo alterar também seu metabolismo, ou ainda, a aclimação de um consórcio microbiano a

determinados compostos pode promover diferentes possibilidades de transformação. Além disso, discretas diferenças na estrutura dos compostos, ou na composição dos efluentes, são bastante significativas para o bom funcionamento de um sistema biológico determinado. Devido a isto, os microrganismos podem não reconhecer certa substância e não degradá-la, ou ainda, podem levá-la a produtos mais tóxicos [FREIRE, R. S., 2000].

Dentre os diferentes processos biológicos, o lodo ativado é o mais utilizado [TSAI et al., 1983]. Dependendo de sua concentração, o fenol pode provocar redução na remoção de DQO e DBO, inibição da nitrificação, dificuldades na separação dos sólidos e modificação das propriedades de compactação do lodo [BITTON, 1994]. A determinação dos teores deste composto capazes de diminuir a eficiência dos tratamentos biológicos ainda vem sendo estudada, mas as faixas mais aceitas são: de 50 a 200 mg/L em sistemas de lodos ativados, sendo que 40 mg/L são suficientes para a inibição da nitrificação e entre 100 e 200 mg/L para digestão anaeróbia [SANCINETTI et al., 2003].

Em algumas pesquisas os processos biológicos vêm obtendo bons resultados na degradação do fenol usando reatores aeróbios [PERRON e WELANDER, 2004] e anaeróbios [ZHOU e HERBERT, 1997; FANG e ZHOU, 2000; MEHROTRA et al, 2003]. Porém, a maioria desses estudos não deixa claro se todos intermediários aromáticos formados são eliminados. Além disso, para efluentes com alta concentração de fenóis, os resultados obtidos com o tratamento biológico apresentam problemas como longos tempos de detenção (dias), necessidade de adição de nutrientes e persistência de intermediários aromáticos [FLYVBJERG et al., 1993; PERRON e WELANDER, 2004].

A complexidade do processo biológico contempla o convívio de espécies e as particularidades das mesmas em um mesmo reator. Em algumas indústrias de resinas, por exemplo, o tratamento biológico é inviável, pois, além de fenóis, o efluente gerado contém formaldeído e os organismos capazes de degradar um dos compostos são incompatíveis com os que degradam o outro [VERNALHA, 2005].

### 3.3.2. Tratamento físico-químico convencional

Os tratamentos físico-químicos convencionais removem os poluentes através de processos de transferência de massa ou de oxidação. Entre eles, os processos mais usados

para a remoção de fenóis são a extração, a adsorção em carvão ativado, a precipitação química e a oxidação química.

O processo de extração de fenol de efluentes é viável apenas em efluentes concentrados, com teores maiores que 1% do composto [Xavier, 2012], sendo, nesse caso, uma alternativa interessante, principalmente pela recuperação do composto, mas outros tratamentos posteriores são necessários para atendimento da legislação.

O uso de carvão ativado como adsorvente, usando diversos tipos de material, vem obtendo bons resultados na remoção de fenóis quando associados a outros processos, como ozonização [SOUZA, 2009]. Porém é importante salientar que esta metodologia apenas retira os poluentes do efluente e os deixa adsorvidos a um material, gerando um resíduo - carvão ativado contaminado - sendo necessária sua destinação final. A regeneração do meio adsorvente não é viável em tratamentos de efluentes com altas cargas do composto [GRANT e KING, 1990].

A precipitação química consiste no uso de um agente coagulante capaz de unir o composto em partículas maiores não solúveis que possam ser separadas do efluente por gravidade. [RICHTER e AZEVEDO NETO, 1991]. Este método é frequentemente empregado para a remoção de matéria orgânica em suspensão ou sob forma coloidal.

Os fenóis podem ser precipitados através de reações de bromação, formando precipitados como o 2, 4, 6-tribromofenol [SOLOMONS, 1996] Contudo, a solubilidade desse precipitado (59-61 mg/L em água a 25 °C) não permite atender os padrões de lançamento ambientais [KURAMOCHI et al., 2004]. Além disso, bromofenóis apresentam toxicidade aguda e crônica em algas, protozoários e peixes, mesmo em baixas concentrações (0,1 mg/L) [UNEP et al., 2005].

A oxidação química consiste no uso de agentes oxidantes visando destruir compostos refratários, tóxicos ou que inibam o crescimento de microrganismos [ECKENFELDER, 2000]. Considerando o potencial de oxidação do fenol (1,089 V) e o potencial de redução dos oxidantes convencionais, o ozônio possui um dos maiores potenciais de redução (2,07 V), sendo o oxidante convencional mais usado para oxidação de fenóis.

A estabilidade do ozônio no meio aquoso é muito dependente do pH, da irradiação UV, da presença de catalisadores e da dosagem de ozônio. Em meio ácido, sem radiação de UV e de catalisadores, altas dosagens de ozônio favorecem a sua ação como oxidante direto, ou seja, via ozônio molecular. Nesses casos, observam-se altas taxas de oxidação de fenol [SANTOS et al., 2002], porém, a eficiência de remoção e as taxas de oxidação do ozônio e dos demais oxidantes convencionais são baixas quando comparadas às taxas de oxidação obtidas pelo OH• produzido nos POAs.

### 3.3.3. Processos oxidativos avançados

A grande dificuldade em atender requisitos legais para a destinação de efluentes contendo fenóis fomenta a pesquisa de metodologias mais eficientes para o tratamento destes dejetos. Neste contexto muitos trabalhos têm surgido, principalmente nas últimas duas décadas, sobre técnicas de oxidação denominadas Processos Oxidativos Avançados (POAs). Estas metodologias de tratamento de efluentes tem em comum o uso do radical hidroxila como agente oxidante. Este possui alto potencial oxidativo quando comparado a outros agentes oxidantes como pode-se verificar na Tabela 4. Além do potencial de oxidação, as constantes das reações entre os radicais OH e os poluentes orgânicos também são muito elevadas ( $10^8$  a  $10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) [ESPLUGAS et al., 2002], garantindo a eficácia dos POAs tanto na capacidade de oxidação quanto do ponto de vista cinético.

**Tabela 4: Potencial de oxidação dos principais agentes oxidantes [METCALF e EDDY, 2003].**

Agente Oxidante	Potencial Padrão de Redução (Vh)
Flúor	3,06
<b>Radical Hidroxila</b>	<b>2,80</b>
Oxigênio (atômico)	2,42
Ozônio	2,08
Peróxido de hidrogênio	1,78
Hipoclorito	1,49
Cloro	1,36
Dióxido de Cloro	1,27
Oxigênio (molecular)	1,23

As formas de geração desse radical são diversas, como a utilização de ozônio associado a peróxido de hidrogênio, a fotocatalise com dióxido de titânio, o ultrassom, reagente de Fenton e eletrólise com eletrodos de óxidos de metais semicondutores. Também são muito estudados processos que combinem os já citados, associados ou não à radiação ultravioleta (UV).

O ozônio pode ser utilizado na degradação de compostos orgânicos, por ser um potente oxidante (ver Tabela 4). Em presença de radiação UV o ozônio pode ainda formar o radical hidroxila, aumentando a eficiência do processo [Kuns, 2002]. É possível, ainda, a geração do radical apenas com o uso de ozônio em meio fortemente alcalino ( $O_3/pH$  elevado) [GOGATE, 2004].

Alguns estudos apontam o uso de uma associação de ozônio e peróxido de hidrogênio ( $O_3/H_2O_2$ ), também podendo ser usada a radiação UV ( $O_3/H_2O_2/UV$ ), para obter o radical hidroxila, embora, estudos apontem uma maior eficiência do uso do ozônio associado a radiação UV apenas [ESPLUGAS, 2002].

O peróxido de hidrogênio associado à radiação UV é um POA que também vem sendo aplicado em estudos para a decomposição de vários poluentes orgânicos [ALNAIZY, 2000]. Outro método que faz uso do peróxido de hidrogênio, porém associado a sais ferrosos, vem se destacando em tratamentos de efluentes contendo compostos orgânicos. Este POA pode ser associado à radiação UV e a eletricidade [XAVIER, 2012]. Nestes casos este processo é denominado foto-fenton ou eletro-fenton, e, ainda, foto-eletro-fenton, quando é assistido por ambos. A mistura desses compostos é denominada “Reagente de Fenton”, por ter sido Fenton quem primeiro verificou esta reação capaz de gerar o radical hidroxila.

Outra técnica estudada para a síntese de radicais hidroxila é o uso do ultrassom, que os gera provocando clivagem da molécula de água [ADEWUYI, 2005]. Este processo é conhecido como sonólise. Já o uso de radiação para a produção do radical hidroxila em meio aquoso (através do radio isótopo  $Co^{60}$ ) é chamado radiólise e também já foi estudado como alternativa de POA [BUXTON et al., 1988]. Contudo, mesmo obtendo boas eficiências na remoção de compostos orgânicos de efluentes líquidos, o uso de produtos

químicos de alto custo, bem como a complexidade dos reatores ultrassom e radiológicos podem limitar o uso destes processos.

Recentemente os processos eletroquímicos de oxidação avançada têm demonstrado a redução das reações laterais e dos parâmetros operacionais restritivos, aumentando a eficiência na degradação de compostos orgânicos. Possuem capacidade de oxidar ou reduzir, íons metálicos, cianetos, compostos organoclorados, hidrocarbonetos aromáticos e alifáticos. Em alguns destes processos o elétron é o principal reagente, evitando o uso de outros compostos químicos [DZIEWINSKI, 1998].

Os POAs têm sido utilizados em tratamentos de efluentes aplicados em diversos pontos de processos de tratamento compostos por mais de uma metodologia. Os propósitos mais comuns de sua utilização são: A remoção de cor e odor [LI, 2004; LI, 2005], a degradação de compostos orgânicos tóxicos [CAVICCHIOLI, 2001], a precipitação de metais [GKIKI, 2005] e a destruição de microrganismos [ROBERTSON, 2005].

Um POA, baseado em processo eletrolítico, de extrema importância dentro do contexto das novas alternativas para a degradação de poluentes, é a fotoeletrooxidação (FEO), que consiste na combinação dos processos de eletrólise e fotocatalise heterogênea [PELEGRINI, 2001]. Dentre as vantagens deste método destacam-se a não utilização de produtos químicos e a não geração de resíduos associados ao processo, como lodos.

A FEO vem sendo avaliada como alternativa para o tratamento de diversos efluentes. Para resíduos líquidos ricos em corantes orgânicos, como os da indústria têxtil, o tratamento biológico necessita de grande tempo de tratamento para obter redução significativa e não alcança total degradação dos corantes. Neelavannan e outros [2007] utilizaram a FEO com solução sintética de corante azul e obtiveram redução total da cor e de 96% da DQO com um processo que consistia em dois reatores em série, um reator fotocatalítico seguido de um reator eletroquímico, em apenas 7 horas de tratamento. Pelegrini e outros [1999] avaliaram a degradação deste mesmo corante azul, porém em um reator único de fluxo contínuo, aplicando uma corrente de  $23 \text{ mA.cm}^{-2}$ , lâmpada de vapor de mercúrio de 250W. Foi obtida redução total da cor e de 50 % do carbono orgânico total (COT) em apenas 2 horas de tratamento.

Aplicando esta técnica associada a um processo de eletrodialise, para tratamento de efluente de curtume, Rodrigues e outros [2008] obtiveram redução da coloração e de 98% da DQO.

Processos de FEO foram estudados para o tratamento do lixiviado de aterro sanitário (Chorume). Tauchert e outros [2006] estudaram a aplicação desta técnica usando um reator batelada com ânodo de óxido de titânio e óxido de rutênio, em proporção mássica 70% e 30% respectivamente ( $70\text{TiO}_2/30\text{RuO}_2$ ), cátodo de titânio, aplicando uma densidade de corrente elétrica de  $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  e usando uma lâmpada de vapor de mercúrio de 125W. Em 5 horas de tratamento obtiveram redução de 50% da coloração e 20% da DQO. Para o mesmo efluente Moraes e Bertazzoli [2005] também investigaram a aplicação de FEO com a mesma conformação de reator, porém, aplicando uma densidade de corrente elétrica de  $116 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  e lâmpada de vapor de mercúrio de 400 W durante 3 horas de tratamento. Os autores tiveram resultados de redução de 73% da DQO, 53% do COT e 86% da coloração.

Pinhedo e outros [2005] pesquisaram a degradação de ácidos húmicos por FEO utilizando como ânodo um eletrodo de mesmo material que Tauchert ( $70\text{TiO}_2/30\text{RuO}_2$ ), como cátodo uma tela de titânio em um reator de fluxo contínuo. Aplicando uma densidade de corrente de  $20 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  durante 3 horas de tratamento os autores observaram uma redução de 65% do COT.

Freire e outros [2004] utilizaram um reator batelada com ânodo e cátodo revestido de óxidos metálicos -  $70\text{TiO}_2/30\text{RuO}_2$  e  $\text{TiO}_2$  respectivamente -, aplicando uma densidade de corrente de  $20 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  e lâmpada de vapor de mercúrio de 125 W. Com um período de 1,5 horas de tratamento para um efluente da indústria de papel e celulose obtiveram uma redução de 40% do COT. Também para efluentes deste ramo industrial Pelegrini e outros [2000] analisaram um reator com mesmo material de eletrodos utilizando fluxo contínuo e lâmpada de 250W. Aplicando uma corrente de 95mA durante 6 horas de tratamento os autores obtiveram 51% de redução do COT e 83% de redução da concentração de fenol.

Estudos mostram que POAs têm conseguido a remoção de grande parte do fenol presente no esgoto. Segundo Nolasco [2009] foram obtidos bons resultados de remoção com a utilização de POA conseguindo a remoção de 99,7% de fenol em amostra com

concentração inicial de  $50 \text{ mg.L}^{-1}$  submetida ao processo com os oxidantes: ozônio ( $4,8 \text{ g.h}^{-1}$ ), peróxido de hidrogênio ( $90 \text{ mg}$ ) e UV ( $32 \text{ watts}$ ) em 30 minutos.

Hewer [2006] utilizou fotocatalise com a aplicação de  $\text{TiO}_2$  modificado com prata e cobre para degradação de fenol, obtendo resultados de redução acima de 90% do teor de fenol de uma solução com concentração inicial de  $250 \text{ mg.L}^{-1}$ . Muranaka [2006] utilizou  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  e radiação UV obtendo mineralização de até 82% do fenol de uma solução de concentração inicial de  $100 \text{ mg.L}^{-1}$  do composto.

R. Alnaizy e A. Akgerman [2000] estudaram a degradação de fenol aplicando o processo oxidativo avançado de peróxido de hidrogênio com incidência de radiação UV, cuja fonte utilizada foi uma lâmpada de baixa pressão de vapor de mercúrio. Os efeitos da dosagem de peróxido de hidrogênio, da concentração inicial de fenol, do pH (4 a 10) e da temperatura foram investigados. As constantes taxas de reação obtidas foram inversamente afetadas pela concentração inicial de fenol. Não foi observado efeito do pH. Os produtos da reação de oxidação incluíram hidroquinonas, benzoquinonas e ácidos carboxílicos alifáticos com até seis átomos de carbono.

A utilização de POA's no tratamento de efluentes, com presença de contaminantes orgânicos, costuma ser mais cara do que os tratamentos biológicos. Entretanto, seu uso se justifica no tratamento de compostos refratários pela sua grande eficiência e rapidez na degradação destes compostos. Em certas circunstâncias, podem ser utilizados como pré-tratamento de um processo biológico para destruição desses contaminantes, geralmente resistentes à biodegradação, ou após o tratamento biológico para melhoria da qualidade do efluente final, antes de ser descartado em corpos receptores ou reutilizado no processo produtivo [WANG, 2001].

### 3.3.4. Processos eletroquímicos

#### 3.3.4.1. Redução catódica

A Redução catódica é um método que envolve a redução de algum composto sobre o cátodo de uma célula eletroquímica. Este processo é amplamente empregado no revestimento de metais e na produção de metais, como o cobre. Este processo pode ser

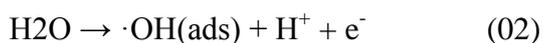
empregado no tratamento de efluentes contendo compostos orgânicos, principalmente para a desalogenação de compostos organoclorados utilizados como solventes (clorofórmio  $\text{CHCl}_3$ , tetracloreto de carbono  $\text{CCl}_4$ ), fluídos de refrigeração (CFCs), pesticidas, etc.. Normalmente o cloro ligado a estes compostos orgânicos formam compostos bastante tóxicos e não biodegradáveis, sendo necessária a desalogenação como preparação para o tratamento biológico. Neste processo são aplicados potenciais em torno de 1V em relação ao eletrodo de calomelano saturado em temperatura ambiente, sendo efetivo para baixas concentrações dos poluentes já citados, conforme a reação a seguir:



A reação 01 ocorre em solução aquosa competindo com a evolução de  $\text{H}_2$ , por este motivo são empregados cátodos com elevado sobrepotencial de hidrogênio a fim de obter maiores eficiências. Os materiais empregados como cátodo que apresentam maior eficiência são o carbono, Pb, Hg, Pt, Cu, Ni, ligas de Ni,Ti,  $\text{TiO}_2$  e hidretos metálicos, contudo a eficiência de corrente costuma ser baixa [BARD, 1980].

#### 3.3.4.2. Oxidação anódica

A oxidação anódica faz uso de uma célula eletroquímica, como a redução catódica, porém objetivando a oxidação junto ao ânodo. Esta técnica é muito utilizada para a síntese de compostos orgânicos e inorgânicos, além de ser uma técnica alternativa capaz de eliminar contaminantes orgânicos tóxicos como anilinas, fenóis, benzoquinonas, herbicidas, etc., de efluentes. Os materiais constituintes dos ânodos são diversos, porém costuma-se utilizar ânodos eletrocatalíticos como Pt,  $\text{IrO}_2$ ,  $\text{RuO}_2$ ,  $\text{PbO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ , dopados ou não, aplicando elevados potenciais anódicos para que se produza a eletrólise da água com evolução simultânea de oxigênio. Estas condições são ideais para a geração do radical hidroxila (agente oxidante) adsorvido sobre o ânodo ( $\cdot\text{OH}(\text{ads})$ ) segundo a seguinte reação:



Este método possui grande cinética de reação com os compostos orgânicos oxidando-os em produtos intermediários ou mineralizando-os, isto é, oxidando-os completamente a  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  e íons inorgânicos.

### 3.3.5. Processos eletroquímicos oxidativos avançados (PEOAs)

Os processos oxidativos avançados que utilizam métodos eletroquímicos para a geração do radical hidroxila são conhecidos como processos eletroquímicos oxidativos avançados (PEOAs). Nesta seção serão abordados os mecanismos dos PEOAs estudados no presente trabalho.

A eletrólise consiste na aplicação de uma corrente elétrica em uma célula eletroquímica composta de pares de eletrodos (ânodos e cátodos), onde é gerado um campo elétrico. Junto aos eletrodos, quando polarizados, ocorrem as reações de redução (cátodo) e oxidação (ânodo). Esta técnica vem sendo estudada a cerca de 40 anos como alternativa para a oxidação de diversos poluentes. Objetivando a otimização do processo foram testados diversos materiais, explorando a atividade catalítica e estabilidade eletroquímica dos mesmos quando usados como eletrodos. Foram avaliados os fatores que afetam a performance dos processos, os mecanismos e a cinética das reações de degradação dos poluentes [GUOHUA, 2004]. A eletrólise vem sendo utilizada na oxidação do fenol para a produção de hidroquinonas e benzoquinonas, bem como no tratamento de efluentes industriais [COMNINELLIS, 1991].

Para haver geração do radical hidroxila adsorvido junto ao ânodo, em um processo de eletrólise, é necessário o uso de um material especial para a confecção destes eletrodos. Portanto o uso de eletrodos metálicos revestidos com óxidos de metais nobres é o que faz de uma eletrólise convencional um POA. A geração do agente oxidante ocorre sem a perda ou a dissolução do material anódico (que em uma eletrólise convencional é oxidado), por este motivo esses eletrodos são denominados ânodos dimensionalmente estáveis (ou por sua sigla em língua inglesa DSA®-Dimensionally Stable Anodes). Dentre os eletrodos já estudados nesse ramo de aplicação, os mais utilizados são os de titânio metálico revestidos com óxidos de metais nobres, principalmente por serem semicondutores capazes de diminuir a competição entre a oxidação dos compostos orgânicos e a evolução do oxigênio que ocorrem nesse processo dentro do reator [WANG, 2007; DENG, 2006].

Anteriormente ao advento destes eletrodos, o principal material empregado em ânodos na indústria era o grafite maciço, mas estes eletrodos sofriam desgastes intensos ao serem usados como ânodo, além de necessitarem de grandes distâncias entre o ânodo/cátodo. Essa distância era necessária para permitir a saída dos gases e não haver o

bloqueio na superfície de reação. Sendo assim estes eletrodos consumiam muito mais energia com o uso de eletrodos DAS foi possível diminuir estas perdas, sendo atualmente muito utilizados em indústrias de produção de cloro e soda [WAND, 2007; LASSALI, 1994; TRASSATTI, 2000].

Em um processo fotoquímico, o material semicondutor recebe a irradiação que promove um elétron da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC), a região entre as duas bandas é chamada de “bandgap”. O elétron promovido a BC gera uma lacuna positiva ( $h^+$ ) na BV, criando sítios capazes de catalisar as reações químicas. Dentre os semicondutores o mais utilizado em processos de fotodegradação de compostos orgânicos é o dióxido de titânio, principalmente devido as seguintes características [FERREIRA, 2004; TRASSATTI, 2000; ZIOLLI, 1998]:

- Possibilidade de fotoativação;
- Insolubilidade em água;
- Estabilidade química numa ampla faixa de pH;
- Possibilidade de imobilização em sólidos;
- Baixo custo;
- Ausência de toxicidade.

O  $TiO_2$  existe em três formas alotrópicas: anátase, rutilo e brookite, sendo a primeira a mais fotoativa e, portanto, a mais empregada nesse tipo de processo. Como a eficiência do processo está fortemente ligada ao passo de formação e recombinação do par elétron/lacuna, a introdução de mistura de óxidos de metais nobres no revestimento do ânodo é uma maneira de inibir a etapa de recombinação. Um metal muito utilizado para essa finalidade é o rutênio [FARIA, 1997; Ziolli, 1998; LASSALI, 1994]. Como exemplo de aplicação de processos fotoquímicos pode-se citar o Japão, que tem pesquisado e utilizado o dióxido de titânio na presença de luz ultravioleta [FUKUNAGA, 2003], para vários fins:

- Como bactericida em banheiros, sendo o óxido espalhado sobre os azulejos e em presença de irradiação UV os mesmos mantêm-se limpos e isentos de microrganismos.

- Em placas de sinalização de estradas, onde dióxido de titânio é aplicado sobre a tinta e sob irradiação UV natural, do sol, comportam-se como um sistema auto-limpante.

- Em paredes dos túneis das rodovias, onde o óxido metálico é aplicado sobre as paredes e quando iluminados com luz ultravioleta atuam na oxidação de compostos liberados pelos motores.

Entretando muitos outros semicondutores também são utilizados em processos fotocatalíticos como CdS, ZnO, WO<sub>3</sub>, ZnS e Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [FARIA, 1997; ZIOLLI, 1998; LASSALI, 1994].

Pesquisas recentes têm apontado para o emprego de processos oxidativos combinados, fazendo uso das vantagens de diferentes métodos e seus efeitos sinérgicos ou complementares [KUNS, 2002; FREIRE e PELEGRINI, 2000]. O uso dos eletrodos de óxido, do tipo DSA, na oxidação eletroquímica de compostos orgânicos permite ainda que a formação do radical hidroxila por eletrólise possa ser catalisada com o uso da radiação UV quando a superfície do eletrodo apresenta fotoatividade. O processo de eletrólise combinada com a fotólise e a fotocatalise heterogênea é conhecido como fotoeletrooxidação (FEO). Esta técnica consiste na aplicação de corrente elétrica juntamente com uma fonte de radiação ultravioleta iluminando a superfície semicondutora do ânodo em uma célula eletroquímica por onde passa o efluente a ser tratado [PELEGRINI, 2001; FARIA, 1997]. Apenas fótons e elétrons são os reagentes nesse processo, sendo vantagens dessa tecnologia em relação aos tratamentos convencionais:

- Não troca o contaminante somente de fase e sim o transforma quimicamente.

- Geralmente se consegue a mineralização completa do contaminante.

- Usualmente não gera lodo, dispensando o processo de tratamento ou disposição do mesmo.

- Não requer a adição de produtos químicos.

- Efetivo no tratamento de contaminantes refratários que resistem a outros métodos, principalmente o biológico.

Como desvantagens, pode-se citar:

- Formação de subprodutos de reação, em alguns casos.
- Pode necessitar de grandes tempos de detenção.
- Os custos podem ser elevados quando comparados aos processos biológicos, por exemplo.
- Necessita de mão de obra treinada para sua operação.
- Necessita controle de temperatura (deve ser conduzido a temperaturas entre 20 e 75°C [CARP, 2004]).

Muitos estudos têm surgido sobre o uso de FEO na degradação de fenóis e outros compostos aromáticos refratários, organoclorados, efluente de papel e celulose, corantes da indústria têxtil, chorume de aterro sanitário e industrial, entre outros [XAVIER, 2012; WIMMER, 2007; VERNALHA, 2005; RODRIGUES, 2008; GONZÁLES-MUÑOS et al., 2003].

Para os objetivos deste estudo os processos oxidativos foram realizados com um eletrodo do tipo DSA de titânio revestido de óxidos de titânio e rutênio, produzidos pela empresa De`Nora, elegido por apresentar as características ideais para a oxidação de compostos orgânicos refratários.

### 3.3.5.1. Mecanismo de oxidação por EL

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

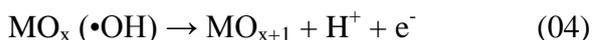
- Conversão eletroquímica: Causa a oxidação de compostos orgânicos transformando-os em outros compostos orgânicos intermediários à sua mineralização, sendo capaz de transformar compostos não biodegradáveis altamente tóxicos em compostos biodegradáveis com menor toxicidade.
- Combustão eletroquímica: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

A partir dessas duas vias Comninellis [1991] e Trasati [2000] propuseram em seus estudos um modelo simplificado, sobre como ocorre o processo de oxidação anódica de compostos orgânicos, amplamente aceito na comunidade acadêmica. Sobre a superfície de um eletrodo revestido com óxidos metálicos (MOx), usado como ânodo em uma célula

eletroquímica, o processo de oxidação inicia com a descarga da água em meio ácido (ou OH<sup>-</sup> em meio básico) para dar lugar a formação do radical hidroxila adsorvido sobre o ânodo, segundo a reação:



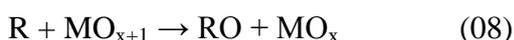
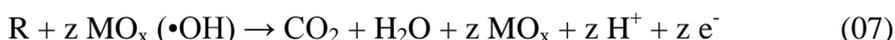
O radical hidroxila adsorvido sobre o ânodo pode reagir com o oxigênio presente nos óxidos metálicos, que envolvem o ânodo, formando um óxido superior conforme:



Considera-se, portanto, que sobre o ânodo há dois estágios de oxigênio ativo, um ligado quimicamente (em 04) e outro fisicamente adsorvido sobre o óxido metálico (em 03). Na ausência de matéria orgânica oxidável, ambos os estágios de oxigênio ativo produzem O<sub>2</sub>, conforme:

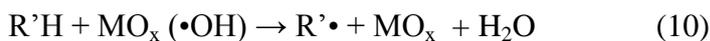


Quando há matéria orgânica oxidável (R) a interação desta com os dois estágios de oxigênio ativo presente sobre o ânodo ocorre conforme as reações 07 e 08 abaixo.



A reação 07 apresenta a reação de combustão eletroquímica enquanto a reação 08 apresenta a reação de conversão. Observa-se, portanto, que altas concentrações do radical hidroxila adsorvidas sobre a superfície do ânodo favorecem a combustão eletroquímica. Isso ocorre quando a reação 03 ocorre mais rapidamente que a reação 04 para o material anódico. Quanto maior a relação entre a combustão e a conversão eletroquímica maior será a eficiência de corrente do processo.

Entretanto, a combustão eletroquímica ocorre também por duas possíveis rotas: A combustão direta, onde o composto orgânico é degradado a CO<sub>2</sub> em uma única etapa, ou a combustão indireta, que compreende a hidroxilação (09) e a desidrogenação (10) de compostos orgânicos (R e R'H) com radicais hidroxila.



O radical orgânico  $R'\bullet$ , formado na reação 10, pode reagir com o oxigênio resultando num radical hidroperóxido  $R'OO\bullet$  (11), o qual é suficientemente ativo para subtrair um hidrogênio de outro contaminante  $R''H$  (12). Os hidroperóxidos são instáveis e podem quebrar sua estrutura molecular gerando outros intermediários. Estas reações seguem um ciclo até a mineralização do composto orgânico produzindo ao final  $CO_2$ , água e íons inorgânicos.



A conversão eletroquímica do fenol inicia com a formação do radical fenox, que ao reagir com outras espécies em solução forma quinonas ou, reagindo com outras moléculas de fenol, forma predominantemente radicais para. Estes radicais ao sofrerem oxidação perdem um próton formam um dímero neutro, dois monômeros acoplados. Este dímero pode polimerizar gerando polifenóis, que são insolúveis e causam o bloqueio da superfície anódica. Portanto a polimerização é um efeito indesejado para está técnica, uma vez que impossibilita a sequência do tratamento.

Uma vez formadas as espécies quinonas, elas podem sofrer combustão eletroquímica sobre a superfície do anodo (Figura 1 rota  $r_2$ ) ou conversão eletroquímica até a formação de ácidos carboxílicos (Figura 1 rota  $r_1$ ). Os ácidos carboxílicos formados são difíceis de ser oxidados eletroliticamente, contudo são compostos biodegradáveis e não tóxicos, podendo ser degradados por processos biológicos. Essa rota de oxidação esta representada na Figura 1.

Estudos apontam como fatores mais importantes deste processo a concentração de fenol, a natureza do eletrodo, o pH do meio, o solvente, o eletrólito, o potencial e a densidade de corrente aplicados [BORRAS, 2007]. A alta concentração do poluente favorece a rota de polimerização [CZAPLICKA, 2005], bem como o pH alcalino.

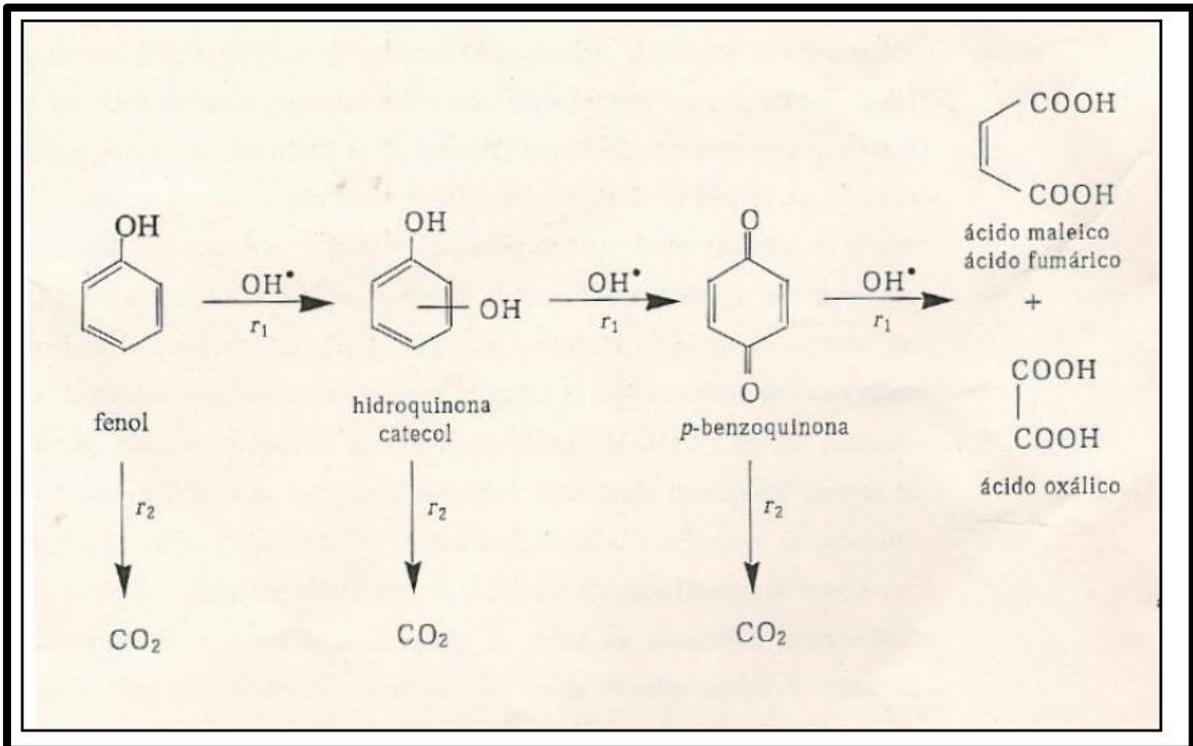


Figura 1: Sequência de reações de degradação do fenol, onde  $r_1$  representa a rota para conversão eletroquímica e  $r_2$  para combustão eletroquímica. [BRILLAS, 2002]

### 3.3.5.2. Mecanismo de oxidação por FEO

Ainda há divergências sobre o mecanismo de reação do processo de FEO, sendo os principais pontos de discussão a identificação das espécies que inicia o processo, a região onde ocorre e as espécies intermediárias formadas [FREIRE et al., 2000; ZIOLLI et al., 1998]. Contudo, a hipótese mais aceita atualmente para o mecanismo de fotoeletrooxidação está representada na Figura 2 [SIMOND, 1997; BERTAZZOLI, 2002].

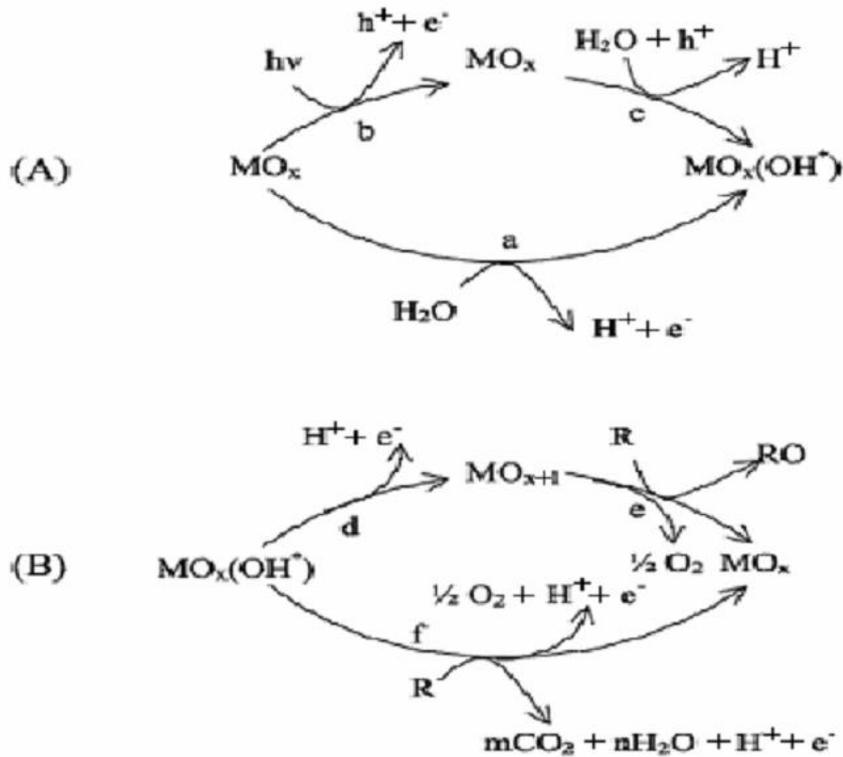
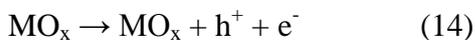


Figura 2: Esquema representando os mecanismos de oxidação, onde (A) apresenta a formação dos radicais hidroxilas ( $\cdot\text{OH}$ ) na superfície do eletrodo; e (B) apresenta oxidação dos compostos orgânicos [SIMOND, 1997].

Conforme o item 3.3.5.1. a eletrólise da água gera a seguinte reação:



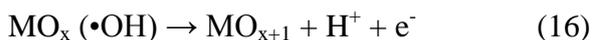
Em um processo de FEO a incidência de radiação, com energia  $h\nu$ , sobre o óxido promove elétrons para a banda de condução, ocorrendo à formação do par elétron/lacuna, conforme reação 14:



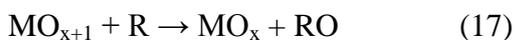
A formação da lacuna positiva ( $\text{h}^+$ ) possibilita a descarga anódica da água, de acordo com o processo (reação 15):



A partir da reação 15 duas linhas de oxidação são possíveis: a direta ou a gradativa [BERTAZZOLI, 2002]. Na oxidação gradativa ocorre a promoção dos óxidos a óxidos superiores, reação 16:



Esses óxidos superiores oxidam os compostos orgânicos, conforme reação 17:



Na oxidação direta os radicais hidroxila podem oxidar diretamente os compostos orgânicos, de acordo com a reação 18:



A evolução de oxigênio concorre com os processos (17) e (18) [ZIOLLI, 1998; BERTAZZOLI, 2002].

Na Figura 3 pode-se verificar a rota de oxidação do fenol, com seus possíveis produtos intermediários da reação e os produtos finais. Embora, conforme as condições experimentais, pode-se seguir o caminho da polimerização.

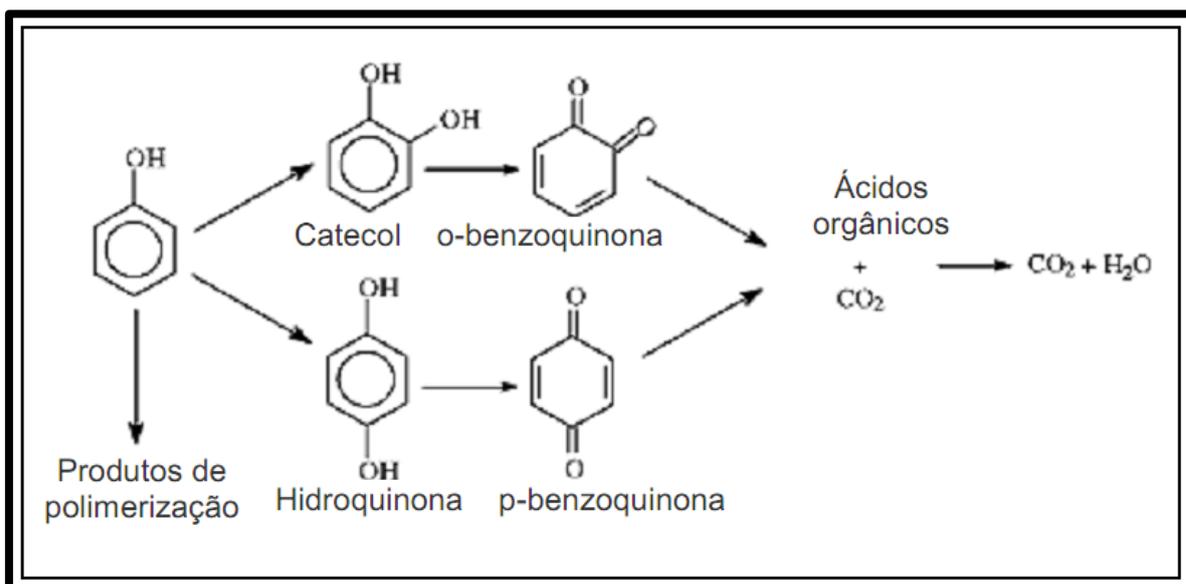


Figura 3: Rota de oxidação proposta para o fenol [SANTOS, et al., 2002].

### 3.3.6. Processos eletroquímicos oxidativos avançados (PEOAs) e o fenol

Desde o início da década de 1990 processos de oxidação eletroquímica vem sendo estudados como alternativas para a degradação do fenol. Comninellis e Pulgarin [1991], pioneiros nesses estudos, em seu trabalho de 1991 usaram um ânodo de platina em um reator eletroquímico com uma solução inicial de 23 mM de fenol com diferentes níveis de pH (12,5 e 3), utilizando ácido sulfúrico ou hidróxido de sódio para o ajuste do pH e o produto da reação destes como eletrólito ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ). Para analisar os resultados foram utilizadas medidas de COT e DQO e análises por cromatografia líquida de alta performance (CLAP). Observaram um filme amarelo escuro sobre a superfície do ânodo e verificaram que algumas condições favoreciam o crescimento desse filme, como pH superior a 9, temperaturas superiores a  $50^\circ\text{C}$ , baixas densidades de corrente e altas concentrações de fenol. Posteriormente descobriu-se que este filme se forma a partir da polimerização do fenol, que é favorecida pelas condições observadas. Concluíram também que nas condições onde é favorecida a polimerização não se observa a presença de produtos intermediários da oxidação do fenol, como a hidroquinonas e benzoquinonas, tampouco se observou a presença de ácidos orgânicos.

Posteriormente em parceria com Simond, Comninellis publicou dois artigos [ambos em 1997] sobre o uso de ânodos de óxidos metálicos em reatores eletroquímicos para degradação de compostos orgânicos, abrindo caminho para a investigação de novos materiais de eletrodo. Nesses trabalhos investigaram o uso de eletrodos de titânio revestidos de óxido de irídio ou de estanho na degradação de álcoois alifáticos, como o isopropanol. Estes trabalhos apresentaram uma teoria, sobre o mecanismo de oxidação de compostos orgânicos com uso de eletrodos de óxidos metálicos, amplamente aceita até os dias de hoje. O mecanismo consiste na geração de superóxidos que propiciam à formação do radical hidroxila em paralelo a eletrólise da água. Estes estudos concluíram ainda a obtenção de produtos intermediários da oxidação do fenol, como hidroquinonas e benzoquinonas e como produtos finais ácidos orgânicos de cadeia curta e  $\text{CO}_2$ . Outra descoberta é a de que o aumento da temperatura favorece a formação de compostos poliméricos, sejam polímeros ou oligômeros, os quais conferem a solução uma coloração marrom amarelada.

A atividade catalítica de diferentes ânodos foi estudada por Alves e outros [2004], com as composições (metal base/revestimentos<sub>fração mássica</sub>): Ti/Ru<sub>0,3</sub>Ti<sub>0,7</sub>O<sub>2</sub>, Ti/Ru<sub>0,3</sub>Sn<sub>0,7</sub>O<sub>2</sub>, Ti/Ir<sub>0,3</sub>Ti<sub>0,7</sub>O<sub>2</sub> e Ti/Ir<sub>0,3</sub>Sn<sub>0,7</sub>O<sub>2</sub>. O resultado obtido indicou que o eletrodo com revestimento com óxidos de titânio e de rutênio teve atividade catalítica muito superior aos demais (que foram citados acima por ordem decrescente de capacidade catalítica). Com este eletrodo, mais eficiente, obtiveram 80% da redução do COT de uma solução de 11mM de fenol, a maior dentre os eletrodos estudados. Os autores observaram a formação de benzoquinona na primeira hora de eletrólise, que foi consumida gradativamente com o progresso da reação. Ácidos málico, tartárico e maleico também foram identificados como sub-produtos da oxidação do fenol.

Li e outros [2005] avaliaram eletrodos de Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb, Ti/RuO<sub>2</sub> e Pt em processos de eletrólise, em soluções de 1 a 5 mM de fenol em meio ácido. Para um tempo de tratamento de 5 horas, aplicando densidade de corrente de 20 mA.cm<sup>-2</sup>, obtiveram melhores resultados utilizando o eletrodo de Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb, tanto na mineralização da matéria orgânica, quanto na degradação do fenol. O melhor desempenho do eletrodo de Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb foi atribuído a uma maior rapidez desse no rompimento do anel aromático.

Yavuz e Koparal [2006] estudaram a aplicação de eletrodo de Ti/RuO<sub>2</sub> em um reator eletrolítico de placas paralelas para a degradação de fenol, com densidades de corrente entre 3 e 20 mA.cm<sup>-2</sup>, temperaturas entre 20 e 50°C e pH de 3, 7 e 11. Foram utilizadas soluções sintéticas de fenol de 0,5; 2 e 5 mM e efluente real de refinaria de petróleo (aproximadamente 2 mM de fenol e pH de 1,97). Os melhores resultados foram obtidos com densidade de corrente de 15 mA.cm<sup>-2</sup> na solução sintética de 2 mM de fenol em meio ácido, atingindo reduções de 99,7% da concentração de fenol e 88,9% na DQO. Para o efluente real alcançaram reduções de 94,5% no teor de fenol e 70% na DQO aplicando densidade de corrente de 20 mA.cm<sup>-2</sup>. Observaram também uma maior redução no teor de fenol com o aumento da temperatura, entretanto este fato pode estar associado a uma maior polimerização do composto, visto que outros autores já haviam identificado esta relação [SIMOND et al., 1997; SIMOND e COMNINELLIS, 1997].

Guohua Chen [2004] reforça em sua pesquisa a importância da escolha do material anódico, a forma da célula eletroquímica e as características físico-químicas do efluente na eficiência de degradação e/ou mineralização da matéria orgânica presente. Também discute

os dois caminhos possíveis de eletrooxidação da matéria orgânica: a combustão e a conversão eletroquímica.

Arslan e outros [2005] avaliaram o efeito do pH, temperatura e concentração no processo de eletrooxidação do fenol. Os autores verificaram que a oxidação do composto diminui com a temperatura (em uma faixa de 15 a 60 °C). Verificaram também que para altas concentrações de fenol (12,5 a 100 mM) em meio ácido (0,5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) e alcalino (1M NaOH) observa-se o bloqueio da superfície do eletrodo tanto em meio alcalino como ácido. Os autores sugerem que esse comportamento esteja envolvido com o processo de polimerização do fenol.

Borras e outros [2007] em um estudo sobre a cinética da eletrooxidação do fenol verificaram o surgimento de coloração amarela na solução. Os autores atribuíram este efeito à formação de quinonas, como a benzoquinona.

Silva [2007] investigou a degradação de fenol em soluções de baixa concentração (30 a 50 mg.L<sup>-1</sup>) por fotocatalise heterogênea. Utilizando TiO<sub>2</sub> como catalizador, em um reator Slurry em bateladas e com lâmpada de vapor de mercúrio como fonte de radiação UV, o autor obteve 70% de remoção de fenol em 33 horas de tratamento. O autor também observou haver desativação do catalizador causada por depósitos sobre a superfície.

A partir dessa revisão podemos concluir que o maior problema associado à eletrooxidação de compostos fenólicos é o bloqueio da superfície do eletrodo causada pela polimerização destes compostos. Os parâmetros que influenciam este efeito, indesejável, são as temperaturas elevadas (acima de 50°C), o pH elevado e as altas concentrações de fenol.

Baseados nessas conclusões, Xavier [2012] investigou o uso da FEO como alternativa de tratamento para soluções com concentração de 6,25mM de fenol, em meio fortemente ácido (0,5M de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) e com controle de temperatura através do uso de um banho termostático. Em 5 horas de tratamento aplicando densidade de corrente 3,7mA.cm<sup>-1</sup> e lâmpada de vapor de mercúrio de 250W os autores obtiveram redução de 98% do teor de fenol. Durante o trabalho não houve bloqueio ou desativação do eletrodo de titânio revestido com óxidos de titânio e rutênio utilizado como ânodo.

### 3.4. AVALIAÇÃO ECOTOXICOLÓGICA

O termo ecotoxicologia, por definição, é a junção da ecologia e da toxicidade. Ele tem sido muito utilizado dado à necessidade de obtenção de informações a respeito dos efeitos dos agentes tóxicos no ambiente. Sua aplicação é feita quando se deseja mensurar a proporção dos problemas causados por produtos químicos, resultantes de processos industriais das mais diversas atividades antrópicas.

Os ensaios ecotoxicológicos são utilizados para determinar tais efeitos, sendo que para isso são simuladas as reações que os agentes tóxicos causariam estando presentes no meio ambiente: na água, no solo ou em sedimentos e desta forma em contato com organismos que nele vivem. A realização de ensaios ecotoxicológicos é imprescindível para avaliar o sucesso do tratamento de efluentes, uma vez que ele irá acusar sobre a biodisponibilidade das substâncias que ainda persistiram após o tratamento e quais os efeitos destas nos organismos aquáticos quando submetidos à exposição [BERTOLETTI, 2008].

De acordo com Bertoletti [2008] a realização de ensaios ecotoxicológicos consiste em submeter os organismos-teste a diferentes diluições do efluente líquido por certo período de tempo, o qual irá variar de acordo com o organismo que está sendo testado. Passado o período de exposição, são calculados os resultados obtidos em cada diluição expressos em:

- CE(I)50 – Concentração do efluente que causa efeito agudo (imobilidade) a 50% da população exposta;
- CL(I)50 – Concentração do efluente que causa efeito agudo (letalidade) a 50% dos organismos expostos;
- CENO(I) – Concentração do efluente que não causa efeito crônico observável em 7 dias de exposição.
- CEO(I) – Menor concentração do efluente que causa efeito deletério observável aos organismos expostos.

Os ensaios de ecotoxicidade são amplamente utilizados em meio acadêmico e no ramo industrial para avaliação de efluentes. Conforme já abordado no item 3.2. durante a

última década foram criadas no Brasil resoluções que definem a obrigatoriedade do uso destas metodologias para análises de alguns efluentes industriais. Como exemplo pode-se citar a resolução do Conselho Estadual do Meio Ambiente do estado do Rio Grande do Sul (CONSEMA) nº 129/2006, de 24 de novembro de 2006, que define a obrigatoriedade de análises toxicológicas em efluentes com vazões superiores a 10000m<sup>3</sup>/dia. Esta resolução define ainda que os efluentes não devem apresentar toxicidade aguda, devendo ser ensaiados pelo menos três diferentes níveis tróficos. Ainda que os efluentes não deve apresentar toxicidade crônica para organismos-teste de pelo menos dois diferentes níveis tróficos, nem genotoxicidade, quando lançados em corpos d'água com vazão mínima inferior a 10 vezes a vazão do efluente lançado.

Há uma grande complexidade envolvida na padronização destas análises, sendo que para cada organismo há uma metodologia aplicável. Podemos ver na Tabela 5 as principais normas para análises de toxicidade ambiental vigentes no Brasil e os organismos utilizados pelas mesmas.

**Tabela 5: Testes de toxidade padronizados pela ABNT e CETESB[COSTA et al., 2008].**

Organismo	Efeito	Espécie	Normas brasileiras
Bactéria	Agudo	<i>Vibrio fischeri</i>	CETESB, L5.22740
Bactéria	Agudo	<i>Spirillum volutans</i>	CETESB, L5.22841
Alga	Crônico	<i>Chlorella vulgaris</i> , <i>Scenedesmus subspicatus</i> , <i>Pseudokirchneriella subcapitata</i>	CETESB, L5.02042; ABNT, NBR1264843
Microcrustáceo	Agudo	<i>Daphnia similis</i> , <i>Daphnia magna</i>	CETESB, L5.01844; ABNT, NBR1271345
Microcrustáceo	Agudo	<i>Artemia salina</i>	CETESB, L5.02146
Microcrustáceo	Crônico	<i>Ceriodaphnia dubia</i> , <i>Ceriodaphnia silvestrii</i>	CETESB, L5.02247; ABNT, NBR1337348
Peixe	Agudo	<i>Danio rerio</i> , <i>Pimephales promelas</i>	CETESB, L5.01949; ABNT, NBR1508850

Em virtude desta complexidade surgem trabalhos acadêmicos que utilizam ensaios mais simples para obter uma avaliação da toxicidade de efluentes de modo ágil, simples e economicamente viável. Neste contexto alguns pesquisadores desenvolveram métodos para análise envolvendo organismos de simples obtenção e manutenção, como por exemplo

*Allium cepa* (cebola), *Lactuca sativa* (alface), *Zea mays*, *Tradescantia*, *Nicotiana tabacum*, *Crepis capillaris* e *Hordeum vulgare* [GRANT, 1994].

Bioensaios com plantas são reconhecidos como uma excelente ferramenta para o monitoramento ambiental, através da avaliação do potencial citotóxico e genotóxico de diversos poluentes, *Allium cepa* tem sido indicada como um eficiente organismo para testes de toxicidade, devido a sua alta sensibilidade, facilidade e rapidez de execução [BARBERIO et al., 2009; FISKEJÖ, 1985; GRANT, 1994; RANK, 2003]. O crescimento rápido de suas raízes, a abundância de células em divisão, o baixo número de cromossomos ( $2n=16$ ) e sua fácil visualização, além da tolerância às condições de cultivo, acesso e manuseio são algumas das vantagens de sua aplicação [FISKEJÖ, 1985; LEME e MARIN-MORALES, 2009].

Pioneiro em análises ecotoxicológicas usando a espécie *Allium cepa*, Levan [1938] descreveu em 1938 a observação de alterações nos cromossomos e mitose em células meristemáticas de raízes provenientes de bulbos expostos a colchicina. Posteriormente, outros autores [FISKEJÖ, 1985; MA et al., 1995; RANK, 2003] propuseram melhorias na metodologia, permitindo uma avaliação do potencial genotóxico de substâncias complexas, através da análise de alterações cromossômicas e micronúcleo, além da avaliação da citotoxicidade, através do índice mitótico.

Este ensaio possui a vantagem de reunir em um só teste diferentes tipos de parâmetros de avaliação, tanto macroscópicos, como o crescimento e forma das raízes, quanto microscópicos, como índice mitótico, alterações cromossômicas e micronúcleo [VIDAKOVIC-CIFREK et al., 2002]. Além disso, esta espécie é facilmente adquirida no comércio, é de fácil armazenagem e manuseio.

O uso da espécie *Lactuca sativa* para análises de toxicidade também vem sendo amplamente empregado. A sua metodologia analisa a capacidade de germinação das sementes da espécie em presença do efluente. Os bioensaios com este tipo de semente são provas estáticas de toxicidade aguda (120 h de exposição), nos quais se podem avaliar os efeitos tóxicos de compostos puros ou de misturas complexas sobre o desenvolvimento de plântulas durante os primeiros dias de crescimento.

A germinação é uma sequência de eventos fisiológicos influenciada por fatores externos (ambientais) e internos (dormência, inibidores e promotores da germinação das

sementes); cada fator pode atuar por si ou em interação com os demais. A germinação é um fenômeno biológico que pode ser considerado pelos botânicos como a retomada do crescimento do embrião, com o subsequente rompimento do tegumento pela radícula [FERREIRA E BORGHETTI, 2004]. A análise deste processo remete a capacidade de desenvolvimento de diversas espécies em um solo contendo o efluente analisado.

Nos ensaios que utilizam a espécie *Lactuca sativa* se avalia a inibição da germinação e a inibição do crescimento da raiz e radícula. Muitos pesquisadores têm empregado esta espécie em seus estudos [SOUZA, 2005; GINOS et al., 2006; KUMMEROVÁ e KMENTOVÁ, 2004; BELTRAMI et al., 1999; ORTEGA et al., 1996], principalmente por apresentar uma série de vantagens como rapidez, simplicidade, boa reprodutibilidade e baixo custo.

### 3.5. AVALIAÇÃO ECOTOXICOLÓGICA E POAs

A degradação de complexos orgânicos por POAs pode gerar compostos intermediários tanto ou mais tóxicos que os compostos iniciais [RIZZO, 2011]. Para avaliar este cenário há necessidade de estudos envolvendo a avaliação da toxicidade e seus impactos sobre diversos organismos (bioindicadores). Estes estudos avaliam a integração dos efeitos de todos os contaminantes presentes sobre o meio ambiente, avaliando as causas do despejo das mais complexas misturas de poluentes de um modo abrangente e realístico. Entretanto esta metodologia não isenta a necessidade de análises físico-químicas. [ANDREOZZI et al., 2002; RIZZO et al., 2009].

Freitas [2008] analisou a eficácia do processo de foto-fenton em águas contaminadas por cianotoxinas através de análise ecotoxicológica com as espécies *Artemia salina* (microcrustáceo de águas salgadas), *Lactuca sativa* (alface) e *Selenastrum capricornutum* (microalga de água doce). O efluente tratado não apresentou toxicidade para nenhuma das espécies testadas neste estudo.

Klauck e outros [2013] avaliaram o resultado do uso de eletrooxidação para o tratamento de efluente de aterro sanitário (chorume) através de avaliação ecotoxicológica. Para este estudo foi utilizada a espécie *Allium cepa* (cebola) e o resultado obtido foi a não alteração da toxicidade do efluente bruto em relação ao tratado. As avaliações físico-

químicas apresentaram bons resultados, como redução de DQO, DBO, fósforo, cloretos, nitrogênio e turbidez. O fato de a toxicidade não ter aumentado após o tratamento é importante visto que, muitas vezes, os compostos intermediários à completa mineralização da matéria orgânica gerados por POAs são mais tóxicos que os poluentes iniciais que o tratamento objetiva degradar.

Zhao et al. [2010] avaliaram a eficiência de um biorreator aliado a um sistema de eletrooxidação com eletrodos de diamante dopados com boro (BDD) no tratamento de chorume através de análises físico-químicas e toxicológicas. Os autores concluíram que a utilização destes tratamentos de forma conjunta é altamente eficiente, tanto na redução de parâmetros físico-químicos, quanto na redução de toxicidade através de ensaios com a espécie *Vibrio qinghaiensis* (bactéria).

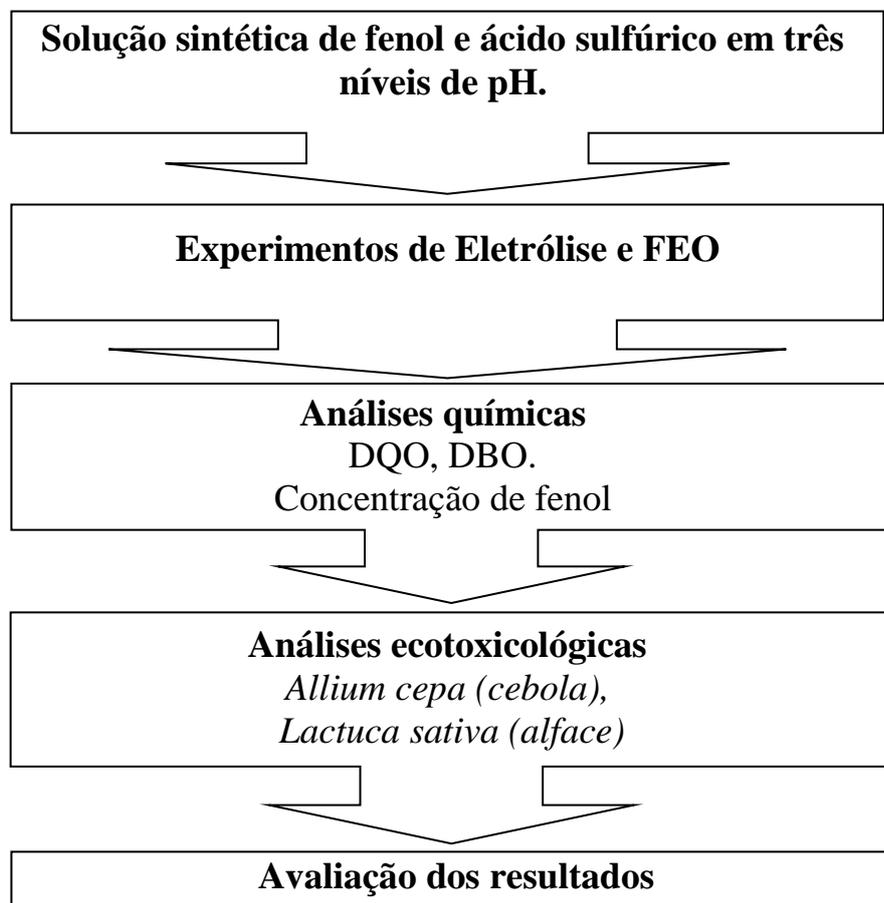
Carvalho [2012] avaliou a toxicidade de fenol utilizando três espécies *Chironomus xanthus* (macroinvertebrados bentônicos), *Daphnia similis* (microcrustáceo) e *Eisenia sp.* (minhoca) para avaliar a capacidade de um sistema biológico de tratamento na degradação deste composto. Com adição de fenol até concentrações de  $170\text{mg.L}^{-1}$  observou-se que sistema reagiu bem, com altas eficiências tanto na remoção de fenol quanto na redução da matéria orgânica e de nutrientes. Porém, ao ultrapassar esta concentração inicial, o reator colapsou, diminuindo drasticamente sua eficiência. Para o efluente tratado com concentrações abaixo de  $170\text{mg.L}^{-1}$  foi analisada a toxicidade para as três espécies citadas. Os resultados observados foram que as espécies *Chironomus xanthus* e *Daphnia similis* se mostraram bons bioindicadores de toxicidade para o composto avaliado – fenol – as quais apresentaram respectivamente resultados de concentração letal para 50% dos organismos em 96 horas de exposição (CL(50)/96h) de  $60\text{ mg L}^{-1}$  e concentração responsável pela imobilização de 50% dos organismos em 48 horas de exposição CE(50)/48h  $50\text{ mg L}^{-1}$ . Já os organismos teste da espécie *Eisenia sp.* não apresentaram resultados de toxicidade nas condições do experimento e nas concentrações de fenol avaliadas.

Para o presente trabalho torna-se interessante uma metodologia de ensaios ecotoxicológicos simples e rápidos, capazes de analisar uma grande quantidade de amostras. Esta necessidade é devida a grande quantidade de produtos gerados na degradação de compostos fenólicos por POAs, como quinonas e ácidos orgânicos [XAVIER, 2012]. A análise da toxicidade desses efluentes é muito importante como

complemento às análises químicas para a avaliação dos parâmetros aplicados ao tratamento, visando uma melhor qualidade ambiental do efluente tratado.

## 4. METODOLOGIA

Para alcançar os objetivos propostos nesse trabalho de pesquisa foi adotada a seguinte metodologia de trabalho:



**Figura 4:** Fluxograma da metodologia aplicada no estudo da oxidação de compostos aromáticos orgânicos refratários.

### 4.1. SOLUÇÃO

As soluções utilizadas para analisar a eficiência dos processos utilizados foram preparadas com reagentes de grau analítico, fenol da marca CRQ (99,5%), com concentração de 6,25 mM (588mg.L<sup>-1</sup>) e ácido sulfúrico da marca F. Maia (95 – 97 %) em concentrações variadas produzindo três níveis de pH de 0,5; 1 e 3 (ajustados usando medidor de pH PHTEK – PHS-3B). As soluções foram preparadas com água destilada em temperatura ambiente. Os níveis de pH e a concentração de fenol foram escolhidos por

representarem proximidade com efluentes reais descrito em literatura e por favorecerem os caminhos de não polimerização do fenol [XAVIER, 2012]. Na Tabela 6 são apresentadas as soluções utilizadas neste trabalho:

**Tabela 6: Soluções utilizadas.**

Solução	pH	Concentração de fenol (mg.kg <sup>-1</sup> )
1	0,5	588
2	1	588
3	3	588

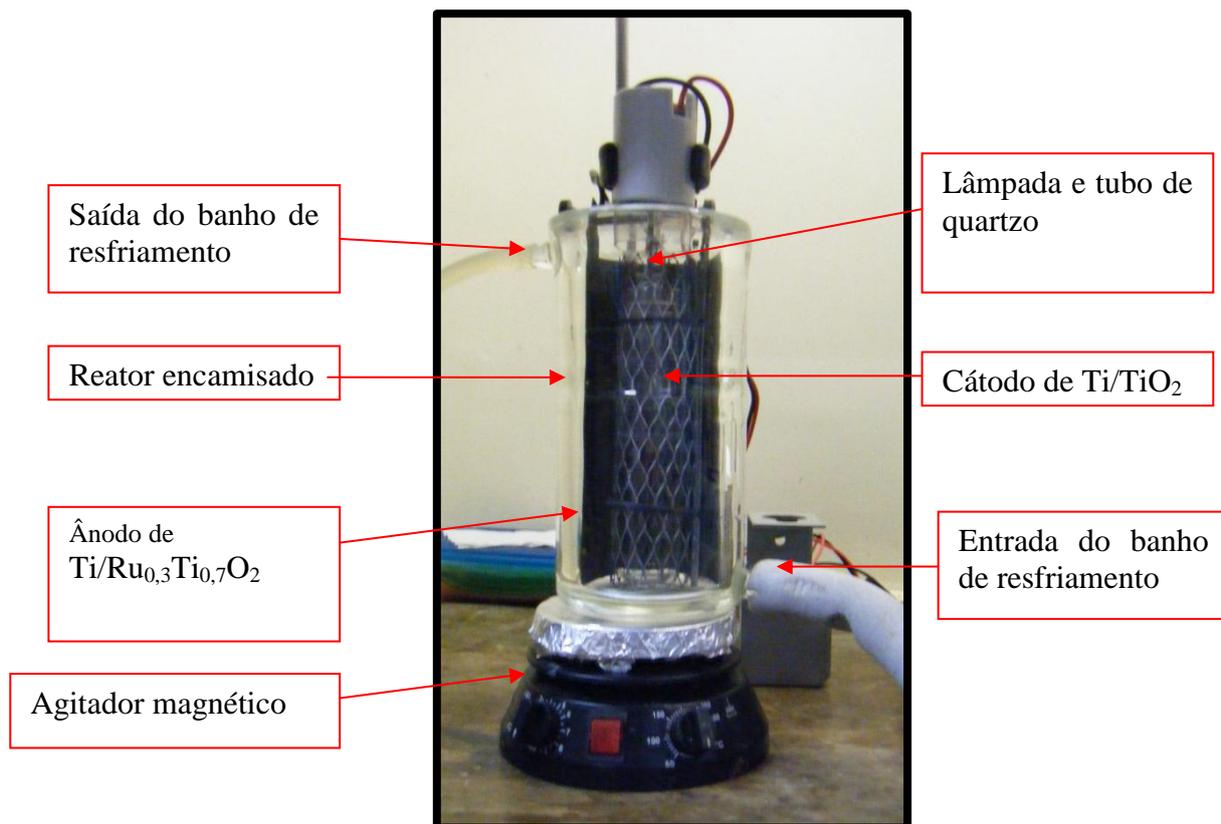
## 4.2. ELETRÓLISE E FOTOELETROOXIDAÇÃO

Foram realizados os experimentos de fotoeletrooxidação e eletrólise galvanostática em um reator de vidro encamisado. Este reator possui volume total de 1,5 litros, sendo de 1 litro o seu volume útil, com banho ultratermostático (Nova Ética – 521/3D) ligado à parte externa (dentro da camisa sem contato com a solução a ser tratada) circulando uma solução refrigerante de etilenoglicol (50% V/V) mantida em 20°C. O resfriamento foi utilizado, pois, conforme revisão bibliográfica, as altas temperaturas favorecem o caminho de polimerização do fenol. A fonte de corrente (ICEL – PS/6000) foi ligada através de fiação de cobre com pinos, tipo banana, nas extremidades. Em todos os tratamentos a densidade de corrente aplicada foi de 3,7 mA.cm<sup>-2</sup> sendo ajustado a corrente total aplicada pela fonte (em virtude da área superficial do ânodo) de 3,012 A. Durante os processos a solução foi agitada por um agitador magnético (Fisatom – 752A, 900 RPM). O aparato experimental é apresentado na Figura 5.



**Figura 5: Aparato experimental utilizados nos experimentos de EL e FEO. Sendo: 1) banho ultratermostático, 2) reator de vidro encamisado, 3) agitador magnético e 4) fonte de corrente.**

Os experimentos foram realizados em uma capela com o sistema de exaustão ligado. A disposição dos eletrodos no reator está ilustrada na Figura 6.

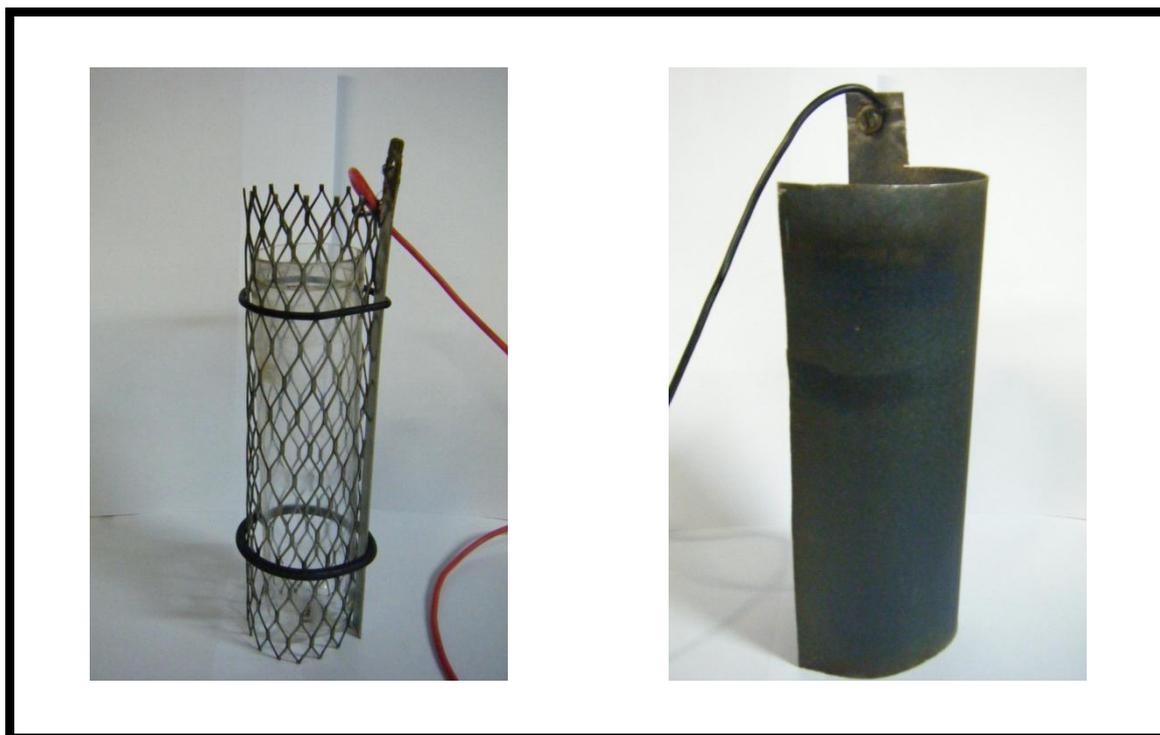


**Figura 6: Reator batelada utilizado no processo de EL e FEO.**

A célula foi montada de forma radial, sendo o ânodo disposto externamente e o cátodo internamente, com uma distância entre os eletrodos de 1 cm Conforme vemos na Figura 6.

Os eletrodos utilizados são de titânio revestido de óxido de titânio, como cátodo, e de titânio revestido de óxidos de titânio e rutênio, na proporção  $70\text{TiO}_2/30\text{RuO}_2$  em massa, como ânodo do tipo DSA (ânodo dimensionalmente estável). O ânodo, produzido pela empresa De Nora do Brasil<sup>®</sup>, possui área superficial de  $814\text{ cm}^2$ . O uso deste anodo permite a foto-catalise da geração do radical hidroxila.

Na oxidação anódica a geração do radical oxidante ( $\bullet\text{OH}$ ) é formado junto ao ânodo, por esse motivo apenas este eletrôdo é revestido com o óxido de um metal mais nobre (Rutênio), conformação que possibilita a inibição da fase de recombinação do par electrón/lacuna aumentando a velocidade da geração do radical. Estão representados na Figura 7 os eletrodos utilizados como cátodo e ânodo:



A

B

**Figura 7: Eletrodos utilizados no reator eletroquímico, A) cátodo de Ti/TiO<sub>2</sub> com o tubo de quartzo no interior e B) ânodo de Ti revestido com 30RuO<sub>2</sub>/70TiO<sub>2</sub> (30% / 70% razões mássicas).**

Utilizou-se como fonte de radiação UV lâmpadas de vapor de mercúrio (Philips) de média/alta pressão de 250 W de potência, sendo o bulbo de vidro substituído por um de quartzo, visando permitir a passagem da radiação UV, conforme ilustra a Figura 8. O uso desta fonte de radiação é o que diferencia as metodologias de tratamento, onde a lâmpada permanece desligada na eletrólise e ligada na FEO.



**Figura 8: Tubo de quartzo e Lâmpada de vapor de mercúrio, de 250 W de potência.**

Os procedimentos realizados durante o trabalho são descritos na Tabela 7.

**Tabela 7: Processos realizados ao longo do trabalho que serão apresentados e discutidos neste documento.**

Nome	Solução	pH	Processo(s) aplicado(s)	Duração (horas)
FEO1	Solução 1	0,5	FEO	5
FEO2	Solução 2	1	FEO	5
FEO3	Solução 3	3	FEO	5
EL	Solução 1	0,5	EL	5
EL+FEO	Solução 1	0,5	EL+FEO	5 + 5

Todos os processos tiveram duração de 5 horas, porém, o processo de eletrólise somado ao processo de FEO teve 10 horas de duração, sendo 5 horas de eletrólise seguida de 5 horas de FEO.

### 4.3. ANÁLISES QUÍMICAS

As soluções tratadas foram analisadas com a determinação da DQO, da DBO e da concentração de fenol. A concentração de fenol pode diminuir sem a total mineralização da matéria orgânica. Portanto a DQO foi elegida como análise para determinar o teor de matéria orgânica total persistente ao tratamento, enquanto, a DBO deve analisar a capacidade de biodegradabilidade da matéria orgânica presente na solução tratada.

As análises de DQO foram realizadas através do método titulométrico de refluxo fechado, enquanto as de DBO foram realizadas por método manométrico, ambas as metodologias segundo o Standard Methods for the examination of water and wastewater [AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION, 1992]. A concentração de fenol foi determinada por cromatografia gasosa, método adotado em virtude da grande exatidão de medidas, com limite de detecção de 0,01 ppm, junto ao Laboratório Pró-Ambiente - Análises Químicas e Toxicológicas Ltda. O equipamento utilizado na análise de fenol foi o Cromatógrafo a Gás VARIAN, modelo 3350, com amostrador automático.

A medição da DBO realizada é conhecida como  $DBO_{5,20}$ , ou seja dura 5 dias e mantém a solução a 20 °C, metodologia conhecida por avaliar a matéria orgânica

facilmente biodegradável. Assim como a DBO é a massa de oxigênio demandada para a oxidação da matéria orgânica pela atividade biológica, a DQO trata da demanda para a oxidação química da matéria orgânica, ou seja, a DQO é a demanda de oxigênio para a oxidação da matéria orgânica biodegradável e não biodegradável. Estes dois indicadores geram outro que é a relação entre a entre eles (DQO/DBO) que analisa o quão biodegradável é um efluente, ou seja, quanto maior a DBO em relação à DQO mais fácil é a degradação biológica [VAN HAANDEL, 1999].

#### 4.4. ANÁLISES ECOTOXICOLÓGICAS

As análises ecotoxicológicas foram realizadas junto ao Laboratório de Citogenética Animal, instalado na Universidade Feevale. As espécies elegidas foram *Allium cepa* (cebola) e *Lactuca sativa* (alface), principalmente pela praticidade e rapidez do método associado a estes organismos-teste.

Para a realização destes ensaios foi necessária a regularização dos pHs das amostras para uma faixa entre 6 e 8, conforme prevê a metodologia de análise. Por este motivo uma amostra, chamada de “Branco”, contendo somente sulfato de sódio, produto gerado por esta neutralização, foi analisada objetivando a verificação da interferência causada por este produto.

##### 4.4.1. Análise com *Lactuca sativa*

As análises com a espécie *Lactuca sativa* (variedade crespa, *Grand Rapids*) foi realizada com sementes produzidas pela empresa Isla sementes Ltda. com índice de germinação de 98% e pureza de 99,6% (lote 32139-s2). Esta análise se baseou em metodologia padronizada pelo órgão americano Environmental Protection Agency (EPA) [US EPA, 1996].

O teste consistiu em dispor as sementes em uma placa de Petri sobre um papel de filtro encharcado com 2 ml da solução analisada. Em cada placa 20 sementes foram distribuídas e mantidas por 120 h (5 dias) a temperatura ambiente de, em média 22 °C. A Figura 9 apresenta a placa de Petri com as sementes dispostas.



Figura 9: Placa de Petri com 20 sementes de *Lactuca sativa*.

Terminado o tempo de exposição foi mediado, cuidadosamente, o comprimento das raízes de cada uma das plântulas, correspondente a cada concentração testada, bem como o controle (apenas água) usado para comparação. Foram quantificadas as sementes que não germinaram e as porcentagens de variação do crescimento das raízes em relação ao controle. Com estes valores foram calculados o percentual de crescimento relativo das raízes, que consiste na divisão da média do tamanho das raízes que cresceram na solução pela média do tamanho das raízes que cresceram no grupo controle; o percentual de germinação relativa, que consiste na porcentagem de sementes que germinou; e o índice de germinação, que consiste na multiplicação do percentual de germinação pelo percentual de crescimento.

As equações 01, 02 e 03, foram usadas no cálculo, respectivamente, da percentagem de crescimento relativo das raízes (CRR), da percentagem de germinação relativa (GR) e do índice de germinação (IG):

$$CRR (\%) = \frac{\text{Tamanho médio das raízes com efluente}}{\text{Tamanho médio das raízes do grupo controle}} * 100 \quad (01)$$

$$GR(\%) = \frac{\text{Número de sementes germinadas no efluente}}{\text{Número de sementes germinadas no controle}} * 100 \quad (02)$$

$$IG = \frac{GR(\%)*CRR(\%)}{100} \quad (03)$$

Para esta metodologia as amostras foram diluídas gerando soluções com 50, 25, 5 e 1% em volume dos efluentes testados. Todas as soluções analisadas foram comparadas a um grupo controle, que foi exposto somente a água de abastecimento público, conforme explicitados pelas equações acima. Estes efluentes receberam um nome conforme a Tabela 7 (item 4.2.), sendo chamados FEO1, FEO2, FEO3, Fenol e Branco. A solução de nome Fenol é uma solução com a concentração inicial de fenol idêntica a de todas as soluções utilizadas (588 mg.kg<sup>-1</sup>) em água destilada (sem adição de ácido ou eletrólito). Já a solução chamada de Branco contém 0,5M de ácido sulfúrico e a quantidade utilizada de hidróxido de sódio para neutralizar o pH da mesma (6,5). Esta solução foi utilizada para estimar a sensibilidade da espécie usada como bioindicador aos sais gerados no processo de acidificação e neutralização da amostra. Além da solução Branco, todas as outras foram neutralizadas usando uma solução de hidróxido de sódio muito concentrada (14 M) a fim de evitar a diluição da amostra. As quantidades usadas dessa solução para a neutralização variaram, dependendo do pH inicial da amostra (vide Tabelas 6 e 7).

Para as análises estatísticas foi utilizado o método não paramétrico de Mann Whitney. Por não haver metodologia para averiguar a existência de correlação entre os grupos, nesse caso, cada amostra foi analisada individualmente em relação ao grupo controle.

#### 4.4.2. Análise com *Allium cepa*

Os ensaios em *Allium cepa* avaliam de toxicidade e genotoxicidade dos efluentes. O método utilizado é baseado na padronização proposta por Geirid Fiskesjö em 1985 utilizado em diversos trabalhos acadêmicos. Para tal avaliação, os bulbos das cebolas,

espécie *Allium cepa*, tiveram sua região radicular exposta as amostras geradas após os tratamentos realizados. Os bulbos foram adquiridos comercialmente e mantidos em local livre de umidade e ao abrigo da luz. Anteriormente ao teste, as raízes velhas e secas, foram removidas. Para estimular o crescimento das raízes, os bulbos de cebolas foram mantidos em água por um período de 24h prévio ao tratamento conforme apresentado na Figura 10.



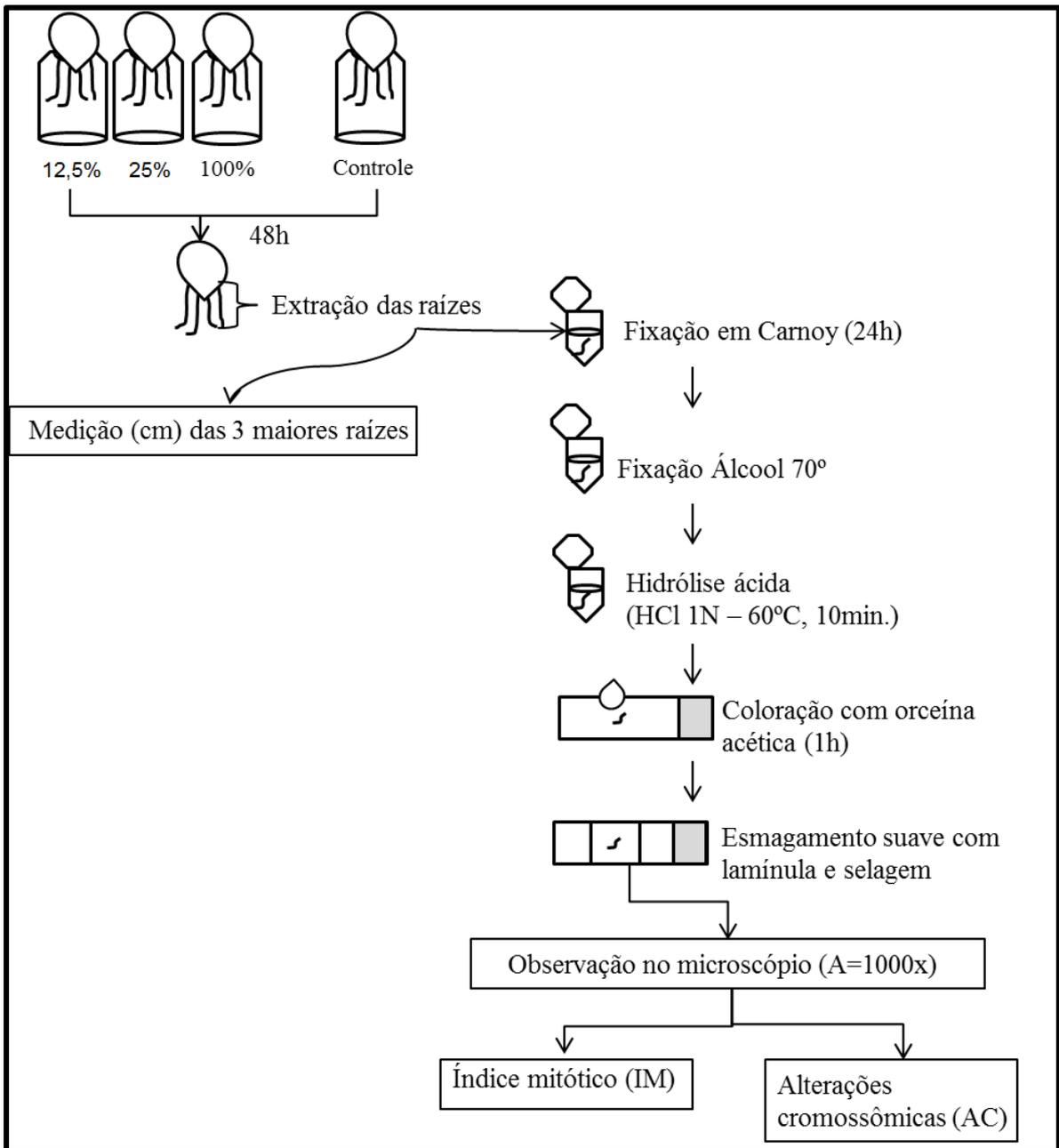
**Figura 10:** Exposição dos bulbos ao efluente a esquerda; Bulbos com raízes após o crescimento prévio de 24 h a direita.

As amostras tiveram o pH ajustado para 7,0 e foram diluídas em concentrações de 12,5% e 25%. Também foi mantido um grupo controle, onde os bulbos foram expostos apenas à água de abastecimento público, com o qual as raízes que cresceram nas soluções analisadas foram comparadas. Em cada concentração foram incubados seis bulbos à temperatura ambiente e ausência de luz direta, por um período de 48 horas. Ao fim deste período, a cebola de cada diluição que apresentou o menor crescimento de raiz foi descartada e, dos bulbos restantes, foi aferido o comprimento de suas três maiores raízes. A média de comprimento das raízes em cada tratamento foi calculada e comparada com o crescimento do grupo controle. A partir deste valor é feita uma estimativa da toxicidade, avaliada pela inibição de crescimento radicular, considerando-se como tóxico aquele tratamento capaz de causar a inibição em 50% ou mais ( $IC_{50}$ ) no comprimento das raízes em relação ao grupo controle [TÜRKOĞLU, 2012].

Além da análise descrita anteriormente, também foram realizadas as avaliações de citotoxicidade pelo Índice Mitótico (IM) e genotoxicidade, através da análise de Alterações Cromossômicas (AC) [LEME e MARIN-MORALES, 2009].

Inicialmente foram extraídas as porções apicais das raízes de cada cebola exposta em cada tratamento, e estas porções foram fixadas em solução de Carnoy (3:1, etanol:

ácido acético) por 24h. Após este período, as mesmas porções foram fixadas em álcool 70° [MAGDALEN et al., 2008]. Para o preparo de cada lâmina foram utilizadas duas raízes de cada cebola. O procedimento consiste na hidrólise em solução contendo ácido clorídrico, seguido da colocação emorceína acética 1%, e esmagamento suave em lâmina citológica. Para cada lâmina preparada, foram contabilizadas 1000 células, onde se quantificou o número de células em divisão (Índice Mitótico), além de 200 células em anáfase/telófase, quantificando-se a presença de alterações cromossômicas (AC), ambos em microscópio óptico (aumento de 1000x). Analisou-se 5 lâminas de cada tratamento, 1 para cada cebola, totalizando 5000 células por tratamento, para análise de IM e 1000 células por tratamento para análise de AC. O método é representado pela Figura 11.



**Figura 11:** Representação esquemática da metodologia utilizada para a avaliação de toxicidade em *Allium cepa*.

Após a contagem, os dados coletados e armazenados foram distribuídos em uma planilha eletrônica de dados, e trabalhados estatisticamente. As comparações entre os grupos foram realizadas por análise de variância através do teste paramétrico de anova, seguida de teste de comparações múltiplas de Tukey-Kramer, o qual é capaz de demonstrar em quais grupos há variação significativa em relação ao grupo controle, considerando-se o nível de significância (p) de 0,05. Apenas quando a série de dados mostrou distribuição

normal foi possível utilizar este método. Para estes ensaios apenas o parâmetro crescimento radicular mostrou obedecer à distribuição normal.

Para os parâmetros índice mitótico (IM) e alterações cromossômicas (AC) não houve correlação com a distribuição normal. Portanto foi necessário o uso do método não paramétrico, de Kruskal Wallis e Mann Whitney, capaz de avaliar se existe diferença entre os grupos. Por não haver metodologia para averiguar a existência de correlação entre os grupos, nesse caso cada amostra foi analisada individualmente em relação ao grupo controle, com o intuito de definir quais apresentam diferenças para os parâmetros IM e AC.

#### 4.5. PROCESSOS E ANÁLISES

Os processos testados foram nomeados de acordo com a solução utilizada e a metodologia aplicada no tratamento da mesma. O nome dado aos processos aplicados e as análises realizadas com as soluções efluentes de cada um dos processos avaliados durante este trabalho estão apresentados abaixo na Tabela 8.

**Tabela 8: Processos realizados e análises associadas.**

Nome	Solução	pH	Processo(s) aplicado(s)	Duração (horas)	Análises realizadas
FEO1	Solução 1	0,5	FEO	5	Fenol, DQO, DBO, toxicidade
FEO2	Solução 2	1	FEO	5	Fenol, DQO, DBO, toxicidade
FEO3	Solução 3	3	FEO	5	Fenol, DQO, DBO, toxicidade
EL	Solução 1	0,5	EL	5	Fenol, DQO, DBO
EL+FEO	Solução 1	0,5	EL+FEO	5 + 5	Fenol, DQO, DBO

## 5. APRESENTAÇÃO E ANÁLISE DOS RESULTADOS.

### 5.1. CONCENTRAÇÃO DE FENOL

A análise da concentração de fenol é de suma importância para identificar quanto do teor do poluente está sendo oxidado em cada processo. A Figura 12 mostra o resultado obtido para as análises de concentração de fenol para cada processo realizado (laudos no ANEXO A).

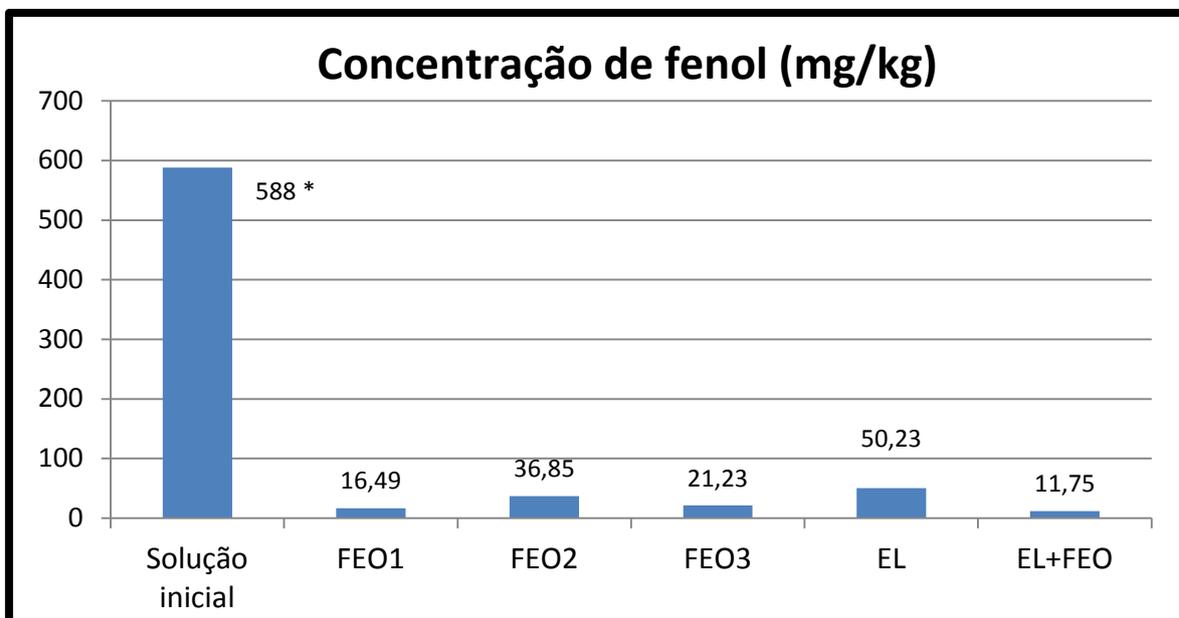


Figura 12: Gráfico apresentando a concentração final de fenol analisado por cromatografia gasosa.

\* Dado conhecido previamente, não analisado.

A partir da Figura 12 é possível visualizar que ambos os processos foram eficazes na redução do teor de fenol. Entretanto, para a comparação entre os processos torna-se mais interessante a visualização da Tabela 9, que apresenta a redução (%) da concentração de fenol atingida em cada tratamento.

**Tabela 9: Redução da concentração de fenol**

Processo	Concentração de fenol (mg/Kg)	Redução fenol (%)
<b>FEO1</b>	<b>16,49</b>	<b>97,2</b>
FEO2	36,85	93,7
<b>FEO3</b>	<b>21,23</b>	<b>96,4</b>
EL	50,23	91,5
EL+FEO	11,75	98,0

Os resultados apresentados na Tabela 9 comprovam a capacidade dos processos eletroquímicos testados de redução do teor de fenol, apresentando uma eficiência de remoção superior a 90% para todos os processos. As maiores reduções do teor de fenol foram obtidas nos processos de FEO para solução de pH 0,5 e 3. O Processo de EL+FEO obteve maior redução, mas a duração deste processo é o dobro das outras, visto que foram realizados dois processos em duas bateladas. A redução do teor de fenol obtida no processo de FEO realizado após a EL é aparentemente baixa, entretanto a sua eficiência foi superior a 76% (considerando a concentração de entrada a da solução tratada por EL, de 50,23 mg.Kg<sup>-1</sup>, e a de saída 11,75 mg.Kg<sup>-1</sup>).

## 5.2. DQO

A Demanda química de oxigênio foi analisada para estimar a carga orgânica total presente nas amostras. Para a redução da matéria orgânica nos processos oxidativos analisados há dois caminhos: a mineralização da matéria orgânica de forma direta através da combustão eletroquímica (reação 07 apresentada no item 3.3.5.1.), onde o radical hidroxila, adsorvido sobre o óxido metálico anódico, oxida a matéria orgânica gerando CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O. O outro possível mecanismo de oxidação do fenol é a sua conversão a moléculas menores, através da conversão eletroquímica (reação 08 apresentada no item 3.3.5.1.), onde a oxidação do composto gera moléculas menores, com o rompimento das ligações atômicas, até a obtenção do CO<sub>2</sub>. Estas reações são capazes de transformar o carbono orgânico (fenol e produtos intermediários a sua oxidação) a carbono inorgânico (CO<sub>2</sub>). Quanto maior a redução da matéria orgânica, mais eficiente estará sendo esta conversão. A Figura 13 mostra a demanda química de oxigênio de cada amostra em relação a solução inicial.

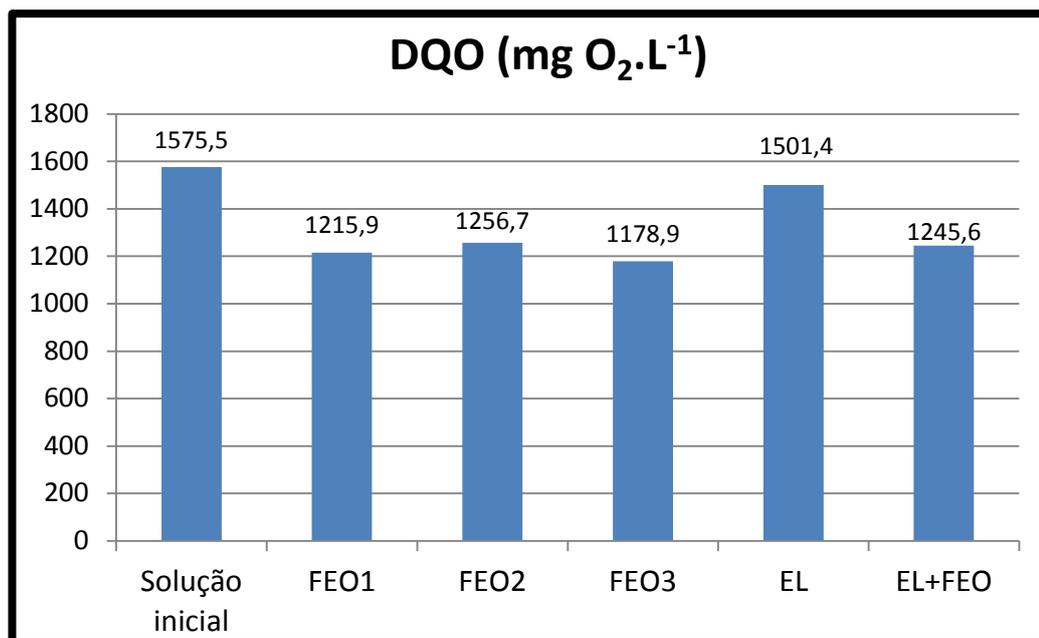


Figura 13: Gráfico sobre a variação da DQO.

Novamente torna-se interessante a apresentação do resultado como redução do parâmetro. A Figura 14 apresenta a redução da DQO obtida em cada um dos processos aplicados.

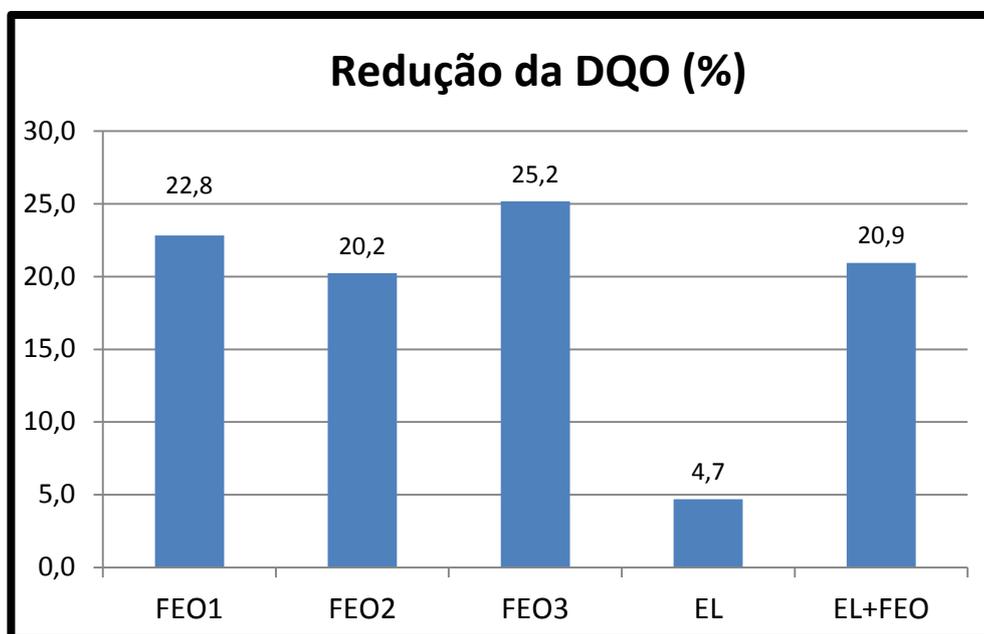


Figura 14: Gráfico apresentando a redução da DQO.

As reduções de DQO foram maiores nos processos de FEO, em relação ao de eletrólise. Pode-se verificar que além de uma maior redução na concentração de fenol o processo catalítico, gerado pela radiação UV sobre a superfície do ânodo, produz um

significante aumento na eficiência da mineralização da matéria orgânica. Dentre as faixas de pH testadas a que obteve maior redução de DQO foi a solução de pH 3 tratada por FEO (FEO3).

Entre os dois métodos aplicados nesse estudo – FEO e EL – quase não há diferença prática, apenas a fonte de radiação UV estar ou não ligada. Entretanto verificou-se uma grande variação nas resultado dos parâmetros analisados. A Figura 15 apresenta estes resultados.

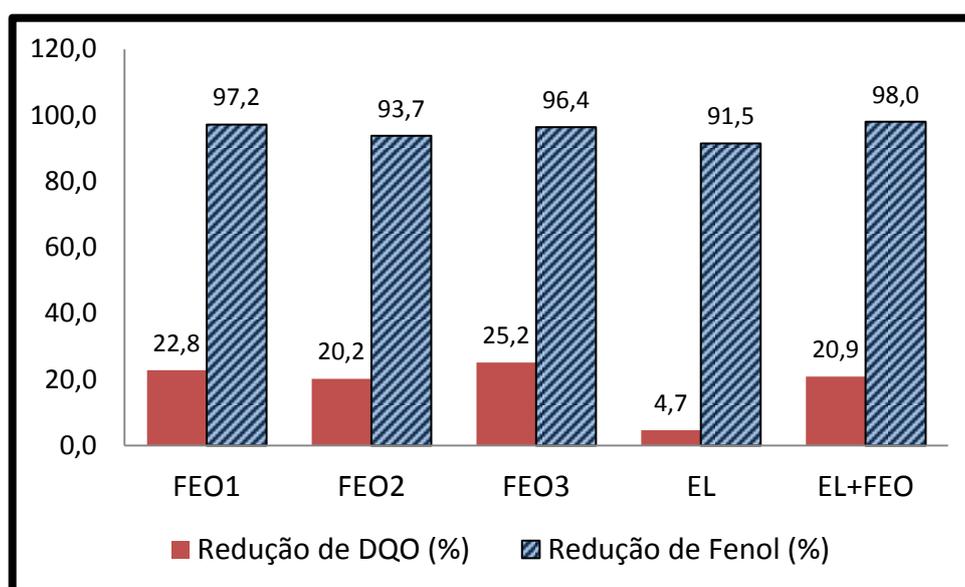


Figura 15: Comparação da redução da concentração de fenol e da DQO entre eletrólise e fotoeletrooxidação.

É possível ver que as reduções tanto de fenol quando de matéria orgânica (DQO) são maiores no processo de FEO do que no de EL, já no processo de FEO aplicado à solução após o processo de eletrólise (EL+FEO) houve a maior redução da concentração de fenol, mas a redução de matéria orgânica foi menor. Assim vê-se que é possível reduzir mais o teor de fenol iniciando com a solução já tratada por eletrólise, mas a mineralização da matéria orgânica fica prejudicada, possivelmente pela maior geração de compostos intermediários que possivelmente ocorre durante a eletrólise.

Em sua tese, Xavier [2012] salienta a dificuldade de degradação eletroquímica de alguns produtos da oxidação do fenol, principalmente os ácidos orgânicos. Estes produtos orgânicos geram demanda química de oxigênio, porém são menos tóxicos e apresentam biodegradabilidade, dependendo da concentração apresentada.

A FEO aplicada à solução 1 (FEO1) gerou uma maior redução da concentração de fenol, porém o mesmo processo aplicado a solução 3 (FEO3), menos ácida, gerou uma maior redução da matéria orgânica. Portanto o pH 3 da solução 3 otimizou a mineralização da matéria orgânica durante o processo de FEO, visto que a solução 2 de pH 1 também teve menor redução da DQO.

### 5.3. DBO

A demanda bioquímica de oxigênio mede o teor de matéria orgânica, em uma solução, que está disponível a biodegradação. Este parâmetro é a medida do oxigênio consumido pelos microrganismos para degradar a matéria orgânica. A DBO medida em ensaios de 5 dias de duração em temperatura de 20°C ( $DBO_{5,20}$ ) para cada um dos processos analisados está apresentada na Figura 16.

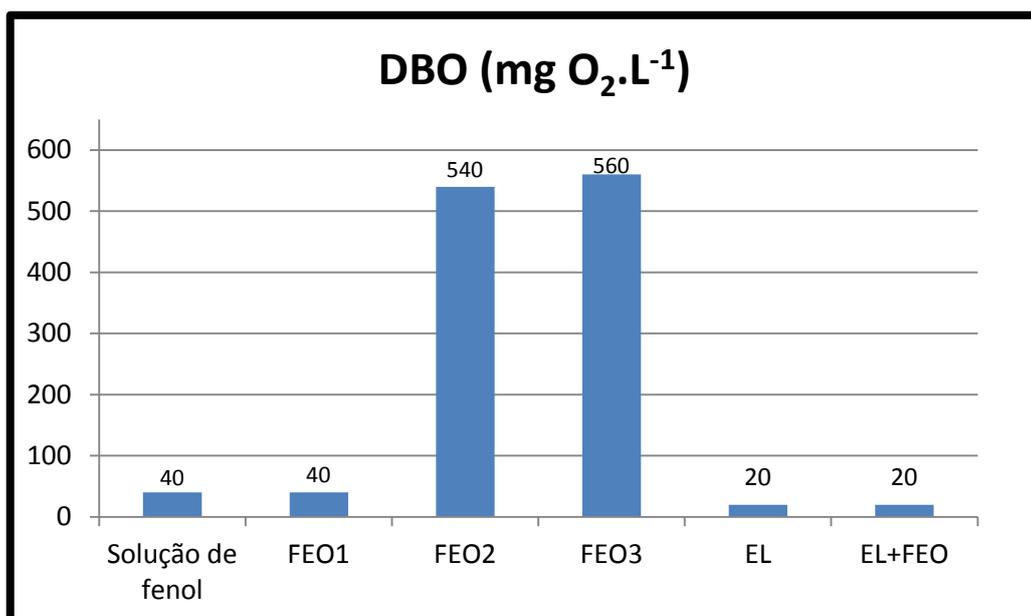


Figura 16: Gráfico com valores medidos de DBO.

Em geral uma alta DBO não é desejável a qualquer efluente líquido que possa ser descartado na natureza. Os impactos ambientais associados à DBO são referentes à grande disposição de matéria orgânica biodegradável, que aumenta a atividade de organismos que decompõem a mesma através de um metabolismo de respiração aeróbia, ou seja, que demandam oxigênio. O desequilíbrio dos níveis de oxigênio dissolvido em um determinado corpo hídrico, que depende da interação com a atmosfera e da atividade de

organismos fotossintetizantes para essa manutenção natural [WETZEL, 1975], acarreta na falta de oxigênio para outros organismos aeróbios. Este fenômeno é responsável por grandes desastres ambiental como a mortandade de peixes.

Entretanto, no contexto apresentado por este trabalho, que pretende tratar um poluente tóxico e de difícil degradação, a geração de DBO torna-se um resultado desejável, pois a oxidação da matéria orgânica biodegradável pode ser realizada por processos simples e com tecnologias convencionais amplamente utilizadas. A tecnologia mais utilizada para a redução de DBO de efluentes é o tratamento biológico. Para avaliar a viabilidade do uso deste tratamento como complemento aos propostos por este estudo torna-se interessante avaliar qual a relação entre matéria orgânica biodegradável e a não biodegradável. Para tal análise convencionalmente utiliza-se a relação DQO/DBO, quanto menor for a DQO em relação a DBO mais fácil é a degradação biológica [VAN HAADEL, 1999]. Para uma relação DQO/DBO menor que 2,5, considera-se o efluente facilmente biodegradável. Para relação ente 2,5 e 5 há necessidade de cuidado na escolha do processo biológico. Quando maior que 5 esta relação considera-se muito baixa a possibilidade de sucesso na degradação com uso de tratamento biológico [JARDIM, 2004]. Na Tabela 10 estão apresentados os valores da relação DQO/DBO para os processos avaliados.

**Tabela 10: Relação DQO/DBO como análise de biodegradabilidade.**

Processo	DQO (mg O <sub>2</sub> .L <sup>-1</sup> )	DBO (mg O <sub>2</sub> .L <sup>-1</sup> )	Relação DQO/DBO
Solução fenol	1575,5	40	39,4
FEO1	1215,9	40	30,4
<b>FEO2</b>	<b>1256,7</b>	<b>540</b>	<b>2,3</b>
<b>FEO3</b>	<b>1178,9</b>	<b>560</b>	<b>2,1</b>
EL	1501,4	20	75,1
EL+FEO	1245,6	20	62,3

Dentre os ensaios as que obtiveram um efluente com maior biodegradabilidade foram FEO2 e FEO3, em comum esses processos foram os que utilizaram soluções com pH menos ácido. A menor relação DQO/DBO foi justamente o processo realizado com a solução de pH mais alto (FEO3, pH 3). Este resultado pode estar relacionado à inibição da atividade microbiana, causada pela acidez elevada, observada para as amostras FEO1, EL+FEO e EL. Contudo é preciso ressaltar que a solução de fenol testada não contém

acidez elevada, sendo a sua baixa DBO associada à toxicidade causada pelo fenol aos microrganismos decompositores de matéria orgânica.

Os resultados de DBO confirmam a hipótese levantada de que o processo de FEO está transformando o fenol em ácidos orgânicos. Esse caminho foi evidenciado por Xavier, que analisou a concentração de ácidos orgânicos em soluções contendo fenol tratadas por FEO e EL, obtendo uma maior concentração destes compostos nos processos de FEO. Além disso, o autor analisou a concentração de quinonas nestas mesmas soluções, obtendo como resultado a verificação da presença de benzoquinona apenas nas soluções tratadas por EL, evidenciando, portanto a capacidade do processo de FEO de transformar o fenol em produtos menos tóxicos.

#### 5.4. BIOENSAIOS

Ensaio com organismos testes foram utilizados neste estudo para avaliar a qualidade ambiental dos efluentes gerados após o tratamento das soluções de fenol pelos processos de eletrólise e FEO. Estes processos são muito eficazes na degradação de compostos orgânicos tóxicos, porém alguns trabalhos acadêmicos verificaram a geração de compostos intermediários mais tóxicos que os iniciais [RIZZO, 2011]. Nesse contexto torna-se interessante o uso destes ensaios para complementação dos resultados das análises químicas.

Para a realização destes processos foi necessária a regularização dos pHs das amostras para uma faixa entre 6 e 8, conforme prevê a metodologia de análise.

##### 5.4.1. Análise com *Lactuca sativa*

Para os ensaios com a espécie *Lactuca sativa* foram usadas sementes da espécie, que foram expostas as soluções a serem analisadas. Após o tempo proposto para o ensaio (120 h) foram avaliados os parâmetros germinação e crescimento da raiz (planilhas com as medições no ANEXO C). A Figura 17 apresenta os resultados de desenvolvimento das raízes na forma de percentual de crescimento em relação ao grupo controle para as diluições de 1, 5, 25 e 50% para cada um dos processos analisados. Para as análises o pH das soluções foi neutralizado com o uso de hidróxido de sódio, porém a solução

identificada como “fenol” (por tratar-se de uma solução contendo apenas fenol em água destilada) não necessitou desse ajuste. Entre as outras soluções as que tiveram maior necessidade de adição de hidróxido de sódio foram em ordem decrescente a “branco”, a FEO1, a FEO2 e a FEO3. Portanto as soluções com menos concentração de sais gerados por este processo de neutralização são a FEO3 e FEO2. A solução chamada “branco” foi produzida justamente para avaliar uma possível toxicidade causada pelos sais gerados no processo de neutralização.

O processo de neutralização é necessário para que a acidez das soluções não iniba a germinação e o crescimento dos espécimes. Portanto a geração de produtos tóxicos durante este processo não está vinculada a metodologia de tratamento e sim a metodologia da análise.

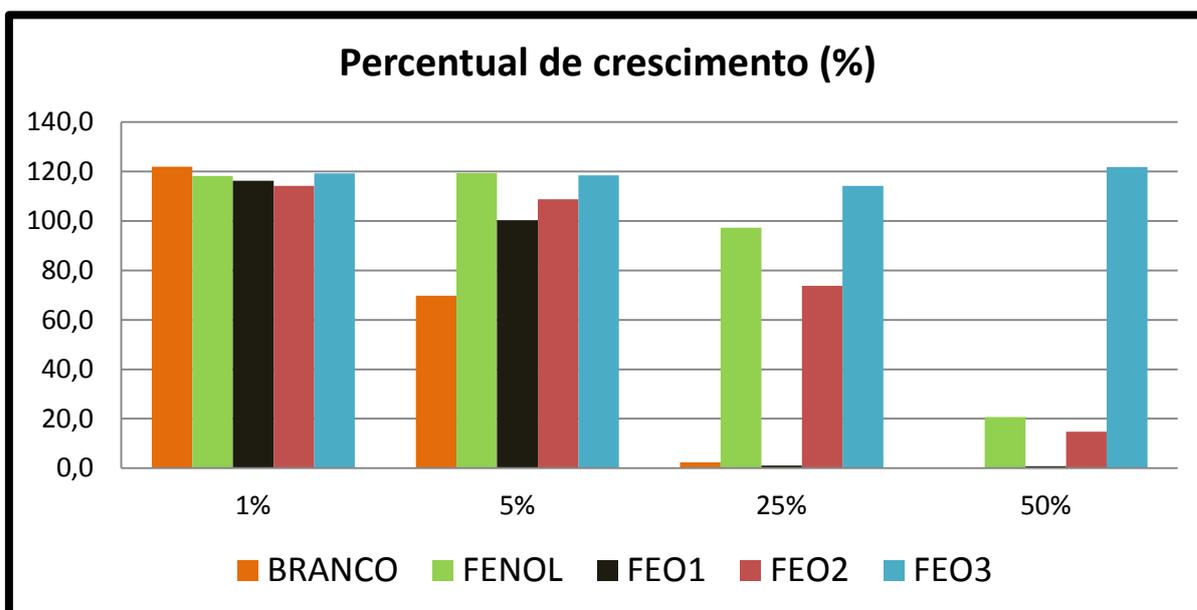


Figura 17: Análise de toxicidade: Crescimento em relação ao controle (espécie *Lactuca sativa*).

Além do crescimento é importante avaliar as interferências na germinação das sementes expostas às soluções tratadas em relação ao grupo controle. A Figura 18 apresenta o resultado do percentual de germinação.

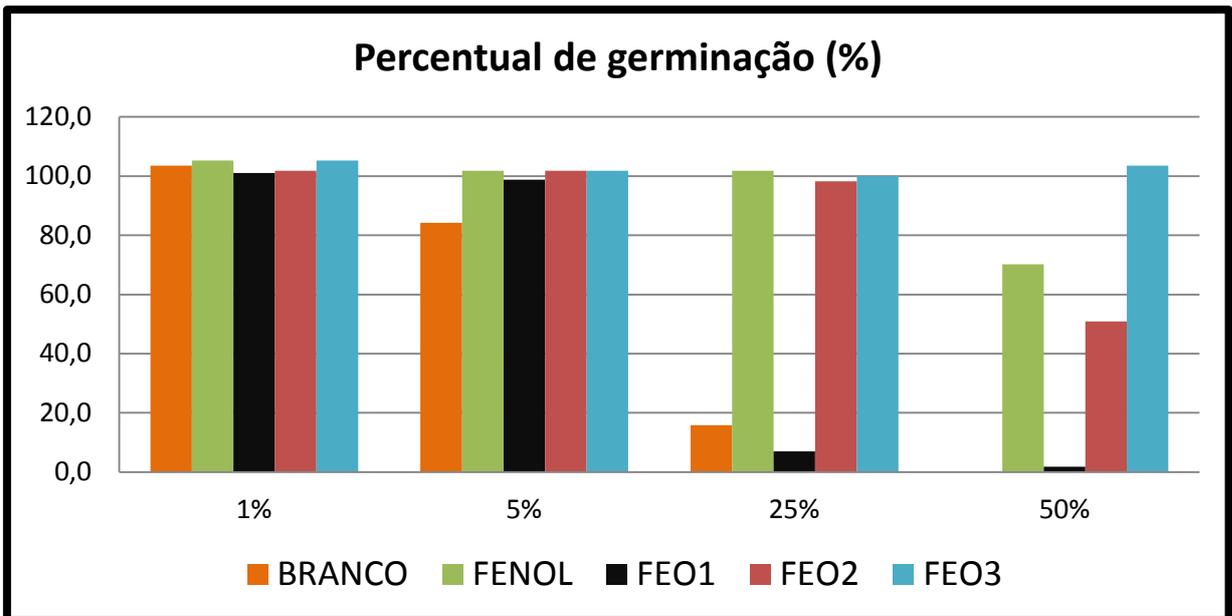


Figura 18: Percentual de germinação em relação ao grupo controle (água).

Além do percentual de germinação e de crescimento foi avaliado outro parâmetro, o índice de germinação, que é uma avaliação envolvendo os dois primeiros parâmetros medidos. A Figura 19 apresenta o índice de germinação para cada uma das soluções avaliadas.

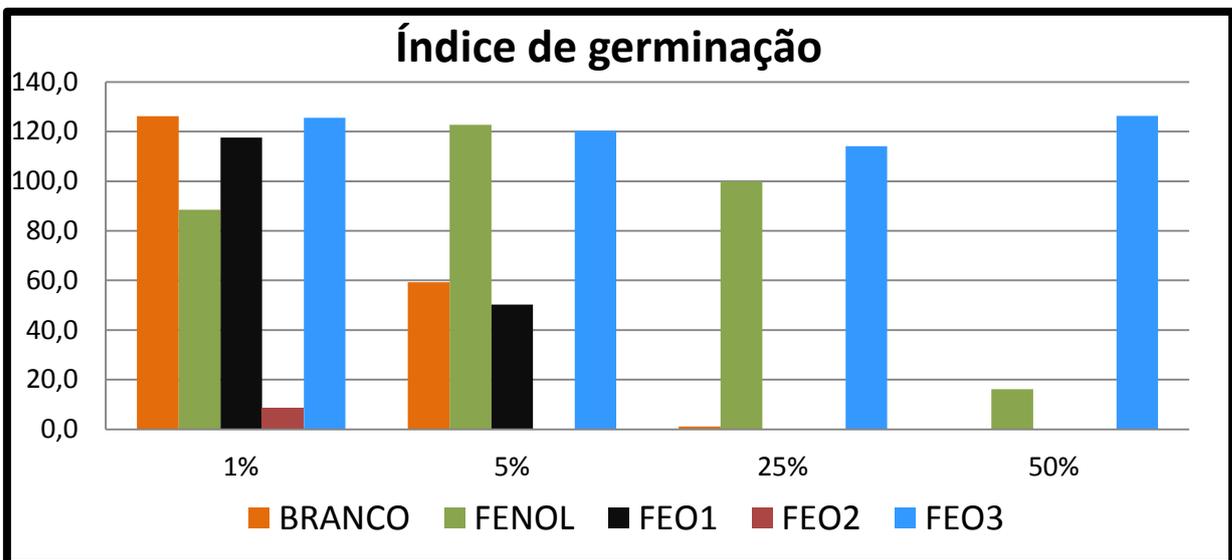


Figura 19: Índice de germinação.

O índice de germinação acentua os efeitos das soluções sobre o crescimento e a germinação das plântulas, pois, os dois parâmetros, que são percentuais, são multiplicados.

As análises estatísticas indicaram não haver distribuição normal nos dados. Portanto, foi necessário o uso de um método não paramétrico para a verificação da existência de diferenças entre a germinação e o crescimento entre as soluções e o grupo controle. A metodologia utilizada foi a de Mann Whitney. Por não haver metodologia para averiguar a existência de correlação entre os grupos, nesse caso, cada amostra foi analisada individualmente em relação ao grupo controle (planilhas de cálculo em ANEXO E).

Como resultado final desta análise foi observado diferença significativa, com 95% de certeza, nas amostras de FEO1, FEO2, Branco e Fenol a partir das concentrações apresentadas na Tabela 11.

**Tabela 11: Menor concentração testada capaz de causar variações de crescimento e germinação para *Lactuca sativa*.**

Amostra	Menor porcentagem que apresenta variação
Solução de fenol	25%
FEO1	1%
FEO2	25%
FEO3	Não apresentou
Branco	5%

A espécie *Lactuca sativa* se mostrou sensível aos sais gerados pelo processo de neutralização da solução. A reação envolvida é:



O único produto desta reação capaz de gerar toxicidade é o sulfato de sódio ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ). Apenas a solução 3 (vide Tabela 6) tratada por FEO (processo nomeado de FEO3) não apresentou variação em nenhuma das concentrações testadas, este resultado pode ser explicado pela sensibilidade da espécie ao sulfato de sódio. Dentre todas as soluções a menos ácida é a solução 3 e para esta o uso de hidróxido de sódio, para a neutralização da solução, foi menor. Assim a solução 3 tratada por FEO é a que possui menor concentração de sulfato de sódio, exceto a solução de fenol que não necessitou ajuste de pH para a análise.

Além do Sulfato de sódio o fenol causou grandes variações na germinação e crescimento da espécie, demonstrando sensibilidade da mesma a este composto.

#### 5.4.2. Análise com *Allium cepa*

Os ensaios em *Allium cepa* avaliam de toxicidade e genotoxicidade dos efluentes. Para estimular o crescimento das raízes, antes do início do ensaio os bulbos de cebolas foram mantidos em água por um período de 24h prévio ao tratamento. As amostras tiveram o pH ajustado para 7,0 e foram diluídas em concentrações de 12,5% e 25%, também foi mantido um grupo controle, com água. Comparando os valores das expostas às soluções e ao grupo controle foi feita uma estimativa da toxicidade, avaliada pela inibição de crescimento radicular, considerando-se como tóxico aquele tratamento capaz de causar a inibição em 50% ou mais (IC50) no comprimento das raízes em relação ao grupo controle, conforme apresenta a Figura 20 (planilhas com medições e cálculos em ANEXO D).

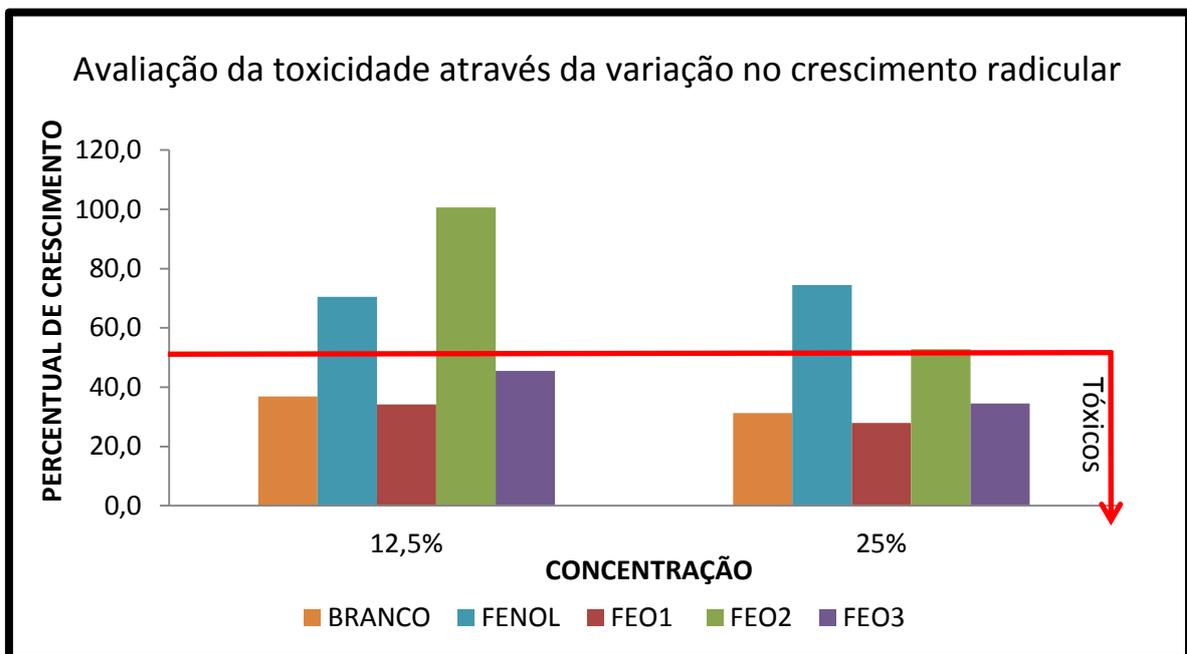


Figura 20: Avaliação da toxicidade através da variação no crescimento radicular.

A linha que marca o percentual de 50% de crescimento demarca a referência a concentração capaz de inibir 50% do crescimento, muito utilizada em toxicologia para indicar toxicidade ou não de compostos. Assim todas as soluções que geraram um crescimento 50% menor dos raízes, comparando com o grupo controle, foram consideradas tóxicas.

Para a análise de crescimento de raízes foram utilizados métodos estatísticos. Como foi observada uma distribuição normal na série de medidas foi usado o método paramétrico de ANOVA para avaliação da variância. Como o teste de ANOVA foi positivo para

variância, foi utilizado o teste de comparações múltiplas de Tukey-Kramer, o qual é capaz de demonstrar em quais grupos há variação significativa em relação ao grupo controle, considerando-se o nível de significância (p) de 0,05. O resultado desta análise está representado na Tabela 12, que apresenta a partir de quais concentrações (dentre as diluições testadas) apresenta variação significativa (planilha de cálculo em ANEXO E).

**Tabela 12: Amostras que geraram variação no crescimento e a menor concentração na qual esta variação foi observada.**

<b>Amostra</b>	<b>Menor porcentagem que apresenta variação</b>
Solução inicial	Não apresentou
FEO1	12.5%
FEO2	Não apresentou
FEO3	25%
Branco	12.5%

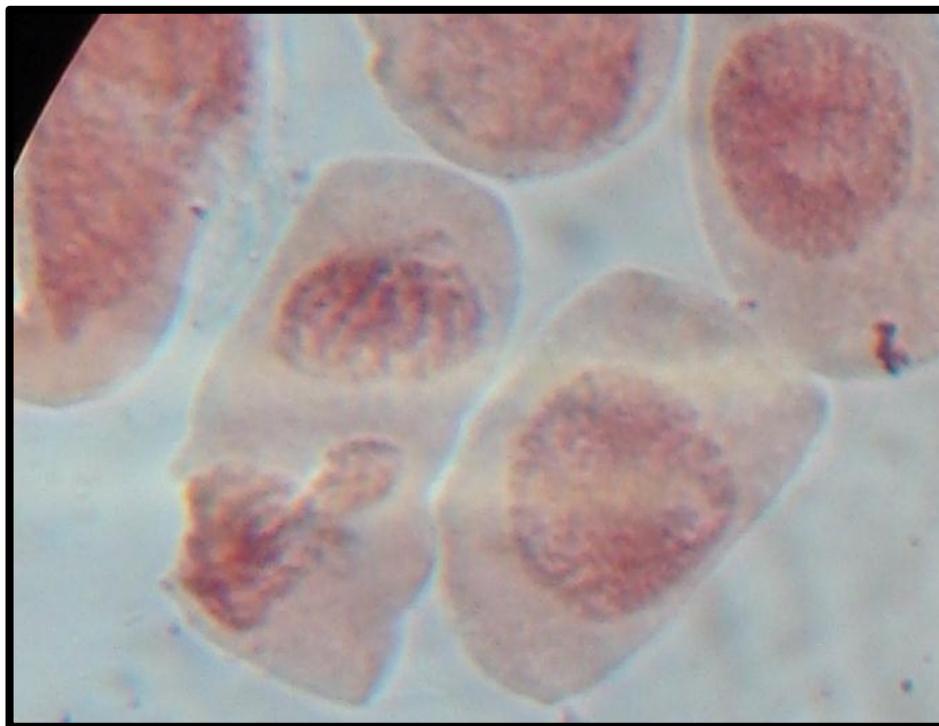
Além da análise descrita anteriormente, também foram realizadas as avaliações de citotoxicidade pelo Índice Mitótico (IM) e genotoxicidade, através da análise de Alterações Cromossômicas (AC).

Para o parâmetro índice mitótico (IM) não houve correlação com a distribuição normal. Portanto foi necessário o uso do método não paramétrico, de Kruskal Wallis e Mann Whitney, capaz de avaliar se existe diferença entre os grupos. A variação foi confirmada e, por não haver metodologia para averiguar a existência de correlação entre os grupos, nesse caso cada amostra foi analisada individualmente em relação ao grupo controle, com o intuito de definir quais apresentam diferenças para este parâmetro. O resultado é apresentado na Tabela 13.

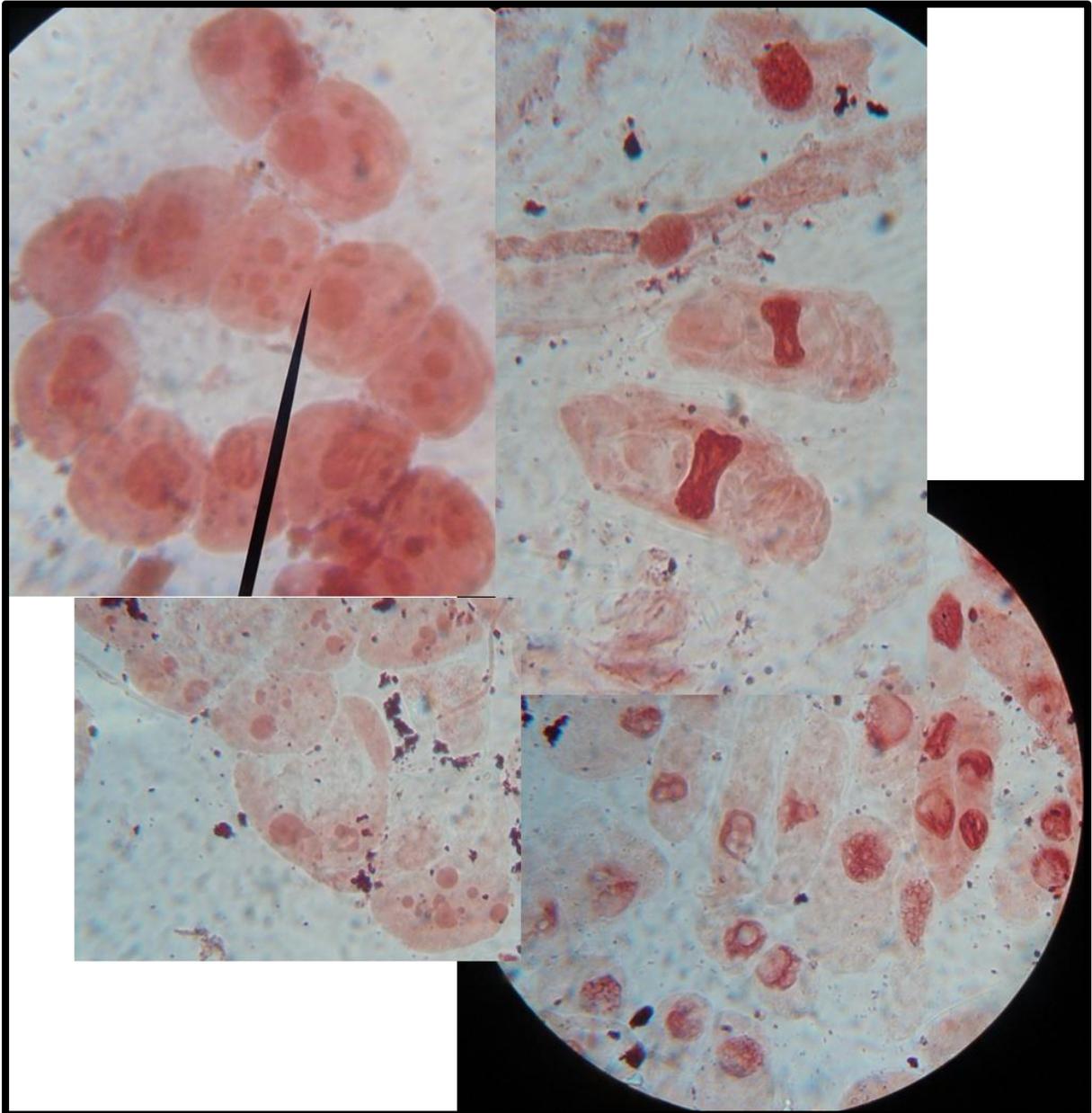
**Tabela 13: Amostras que apresentaram variação no índice mitótico e a menor concentração, dentre as testadas, na qual este comportamento foi observado.**

<b>Amostra</b>	<b>Menor porcentagem que apresenta variação</b>
Solução inicial	Não apresentou
FEO1	12.5%
FEO2	Não apresentou
FEO3	25%
Branco	12.5%

As alterações observadas em análise microscópicas são apresentadas nas Figura 21 e Figura 22, retirada em microscópio das amostras que apresentaram as maiores alterações (FEO1 e Branco).



**Figura 21: Alteração do núcleo Telófase (possível formação de micronúcleo)**



**Figura 22: Alterações no núcleo em interfase (possível processo de apoptose celular – indicativo de citotoxicidade).**

No parâmetro alterações cromossômicas (AC), para a análise de genotoxicidade, não houve alterações significativas.

Dentre as soluções analisadas que apresentaram os menores crescimentos de raízes e as maiores variações de índice mitótico está a solução “branco”. Esta solução foi analisada justamente para identificar interferências causadas pelos sais, gerados durante a neutralização das amostras, no desenvolvimento da espécie.

Os resultados obtidos para esta espécie demonstram uma sensibilidade grande da mesma em relação ao sulfato de sódio, sendo esta sensibilidade maior em relação à apresentada para o próprio fenol, visto que não houve variações significantes para os espécimes expostos ao composto.

Não é possível visualizar um padrão para a toxicidade das soluções em relação a esta espécie. Para a análise com a espécie *Lactuca sativa*, que também apresentou grande sensibilidade ao sulfato de sódio, as soluções com menor concentração deste sal apresentaram menor toxicidade. Para a espécie *Allium cepa* este padrão não é visível, pois a amostra FEO2 foi a única que não apresentou toxicidade, além da solução de fenol. Entretanto esta solução contém maior concentração de sulfato de sódio que a FEO3, que apresentou toxicidade na concentração de 25%.

Além destas análises foi realizado um ensaio com as soluções não diluídas. O resultado desta análise é apresentado na Figura 23.

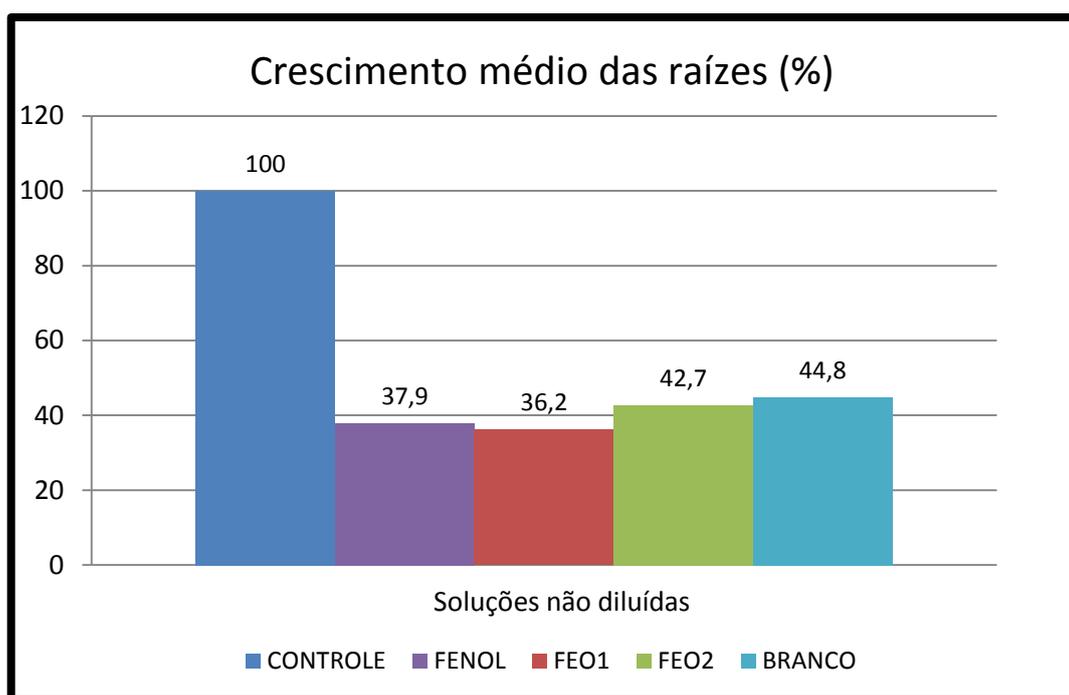


Figura 23: Crescimento das raízes em relação ao controle (%) para soluções sem diluição.

No gráfico apresentado na Figura 23 é possível verificar que o fenol causou toxicidade maior que a solução FEO2. Levando em consideração a maior concentração de sais na solução FEO1, causada pela neutralização, pode-se concluir que as soluções tratadas não apresentam maior toxicidade que a solução inicial para esta espécie. Este

resultado é interessante, pois há estudos em que a degradação de compostos orgânicos por POAs gerou compostos intermediários mais tóxicos que os compostos iniciais [RIZZO, 2011].

## 5.5. COMPARAÇÃO ENTRE ELETRÓLISE E FEO

Entre os dois métodos aplicados nesse estudo – FEO e EL – quase não há diferença prática, apenas a fonte de radiação UV estar ou não ligada. Entretanto verificou-se uma grande variação nos resultados dos parâmetros analisados.

É importante salientar que o consumo energético demandado pela fonte de radiação UV (lâmpada de 250W) é muito maior do que o demandado pela fonte de corrente, portanto o consumo energético do processo de FEO é maior do que o de EL. A Tabela 14 apresenta o consumo energético de cada processo.

**Tabela 14: Consumo energético**

Processo	Consumo (Wh)
EL	38,25
FEO	1288,25

O gasto energético do processo de FEO é mais de 33 vezes maior que o do processo de eletrólise. Porém é importante salientar que a redução da concentração de um composto torna-se mais complexa à medida que o mesmo é minimizado e, nesse sentido a FEO é capaz de reduzir muito mais o teor de fenol que a EL. A redução de DQO foi muito maior no processo de FEO que o atingido pela EL, o que demonstra a maior eficiência do primeiro na mineralização da matéria orgânica que o segundo.

Nenhum dos processos conseguiu baixar a concentração de fenol aos níveis exigidos pela legislação, entretanto, após o processo de FEO com solução de pH 1 e 3 (FEO2 e FEO3) chegou-se a um efluente biodegradável. Portanto, a FEO é uma alternativa de pré-tratamento para processos biológicos de tratamento de efluentes. Os processos biológicos são amplamente utilizados, sendo comum a sua utilização em qualquer ramo industrial que produz efluentes com alta carga orgânica.

A solução tratada por FEO apresentou uma coloração âmbar, conforme pode-se visualizar na Figura 24.



Figura 24: Soluções: Inicial, FEO1, FEO2, FEO3 e EL respectivamente da direita para a esquerda.

Segundo revisão bibliográfica [SIMOND et al, 1997; BORRAS et al., 2007; XAVIER, 2012] esta coloração está relacionada a formação de produtos intermediários da oxidação do fenol, quinonas e polímeros. No entanto, a solução tratada por eletrólise não apresentou uma coloração tão acentuada. Verificou-se então que o tubo de quartzo, utilizado como envoltório para a lâmpada de vapor de mercúrio, apresenta temperatura elevada durante a FEO (cerca de 65°C). Essa temperatura favorece o processo de polimerização do fenol [CARP, 2004; XAVIER, 2012], portanto esta coloração pode estar associada à geração de polímeros.

## 6. CONCLUSÕES

A partir do estudo realizado foi possível chegar as seguintes considerações:

- Os processos de fotoeletrooxidação e de eletrólise se mostraram eficazes para a degradação de fenol, removendo mais de 90% da concentração inicial.
- O processo de FEO obteve uma redução significativamente maior do que o processo de eletrólise, atingindo mais de 97% de remoção.
- A mineralização da matéria orgânica foi parcial em ambos os processos. O processo de FEO obteve maior redução da matéria orgânica que o processo de eletrólise, atingindo 25% de redução da matéria orgânica total.
- As soluções de pH menos ácido (pH 1 e 3) tratadas por FEO geraram efluentes com matéria orgânica carbonácea biodegradável. A relação DQO/DBO obtida ficou abaixo de 2,5 em ambos os pHs. Portanto a FEO mostrou-se eficaz como um pré-tratamento para o processo biológico de oxidação da matéria orgânica.
- Os bioensaios mostraram que tanto a espécie *Lactuca sativa* quanto a espécie *Allium cepa* apresentaram sensibilidade ao sulfato de sódio, produto gerado no processo de neutralização de pH.
- Para as análises com a espécie *Lactuca sativa* a amostra menos tóxica foi a FEO3.
- Para as análises com a espécie *Allium cepa* a amostra menos tóxica foi a FEO2.
- O processo de FEO gera um consumo de energia elétrica significativamente maior do que o processo de EL.
- Houve maior geração de cor ao efluente causada pelo processo de FEO em relação ao processo de EL.

## 7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Avaliar a viabilidade do uso de tratamento biológico para a remoção da matéria orgânica presente nas soluções já tratadas pelos processos FEO1 e FEO2.
- Investigar o uso de outros eletrodos do tipo DSA.
- Investigar mais detalhadamente a eficiência energética dos processos de tratamento.
- Testar fontes de radiação UV de diferentes potências e materiais.
- Analisar mais profundamente a presença e as concentrações de produtos intermediários da oxidação do fenol.
- Avaliar a superfície dos eletrodos para verificar se há bloqueio causado pela polimerização.
- Avaliar o uso das soluções 2 e 3 para o tratamento por EL, verificando os efeitos da variação de pH para este processo.
- Utilizar outros organismos-teste em avaliações ecotoxicológicas.
- Utilizar efluentes reais, avaliando o uso dos processos oxidativos, propostos no presente estudo, como alternativa tecnológica em seu tratamento ou pré-tratamento.

## 8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. ABNT NBR 15469: **Ecotoxicologia aquática - Preservação e preparo de amostras**. Rio de Janeiro, 2007.

ADEWUYI, Y.; **Sonochemistry in Environmental Remediation. Combinative and Hybrid Sonophotocatalytic Oxidation Process of the Treatment of Pollutants in Water**, Environmental Science & Technology, v. 39 (10), p 3409-3420, 2005.

ALNAIZY, R.; AKGERMAN, A.; **Advanced Oxidation of Phenolic Compounds**, Advances in Environmental Research, v. 4 p 233-244, 2000.

ALVES, P., SPAGNOL, M., TREMILIOSI-FILHO, G., DE ANDRADE, A., **Investigation of influence of the anode composition of DSA-tipe electrodes on the electrocatalytic oxidation of phenol in neutral medeium**, journal of Brazilian Chemical Societies, 15, 5, 626-634, 2004.

ANDREOZZI, R.; MAROTTA, R.; PINTO, G.; POLLIO, A. **Carbamazepine in water: persistence in the environment, ozonation treatment and preliminary assessment n algal toxicity**. v.36, p. 2869-2877, 2002.

American Public Health Association, **Standard Methods for the examination of water and wastewater**, Washington, 18 ed., APHA, 1992.

ARSLAN, G.; YAZICI, B.; ERBIL, M.; **The effect of pH, temperature and concentration on electrooxidation of phenol**, Journal of Hazardous Materials, v. 124, p. 37 – 43, 2005.

BARBÉRIO, A.; BARROS, L.; VOLTOLINI, J. C.; MELLO, M. L. S. **Evaluation of the cytotoxic and genotoxic potential of water from the Brazilian river Paraíba do Sul with the *Allium cepa* test**. Brazilian Journal of Biology. V. 69, p. 837-842, 2009.

BARD, A. J., FAULKNER, L. R., **Electrochemical methods. Fundamentals and Applications**, 1980.

BELTRAMI, M.; ROSSI, D.; BAUDO, R. **Phytotoxicity assessment of Lake Orta sediments**. Aquatic Ecosystems Health and Manegement 2 (1999) 391 – 401.

BERTAZZOLI, R.; PELEGRINI, R., **Descoloração e Degradação de Poluentes Orgânicos em Soluções Aquosas Através do, Processo Fotoeletroquímico**, Química Nova, v. 35, p. 477-482, 2002.

BERTOLETTI, E., **Controle ecotoxicológicos de efluentes líquidos no Estado de São Paulo**. Cetesb, São Paulo. 2008

BITTON, G. **Wastewater microbiology**. New York, Willey-Liss, Inc.1994.

BOLAÑOS, R.; Varesche, M. B. A.; et al. **Phenol degradation in horizontal-flow anaerobic immobilized biomass (haib) reactor under mesophilic conditions.** Water Science and Technology.44 4, 167 – 174, 2001.

BORRAS, C.; BERSOY, C.; MOSTANY, J.; HERRERA, J. C.; SCHARIFKER, B. R., **A comparison of the electrooxidation kinetics of p-methoxyphenol and p-nitrophenol on Sn-doped SnO<sub>2</sub> surfaces: concentration and temperature affects,** Applied Catalysis B: environmental, v. 72, p. 98 – 104, 2007.

BRADBURY S.P.; HENRY, T.R.; et al., V.M. **Use of respiratory cardiovascular responses of rainbow trout *Salmo gairdneri* in identifying acute toxicity syndromes in fish Part 3. Polar narcotics.** Environ Toxicol Chem 8, 247-261, 1989.

BRASIL – CONSELHO ESTADUAL DO MEIO AMBIENTE DO RIO GRANDE DO SUL. **Resolução CONSEMA nº 129**, de 24 de novembro de 2006. Dispõe sobre a definição de Critérios e Padrões de Emissão para Toxicidade de Efluentes Líquidos lançados em águas superficiais do Estado do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2006.

BRASIL – CONSELHO ESTADUAL DE POLÍTICA AMBIENTAL DE MINAS GERAIS. **Deliberação Normativa Conjunta COPAM/CERH-MG N.º 1**, de 05 de Maio de 2008. Dispõe sobre a classificação de água e diretrizes ambientais para seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes e outras providências. Brasília, 2008.

BRASIL – CONSELHO ESTADUAL DO MEIO AMBIENTE DO PARANÁ. Resolução CEMA nº 081 de 19 de outubro de 2010 que dispõe sobre critérios e padrões de ecotoxicidade para o controle de efluentes líquidos lançados nas águas superficiais no Estado do Paraná. Curitiba, 2010.

BRASIL – FUNDAÇÃO DO MEIO AMBIENTE. **Portaria FATMA nº 017**, de 18 de abril de 2002. Estabelece os Limites Máximos de Toxicidade Aguda para efluentes de diferentes origens e dá outras providências. Florianópolis, 2002.

BRASIL – Ministério da Saúde - **Portaria nº 1.469**. Controle e Vigilância da Qualidade da água para Consumo Humano e seu Padrão de Potabilidade. Brasília, 2001.

BRASIL – SECRETARIA DE MEIO AMBIENTE DE ESTADO DE SÃO PAULO. **Resolução SMA nº 03**, de 22 de fevereiro de 2000. Implementa o controle ecotoxicológico de efluentes líquidos no Estado de São Paulo. São Paulo, 2000.

BRILLAS, E. **Materiales y Procesos Electrónicos**, INSDE, 1-28, 2002.

BUSCA, G.; BARARDINELLI, S.; et al. **Technologies for the removal of phenol from fluid streams: a short review of recent development.** Journal of Hazardous Materials, 160, 265-288, 2008.

BUXTON, G. V., GREENSTOCK, C. L., HELMAN, W. P., et al., 1988, **Critical Review of Rate Constants for Reactions of Hydrated Electrons, Hydrogen Atoms and Hydroxyl Radicals (HO• / O•) in Aqueous Solution**, Journal of Physical Chemistry, v. 17, n. 2, pp. 517-518, 702, 706, 728.

CARP, O.; HUISMAN, C.L.; RELLER, A., **Photo induced Reactivity of Titanium Dioxide**. Progress in Solid State Chemistry, v 32, p. 33–177, 2004.

CARVALHO, L. V., **Redução da concentração de fenol presente em águas residuárias utilizando sistema anaeróbio-aeróbio: desempenho e toxicidade residual**. Dissertação de Mestrado (programa de pós-graduação da faculdade de engenharia civil da Universidade estadual de Campinas), Campinas, SP, 2012

CAVICCHIOLI, A.; GUTZ, I. G. R., **In-Line TiO<sub>2</sub>-assisted Photodigestion of organic Matter in Aqueous Solution for Voltammetric Flow Analysis of Heavy Metals in Water Samples**, Analytica Chimica Acta, v. 445, p 127-138, 2001.

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

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE - CONAMA. 2005. Resolução Conama nº 357. Disponível em: < <http://www.mma.gov.br/port/conama/> > Acesso em 28/05/2013.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE - CONAMA. 2011. Resolução Conama nº 430. Disponível em: < <http://www.mma.gov.br/port/conama/> > Acesso em 28/05/2013.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE - CONAMA. 2008. Resolução Conama nº 396. Disponível em: < <http://www.mma.gov.br/port/conama/> > Acesso em 28/05/2013.

COSTA, C. R., OLIVI, P., BOTTA C. M. R., ESPINDOLA, E. L. G. **A toxicidade em Ambientes Aquáticos: discussão e métodos de avaliação**. Quim. Nova, Vol. 31, No. 7, 1820-1830, 2008.

CZAPLICKA, M., **Photo-degradation of chlorophenols in the aqueous solution**, Journal of Hazardous Materials, 2005.

DENG, Y.; ENGLEHARDT, J. D.; **Electrochemical oxidation for landfill leachate treatment**, Waste Management, 2006.

DUNIER, M.; SIWICKI A.K. **Effects of pesticides and other organic pollutants in the aquatic environmental on immunity of fish: a review**. Fish and Shellfish Immunol. 3, 423-438, 1993.

DZIEWINSKI, J.; MARCZAK, S.; NUTTALL, E.; PURDY, G.; ZHOU, C., **Developing and Testing Electrochemical Methods for Treating Metal salts, Cyanides and Organic Compounds in Waste Streams**, Waste Management, (18), p 257-263, 1998.

ECKENFELDER, W., 2000, **Industrial water pollution control**. 3<sup>a</sup> ed. USA: Editora McGraw-Hill Ltda., pp. 124, 469.

ESPLUGAS, S., GIMÉNEZ, J., CONTRERAS, S. et al. **Comparison of different advanced oxidation processes for phenol degradation**, Water Research, 36, 1034-1042. 2002.

FANG, H. H. P., ZHOU, G. M. **Degradation of phenol and p-cresol in reactors**, Water Science Technology, 42, 237-244. 2000.

FARIA, L. A.; BOODTS, J. F. C.; TRASATTI, S., **Electrocatalytic Properties of Ru+Ti+Ce Mixed oxide Electrodes for the Cl<sub>2</sub> Evolution Reaction**, Electrochimica Acta, v. 42, p 3525-3530, 1997.

FERREIRA, I. V.; DANIEL, L. A., **Fotocatálise Heterogênea com TiO<sub>2</sub> Aplicada ao Tratamento de Esgoto Sanitário Secundário**, Engenharia Sanitária e Ambiental, v. 09, p. 335-342, 2004.

FISKESJÖ, G. **The *Allium* test as a standard in environmental monitoring**. Hereditas. V. 102, p. 99-112, 1985.

FLYVBJERG, J., JORGENSEN, C., ARVIN, E. et al. **Biodegradation of ortho-Cresol by a Mixed Culture of Nitrate-Reducing Bacteria Growing on Toluene**, Applied and Environmental Microbiology, 59, 7, 2286-2292. 1993.

FREIRE, R. S.; PELEGRINI, R.; et al. **Novas tendências para o tratamento de resíduos industriais contendo espécies organocloradas**. Revisão. Instituto de Química - Universidade Estadual de Campinas - Campinas – SP. 2000.

FREIRE, R. S.; PELEGRINI, R.; et al., **Tratamento do efluente papelero Kraft E1 empregando o processo fotoeletroquímico**, resumos SBQ, 2004.

FREITAS A. M., **Utilização de processos oxidativos avançados para remediação de águas contaminadas por toxinas produzidas por cianotoxinas**. Tese de doutorado (programa de pós-graduação em química da Universidade Federal do Paraná). 2008.

FUKUNAGA, M. T., **Tese de Doutorado, Estudo da degradação de efluentes aquosos derivados da indústria produtora de fenol através de eletrólise fotoassistida**, Campinas, SP, 2003.

GARCIA, J. C., **Degradação fotocatalítica artificial e solar de efluentes têxteis por processos oxidativos avançados utilizando TiO<sub>2</sub>**. Tese de Doutorado. Universidade Estadual de Maringá. Paraná. 2006.

GINOS, A., MANIOS, T.; MANTZAVINOS, D. **Treatment of olive mill effluents by coagulation-flocculation-hydrogen peroxide oxidation and effect on phytotoxicity**. Journal of Hazardous Materials 20 - 135 - 142. 2006.

GKIKA, E.; TROUPIS, A.; HISKIA, A.; Papaconstantinou, E., **“Photocatalytic Reduction of Chromium and Oxidation of Organics by Polyoxometalates**, Applied Catalysis B: Environmental, v. 62, p 28–34, 2005.

GUOHUA, C., **Electrochemical technologies in wastewater treatment**, Separation and Purification Technology, 38, 11-41, 2004.

GOGATE, R. P., **A Review of Imperative Technologies for Wastewater Treatment II: Hybrid Methods**, Advances in Environmental Research, (8), p 553–597, 2004.

GONZÁLEZ-MUÑOZ, M.J.; LUQUE, S.; et al. **Recovery of phenol from aqueous solutions using hollow fiber contactors**. Journal of Membrane Science, 213, 181-193, 2003.

GRANT, T., M., KING, C., J. **Mechanism of irreversible adsorption of phenolic compounds by activated carbons**, Industrial & Engineering Chemistry Research, 29, 264-271. 1990.

GRANT, W.F. **The present status of higher plant bioassays for the detection of environmental Mutagens**. Mutation Research, v. 310, n. 2, p. 175-185, 1994.

HEWER, T. L. R., **Síntese e modificação superficial do TiO<sub>2</sub> visando aumentar a eficiência do processo de fotocatalise heterogenia no tratamento de compostos fenólicos**. 124p. Dissertação de mestrado. Universidade de São Paulo – SP. 2006.

JAGETIA, G.C.; ARUNA, R. **Hydroquinone increases the frequency of micronuclei in a dose dependent manner in mouse bone marrow**. Toxicol. Lett, 93, 205-213, 1997.

JARDIM, W. F. CANELA, M. C.; **Caderno Temático: Fundamentos da Oxidação Química no Tratamento de efluentes e remediação de solos; v.1; UNICAMP, IQ, LQA, 2004.**

KLAUCK, C. R., BENVENUTI, T., SILVA, L. B., RODRIGUES, M. A. S., **Aplicação de eletrooxidação no tratamento de chorume de aterro sanitário e avaliação de toxicidade em *allium cepa***. Apresentado em 4th International Workshop - Advances in Cleaner Production. São Paulo – Brasil – 2013.

KUMMENTOVÁ, M.; KMENTOVÁ, E. **Photoinduced toxicity of fluoranthene on germination and early development of plant seedling**. Chemosphere 56 (2004) 387 – 393

KUNS, A.; PERALTA, P. P.; MORAES, DE S. G.; DURAN, N., **Novas Tendências no Tratamento de Efluentes Têxteis**, Química Nova, 25, 78-82, 2002.

KURAMOCHI, H., MAEDA, K., KAWAMOTO, K. **Water solubility and partitioning behavior of brominated phenols**, Environmental Toxicology and Chemistry, 23, 6, 1386-1393. 2004.

LASSALI, T. A.; BOODTS, J. F.; CASTRO, S. C., **UHV and Electrochemical Studies of the Surface Properties of Ru+Pt+Ti Mixed Oxide Electrodes**, Electrochimica Acta, v. 39, p. 95-102, 1994.

LEME, D.M.; MARIN-MORALES, A. ***Allium cepa* test in environmental monitoring: a review on its application**. Mutation Research. V. 682, p. 71-81, 2009.

LEVAN, A. **The effect of colchicines in root mitosis in *Allium***. Hereditas. V. 24, p. 471-486, 1938.

LI, F. B.; LI, X. Z.; HOU, M. F., **Photocatalytic Degradation of 2-mercaptobenzothiazole in Aqueous La<sup>3+</sup>-TiO<sub>2</sub> Suspension for Odor Control**, Applied Catalysis B: Environmental, 2004.

LI, X., CUI, Y., FENG, Y., XIE, Z., GU, J., **Reaction pathways and mechanisms of the electrochemical degradation of phenol on different electrodes**, Water Research, 39, 1972-1981, 2005.

MA, T.H.; XU, Z.; XU, C.; MCCONNELL, H.; RABAGO, E.V.; ARREOLA, G.A.; ZHANG, H. **The improved *Allium/Vicia* root tip micronucleus assay for clastogenicity of environmental pollutants**. Mutation Research. V. 334, p. 185-195, 1995.

MAGDALENO, A.; MENDELSON, A.; FABRIZIO DE IORIO, A.; RENDINA, A.; MORETTON, J. **Genotoxicity of leachates from highly polluted lowland river sediments destined for disposal in landfill**. Waste Management. V. 28, p. 2134-2139, 2008.

MEHROTRA, I., KUMAR, P., GALI, V. **Treatment of phenolic wastewater using upflow anaerobic sludge blanket reactor**. Proceedings of National Conference on Biological Treatment of Wastewater and Waste Air, Regional Research Laboratory (CSIR), Trivandrum, India. 2003

METCALF & EDDY, **Wastewater Engineering: treatment and reuse**, 4<sup>th</sup>, ISBTN. Editora Mc Graw Hill. 2003.

MORAES, P. B.; BERTAZZOLI, R. **Electrodegradation of landfill leachate in a flow electrochemical reactor**, Chemosphere, v. 58, p. 41-46, 2005.

MURANAKA, C. T., **Tratamento de efluentes contendo fenol através de processos oxidativos avançados (POAs)**. Dissertação de Mestrado. Escola Politécnica, Universidade de São Paulo. 2006.

NEELAVANNAN, M. G.; REVATHI, M.; BASHA, C. A. **Photocatalytic and electrochemical combined treatment of textile wash water**, Journal of Hazardous Materials, V. 149, p. 371 – 378, 2007.

NOLASCO, F. R. **Desenvolvimento de um sistema para avaliação do efeito da aplicação de processos oxidativos avançados no tratamento de efluentes líquidos contendo fenol e cianetos**. Dissertação de Mestrado. Centro de Energia Nuclear na Agricultura. Universidade de São Paulo. 2009.

ORTEGA, M. C.; MORENO, M. T.; ORDOVÁS, J.; AGUADO, M. T. **Behaviour of different Horticultural species in phytotoxicity bioassays of bark substrates**. Scientia Horticulturae 66 (1996) 125 – 132.

PELEGRINI, J. R.; REYES, J.; DURÁN, N.; ZAMORA, P. P.; ANDRADE, DE A.R., **Photoelectrochemical Degradation of Lignin**, Journal of Applied Electrochemistry, v. 30, p 953-958, 2000.

PELEGRINI, R.; ZAMORA, P. P.; ANDRADE, A. R.; REYES, J., **Electrochemically Assisted Photocatalytic Degradation of Reactive Dyes**, Applied Catalysis B: Environmental, v. 22, p. 83-90, 1999.

PELEGRINI, R.T.; FREIRE, R. S.; DURÁN, N.; BERTAZZOLI, R., **Photo assisted Electrochemical Degradation of Organic Pollutants on a DSA Type Oxide Electrode: Process Test for a Phenol Synthetic Solution and Its Application for the E1 Bleach Kraft Mill Effluent**, Environmental Science & Technology, v. 35, p 2849-2853, 2001.

PERRON, N., WELANDER, U. **Degradation of phenol and cresols at low temperatures using a suspended-carrier biofilm process**, Chemosphere, v. 55, pp. 45-50. 2004.

PINHEDO, L.; PELEGRINI, R.; BERTAZZOLI, R.; MOTHEO, A. J., **Photo electrochemical degradation of humic acid on a 70TiO<sub>2</sub>/30RuO<sub>2</sub> dimensionally stable anode**, Applied Catalysis, v. 57, p. 75 – 81, 2005.

RANK, J. **The method of *Allium* anaphase-telophase chromosome aberration assay**. Ekologija. V. 1, p. 38–42, 2003.

RICHTER, C.A.; AZEVEDO NETTO, J.M. (1991). **Tratamento de Água. Tecnologia Atualizada**. São Paulo, Edgard Blücher, 332 p

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

RIZZO, L.; MERIC, S.; KASSINOS, D.; GUIDA, M.; RUSSO, F.; BELGIORNO, V., **Degradation of diclofenac by TiO<sub>2</sub> photocatalysis: UV absorbance kinetics and process evaluation through a set of toxicity bioassays**. Water Research. V.43, p.979-988, 2009.

ROBERTSON, J. M. C.; ROBERTSON, P. K. J.; LAWTON, L. A., **A Comparison of the Effectiveness of TiO<sub>2</sub> Photocatalysis and UVA Photolysis for the Destruction of Three Pathogenic Micro-organisms**, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2005.

RODRIGUES, K.A.; SAMPAIO, G.M.M.S.; et al. **Biodegradação de fenol por *aspergillus niger* em água residuária sintética**. Apresentado no 23º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental. 2005.

RODRIGUES, M. A. S.; AMADO, F. D. R.; XAVIER, J. L. N.; STREIT, K. F.; BERNARDES, A. M.; FERREIRA, J. Z.; **Application of photoelectrochemical-electrodialysis treatment for the recovery and reuse of water from tannery effluents**; Journal of Cleaner Production, v.16, p. 605 – 611, 2008.

SANTOS, A., YUSTOS, P., QUINTANILLA, A., RODRÍGUEZ, S., GARCÍA-OCHOA, F., **Route of the catalytic oxidation of phenol in aqueous phase**, Applied Catalysis B: Environmental, 39, 97-113, 2002.

SANCINETTI, G. P.; MARTINELLI, F. R.; et al. **Degradação de fenol em reator anaeróbico operado em batelada**. Artigo Técnico. Departamento de Hidráulica e Saneamento. Universidade de São Paulo. 2003.

SECRETARIA de MEIO AMBIENTE do Estado de São Paulo, Resolução 003 de 2000.

SIMOND, O., COMNINELLIS, C., **Anodic oxidation of organics on Ti/IrO<sub>2</sub> anodes using Nafion as electrolyte**, Electrochimica Acta, 42, 2013-2018, 1997.

SIMOND, O.; SCHALLER, V.; COMNINELLIS, C., **Theoretical Model for the Anodic Oxidation of Organics on Metal Oxide Electrodes**, Electrochimica Acta, v. 42, p. 2009-2012, 1997.

SILVA, F. V., **Aplicação da fotocatalise heterogênea para degradação de benzeno e fenol em um reator contínuo do tipo labirinto**. 2007. Dissertação de Mestrado (Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química) Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

SOLOMONS, T. G. **Química Orgânica**. 6<sup>a</sup> ed. LTC Livros técnicos e Científicos. Editora S. A., v. 2, 279, 636-637. Rio de Janeiro. 1996.

SOUZA, F. B.; **Remoção de Compostos Fenólicos de Efluentes Petroquímicos com Tratamentos Sequenciais e Simultâneos de Ozonização e Adsorção**. 2009. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Santa Catarina.

SOUZA, S. A. M. **Biotestes na avaliação de biotoxicidade de extratos aquosos de plantas medicinais nativas do Rio Grande do Sul**. TCC – Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, Rio Grande do Sul, Brasil. 2005.

TAUCHERT, E.; SCHNEIDER, S.; MORAES, DE J. L.; PERALTA-ZAMORA, P. **Photochemically-assisted electrochemical degradation of Landfill leachate**; Chemosphere; v. 64, p. 1458 – 1463, 2006.

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

TSAI, K. et al. **Biotoxicity of coal liquefaction waste in the activated sludge process**. 1983. Industrial waste conference, 38., West Lafayette, Proceedings. Michigan, Ann Arbor Science, p. 39-529. 1983.

TSUTSUI, T.; HAYASHI, N.; et al. **Benzene-, catechol-, hydroquinone- and phenol-induced cell transformation, gene mutations, chromosome aberrations, aneuploidy, sister chromatid exchanges and unscheduled DNA synthesis in Syrian hamster embryo cells**. Mutat Res. 373, 112-123, 1997.

TÜRKOĞLU, Ş. Determination of genotoxic effects of chlorfenvinphos and fenbuconazole in *Allium cepa* root cells by mitotic activity, chromosome aberration, DNA content, and comet assay. **Pesticide Biochemistry and Physiology**. 103, 224-230. 2012.

UNITED NATIONS ENVIRONMENT PROGRAMME, INTERNATIONAL LABOUR ORGANISATION, WORLD HEALTH ORGANIZATION. **2,4,6-tribromophenol and other simple brominated phenols**. In: Concise International Chemical Assessment Document 66, 2005.

UNITED STATES - ATSDR. Department of Health and Human Services. Public Health Service. Agency for Toxic Substances and Disease Register. **Toxicological profile for phenol**. 2008.

US EPA - (US Environmental Protection Agency), (1996) **Ecological effects test guidelines. Seed germination/root elongation toxicity test**. OPPTS 850.4200

VAN HAANDEL, A.; MARAIS, G. (1999). **O comportamento do sistema de lodo ativado – Teoria e Aplicações para Projetos e Operações**, Efgraf, 472p., Campina Grande, PB.

VERNALHA, H.B.; PIRES S.R.I. **A model for guiding outsourcing process and a case study in the chemical processing industry**. 2005. Prod. vol.15 no.2 São Paulo.

VIDAKOVIC-CIFREK, Z.; PAVLICA, M.; REGULA, I.; PAPES, D. **Cytogenetic damage in shallot (*Allium cepa*) root meristems induced by oil industry "high-density brines"**. Archives of Environmental Contamination and Toxicology. V. 43, p. 284-91, 2002.

WANG, G.; CHEN, H.; KANG, S., **Catalyzed UV oxidation of Organic Pollutants in Biologically Treated Wastewater Effluents**, The Science of the Total Environment, v. 227, p 87-94, 2001.

WANG, L., HUNG, Y., SHAMMAS, N., **Advanced physicochemical treatment technologies**, Humana Press, New Jersey, ISBN 1-59745-173-8, 2007.

WETZEL, R.G. **Limnology**. Philadelphia: W. B. Saunders Company, 743 p. (1975).

WIMMER, A.C.S. **Aplicação do processo eletrolítico no tratamento de efluentes de uma indústria petroquímica**. 2007. Tese (Doutorado em Engenharia de Minas e Materiais) Pontifícia Universidade Católica do Rio do Janeiro.

XAVIER, J.L.M. 2012. **Aplicação de Técnicas Eletroquímicas na Degradação de Poluentes Orgânicos Refratários**. 2012. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

YAVUZ, Y., KOPARAL, A., **Electrochemical oxidation of phenol in a parallel plate reactor using ruthenium mixed metal oxide electrode**, Journal of Hazardous Materials, B136, 296-302, 2006.

ZHAO, G. H.; PANG, Y. N.; LIU, L.; GAO, J. X.; LU, B. Y. **Highly efficient and energy-saving sectional treatment of landfill leachate with a synergistic system of biochemical treatment and electrochemical oxidation on a boron-doped diamond electrode.** Journal of Hazardous Materials. V. 179, p. 1078-1083, 2010.

ZIOLLI, R. L.; JARDIM, W. F., **Mecanismo de Fotodegradação de Compostos Orgânicos Catalisada por TiO<sub>2</sub>,** Química Nova, v. 21 (3), p 319-325, 1998.

ZHOU, G. M., HERBERT, H. P. **Co-degradation of phenol and m-cresol in a uasb reactor.** Bioresource Technology. 61, 47-52. 1997.

## ANEXO A: Laudos de análise da concentração de fenol.



### LAUDO DE ANÁLISE - nº 4156/2013

Cliente: ANDRÉA MOURA BERNARDES - CAPES  
Solicitante: Bruno Regina III da Silveira  
Endereço: AV. BENTO GONÇALVES, 9500 PRÉDIO 74 SETOR 4  
Cidade: PORTO ALEGRE/RS

#### Dados da Amostra

Identificação: FEO 1  
Recebimento: 06/05/2013 às 16:48 H.

#### Dados da Coleta

Responsável: Interessada

### RESULTADOS FÍSICO-QUÍMICOS

Parâmetro Método/Norma	Resultado/Unidade	Limite de Detecção Data do Ensaio
Fenol Livre Cromatografia Gasosa	16,49 mg/kg	0,01mg/Kg 13/05/2013

Porto Alegre, 14 de maio de 2013.

Marina Chiochetta  
CRF-RS 9244

Os resultados acima se referem somente a amostra ensaiada.  
Este laudo só pode ser reproduzido na sua íntegra. A reprodução parcial somente com autorização do emitente.

Página: 1 de 1 do L.A.: 4156/2013

LAUDO DE ANÁLISE - nº 4157/2013

Cliente: ANDRÉA MOURA BERNARDES - CAPES  
 Solicitante: Bruno Reginaffi da Silveira  
 Endereço: AV. BENTO GONÇALVES, 9500 PRÉDIO 74 SETOR 4  
 Cidade: PORTO ALEGRE/RS

Dados da Amostra

Identificação: FEO 2  
 Recebimento: 06/05/2013 às 16:48 H.

Dados da Coleta

Responsível: Interessada

RESULTADOS FÍSICO-QUÍMICOS

Parâmetro Método/Norma	Resultado/Unidade	Limite de Detecção Data do Ensaio
Fenol Livre Cromatografia Gasosa	36,85 mg/kg	0,01mg/Kg 13/05/2013

Porto Alegre, 14 de maio de 2013.



Marina Chiochetta  
 CRF-RS 9244

Os resultados acima se referem somente a amostra ensaiada.  
 Este laudo só pode ser reproduzido na sua íntegra. A reprodução parcial somente com autorização do emissor.

## LAUDO DE ANÁLISE - nº 4158/2013

Cliente: ANDREA MOURA BERNARDES - CAPES  
Solicitante: Bruno Reginaffi da Silveira  
Endereço: AV. BENTO GONÇALVES, 9500 PRÉDIO 74 SETOR 4  
Cidade: PORTO ALEGRE/RS

Dados da Amostra  
Identificação: FEO 3  
Recebimento: 06/05/2013 às 16: 48 H.

Dados da Coleta  
Responsável: Interessada

### RESULTADOS FÍSICO-QUÍMICOS

Parâmetro Método/Norma	Resultado/Unidade	Limite de Detecção Data do Ensaio
Fenol Livre Cromatografia Gasosa	21,23 mg/Kg	0,01mg/Kg 13/05/2013

Porto Alegre, 14 de maio de 2013.



Marina Chiochetta  
CRF-RS 9244

Os resultados acima se referem somente a amostra ensaiada.  
Este laudo só pode ser reproduzido na sua íntegra. A reprodução parcial somente com autorização do emissor.

## LAUDO DE ANÁLISE - nº 4160/2013

Cliente: ANDRÉA MOURA BERNARDES - CAPES  
Solicitante: Bruno Reginalti da Silveira  
Endereço: AV. BENTO GONÇALVES, 9500 PRÉDIO 74 SETOR 4  
Cidade: PORTO ALEGRE/RS

### Dados da Amostra

Identificação: EL  
Recbimento: 06/05/2013 às 16:48 H.

### Dados da Coleta

Responsável: Interessada

## RESULTADOS FÍSICO-QUÍMICOS

Parâmetro Método/Norma	Resultado/Unidade	Limite de Detecção Data do Ensaio
Fenol Livre Cromatografia Gasosa	50,23 mg/Kg	0,01mg/Kg 13/05/2013

Porto Alegre, 14 de maio de 2013.



Marina Chiochetta  
CRF-RS 9244

Os resultados acima se referem somente a amostra ensaiada.  
Este laudo só pode ser reproduzido na sua íntegra. A reprodução parcial somente com autorização do emissor.

## LAUDO DE ANÁLISE - nº 4161/2013

Cliente: ANDRÉA MOURA BERNARDES - CAPES  
 Solicitante: Bruno Regina III da Silveira  
 Endereço: AV. BENTO GONÇALVES, 9500 PRÉDIO 74 SETOR 4  
 Cidade: PORTO ALEGRE/RS

Dados da Amostra  
 Identificação: EUFEO  
 Recebimento: 06/05/2013 às 16:48 H.

Dados da Coleta  
 Responsável: Interessada

### RESULTADOS FÍSICO-QUÍMICOS

Parâmetro Método/Norma	Resultado/Unidade	Limite de Detecção Data do Ensaio
Fenol Livre Cromatografia Gasosa	11,75 mg/Kg	0,01mg/Kg 13/05/2013

Porto Alegre, 14 de maio de 2013.



Marina Chiochetta  
 CRF-RS 9244

Os resultados acima se referem somente a amostra ensaiada.  
 Este laudo só pode ser reproduzido na sua íntegra. A reprodução parcial somente com autorização do emissor.

## ANEXO B: Cálculo do consumo de energia.

Da fonte:

$$I \text{ (A)} \times E \text{ (V)} = P \text{ (W)}$$

Multiplica pelo tempo tem o consumo em kWh

Da lâmpada:

$$\text{Potencia} = 250 \text{ W}$$

Multiplica pelo tempo = kWh

Dados do experimento:

$$I = 3,06 \text{ A}$$

$$E = 2,5 \text{ V}$$

$$t = 5 \text{ h}$$

$$\text{Pot. Lamp.} = 250 \text{ W}$$

$$P = 7,65 \text{ W}$$

$$\text{Consumo da fonte} = 38,25 \text{ Wh}$$

$$\text{Consumo da lâmpada} = 1250 \text{ Wh}$$

$$\underline{\text{Consumo EL} = 38,25 \text{ Wh}}$$

$$\underline{\text{Consumo FEO} = 1288,25 \text{ Wh}}$$

ANEXO C: Medidas das raízes de *Lactuca sativa*.

N	controle			1%	5%	25%	50%	FEO1												
	1%	5%	25%	1%	5%	25%	50%	1%	5%	25%	50%	1%	5%	25%	50%	1%	5%	25%	50%	
1	6,6	6,7	5,1	4	4,7	6,6	5,1	6,4	3,8	0	0,6	0,6	0	0	0	0	0	0	0	0
2	5	4,2	4,8	5,3	6	1,6	4,5	6	2,3	0	0	0,6	0	0	0	0	0	0	0	0
3	6,5	3,4	4,8	4,4	5,5	5,6	6,2	5	2,6	0	0	0,9	0	0	0	0	0	0	0	0
4	6	5,1	4,2	5,4	5,1	5,1	6	6	2,6	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
5	6,6	3,6	3,1	4,6	4,1	5,9	4,5	6,2	2,2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
6	7,6	3,8	5,2	4,4	6,2	4	4,5	5,6	3,9	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
7	4,6	3,6	4,9	4,4	7,1	6,6	5	5,6	3,5	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
8	6,7	5,2	5	4,5	6,1	6,4	6,1	3	2,1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
9	6,7	4,6	4,5	5,1	5,4	7,5	5,6	5,9	3,1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
10	6	4,3	2,8	1,6	6	6,9	4,5	5,6	3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
11	4,4	3,9	5,4	0,5	5,3	4,1	4,7	6,4	3,1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
12	5,4	3	4,2	4,6	6,5	7,8	4,7	5,1	3,7	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
13	6,2	5	4,2	4,2	6,7	4,5	4,9	4,6	1,2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
14	6,6	5,4	5,3	5	5,8	3,8	4,8	6,2	3,5	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
15	3,1	4,2	5,1	5,1	6,2	4,8	6	6,1	3,4	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
16	3,7	4,5	5	4,8	4,1	7,6	4,1	6,2	3,1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
17	7	4,4	4,5	4,3	2,9	5,5	4,2	6,3	0,8	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
18	4	4,1	3,7	4,5	5,6	6,8	5,1	6,2	0,1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
19	4,8	5,2	3,4	0,5	5,7	5,3	6	3,6	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
20	0,8	4,5	0,3	0,3	4,3	5,1	0	6,8	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
MEDIA (cm)	5,4	4,4	4,3	3,9	5,5	5,6	5,0	4,8	5,6	2,4	4,3	0,0	0,0	0,1	0,0	0,0	0,1	0,0	0,0	0,0
% CRESC.	100,0	100,0	100,0	90,6	127,8	130,4	116,3	112,9	131,9	56,1	100,3	0,0	0,7	2,5	1,1	0,0	2,3	0,0	0,8	0,8
GERM.	20,0	20,0	19,0	19,0	20,0	20,0	19,7	19,0	20,0	17,0	18,7	0,0	1,0	3,0	1,3	0,0	1,0	0,0	0,3	0,3
% GERM. 1	100,0	100,0	95,0	95,0	100,0	100,0	98,3	95,0	100,0	85,0	93,3	0,0	5,0	15,0	6,7	0,0	5,0	0,0	1,7	1,7
% GERM. 2	100,0	100,0	100,0	100,0	101,0	102,0	101,0	103,0	104,0	89,5	98,8	0,0	5,3	15,8	7,0	0,0	5,3	0,0	1,8	1,8
DICE DE GERMINAC.			100,0	90,6	129,1	133,0	117,6			50,2	50,2	0,0	0,0	0,4	0,1	0,0	0,1	0,0	0,0	0,0

FEO2																
1%			5%				25%			50%						
5,9	6,9	3,5	6,4	5,2	1,6	3	3,3	3,6	0,6	1,5	1,1					
5,6	3,5	6,2	6	4,9	4,5	5,8	3,8	5,1	1,5	0,8	0,6					
6,5	5,5	3,9	5	5,8	4	5,2	4,3	3,5	2,3	1,8	0,8					
5,8	6,9	7	6	5,8	5,6	4,1	3,3	4,1	2,1	1,1	1,9					
5,1	6	7	6,2	4,7	4,5	4	3,3	3,5	0	0,5	1,1					
5,6	7,1	6,4	5,6	4,4	5,6	0,8	4	2,7	0	1,7	1,6					
6,6	5,3	5,5	5,6	1,5	3,4	3,4	3	0,5	0	2,1	0,6					
4,9	6,6	5,9	3	3,5	5,6	3,7	2,9	2,5	0	1,2	0,6					
5	3,7	4,2	5,9	5,3	4,3	3,1	3,2	4,4	0	2,1	0,6					
6	5,2	5,2	5,6	4,6	3	3,5	0,8	3,6	0	1,7	1					
5,5	5,5	5,4	6,4	6,1	4,5	4,9	2,1	2,4	0	1,6	2,1					
4,2	6,1	6,8	5,1	5,5	0,6	4,6	3,6	2,1	0	0	1,8					
5,2	7,2	5,2	4,6	5,5	0,4	4,1	3,3	3,9	0	0	0,9					
5,4	6,1	5,6	6,2	4,2	4,6	4,5	2,6	3,1	0	0	0,5					
5	2,5	5,6	6,1	6,3	5	4,7	2,5	3,2	0	0	0					
5,9	2,6	4	6,2	5,8	3,9	4,3	2,2	3,1	0	0	0					
4	4,5	4,7	6,3	5	5	4,2	3,1	3,2	0	0	0					
1,3	1,2	6,5	6,2	6	5,6	6	3,1	2,7	0	0	0					
0,5	0,5	5,8	3,6	4,1	0	0,9	3	0	0	0	0					
0	0	1,8	6,8	0,5	0	0	0	0	0	0	0					
4,7	4,6	5,3	4,9	5,6	4,7	3,6	4,7	3,7	2,9	2,9	3,2	0,3	0,8	0,8	0,6	0,6
109,9	108,7	124,2	114,3	131,9	110,8	83,9	108,8	87,5	67,1	66,9	73,8	7,6	18,8	17,8	14,7	14,7
19,0	19,0	20,0	19,3	20,0	20,0	18,0	19,3	19,0	19,0	18,0	18,7	4,0	11,0	14,0	9,7	9,7
95,0	95,0	100,0	96,7	100,0	100,0	90,0	96,7	95,0	95,0	90,0	93,3	20,0	55,0	70,0	48,3	48,3
100,0	100,0	105,3	101,8	105,3	105,3	94,7	101,8	100,0	100,0	94,7	98,2	21,1	57,9	73,7	50,9	50,9
109,9	108,7	130,7	116,4	138,9	116,6	79,4	111,6	87,5	67,1	63,4	72,7	1,6	10,9	13,1	8,5	8,5

FENOL															
1%			5%			25%			50%						
5	6,6	5,6		5,6	5,3	3,1		3,2	6,3	3,5		0	2,3	1,1	
5	6,6	4,6		5,6	2,6	4,1		3,2	5,8	1,9		2,2	3,5	0,6	
5	5,5	6,2		7,1	5,4	4,1		4	6,1	3,8		2,4	1	1,3	
0,6	4,2	5,6		7,3	6,5	4,1		5	6,6	3,1		3,2	0,6	1	
6,1	5,6	6,4		5,6	5,9	3,1		3,4	5,8	4		1,6	0,4	1,6	
4,5	4,1	6,5		2,1	6	3,1		4	2,6	3,3		2,1	0,7	1,2	
5,3	5,3	6,2		5,3	5,2	4,4		3,6	5	2,6		2,2	1	0,8	
5,5	4,6	5,3		4,1	5,3	5,9		4,1	5,8	4,4		1,9	0,8	0,3	
5	5,1	5,6		6,5	6,1	1,9		5,2	7,6	4		1,3	0,7	0,2	
4,6	5,3	5,8		5,1	6,8	3,6		3,6	5,4	4,4		0,7	0,6	0	
4,5	4,4	5,1		7,6	4,9	4,1		4,9	6,6	4,6		0,7	0,7	0	
5	6	2,6		7,1	4,7	4,8		4,8	5,4	3,4		2,3	0,9	0	
4,4	5,6	6,1		5,1	6,4	3,1		3,9	6,4	2,5		1,6	0,7	0	
4,3	4,5	1,8		7,5	6,2	4,4		2,1	3,4	4,6		1,8	0,9	0	
4,4	5,9	6		7,1	6,8	4,3		4,1	5,2	3		0,6	2,7	0	
4,9	4,6	5,2		6	6,8	4,4		3,6	5,6	3		0,5	1,1	0	
5	4,9	5,7		7,5	6,3	5,2		5,6	4,8	3,1		0,3	0,6	0	
5,2	5,1	4,7		5,8	6,2	2,6		5	4,3	1,1		0	0,4	0	
3,6	4,8	6,7		7	6,4	0,2		4,5	3,6	0		0	0	0	
5,6	4,5	5		5,1	5,8	0		3,8	5,3	0		0	0	0	
4,7	5,2	5,3	5,1	6,0	5,8	3,5	5,1	4,1	5,4	3,0	4,2	1,3	1,0	0,4	0,9
109,4	120,7	124,8	118,3	140,5	135,2	82,5	119,4	95,4	125,8	70,5	97,3	29,7	22,9	9,5	20,7
20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	18,0	19,3	20,0	20,0	18,0	19,3	15,0	18,0	7,0	13,3
100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	90,0	96,7	100,0	100,0	90,0	96,7	75,0	90,0	35,0	66,7
105,3	105,3	105,3	105,3	105,3	105,3	94,7	101,8	105,3	105,3	94,7	101,8	78,9	94,7	36,8	70,2
115,1	61,8	88,5	88,5	147,9	142,3	78,1	122,8	100,5	132,5	66,8	99,9	23,5	21,7	3,5	16,2

BRANCO															
1%			5%			25%			50%						
4,1	5,8	5,2		3,1	2,5	4,3		0,5	0	0		0	0	0	
5,9	5,6	4,8		2,8	4,1	3,6		0,7	0	0		0	0	0	
4,9	5,5	5,7		3,5	4,2	5,1		0,7	0	0		0	0	0	
5,8	5	5,5		3,1	5	5,6		1,1	0	0		0	0	0	
5,1	5,3	6,5		2,7	4,6	4,3		0,6	0	0		0	0	0	
5	6	6,6		4,2	3,5	3,5		0,8	0	0		0	0	0	
4,6	5,8	5		4,1	4,1	3,6		0,6	0	0		0	0	0	
5,2	4,2	5,5		4,1	3,8	4,6		0,6	0	0		0	0	0	
4	5	6,6		2,5	4,1	4,1		0,4	0	0		0	0	0	
4,1	5	6		3,3	3,2	5,5		0	0	0		0	0	0	
3,8	5,5	7		3	4	5,4		0	0	0		0	0	0	
5,1	5,5	6,7		2,4	3	4		0	0	0		0	0	0	
5,2	4,6	7		2,4	2,5	3,5		0	0	0		0	0	0	
5	5,2	5,3		2	3	4,1		0	0	0		0	0	0	
5,2	6	6,6		1,6	4	4,5		0	0	0		0	0	0	
5,3	5,9	5,2		0	4	4,7		0	0	0		0	0	0	
5,2	5,3	5		0	0	0		0	0	0		0	0	0	
5,5	4,8	6		0	0	4,1		0	0	0		0	0	0	
5,2	5	5,5		0	0	0		0	0	0		0	0	0	
0,5	5,6	0		0	0	0		0	0	0		0	0	0	
4,7	5,3	5,6	5,2	2,2	3,0	3,7	3,0	0,3	0,0	0,0	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0
110,8	124,7	130,6	122,0	52,4	69,7	87,1	69,7	7,0	0,0	0,0	2,3	0,0	0,0	0,0	0,0
20,0	20,0	19,0	19,7	15,0	16,0	17,0	16,0	9,0	0,0	0,0	3,0	0,0	0,0	0,0	0,0
100,0	100,0	95,0	98,3	75,0	80,0	85,0	80,0	45,0	0,0	0,0	15,0	0,0	0,0	0,0	0,0
105,3	105,3	100,0	103,5	78,9	84,2	89,5	84,2	47,4	0,0	0,0	15,8	0,0	0,0	0,0	0,0
116,6	131,2	130,6	126,3	41,4	58,7	78,0	88,3	3,3	0,0	0,0	1,1	0,0	0,0	0,0	0,0



<b>12,50%</b>					
FEO3	R1	R2	R3	M1	
C1		1,6	1,7	1,6	1,6
C2		2	1,9	1,8	1,9
C3		0,7	0,8	0,7	0,7
C4		0,2	0,1	0,2	0,2
C5		0,2	0,1	0,1	0,1
MÉDIA				0,9	45,5
<b>25%</b>					
FEO 3	R1	R2	R3	M1	
C1		0,3	0,4	0,2	0,3
C2		0,4	0,3	0,5	0,4
C3		0,9	0,8	0,8	0,8
C4		1,2	1,6	1,5	1,4
C5		0,5	0,6	0,4	0,5
MÉDIA				0,7	34,6
<b>12,50%</b>					
FENOL	R1	R2	R3	M1	
FEO 3		3	2,2	2,2	2,5
C2		2	1,4	1,2	1,5
C3		1,4	0,7	0,9	1,0
C4		1,1	1	0,9	1,0
C5		1,3	1,2	0,7	1,1
MÉDIA				1,4	70,4
<b>25%</b>					
FENOL	R1	R2	R3	M1	
C1		2,7	2,6	2,6	2,6
C2		1,5	1,6	1,5	1,5
C3		0,9	0,1	0,8	0,6
C4		2,5	0,7	1,8	1,7
C5		1,2	0,9	1	1,0
MÉDIA				1,5	74,4
<b>12,50%</b>					
BRANCO	R1	R2	R3	M1	
FEO 3		0,9	0,8	0,9	0,9
C2		0,6	0,7	0,5	0,6
C3		0,6	0,6	0,6	0,6
C4		0,9	0,8	0,9	0,9
C5		0,6	0,8	0,9	0,8
MÉDIA				0,7	36,9
<b>25%</b>					
BRANCO	R1	R2	R3	M1	
C1		0,5	0,4	0,4	0,4
C2		0,8	0,8	0,9	0,8
C3		0,5	0,5	0,6	0,5
C4		0,8	0,6	0,7	0,7
C5		0,7	0,6	0,6	0,6
MÉDIA				0,6	31,2

ANEXO E: Calculo estatístico dos bioensaios  
**BIOENSAIOS EM ALLIUM CEPA (cebola)**

Teste de distribuição normal

Descriptive Statistics					
	N	Mean	Std. Deviation	Minimum	Maximum
FREQUENCIA DE DIVISÕES (ÍNDICE MITÓTICO)	55	,021200	,0226351	,0000	,0720
FREQUENCIA de alterações cromossomicas	34	,020187	,0854573	,0000	,5000
CRESC. RAIZ (cm)	55	1,107	,6989	,1	3,0

One-Sample Kolmogorov-Smirnov Test				
		FREQUENCIA DE DIVISÕES (ÍNDICE MITÓTICO)	FREQUENCIA de alterações cromossomicas	CRESC. RAIZ (cm)
N		55	34	55
Normal Parameters <sup>a,b</sup>	Mean	,021200	,020187	1,107
	Std. Deviation	,0226351	,0854573	,6989
	Absolute	,199	,407	,179
Most Extreme Differences	Positive	,199	,390	,179
	Negative	-,174	-,407	-,088
Kolmogorov-Smirnov Z		1,478	2,371	1,329
Asymp. Sig. (2-tailed)		,025	,000	,059

a. Test distribution is Normal.

b. Calculated from data.

Crescimento radicular com distribuição normal

Índice mitótico e AC sem distribuição normal

## ANÁLISE DESCRITIVA

### Descriptives

		N	Média	Desvio padrão	Std. Error	95% Confidence Interval for Mean		Minimum	Maximum
						Lower Bound	Upper Bound		
FREQUENCIA DE DIVISÕES (ÍNDICE MITÓTICO)	CONTROLE	5	,049400	,0211731	,0094689	,023110	,075690	,0250	,0720
	BRANCO 12%	5	,004200	,0083187	,0037202	-,006129	,014529	,0000	,0190
	BRANCO 25%	5	,001600	,0035777	,0016000	-,002842	,006042	,0000	,0080
	FENOL 12%	5	,038200	,0162388	,0072622	,018037	,058363	,0170	,0560
	FENOL 25%	5	,034600	,0248857	,0111292	,003700	,065500	,0050	,0720
	FEO1 12%	5	,001800	,0017889	,0008000	-,000421	,004021	,0000	,0040
	FEO1 25%	5	,000000	0E-7	0E-7	,000000	,000000	,0000	,0000
	FEO2 12%	5	,043000	,0129035	,0057706	,026978	,059022	,0230	,0550
	FEO2 25%	5	,024200	,0155949	,0069742	,004836	,043564	,0010	,0430
	FEO3 12%	5	,022400	,0265104	,0118558	-,010517	,055317	,0000	,0540
	FEO3 25%	5	,013800	,0160842	,0071931	-,006171	,033771	,0010	,0410
	Total	55	,021200	,0226351	,0030521	,015081	,027319	,0000	,0720
CRESC. RAIZ (cm)	CONTROLE	5	2,000	,8860	,3962	,900	3,100	1,0	3,0
	BRANCO 12%	5	,760	,1517	,0678	,572	,948	,6	,9
	BRANCO 25%	5	,600	,1581	,0707	,404	,796	,4	,8
	FENOL 12%	5	1,420	,6380	,2853	,628	2,212	1,0	2,5
	FENOL 25%	5	1,480	,7596	,3397	,537	2,423	,6	2,6
	FEO1 12%	5	,700	,2345	,1049	,409	,991	,5	1,0
	FEO1 25%	5	,560	,1949	,0872	,318	,802	,3	,8
	FEO2 12%	5	2,020	,2490	,1114	1,711	2,329	1,8	2,4
	FEO2 25%	5	1,060	,2966	,1327	,692	1,428	,7	1,5
	FEO3 12%	5	,900	,8155	,3647	-,113	1,913	,1	1,9
	FEO3 25%	5	,680	,4438	,1985	,129	1,231	,3	1,4
	Total	55	1,107	,6989	,0942	,918	1,296	,1	3,0
FREQUENCIA de alterações cromossomicas	CONTROLE	5	,000000	0E-7	0E-7	,000000	,000000	,0000	,0000
	BRANCO 12%	1	,000000	.	.	.	.	,0000	,0000
	BRANCO 25%	1	,000000	.	.	.	.	,0000	,0000

FENOL 12%	4	,016415	,0162147	,0081073	-,009386	,042217	,0000	,0313
FENOL 25%	5	,012914	,0172399	,0077099	-,008492	,034320	,0000	,0412
FEO1 12%	2	,000000	0E-7	0E-7	,000000	,000000	,0000	,0000
FEO1 25%	0	.	.	.	.	.	.	.
FEO2 12%	5	,104818	,2209487	,0988113	-,169526	,379162	,0000	,5000
FEO2 25%	4	,000000	0E-7	0E-7	,000000	,000000	,0000	,0000
FEO3 12%	3	,001667	,0028868	,0016667	-,005504	,008838	,0000	,0050
FEO3 25%	4	,006757	,0135135	,0067568	-,014746	,028260	,0000	,0270
Total	34	,020187	,0854573	,0146558	-,009631	,050004	,0000	,5000

## ESTATÍSTICA (ANOVA) PARA O PARAMETRO CRESCIMENTO DE RAIZ

### ANOVA

CRESC. RAIZ (cm)

	Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.
Between Groups	14,689	10	1,469	5,530	,000
Within Groups	11,688	44	,266		
Total	26,377	54			

### POST HOC (TUKEY)

#### Multiple Comparisons

Dependent Variable: CRESC. RAIZ (cm)

Tukey HSD

(I) Grupo	(J) Grupo	Mean Difference (I-J)	Std. Error	Sig.	95% Confidence Interval	
					Lower Bound	Upper Bound
CONTROLE	BRANCO 12%	1,2400*	,3260	,017	,134	2,346
	BRANCO 25%	1,4000*	,3260	,004	,294	2,506
	FENOL 12%	,5800	,3260	,785	-,526	1,686
	FENOL 25%	,5200	,3260	,876	-,586	1,626
	FEO1 12%	1,3000*	,3260	,010	,194	2,406
	FEO1 25%	1,4400*	,3260	,003	,334	2,546
	FEO2 12%	-,0200	,3260	1,000	-1,126	1,086
	FEO2 25%	,9400	,3260	,162	-,166	2,046

FEO3 12%	1,1000	,3260	,052	-,006	2,206
FEO3 25%	1,3200*	,3260	,008	,214	2,426

\*. The mean difference is significant at the 0.05 level.

## ESTATÍSTICA PARA ÍNDICE MITÓTICO E ALTERAÇÕES CROMOSSOMICAS

### MANN WHITNEY

#### Hypothesis Test Summary

	Null Hypothesis	Test	Sig.	Decision
1	The distribution of FREQUENCIA DE DIVISÕES (ÍNDICE MITOTICO) is the same across categories of Grupo.	Independent-Samples Kruskal-Wallis Test	,000	Reject the null hypothesis.
2	The distribution of FREQUENCIA de alterações cromossomicas is the same across categories of Grupo.	Independent-Samples Kruskal-Wallis Test	,095	Retain the null hypothesis.

Asymptotic significances are displayed. The significance level is ,05.

**Resultado toxicidade (índice mitótico):** EXISTE DIFERENÇA ENTRE O ÍNDICE MITÓTICO DAS AMOSTRA (APLICAÇÃO DE POST HOC (MANN WHITNEY)-

**Resultado genotoxicidade:** NÃO EXISTEM DIFERENÇAS DE ALTERAÇÕES CROMOSSOMICAS ENTRE OS GRUPOS.

### ESTATÍSTICA COMPARAÇÃO MÉDIAS ÍNDICE MITOTICO:

CONTROLE VS BRANCO 12%

	FREQUENCIA DE DIVISÕES (ÍNDICE MITÓTICO)
Mann-Whitney U	,000
Wilcoxon W	15,000
Z	-2,643
Asymp. Sig. (2-tailed)	<b>,008</b>
Exact Sig. [2*(1-tailed Sig.)]	,008 <sup>b</sup>

a. Grouping Variable: Grupo

b. Not corrected for ties.

CONTROLE VS BRANCO 25%

Test Statistics<sup>a</sup>

	FREQUENCIA DE DIVISÕES (ÍNDICE MITÓTICO)
Mann-Whitney U	,000
Wilcoxon W	15,000
Z	-2,694
Asymp. Sig. (2-tailed)	,007
Exact Sig. [2*(1-tailed Sig.)]	,008 <sup>b</sup>

a. Grouping Variable: Grupo

b. Not corrected for ties.

#### CONTROLE VS FENOL 12%

##### Test Statistics<sup>a</sup>

	FREQUENCIA DE DIVISÕES (ÍNDICE MITÓTICO)
Mann-Whitney U	8,500
Wilcoxon W	23,500
Z	-,838
Asymp. Sig. (2-tailed)	,402
Exact Sig. [2*(1-tailed Sig.)]	,421 <sup>b</sup>

a. Grouping Variable: Grupo

b. Not corrected for ties.

#### CONTROLE VS FENOL 25%

##### Test Statistics<sup>a</sup>

	FREQUENCIA DE DIVISÕES (ÍNDICE MITÓTICO)
Mann-Whitney U	8,500
Wilcoxon W	23,500
Z	-,838
Asymp. Sig. (2-tailed)	,402
Exact Sig. [2*(1-tailed Sig.)]	,421 <sup>b</sup>

a. Grouping Variable: Grupo

b. Not corrected for ties.

#### CONTROLE VS FEO1 12%

**Test Statistics<sup>a</sup>**

	FREQUENCIA DE DIVISÕES (ÍNDICE MITÓTICO)
Mann-Whitney U	,000
Wilcoxon W	15,000
Z	-2,619
Asymp. Sig. (2-tailed)	<b>,009</b>
Exact Sig. [2*(1-tailed Sig.)]	,008 <sup>b</sup>

a. Grouping Variable: Grupo

b. Not corrected for ties.

CONTROLE VS FEO1 25%

**Test Statistics<sup>a</sup>**

	FREQUENCIA DE DIVISÕES (ÍNDICE MITÓTICO)
Mann-Whitney U	,000
Wilcoxon W	15,000
Z	-2,785
Asymp. Sig. (2-tailed)	<b>,005</b>
Exact Sig. [2*(1-tailed Sig.)]	,008 <sup>b</sup>

a. Grouping Variable: Grupo

b. Not corrected for ties.

CONTROLE VS FEO2 12%

**Test Statistics<sup>a</sup>**

	FREQUENCIA DE DIVISÕES (ÍNDICE MITÓTICO)
Mann-Whitney U	10,000
Wilcoxon W	25,000
Z	-,522
Asymp. Sig. (2-tailed)	<b>,602</b>
Exact Sig. [2*(1-tailed Sig.)]	,690 <sup>b</sup>

a. Grouping Variable: Grupo

b. Not corrected for ties.

CONTROLE VS FEO2 25%

**Test Statistics<sup>a</sup>**

	FREQUENCIA DE DIVISÕES (ÍNDICE MITÓTICO)
Mann-Whitney U	4,000
Wilcoxon W	19,000
Z	-1,776
Asymp. Sig. (2-tailed)	,076
Exact Sig. [2*(1-tailed Sig.)]	,095 <sup>b</sup>

a. Grouping Variable: Grupo

b. Not corrected for ties.

### CONTROLE vs FEO312%

**Test Statistics<sup>a</sup>**

	FREQUENCIA DE DIVISÕES (ÍNDICE MITÓTICO)
Mann-Whitney U	5,000
Wilcoxon W	20,000
Z	-1,571
Asymp. Sig. (2-tailed)	,116
Exact Sig. [2*(1-tailed Sig.)]	,151 <sup>b</sup>

a. Grouping Variable: Grupo

b. Not corrected for ties.

### CONTROLE vs FEO3 25%

**Test Statistics<sup>a</sup>**

	FREQUENCIA DE DIVISÕES (ÍNDICE MITÓTICO)
Mann-Whitney U	2,000
Wilcoxon W	17,000
Z	-2,193
Asymp. Sig. (2-tailed)	,028
Exact Sig. [2*(1-tailed Sig.)]	,032 <sup>b</sup>

a. Grouping Variable: Grupo

b. Not corrected for ties.

## BIOENSAIOS EM *LACTUCA SATIVA* (ALFACE)

### Teste de distribuição normal

#### Descriptive Statistics

	N	Mean	Std. Deviation	Minimum	Maximum
crescimento radicular (cm)	1278	3,419953	2,4429627	,0000	7,9000

#### One-Sample Kolmogorov-Smirnov Test

		crescimento radicular (cm)
N		1278
Normal Parameters <sup>a,b</sup>	Mean	3,419953
	Std. Deviation	2,4429627
Most Extreme Differences	Absolute	,158
	Positive	,158
	Negative	-,131
Kolmogorov-Smirnov Z		5,644
Asymp. Sig. (2-tailed)		,000

a. Test distribution is Normal.

b. Calculated from data.

A análise indica que não há distribuição normal ( $P < 0,05$ ), portanto será aplicado um teste não paramétrico para comparação (Mann Whitney).

## ANÁLISE DESCRITIVA

#### Descriptives

crescimento radicular (cm)

	N	MÉDIA	DESVIO PADRÃO	Std. Error	95% Confidence Interval		Minimum	Maximum
					for Mean			
					Lower Bound	Upper Bound		
CONTROLE	80	4,826250	1,5147163	,1693504	4,489166	5,163334	,3000	7,6000

BRANCO 1%	60	5,216667	1,1612627	,1499184	4,916681	5,516653	,0000	7,0000
BRANCO 5%	60	2,981667	1,7095437	,2207011	2,540045	3,423289	,0000	5,6000
BRANCO 25%	59	,093220	,2476541	,0322418	,028681	,157759	,0000	1,1000
BRANCO 50%	60	,000000	0E-7	0E-7	,000000	,000000	,0000	,0000
FENOL1%	60	5,056667	1,0618766	,1370877	4,782355	5,330978	,6000	6,7000
FENOL 5%	60	5,103333	1,7040298	,2199893	4,663136	5,543531	,0000	7,6000
FENOL 25%	60	4,158333	1,4974885	,1933249	3,771491	4,545176	,0000	7,6000
FENOL 50%	60	,885000	,8869726	,1145077	,655871	1,114129	,0000	3,5000
FEO1 1%	60	4,971667	1,6161360	,2086423	4,554174	5,389159	,3000	7,8000
FEO1 5%	59	4,361017	1,7510605	,2279687	3,904688	4,817346	,0000	6,8000
FEO1 25%	60	,045000	,1731317	,0223512	,000275	,089725	,0000	,9000
FEO1 50%	60	,033333	,2581989	,0333333	-,033367	,100033	,0000	2,0000
FEO2 1%	60	4,885000	1,8548905	,2394653	4,405831	5,364169	,0000	7,2000
FEO2 5%	60	4,653333	1,7251349	,2227140	4,207684	5,098983	,0000	6,8000
FEO2 25%	60	3,156667	1,3815205	,1783535	2,799782	3,513551	,0000	6,0000
FEO2 50%	60	,630000	,7709338	,0995271	,430847	,829153	,0000	2,3000
FEO3 1%	60	5,098333	,9558902	,1234049	4,851401	5,345266	2,2000	7,5000
FEO3 5%	60	5,063333	1,7074083	,2204255	4,622263	5,504404	,0000	7,9000
FEO3 25%	60	4,883333	1,7060378	,2202485	4,442617	5,324050	,0000	7,3000
FEO3 50%	60	5,208333	1,4737582	,1902614	4,827621	5,589045	,0000	7,1000
Total	1278	3,419953	2,4429627	,0683363	3,285889	3,554017	,0000	7,9000

## MANN WHITNEY

### Hypothesis Test Summary

	Null Hypothesis	Test	Sig.	Decision
1	The distribution of crecimiento radicular (cm) is the same across categories of grupo.	Independent-Samples Kruskal-Wallis Test	,000	Reject the null hypothesis.

Asymptotic significances are displayed. The significance level is ,05.

### CONTROLE VS BRANCO 1%

#### Test Statistics<sup>a</sup>

	crecimiento radicular (cm)
Mann-Whitney U	1953,000

Wilcoxon W	5193,000
Z	-1,884
Asymp. Sig. (2-tailed)	,060

a. Grouping Variable: grupo

CONTROLE VS BRANCO 5%

**Test Statistics<sup>a</sup>**

	crescimento radicular (cm)
Mann-Whitney U	920,500
Wilcoxon W	2750,500
Z	-6,234
Asymp. Sig. (2-tailed)	,000

a. Grouping Variable: grupo

CONTROLE VS BRANCO 25%

**Test Statistics<sup>a</sup>**

	crescimento radicular (cm)
Mann-Whitney U	920,500
Wilcoxon W	2750,500
Z	-6,234
Asymp. Sig. (2-tailed)	,000

a. Grouping Variable: grupo

CONTROLE VS BRANCO 50%

**Test Statistics<sup>a</sup>**

	crescimento radicular (cm)
Mann-Whitney U	,000
Wilcoxon W	1830,000
Z	-10,530
Asymp. Sig. (2-tailed)	,000

a. Grouping Variable: grupo

CONTROLE VS FENOL1%

**Test Statistics<sup>a</sup>**

	crescimento radicular (cm)
Mann-Whitney U	2176,500
Wilcoxon W	5416,500
Z	-,942
Asymp. Sig. (2-tailed)	.346

a. Grouping Variable: grupo

CONTROLE VS FENOL5%

**Test Statistics<sup>a</sup>**

	crescimento radicular (cm)
Mann-Whitney U	2093,000
Wilcoxon W	5333,000
Z	-1,293
Asymp. Sig. (2-tailed)	.196

a. Grouping Variable: grupo

CONTROLE VS FENOL25%

**Test Statistics<sup>a</sup>**

	crescimento radicular (cm)
Mann-Whitney U	1720,500
Wilcoxon W	3550,500
Z	-2,862
Asymp. Sig. (2-tailed)	.004

a. Grouping Variable: grupo

CONTROLE VS FENOL50%

**Test Statistics<sup>a</sup>**

	crescimento radicular (cm)
Mann-Whitney U	134,500
Wilcoxon W	1964,500
Z	-9,550
Asymp. Sig. (2-tailed)	.000

a. Grouping Variable: grupo

CONTROLE VS FEO1 1%

**Test Statistics<sup>a</sup>**

	crescimento radicular (cm)
Mann-Whitney U	134,500
Wilcoxon W	1964,500
Z	-9,550
Asymp. Sig. (2-tailed)	.000

a. Grouping Variable: grupo

CONTROLE VS FEO1 5%

**Test Statistics<sup>a</sup>**

	crescimento radicular (cm)
Mann-Whitney U	2015,500
Wilcoxon W	3785,500
Z	-1,469
Asymp. Sig. (2-tailed)	.142

a. Grouping Variable: grupo

CONTROLE VS FEO1 25%

**Test Statistics<sup>a</sup>**

	crescimento radicular (cm)
Mann-Whitney U	9,000
Wilcoxon W	1839,000
Z	-10,408
Asymp. Sig. (2-tailed)	.000

a. Grouping Variable: grupo

CONTROLE VS FEO1 50%

**Test Statistics<sup>a</sup>**

	crescimento radicular (cm)
Mann-Whitney U	4,000
Wilcoxon W	1834,000

Z	-10,490
Asymp. Sig. (2-tailed)	.000

a. Grouping Variable: grupo

CONTROLE VS FEO2 1%

**Test Statistics<sup>a</sup>**

	crescimento radicular (cm)
Mann-Whitney U	2150,000
Wilcoxon W	5390,000
Z	-1,053
Asymp. Sig. (2-tailed)	.292

a. Grouping Variable: grupo

CONTROLE VS FEO2 5%

**Test Statistics<sup>a</sup>**

	crescimento radicular (cm)
Mann-Whitney U	2381,500
Wilcoxon W	4211,500
Z	-,078
Asymp. Sig. (2-tailed)	.938

a. Grouping Variable: grupo

CONTROLE VS FEO2 25%

**Test Statistics<sup>a</sup>**

	crescimento radicular (cm)
Mann-Whitney U	889,500
Wilcoxon W	2719,500
Z	-6,363
Asymp. Sig. (2-tailed)	.000

a. Grouping Variable: grupo

CONTROLE VS FEO2 50%

**Test Statistics<sup>a</sup>**

	crescimento radicular (cm)
Mann-Whitney U	92,000
Wilcoxon W	1922,000
Z	-9,773
Asymp. Sig. (2-tailed)	.000

a. Grouping Variable: grupo

CONTROLE VS FEO3 1%

**Test Statistics<sup>a</sup>**

	crescimento radicular (cm)
Mann-Whitney U	2192,000
Wilcoxon W	5432,000
Z	-,876
Asymp. Sig. (2-tailed)	.381

a. Grouping Variable: grupo

CONTROLE VS FEO3 5%

**Test Statistics<sup>a</sup>**

	crescimento radicular (cm)
Mann-Whitney U	2030,000
Wilcoxon W	5270,000
Z	-1,559
Asymp. Sig. (2-tailed)	.119

a. Grouping Variable: grupo

CONTROLE VS FEO3 25%

**Test Statistics<sup>a</sup>**

	crescimento radicular (cm)
Mann-Whitney U	2202,000
Wilcoxon W	5442,000
Z	-,834

Asymp. Sig. (2-tailed)	.404
------------------------	------

a. Grouping Variable: grupo

CONTROLE VS FEO3 5%

Test Statistics<sup>a</sup>

	crescimento radicular (cm)
Mann-Whitney U	1968,000
Wilcoxon W	5208,000
Z	-1,820
Asymp. Sig. (2-tailed)	.069

a. Grouping Variable: grupo