

UNIVERSIDADE FEDERAL DO TRIÂNGULO MINEIRO

ELLEN SILVA DE SOUSA

APLICAÇÃO DE PROCESSOS ELETROQUÍMICOS OXIDATIVOS
AVANÇADOS (PEOA) PARA DEGRADAÇÃO DO COMPLEXO EDTA-Ni(II)

Uberaba/MG

2016

ELLEN SILVA DE SOUSA

APLICAÇÃO DE PROCESSOS ELETROQUÍMICOS OXIDATIVOS
AVANÇADOS (PEOA) PARA DEGRADAÇÃO DO COMPLEXO EDTA-Ni(II)

Dissertação apresentada ao Programa de Mestrado Profissional em Inovação Tecnológica da Universidade Federal do Triângulo Mineiro, como requisito para o Exame de Qualificação.

Orientador: Prof. Dr. Geoffroy Roger Pointer Malpass

Co-orientadora: Profa. Dra. Lucia Marina Scatena

UBERABA/MG

2016

**Catálogo na fonte: Biblioteca da Universidade Federal do
Triângulo Mineiro**

S696a Sousa, Ellen Silva de
Aplicação de processos eletroquímicos oxidativos avançados
(PEOA) para degradação do complexo EDTA-Ni(II) / Ellen Silva de
Sousa. -- 2016.
79 f. : il., fig., graf., tab.

Dissertação (Mestrado Profissional em Inovação Tecnológica) --
Universidade Federal do Triângulo Mineiro, Uberaba, MG, 2016
Orientador. Prof. Dr. Geoffroy Roger Pointer Malpass
Coorientadora: Prof^a Dr^a Lucia Marina Scatena

1. Águas residuais – Purificação - Oxidação. 2. Eletroquímica. 3.
Compostos orgânicos. 4. Ácido etilenodiaminotetraacético. 5. Sal. 6.
Planejamento experimental. I. Malpass, Geoffroy Roger Pointer. II.
Universidade Federal do Triângulo Mineiro. III. Título.

CDU 628.3

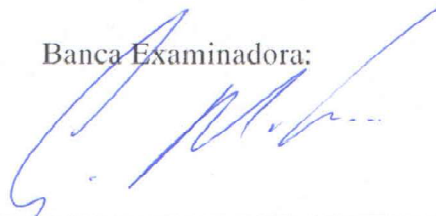
ELLEN SILVA DE SOUSA

APLICAÇÃO DE PROCESSOS ELETROQUÍMICA OXIDATIVOS
AVANÇADOS (PEOA) PARA DEGRADAÇÃO DO COMPLEXO EDTA-
NI(II)

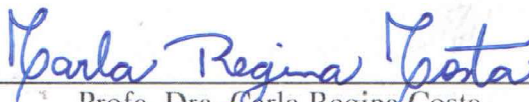
Trabalho de conclusão apresentado ao
Programa de Mestrado Profissional em
Inovação Tecnológica da Universidade
Federal do Triângulo Mineiro, como requisito
para obtenção do título de mestre.

Uberaba, 29 de abril de 2016

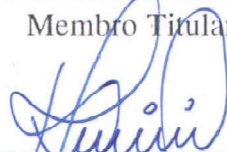
Banca Examinadora:



Prof. Dr. Geoffroy Roger Pointer Malpass
Orientador – PMPIT - UFTM



Prof. Dra. Carla Regina Costa
Membro Titular – UFTM



Prof. Dr. David Maikel Fernandes
Membro titular – UNIUBE

AGRADECIMENTOS

Ao professor Geoffroy Malpass pela oportunidade de realizar este trabalho e por sua imensurável paciência e compreensão. Agradeço por seus ensinamentos não só como professor, mas também como pessoa. É impossível passar alguns minutos perto de você e não querer ser um ser humano melhor;

A professora Lúcia Scatena que fez ressurgir em mim o prazer de aprender pelo prazer que tem em ensinar, pelas conversas sérias e pelas conversas descontraídas;

A minha mãe Neusa pelo exemplo de superação, generosidade e honestidade. Emociona-me pensar que se não fosse sua persistência comigo, talvez não estivesse escrevendo estes agradecimentos. Desejo, um dia, ser metade da mulher que você é;

Ao meu pai Onofre, *in memoriam*, embora nossa convivência tenha sido curta, agradeço por ter sido um homem íntegro e trabalhador. Graças a sua postura em vida, deixou muitas portas abertas para que eu e minhas irmãs pudéssemos atingir nossos objetivos com dignidade;

As minhas irmãs Érica e Eliane por sempre tentarem atenuar as dificuldades da minha vida, andando à minha frente e sinalizando os melhores caminhos;

A minha irmã e afilhada Letícia que me ensina uma nova lição, a cada dia. Admiro sua maneira de encarar a vida, com tanta alegria e leveza. Agradeço a Deus todos os dias por ter você em minha vida;

A minha sobrinha Larissa por me fazer admirar, novamente, as coisas mais simples da vida;

Aos meus amigos Luís, Lourenço, Shirley, Paulinho, Cida e Manuelita por terem me recebido em Uberaba de braços abertos e fazerem com que a distância entre minha família e eu seja menos dolorosa;

Aos professores do ICENE, especialmente Alexandre Rossi e Valéria Almeida, e a minha primeira chefe na UFTM Maria das Graças Reis pelas palavras de incentivo, apoio e por todos os conselhos;

Ao meu colega Arthur Tadeu que está sempre me ajudando, seja com atitudes, com palavras ou até mesmo no silêncio. Agradeço por ser mais uma das pessoas que entra na minha vida para me ajudar;

Aos colegas do grupo de pesquisa, especialmente David Maikel , Raíssa Antonelli, Mateus Freitas, Marcos César e Diego Domingos, por toda solidariedade e paciência. Sem dúvida alguma, levarei muito de vocês para minha vida;

A professora Márcia Paranho, por ter aberto as portas da pesquisa em minha vida, por ter sido um pouco mãe, psicóloga e amiga.

"À medida que vou amadurecendo, presto menos atenção ao que os homens dizem.
Simplesmente vejo o que fazem."

Andrew Carnegie.

RESUMO

Em águas residuais, a presença de íons metálicos pode retardar a degradação de contaminantes orgânicos. Por outro lado, a eficiência da recuperação de metais também pode ser reduzida pela presença de espécies orgânicas. Estudos da degradação do ácido etilenodiamino tetra-acético (EDTA), detectam sua resistência à biodegradação, demonstrando que o EDTA se comporta como uma substância persistente no meio ambiente. No presente estudo foi realizada a degradação eletroquímica do complexo EDTA-Ni(II) utilizando-se uma célula eletroquímica de bancada, um Ânodo Dimensionalmente Estável (ADE[®]) (Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,7}O₂) e um cátodo de platina. O eletrólito suporte utilizado foi o cloreto de sódio (NaCl) e a corrente aplicada foi mantida constante. O melhor efeito (produção de Espécies de Cloro Livre – ECL) entre a concentração de NaCl e a corrente aplicada foi obtido através do Planejamento Experimental. Os ensaios de degradação foram monitorados por análises de Demanda Química de Oxigênio (DQO), Carbono Orgânico Total (COT) e fitotoxicidade. Pelo planejamento experimental, conclui-se que a concentração de NaCl otimizada foi de 79,281 g L⁻¹ e a corrente otimizada foi de 95 mA. Os ensaios de eletrodegradação foto-assistidos permitiram a degradação do complexo EDTA-Ni(II), levando à remoção de aproximadamente 70% de COT e 47% de DQO. Os testes de fitotoxicidade mostraram que não houve a geração de produtos de degradação tóxicos ao organismo-teste (*Lactuca sativa*). Os resultados mostraram que houve a degradação do complexo e a recuperação de íons níquel, simultaneamente, porém para que possa haver a total mineralização do complexo, os ensaios devem ocorrer em um período superior a 180 minutos.

Palavras-chave: Degradação eletroquímica, processos oxidativos avançados, ácido etileno diamino tetra-acético, planejamento experimental, cloreto de sódio.

ABSTRACT

In wastewater, the presence of metal ions can delay the degradation of organic contaminants. On the other hand, the metal recovery efficiency can be reduced in the presence of organic species. According to the literature, ethylenediamine tetraacetic acid (EDTA) is resistant to biodegradation, being persistent in the environment. In this study, the electrochemical degradation of the EDTA-Ni (II) complex was performed, using a bench scale electrochemical cell, a Dimensionally Stable Anode (DSA[®]) (Ti/Ru_{0.3}Ti_{0.7}O₂) and a Ti plate counter electrode. The supporting electrolyte was NaCl and constant current electrolysis was performed. The best effect of the NaCl concentration and the current applied was obtained by employing an experimental design. Degradation tests were followed by analysis of COD, TOC and Phytotoxicity. From the experimental design, it was concluded that the optimal concentration of NaCl was 79,281 g L⁻¹ and best applied current was 95 mA. The photoassisted degradation process allowed the degradation of the EDTA-Ni (II) complex, leading to the TOC removal of approximately 70% and COD removal of 47%. The phytotoxicity tests showed no generation of toxic degradation products against the test organism (*Lactuca sativa*). The results showed that the degradation of the complex and recovery of nickel ions simultaneously is possible, but for total mineralization, long-term tests should be performed.

Keywords: Electrochemical degradation, Advanced Oxidation Processes, ethylene diamine tetra-acetic acid, experimental design, sodium chloride.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Divisão do consumo de água doce no mundo.....	21
Figura 2: Principais aplicações do níquel na indústria.	26
Figura 3: Estrutura molecular do EDTA	27
Figura 4: Complexo EDTA-Metal.....	27
Figura 5: Estruturas cristalinas do TiO ₂ : (a) anatase, (b) rutilo.....	32
Figura 6: Relação de dependência do HOCl/OCl ⁻	34
Figura 7: Sistemas típicos de Processos Oxidativos Avançados.....	36
Figura 8: Esquema representativo dos princípios energéticos da fotocatalise heterogênea.	37
Figura 10: Representação geométrica do PCC com dois fatores (2 ²).....	43
Figura 11: Fluxograma da metodologia empregada no estudo.	47
Figura 12: Célula eletroquímica de compartimento único empregada nos ensaios eletroquímicos foto-assistidos. (1) Ânodo, (2) Cátodo, (3) Fonte luminosa de raios ultravioleta; (4) Eletrodo Reversível de Hidrogênio (ERH).....	48
Figura 13: Esquema de realização da eletrodegradação para e seus respectivos tempos.Fonte: Do autor, 2016.	52
Figura 14: Detalhes do teste de fitotoxicidade com sementes de <i>Lactuca sativa</i> :(a) início do teste; (b) após período de incubação; e (c) medição do hipocótilo.	54
Figura 15: Gráficos dos valores observados <i>versus</i> valores previstos e das medidas marginais.	58
Figura 16: Superfície de resposta entre a corrente aplicada (mA) e a concentração de NaCl (g L ⁻¹) para a concentração de ECL.	59
Fonte: Do autor, 2016.....	59
Figura 18: Gráfico de Pareto em função dos valores dos efeitos.	59
Figura 19: Gráfico de Pareto em função dos valores dos efeitos.	63

Figura 20: Perfil dos valores preditos/otimizados e da desejabilidade para o planejamento composto central.....	65
Figura 21: Superfície de resposta da função desejabilidade global (à esquerda). Curvas de nível da função Desejabilidade global (D) (à direita).....	66
Figura 22: Valores comparativos de DQO em função do tempo, expressados em porcentagem.	69
Figura 23: Valores comparativos de COT em função do tempo, expressados em porcentagem.	71
Figura 24: Dados de Fitotoxicidade para cada processo.	72
Figura 25: Variação da concentração normalizada de níquel em solução em função do tempo obtida nos experimentos de eletrodegradação foto-assistida do EDTA-Ni.....	73
Figura 26: Relação DQO/COT após eletrodegradação em função do tempo.....	74

LISTA DE QUADROS E TABELAS

Quadro 1: Padrões e valores orientados para o níquel em águas.....	25
Quadro 2: Valores do potencial padrão de redução (E°) de espécies oxidantes.....	35
Quadro 3: Relação de reagentes empregados para os ensaios e análises.	45
Tabela 1: Fatores e seus respectivos valores codificados e reais do planejamento fatorial 2^2 . 49	
Tabela 2: Matriz experimental seqüencial do planejamento fatorial 2^2 (Dados codificados).. 49	
Tabela 3: Matriz experimental do planejamento fatorial 2^2 (Valores reais).....	50
Tabela 4: Matriz do planejamento fatorial 2^2 (Fatores, níveis e resultados).	56
Tabela 5: Análise de Variância (ANOVA) referente ao planejamento fatorial 2^2	57
Tabela 6: Efeitos estimados e interação calculados para a variável dependente.....	57
Tabela 7: Coeficientes de regressão para as variáveis em estudo.	57
Tabela 8: Matriz do Planejamento Composto Central.....	60
Tabela 9: Matriz do Planejamento Composto Central e resultados.....	61
Tabela 10: Análise de Variância (ANOVA) referente ao planejamento composto central.....	62
Tabela 11: Efeitos estimados para as variáveis em estudo.....	63
Tabela 12: Valores críticos para a produção máxima de ECL ($15,500 \text{ mg L}^{-1}$).....	64
Tabela 13: Resultados para DQO para as amostras antes e após a eletrodegradação, expressas em $\text{mg O}_2 \text{ L}^{-1}$	68
Tabela 14: Medidas de COT, CT e CI para as amostras, expressados em mg L^{-1}	70

LISTA DE ABREVIATURAS

A	Ampère
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ADE	Ânodo dimensionalmente estável
ATSDR	Agência para Registros de Substâncias Tóxicas e Doenças
BC	banda de condução
BV	banda de valência
CENES	Solução contendo: NaCl (79,281 g L ⁻¹), EDTA (200 ppm) e Ni(NO ₃) ₂ .6 H ₂ O (200 ppm de níquel)
CETESB	Companhia Ambiental do Estado de São Paulo
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
COT	Carbono orgânico total
DNPM	Departamento Nacional de Produção Mineral
DQO	Demanda química de oxigênio
E ⁰	Potencial de redução
ECL	Espécies de cloro livre
EES	Solução contendo NaCl (79,281 g L ⁻¹) e EDTA (200 ppm);
EPA	Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos
ERH	Eletrodo reversível de hidrogênio
IARC	Agência Internacional de Pesquisa em Câncer
CI	Carbono inorgânico
ICTE	Instituto de Ciências Exatas e Tecnológicas
L, mL	Litro, mililitro
LPQTA	Laboratório de Processos Químicos Tecnológicos e Ambientais
M	Molaridade

NES	Solução contendo NaCl (79,281 g L ⁻¹) e Ni(NO ₃) ₂ .6 H ₂ O (200 ppm de níquel)
PCC	Planejamento Composto Central
pH	Potencial hidrogeniônico
POAs	Processos oxidativos avançados
CT	Carbono total
UFTM	Universidade Federal do Triângulo Mineiro
UV	Ultravioleta

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	19
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	20
2.1 POLUIÇÃO INDUSTRIAL DOS RECURSOS HÍDRICOS	20
2.2 LEGISLAÇÃO AMBIENTAL.....	22
2.3 METAIS POTENCIALMENTE TÓXICOS	23
2.3.1 Níquel.....	24
2.3.2 Níquel e suas aplicações	26
2.4 Ácido etilenodiamino tetra-acético - EDTA.....	27
2.4.1 O EDTA no meio ambiente.....	28
2.5 PROCESSO ELETROQUÍMICO - ELETRÓLISE	28
2.6 ELETRÓLITO SUPORTE	29
2.7 ÂNODOS DIMENSIONALMENTE ESTÁVEIS (ADE [®]).....	30
2.8 UTILIZAÇÃO DE CLORO NA DEGRADAÇÃO DE POLUENTES ORGÂNICOS.	32
2.9 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS (POA)	34
2.10 FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA	36
2.11 ELETROCATÁLISE FOTO-ASSISTIDA	38
2.12 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL	39
2.12.1 Planejamento fatorial completo 2^k	41
2.12.2 Planejamento Composto Central	42
3 OBJETIVOS	44
3.1 OBJETIVOS GERAIS	44
3.1.1 Objetivos específicos.....	44
4 METODOLOGIA.....	45
4.1 PROCEDIMENTO GERAL.....	46
4.2 ELETRÓLISE PARA PRODUÇÃO DE ESPÉCIES DE CLORO LIVRE (ECL).....	47
4.3 ELETRODEGRADAÇÃO FOTO-ASSISTIDA DO COMPLEXO EDTA-Ni.....	51

4.5 ANÁLISES.....	52
4.5.1 DQO E COT.....	52
4.5.2 Fitotoxicidade.....	53
4.5.3 Absorção Atômica	55
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	56
5.1 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL	56
5.1.1 Planejamento fatorial 2².....	56
5.1.2 Planejamento composto central	60
5.2 ELETRODEGRADAÇÃO FOTO-ASSISTIDA.....	68
5.2.1 DQO E COT.....	68
5.2.2 Fitotoxicidade.....	72
5.2.3 Absorção Atômica	73
5.2.4 DQO/COT	74
6 CONCLUSÕES.....	75
7 REFERÊNCIAS	76

1 INTRODUÇÃO

As dificuldades enfrentadas pela sociedade moderna, no que diz respeito aos recursos hídricos, têm muitos componentes de origem social, econômica e ambiental, dos quais destacam-se a má utilização com desperdício e imprevidência e a poluição generalizada que ameaça o ambiente (Gleick, 2000; Rogers, 2006).

Com o crescimento agrícola e industrial, novos produtos têm sido lançados no mercado com a finalidade de atender a demanda de uma população que cresce de forma geométrica. Entretanto, novas classes de resíduos vêm surgindo, potencializando a carga poluidora descartada em rios, lagos e mares (DA SILVA *et al.*, 2014).

Devido aos problemas causados pelo aumento dessa carga poluidora, os governos e organizações encarregados de monitorar e prevenir a poluição ambiental tem tornado as legislações ambientais cada vez mais restritivas quando se trata de lançamento de despejos (FORNAZARI *et al.*, 2009).

A comunidade científica considera que a aplicação de um único método de tratamento isolado não é suficiente para degradar substâncias complexas ou efluentes concentrados. Assim sendo, a busca por um tratamento alternativo de resíduos tóxicos e persistentes, os quais não podem ser degradados por processos convencionais, tem se destacado entre os pesquisadores (NAVES, 2009) tanto para minimizar prejuízos ao meio ambiente, quanto para sustentar o fator econômico que é prioritário para grandes indústrias.

A presença do ácido etileno diamino tetra-acético (EDTA) na água apresenta potencial para perturbar a especiação de metais no meio ambiente (NOWACK; VANBRIESEN, 2005) e influenciar a biodisponibilidade dos mesmos (GERIKE; FISCHER, 1979). Além disso, a eficiência na remoção de metais presentes em efluentes industriais pode ser reduzida com a presença de espécies orgânicas (CHAUDHARY *et al.*, 2000).

Nesta busca por tecnologias aplicáveis ao tratamento de rejeitos industriais, destacam-se os (POAs), Processos Oxidativos Avançados, os quais utilizam da geração de espécies altamente oxidantes, radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$), para promover uma degradação mais efetiva do poluente a ser tratado (DONAIRE, 2007).

Diversos estudos relacionados aos processos eletro e fotoeletroquímicos na degradação de uma variedade de compostos orgânicos e de alta complexidade estão disponíveis na literatura (DAGHRIR; DROGUI; ROBERT, 2012; PAUL CHEN; LIM, 2005; ZHAO *et al.*, 2013). Segundo Malpass *et al.* (2012), para que a degradação ocorra em uma

taxa significativa, deve-se adicionar um sal como o NaCl à mistura reacional, com o intuito de aumentar a condutividade do efluente e ainda produzir cloro Cl_2 no ânodo, que pode posteriormente formar espécies de cloro livre, que atuarão na remoção de carga orgânica.

Com base no exposto, o objetivo geral deste trabalho é estudar da degradação fotoeletroquímica do complexo EDTA-Ni(II), utilizando-se um Ânodo Dimensionalmente Estável (ADE[®]) de composição nominal Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,7}O₂.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 POLUIÇÃO INDUSTRIAL DOS RECURSOS HÍDRICOS

A poluição é uma alteração indesejável nas características físicas, químicas ou biológicas da atmosfera, litosfera ou hidrosfera que cause ou possa causar prejuízo à saúde, à sobrevivência ou às atividades dos seres humanos e outras espécies. Poluentes são resíduos gerados pelas atividades humanas que causam um impacto ambiental negativo, ou seja, uma alteração indesejável (BRAGA, *et al.* 2002).

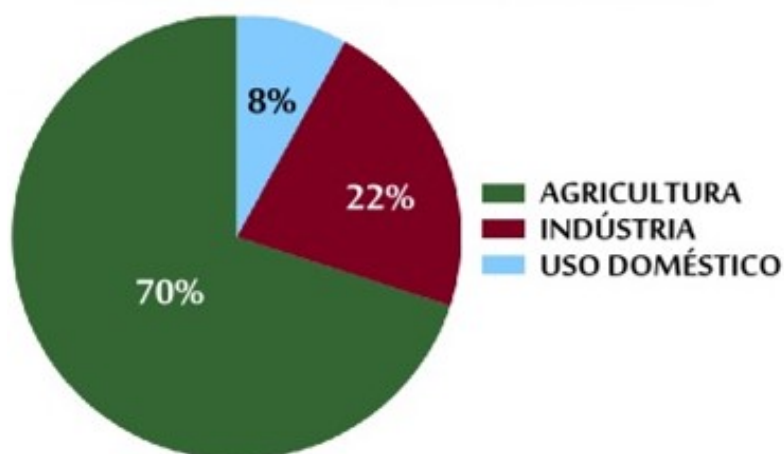
A poluição resulta das atividades humanas em geral, entretanto, são as atividades industriais as maiores fontes geradoras de resíduos perigosos e impactos ambientais. À medida que a sociedade evoluiu tecnologicamente estes impactos têm sido ampliados em diversidade e intensidade (Santos, 2005).

Torna-se difícil encontrar dentro da questão ambiental um problema com a dimensão dos resíduos industriais. As atividades industriais são tão impactantes que os descuidos, cada vez mais frequentes, propiciam acidentes desastrosos e irreversíveis para os ambientes aquáticos e conseqüentemente tornam-se um perigo constante para a saúde do homem (SPAREMBERGER, 2013).

De acordo com a Organização Mundial da Saúde (OMS) as indústrias respondem por cerca de 22% do consumo total de água (Figura 1). O uso de água nos processos industriais vai desde a incorporação da água nos produtos até a lavagem de materiais, equipamentos e instalações, utilização em sistemas de refrigeração e geração de vapor. Após o processo de produção, a água é devolvida ao meio ambiente na forma de efluentes industriais, que contêm grande parte dos produtos químicos utilizados nas diversas fases dos processos produtivos. Uma vez que estes efluentes são devolvidos diretamente aos rios e lagos locais, a presença de

poluentes e produtos químicos pode causar danos para todas as populações e ecossistemas dependentes desta água. Além disso, a qualidade e o volume da água residual variam muito, pois cada indústria trabalha de acordo com a demanda do mercado.

Figura 1: Divisão do consumo de água doce no mundo.



Fonte: ONU para agricultura e alimentação (FAO), 2008.

O mundo industrializado passou a prestar atenção nas questões ambientais principalmente a partir da década de 1960, quando o meio ambiente passou a dar sinais evidentes de que sua capacidade de autodepuração estava sendo muito excedida (Santos, 2005).

Em geral, compostos orgânicos (dentre os quais se destaca o petróleo e seus derivados) são liberados pelas indústrias alimentícias e matadouros, além de cargas inorgânicas, que podem conter substâncias tóxicas (estes basicamente representados pelos metais pesados e seus derivados) que são gerados por outros tipos de indústrias, tais como as metalúrgicas (MAGOSSÍ; BONACELLA, 1994).

Por causa das características diversas dos efluentes industriais, que normalmente contém uma mistura de compostos orgânicos e inorgânicos, os sistemas de tratamento convencionais, geralmente não representam estratégias de recuperação viáveis. Por isso, a remoção de poluentes orgânicos constitui um dos maiores objetivos do tratamento de efluentes. Entretanto, devido a sua diversidade, não existe uma fórmula pronta e/ou adequada para utilização em qualquer situação. Para atingir o objetivo, existem vários processos de

tratamento, baseados em fenômenos ou princípios físicos, químicos ou biológicos, ou ainda, em suas combinações (MOURA, 2014).

Perante um mercado consumidor cada vez mais exigente, torna-se cada vez maior a preocupação das indústrias na busca de alternativas visando à redução dos impactos ambientais e ao aumento da credibilidade (SPAREMBERGER, 2013).

Quando se fala em meio ambiente, no entanto, o empresário imediatamente pensa em custo adicional para o tratamento do efluente. Dessa maneira passam despercebidas as oportunidades de geração de lucro, sendo o meio ambiente um potencial de recursos ociosos ou mal aproveitados. A inclusão desse fator no horizonte de negócios pode resultar em atividades que proporcionam lucro ou pelo menos poupem energia ou outros recursos naturais.

2.2 LEGISLAÇÃO AMBIENTAL

No Brasil não há leis ou resoluções que determinem a prática de reúso na indústria, contudo, existe a obrigatoriedade de tratamento antes do descarte, prevista na Resolução 430/2011 do CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente, que estabelece os parâmetros de qualidade para lançamento do efluente em corpos receptores além de complementar a Resolução do CONAMA 357/2005. Esta resolução dividiu os sistemas hídricos em 13 classes de acordo com o tipo e uso de suas águas, pois, de forma geral, as consequências de um determinado poluente dependem das suas concentrações, do tipo de corpo d'água que o recebe e dos usos da água. Efluentes de qualquer fonte poluidora somente poderão ser lançados diretamente nos corpos receptores após o devido tratamento e desde que obedeçam às condições, padrões e exigências dispostos nesta Resolução e em outras normas aplicáveis (MOURA, 2014). A partir do momento em que os padrões estabelecidos pelo CONAMA 357/05 são ultrapassados, está caracterizada a poluição (SILVA, 2008).

De acordo com a Agenda 21, as indústrias devem considerar a gestão ambiental como uma de suas grandes prioridades e gerir de maneira ética as atividades produtivas. Devem adotar medidas relacionadas com a diminuição de despejos sólidos e produtos químicos que afetam a saúde e apoiar os processos de uso sustentável dos recursos naturais, incluindo o bom manejo da água.

Os metais pesados constituem-se em padrões de potabilidade estabelecidos pela Portaria 36 do Ministério da Saúde. Eles constituem contaminantes químicos nas águas, pois

em pequenas concentrações trazem efeitos adversos à saúde. Desta forma, podem inviabilizar os sistemas públicos de água, uma vez que as estações de tratamento convencionais não os removem eficientemente e os tratamentos especiais necessários são muito dispendiosos (KNAPIK, 2013). A principal fonte de contaminação das águas por metais pesados é a indústria, com seus despejos líquidos ricos em metais, onde em sua maioria são descartados sem tratamento nos cursos d'água, após serem usados na linha de produção (THEODORO, 2010).

2.3 METAIS POTENCIALMENTE TÓXICOS

Alguns autores definem metais pesados como o grupo de elementos que ocorrem em sistemas naturais, em pequenas concentrações e que apresentam densidade igual ou superior a 5 g/cm^3 (ADRIANO, 1986; POVINELLI, 1987; EGREJA FILHO, 1993; FADIGAS *et al.*, 2002). Esses elementos são caracterizados como persistentes, bioacumulativos e em sua maioria tóxicos. Em ambientes aquáticos existem em solução, na forma de íons hidratados livres ou complexados por ligantes orgânicos e inorgânicos. Podem ainda estar presentes na forma sólida, devido às várias associações com sedimentos ou material particulado suspenso (STUMM; MORGAN, 1996).

Seja qual for o destino final desses metais, inicialmente, passaram e passam por processos da mineração que acabam por disseminar boa parte deles no ambiente (PEREIRA, 2004).

Segundo a Companhia Ambiental do Estado de São Paulo - CETESB (2009), os metais pesados surgem nas águas naturais devido aos lançamentos de efluentes industriais tais como os gerados em indústrias extrativistas de metais, indústrias de tinta e pigmentos e, especialmente, às de galvanoplastia, que se espalham em grande número nas periferias das grandes cidades. Além destas, os metais pesados podem ainda estar presentes em efluentes de indústrias químicas, como as de formulação de compostos orgânicos, indústria de couro, pele e produtos similares, indústrias de ferro e aço, lavanderias e indústrias de petróleo (FRANCISCO, 2011). De acordo com MUNIZ *et al.*, os metais pesados estão presentes naturalmente no meio ambiente e mesmo que não haja ação antrópica o aumento em sua concentração pode ocorrer.

Todos os metais e seus compostos podem ser considerados potencialmente tóxicos dependendo da forma e da concentração em que se encontram presentes no ambiente.

A poluição de sistemas aquáticos por metais pesados é um fator que afeta a qualidade do meio ambiente e constitui risco eminente de intoxicação ao homem. Destacam-se por sua toxidez os metais cádmio, cromo, mercúrio, níquel, chumbo e, em menor grau cobre e zinco (PEREIRA, 2004).

Os metais pesados presentes nos efluentes industriais reduzem a capacidade autodepurativa das águas, devido à ação tóxica que eles exercem sobre os microorganismos. Esses microorganismos são os responsáveis pela recuperação das águas, através da decomposição dos materiais orgânicos que nelas são lançados. Com isso, ocorre um aumento na demanda bioquímica de oxigênio (DQO), podendo caracterizar um processo de eutrofização (Fellenberg, 1980).

2.3.1 Níquel

O níquel é um elemento metálico, divalente de número atômico 28 e massa atômica 58,7 u. Foi descoberto no ano de 1751 e seu nome tem origem na palavra alemã, *kupfernicker*, que significa falso cobre, devido à semelhança com este outro metal (FIGUEIREDO, 2013).

Na natureza, o níquel pode ser encontrado no solo, em fumaças vulcânicas, no fundo dos oceanos e, até mesmo, em meteoritos. Além disso, ele pode ser lançado no meio ambiente junto com resíduos das indústrias que usam alguns materiais com níquel em sua matéria prima (FRANCISCO, 2011).

Embora, como metal puro, o níquel seja insolúvel na água, seus sais são altamente solúveis, podendo estar presentes na água devido a despejos industriais (SAMPAIO, 2009).

Este é um elemento de interesse ambiental, presente na classificação de metais pesados os quais são sujeitos a concentrações limite de acordo com as legislações CONAMA 357, Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (EPA) e Agência para Registros de Substâncias Tóxicas e Doenças (ATSDR). O Quadro 1 apresenta padrões e valores orientados para o níquel no Brasil.

As principais indústrias que geram resíduos ricos em níquel são aquelas do setor de papel, de metais não ferrosos, refinaria de petróleo, usinas siderúrgicas e galvanoplastia (FIGUEIREDO, 2013)

A Agência Internacional de Pesquisa em Câncer (IARC) classifica o níquel metálico e ligas como possíveis cancerígenos para o ser humano (Grupo 2B) e os compostos de níquel como cancerígenos para o ser humano (Grupo 1).

Quadro 1: Padrões e valores orientados para o níquel em águas.

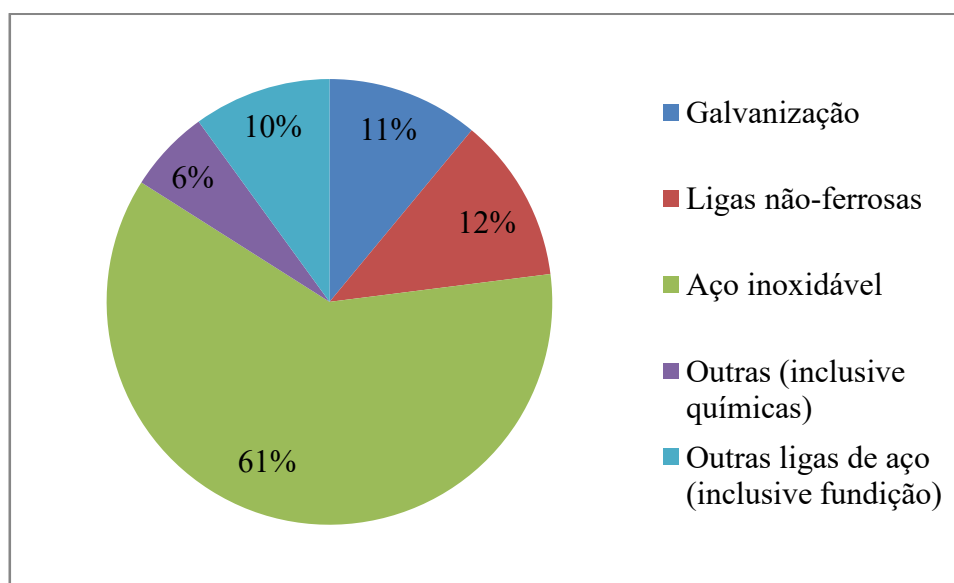
Meio	Concentração	Comentário	Referência
Efluente	2,0 mg/L	VM (Padrão de lançamento)	CONAMA 430/2011
Água potável	0,07 mg/L	Padrão de potabilidade	PORTARIA 2914/2011
Água subterrânea	20 µg/L	VMP (consumo humano)	CONAMA 396/2008
	1000 µg/L	VMP (dessedentação de animais)	
	200 µg/L	VMP (irrigação)	
	100 µg/L	VMP (recreação)	
Águas doces	0,025 mg/L	VM (classes 1, 2 e3)	CONAMA 357/2005
Águas salinas	0,025 mg/L	VM (classes 1)	CONAMA 357/2005
	74 µg/L	VM (classe 2)	
Águas salobras	0,025 mg/L	VM (classe 1)	CONAMA 357/2005
	74 µg/L	VM (classe 2)	

Adaptação CETESB, 2012

2.3.2 Níquel e suas aplicações

Puro ou em ligas metálicas, o níquel tem muitas aplicações sendo utilizado nos processos de galvanoplastia, fabricação de aço inoxidável, manufatura de baterias Ni-Cd, pigmentos, dentre outras finalidades. A Figura 2 mostra as principais aplicações industriais do níquel no Brasil.

Figura 2: Principais aplicações do níquel na indústria.



Fonte: Adaptação DNPM – Sumário Mineral - 2014

Pelo fato de ser um metal muito resistente à corrosão, 61% da produção mundial de níquel é destinada para a produção de aço inoxidável. O aço inoxidável é uma liga constituída principalmente por ferro, com 18% de cromo e 8% de níquel. Este aço é usado nas mais diversas aplicações desde o simples material de cozinha até material de construção para trilhos de trem ou a construção de plataformas petrolíferas *offshore*.

A galvanoplastia faz parte de um setor industrial responsável pelo tratamento de superfícies, onde há a deposição de metais em superfícies por processos químicos e eletroquímicos. A vantagem deste processo para a indústria está na proteção à corrosão, no melhoramento estético da peça, no aumento da espessura e isolamento elétrico. Durante este processo há sucessivos banhos de lavagem, deste modo a galvanoplastia se apresenta como uma potencial fonte geradora de efluentes contendo metais pesados (cromo, cobre, zinco, níquel, cádmio e chumbo) e cianetos (FIGUEIREDO, 2013).

Os resíduos gerados pela galvanoplastia são considerados perigosos pela ABNT (2004) quando lançados na natureza. Caso não seja feito nenhum tipo de tratamento, estes resíduos podem gerar graves problemas ambientais. Por esse motivo, novos estudos direcionados para técnicas que auxiliem no tratamento desse tipo de efluentes são promissores (FIGUEIREDO, 2013).

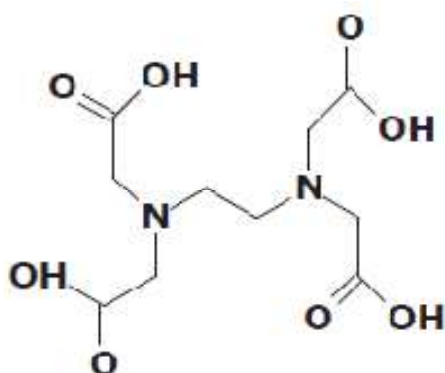
2.4 Ácido etilenodiamino tetra-acético - EDTA

O agente quelante de nome ácido etilenodiamino tetra-acético (EDTA) foi patenteado em 1935 na Alemanha por F. Munz. Trata-se de uma diamina (Figura 3), usualmente comercializada como sal dissódico (OVIEDO; RODRÍGUEZ, 2003).

É um poderoso agente quelante hexadentado capaz de formar complexos altamente estáveis com diversos íons metálicos (por exemplo Ca^{2+} , Fe^{3+} e Ni^{+2}) (Figura 4).

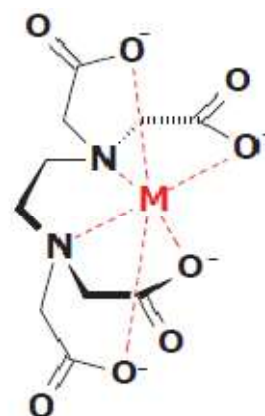
Possui um amplo espectro de aplicações na indústria e é comercializado mundialmente sob 30 marcas diferentes. Em 1992, o consumo anual na Europa era na ordem de 26.000 toneladas e em 1997 este valor havia aumentado para 32.550 toneladas. Dada a magnitude desse uso, o EDTA é um dos poluentes orgânicos encontrados em maiores proporções nas águas superficiais da Europa central (OVIEDO; RODRÍGUEZ, 2003).

Figura 3: Estrutura molecular do EDTA



Fonte: Do autor, 2016.

Figura 4: Complexo EDTA-Metal



Fonte: Do autor, 2016.

2.4.1 O EDTA no meio ambiente

Nos últimos anos, a presença do EDTA no meio ambiente tem causado preocupação por apresentar o potencial de perturbar a especiação de metais no meio ambiente (NOWACK; VANBRIESEN, 2005) e influenciar a biodisponibilidade dos mesmos (GERIKE; FISCHER, 1979).

A eficiência na remoção de metais dos efluentes industriais por tratamentos convencionais pode ser reduzida pela presença de compostos orgânicos. Isto é particularmente verdadeiro se a espécie orgânica forma complexos de grande estabilidade com os íons metálicos em solução.

Além disso, o EDTA pode solubilizar metais radioativos e aumentar sua mobilidade no meio ambiente. Outro aspecto a ser considerado é a possível contribuição do EDTA em processos de eutrofização da água, uma vez que a molécula contém cerca de 10% de seu peso molecular devido à presença de nitrogênio (OVIEDO; RODRÍGUEZ, 2003).

Os problemas ambientais associados com o EDTA se intensificam quando se leva em consideração a baixa biodegradabilidade dos agentes quelantes, visto que podem ser encontrados até 15 anos após seu descarte, sendo o EDTA, considerado o mais persistente (OVIEDO; RODRÍGUEZ, 2003).

Águas residuais contendo EDTA e metais têm sido tratadas por precipitação química e técnicas biológicas já há algum tempo. No caso da precipitação química, devido à adição de coagulantes a uma fase aquosa, pode haver a precipitação seletiva de determinados íons, tornando-se possível sua separação ou recuperação. Não ocorrendo a recuperação, grande quantidade de metais fica retida no lodo. (CHANG, 1995).

2.5 PROCESSO ELETROQUÍMICO - ELETRÓLISE

O uso da eletricidade para tratamento de água foi sugerido, pela primeira vez, em 1889 na Inglaterra. Os processos de tratamento eletroquímico de efluentes promovem a remoção ou a destruição de espécies poluentes, direta ou indiretamente, por meio de reações de oxidação e/ou redução em células eletroquímicas (MOURA, 2014).

Os processos catódicos, como a recuperação de metais, são relativamente bem sucedidos, sendo implantados até em escala industrial. Isso se dá ao fato de que a grande

maioria dos metais pode ser depositada em um grande espectro de materiais eletródicos e o valor agregado do metal é alto, compensando sua recuperação (MALPASS *et al.*, 2011)

Por outro lado, em processos anódicos, a degradação de muitas substâncias (especialmente orgânicas) é dificultada por fenômenos de envenenamento da superfície do eletrodo. Além disso, a ausência de uma vantagem financeira clara faz com que o fator principal na escolha de um sistema de tratamento seja o custo que este acarreta. Neste sentido, existe um grande esforço em desenvolver materiais eletródicos com elevada eficiência frente à degradação de substâncias orgânicas (MALPASS *et al.*, 2011).

A eletrólise consiste em submeter os eletrodos à corrente elétrica contínua, de forma que se a voltagem aplicada for elevada o suficiente, provocará reações químicas não-espontâneas em ambos os eletrodos. A fim de minimizar a resistência interna da célula, os eletrodos devem estar o mais próximo possível um do outro.

A corrente elétrica, ao passar pela água que contém certa concentração de eletrólito, ocasiona evolução de hidrogênio e oxigênio e/ou cloro, todos em estado gasoso, nos eletrodos.

No cátodo, carregado negativamente, ocorre transferência de elétrons do eletrodo para uma espécie química na célula (semi-reação de redução). No ânodo, carregado positivamente, há transferência de elétrons de uma espécie química da solução para o eletrodo (semi-reação de oxidação) (HAO *et al.*, 2000).

O ânodo pode também desempenhar papel de eletrodo de “sacrifício”. Neste caso, o metal do eletrodo, insolúvel, é dissolvido e seus íons solubilizados passam para o seio da solução, agindo como agentes coagulantes (HAO; KIM; CHIANG, 2000). Os elétrons se movem no circuito externo devido à força do potencial aplicado e o movimento dos íons constitui a corrente no interior da célula. As reações são favorecidas pela energia fornecida através da corrente elétrica. A reação majoritária será a que requerer menor potencial aplicado, e sequencialmente, a que possuir maior velocidade de reação e a que estiver envolvida com a concentração da espécie eletroativa em solução (RUSSELL, 1994).

2.6 ELETRÓLITO SUPORTE

Segundo Agostinho *et al.*, 2004 *apud* Lobo, eletrólito é uma substância que, quando dissolvida em um dado solvente, produz uma solução com uma condutividade elétrica maior que a condutividade do solvente.

Em sistemas eletroquímicos o eletrólito suporte, adicionado em altas concentrações (cerca de cem vezes maior que a da espécie eletroativa) (AGOSTINHO *et al.*, 2004; BARIOTO, 2009) pode conferir à solução e a interface em estudo uma série de propriedades resultantes da manutenção da força iônica alta e constante (AGOSTINHO *et al.*, 2004).

As principais funções do eletrólito suporte são: primeiramente ser responsável por quase a totalidade da corrente iônica da célula, uma vez que ele está em grande excesso em relação às demais substâncias em solução. A alta concentração do eletrólito suporte mantém baixa a resistência da cela. Em segundo lugar, o eletrólito suporte mantém a força iônica da solução constante, impedindo que a composição da interface entre a solução e o eletrodo mude significativamente com a corrente proveniente da reação. Como a composição desta região influencia nas medidas elétricas é necessário que ela se mantenha constante durante todo o tempo da análise, fornecendo assim resultados reprodutíveis. Finalmente, o eletrólito suporte suprime a contribuição da corrente de migração (formação de um gradiente de carga elétrica) no transporte do analito para a superfície do eletrodo. Além disso, deve apresentar como características: alta solubilidade, alto grau de ionização e ser estável química e eletroquimicamente (AGOSTINHO *et al.*, 2004).

2.7 ÂNODOS DIMENSIONALMENTE ESTÁVEIS (ADE[®])

Entre os vários eletrodos utilizados para processos eletroquímicos destacam-se os ânodos do tipo DSA (patenteado pela Diamond Shamrock Technologies S.A. em Genebra – Suíça com o nome de *Dimensionally Stable Anodes*, DSA[®] ou Ânodos Dimensionalmente Estáveis ADE[®]) os quais são constituídos de um suporte metálico barato e com resistência mecânica (tal como o titânio) sobre o qual são depositadas misturas de óxidos eletricamente condutores por decomposição térmica (TRASATTI, 2000; ALVES, 2012). Na indústria, os óxidos mais comuns são formados por RuO₂ e TiO₂, sendo que o rutênio é o agente catalítico e o titânio fornece a estabilidade mecânica (TRASATTI, 2000).

O uso dos eletrodos de óxido, tipo ADE[®], na oxidação eletroquímica de substâncias orgânicas permite ainda que a eletrólise possa ser assistida pela fotocatalise heterogênea quando a superfície do eletrodo apresenta fotoatividade. O processo eletroquímico foto-assistido, também chamado de fotoeletroquímico consiste na percolação da solução a ser tratada através de um reator eletrolítico onde o ânodo, revestido com óxidos metálicos, permanece sob a incidência da radiação UV (BERTAZZOLI; PELEGRINI, 2002).

Diversos trabalhos na literatura reportam a oxidação eletroquímica de compostos como formaldeído, corantes têxteis e pesticidas utilizando eletrodos do tipo ADE[®] com proporções distintas. Malpass *et al.* estudaram a remoção do pesticida atrazina utilizando eletrodo ADE[®] (composição Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,7}O₂). Diferentes eletrólitos suportes foram utilizados para avaliar a eficiência do método e os autores relataram que a remoção de carbono orgânico total foi possível quando NaCl foi adicionado ao eletrólito, formando-se espécies oxidantes tais como ClO⁻ e Cl⁻ (Malpass, 2006).

Embora os estudos utilizando eletrodo ADE[®] tiveram início na década de 60, somente quando esses eletrodos começaram a ser aplicados na indústria cloro-soda os pesquisadores passaram a dar importância e estudar a funcionalidade dos mesmos. O primeiro artigo publicado na comunidade científica foi em 1971, por Trasatti e Buzzanca, alguns anos após as primeiras patentes registradas (TRASATTI, SERGIO; BUZZANCA, 1971).

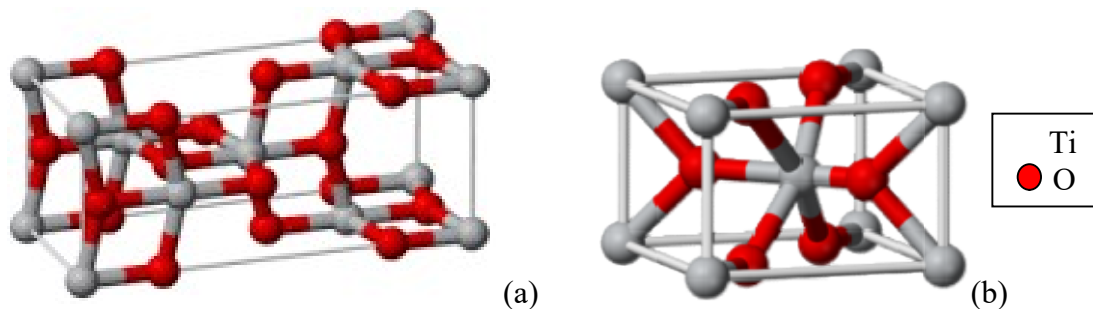
De todos os semicondutores já utilizados, o TiO₂ tem sido o mais usado, pois apresenta vantagens como a não toxicidade, a insolubilidade em água, fotoestabilidade, estabilidade química numa ampla faixa de pH, possibilidade de ativação por luz solar e disponibilidade (HASHIMOTO; IRIE; FUJISHIMA, 2005).

O dióxido de titânio (TiO₂) apresenta-se em três formas cristalinas na natureza: anatase (tetragonal), rutilo (tetragonal) (ilustrados na Figura 5) e brookita (ortorrômbica). As formas estruturais, anatase e rutilo, têm sido frequentemente estudadas, por serem ativas em reações fotocatalíticas. Mesmo apresentando energias de “*band gap*” similares, a forma anatase apresenta uma maior atividade fotocatalítica (BICKLEY *et al.*, 1991). Apesar das duas formas serem empregadas no processo fotocatalítico, a forma anatase é a mais estudada e utilizada nas inúmeras aplicações deste semicondutor, presumivelmente devido a maior capacidade de adsorção de superfície.

O dióxido de titânio (TiO₂) destaca-se por ser abundante, apresentar baixa toxicidade, ser insolúvel em água, barato, estável quanto a corrosão química e à fotocorrosão, apresentar boa estabilidade química em uma ampla faixa de pH, apresentar fotoatividade e fotoestabilidade, inércia química e biológica (RAMOS, 2012)

Para o dióxido de titânio TiO₂, a energia de *band gap* para a forma anatase é de 3,2 eV, o que corresponde à radiação ultravioleta de comprimento de onda (λ) < 380 nm. A forma rutilo corresponde à radiação ultravioleta de comprimento de onda (λ) < 411 nm (SAGGIORO, 2014).

Figura 5: Estruturas cristalinas do TiO_2 : (a) anatase, (b) rutilo.



Fonte: SILVA, 2012.

O dióxido de titânio pode ser utilizado em suspensão (o que aumenta a superfície de contato, porém torna-se mais trabalhoso a separação efluente/catalisador) ou imobilizado (o que facilita a separação do efluente, porém a área de contato é diminuída) (PADOVAN, 2010).

2.8 UTILIZAÇÃO DE CLORO NA DEGRADAÇÃO DE POLUENTES ORGÂNICOS

Comparando-se os métodos mais utilizados atualmente na desinfecção da água: irradiação ultravioleta, ozonização (ozonólise), tratamentos com cloro e com hipoclorito, os dois últimos métodos são mais eficientes e de menor custo do que os dois primeiros métodos. Os tratamentos com cloro e hipoclorito apresentam a vantagem de possuírem ação residual, o que os difere dos tratamentos por irradiação ultravioleta e por ozônio (KRAFT *et al.*, 1999).

A remoção de poluentes por métodos eletroquímicos tem recebido um interesse considerável nos últimos anos (FLORÊNCIO; MALPASS, 2012). A degradação eletroquímica pode ser classificada como:

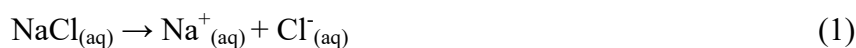
(a) direta, onde os compostos são primeiramente adsorvidos sobre a superfície do ânodo e então destruídos pela reação anódica de transferência de elétron, ou

(b) indireta em que a reação ocorre com espécies que são geradas eletroquimicamente e que são capazes de oxidar os poluentes orgânicos no seio da solução (MALPASS *et al.*, 2011). É importante considerar na degradação indireta o caso em que íons cloreto estão presentes em solução, principalmente pelo fato de que estes são usualmente encontrados em águas residuais.

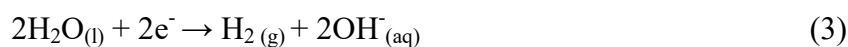
Em ambos os processos, o objetivo é a produção de espécies ativas a uma velocidade e em quantidade que permitam uma rápida degradação das espécies poluentes.

Em muitos casos, para a degradação ocorrer em uma taxa significativa é necessário adicionar NaCl à mistura da reação, tendo duplo objetivo de: aumentar a condutividade do efluente (eletrólito de suporte) e a produção de Cl₂ no ânodo, o que pode, posteriormente, formar espécies de cloro ativo, as quais atuam na remoção de carga orgânica (MALPASS *et al.*, 2012).

Na eletrólise do NaCl ocorre sua dissociação iônica e a reação de auto-ionização da água, segundo as equações 1 e 2, respectivamente:



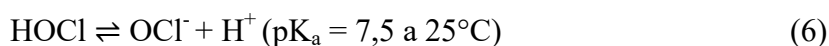
No cátodo, ocorre a semi-reação de redução da água formando íon hidróxido e gás hidrogênio (Equação 4). No ânodo o íon cloreto é diretamente oxidado, gerando cloro gasoso (Equação 5)



A partir da formação do Cl₂, ocorre a seguinte reação (Equação 5):

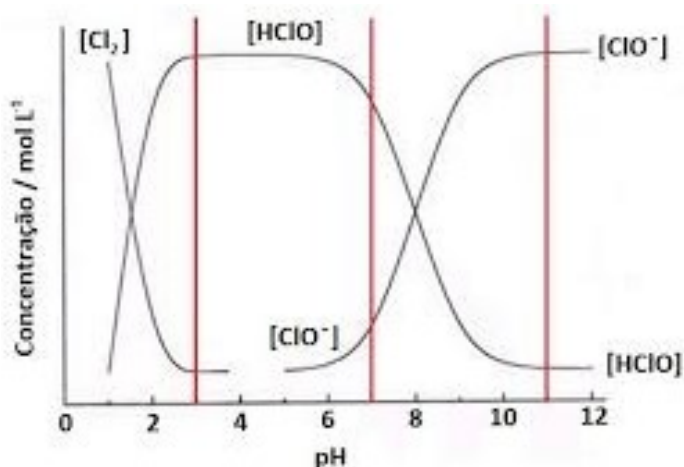


O ácido hipocloroso, HOCl é um ácido fraco tal que a concentração relativa de ácido e a sua base conjugada é fortemente dependente do pH (Equação 6).



Como mostra a Figura 6, quanto menor for o pH, maior a quantidade de HOCl; em valores mais altos de pH, OCl⁻ será a espécie predominante. De acordo com o equilíbrio de reação, mais do que 99% do cloro livre é de HOCl a pH 5 e de forma semelhante, mais de 99% é OCl⁻ a pH 10 (DO AMARAL, 2012).

Figura 6: Relação de dependência do HOCl/OCl⁻



Fonte: DO AMARAL, 2012.

Subsequentemente, o HOCl ou OCl⁻ podem agir para remover a carga orgânica em um processo que imita um tradicional processo de cloração. O uso de NaCl, desta forma, pode ser problemático com reações subsequentes que podem resultar na degradação orgânica contendo subprodutos do cloro, que podem ser tóxicos e / ou carcinogênicos (DE JARDIN JÚNIOR, 2006). A presença de tais compostos pode aumentar significativamente a toxicidade de efluentes tratados (ALVES, 2010).

Em estudos anteriores verificou-se que o uso de sais de cloreto de sódio (NaCl) como eletrólito suporte no processo, e o emprego de UV, diminuem a formação de organoclorados e reduzem portanto a toxicidade dos produtos finais observados (MALPASS *et al.*, 2012).

2.9 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS (POA)

Em função da crescente necessidade de procedimentos que apresentem uma maior eficiência no tratamento de efluentes, várias técnicas têm sido testadas nas últimas décadas. Os processos mais eficazes, denominados Processos Oxidativos Avançados (POAs), têm servido de alternativa para tratamento de compostos orgânicos recalcitrantes (FREIRE, 2000).

POAs são processos de oxidação em que radicais hidroxila (HO[•]) são gerados para atuar como agentes oxidantes químicos. Devido à alta reatividade destes radicais, eles podem reagir com uma grande variedade de compostos orgânicos (DONAIRE, 2007). DOMÈNECH;

JARDIM; LITTER, 2001 destacam ainda que os POAs são considerados tecnologias limpas, pois não resultam na formação de lodo e não há transferência de fase dos poluentes. Além disso, são capazes de produzir alterações profundas na estrutura química dos poluentes tendo como produtos finais da reação CO_2 e H_2O , íons inorgânicos e, geralmente, subprodutos menos tóxicos que os de origem.

Devido ao elevado poder oxidante dos radicais hidroxila, inferior apenas ao flúor (Quadro 1), os POAs têm sido utilizados com um interesse crescente como alternativas ou complementos aos processos convencionais de tratamento de efluentes. (TARR, 2003) (MELO *et al.*, 2009)..

Quadro 2: Valores do potencial padrão de redução (E°) de espécies oxidantes

Espécie	E° (V)
Flúor	+3,03
Radical Hidroxila, $\bullet\text{OH}$	+2,80
Ozônio, O_3	+2,07
Peróxido de Hidrogênio, H_2O_2	+1,77
Hipoclorito, ClO^-	+1,43
Radical Peridroxil, HO_2^\bullet	+1,42
Cloro, Cl_2	+1,36
Oxigênio, O_2	+1,23

Fonte: Adaptação de XAVIER, 2006

Mesmo que a utilização de espécies oxidantes fortes para tratamento e desinfecção de água seja bastante antiga (em 1886, o primeiro trabalho utilizando ozônio como desinfetante, foi realizado por De Meritens), a terminologia “Tecnologias de Oxidação Avançadas” só foi utilizada pela primeira vez em 1973, durante um Simpósio Internacional em Ozônio para Tratamento de Águas e Efluentes (TEIXEIRA; JARDIM, 2004).

Os POAs dividem-se em sistemas homogêneos e heterogêneos em que os radicais hidroxila são gerados com (UV) (Fotoquímicos) ou sem irradiação ultravioleta (Não Fotoquímicos) (Muntner, 2001). Entre estes, pode-se citar os processos que envolvem a utilização de ozônio (O_3), peróxido de hidrogênio (H_2O_2), decomposição catalítica de peróxido de hidrogênio em meio ácido (reação de Fenton ou foto-Fenton) e semicondutores como dióxido de titânio. Os processos envolvendo catalisadores sólidos são denominados heterogêneos, enquanto que os demais são chamados de homogêneos. (HUANG *et al.*, 1993; SANTOS, 2008).

A Figura 7 apresenta os principais sistemas de POAs também os diferenciando quanto a presença de radiação.

Figura 7: Sistemas típicos de Processos Oxidativos Avançados

SISTEMAS HOMOGÊNEOS	Com irradiação
	O_3/UV
	H_2O_2/UV
	Feixe de elétrons
	US
	H_2O_2/US
	UV/US
	Sem irradiação
	O_3/H_2O_2
	O_3/OH^\cdot
H_2O_2/Fe^{2+} (Fenton)	
SISTEMAS HETEROGÊNEOS	Com irradiação
	$TiO_2/O_2/UV$
	$TiO_2/H_2O_2/UV$
	Sem irradiação
Eletro-Fenton	

Fonte: de Huang, 1993

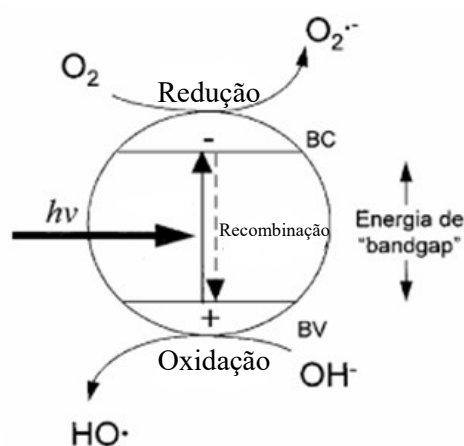
Os POAs mediados por luz não são adequados para tratar misturas de substâncias com elevado coeficiente de absorção ou com altos teores de sólidos em suspensão, pois a eficiência quântica diminui por perda de luz, dispersão ou absorção competitiva (DONAIRE, 2007).

2.10 FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA

A fotocatalise heterogênea originou-se na década de setenta, quando pesquisas em células fotoeletroquímicas começaram a ser desenvolvidas com o objetivo de produção de combustíveis a partir de materiais baratos, visando a transformação da energia solar em energia química (SANTOS, 2008).

O princípio da fotocatalise heterogênea baseia-se na formação de radicais altamente oxidantes por meio de um semiconductor ativado por luz UV. Sob iluminação, os elétrons são excitados e se movem da banda de valência para a banda de condução. Dessa forma, a camada de valência fica carregada positivamente, em função da movimentação do elétron, criando uma lacuna, com carga positiva. Esta lacuna é capaz de provocar a oxidação da água ou íon hidróxido na superfície do semiconductor, levando à formação de radicais hidroxila. Os elétrons, por sua vez, podem ser transferidos ao oxigênio e levar à formação de superóxido, $O_2^{\bullet-}$, também com atividade bactericida. Contudo, a reação do elétron com o oxigênio acontece apenas quando o experimento é realizado sob aeração. As lacunas carregadas positivamente podem reagir com água ou íons hidróxido para formar os radicais hidroxila, assim como os elétrons reagem com oxigênio, podendo levar à geração indireta de radicais hidroxila, como mostrado na Figura 8. Estes radicais são responsáveis pela oxidação de compostos tóxicos e pela morte de bactérias e outros microrganismos (SANTOS, 2008).

Figura 8: Esquema representativo dos princípios energéticos da fotocatalise heterogênea.



Fonte: NOGUEIRA; JARDIM, 1998

BV: banda de valência; BC: banda de condução.

Mesmo apresentando elevada eficiência de degradação, poucos trabalhos relatam o uso do processo de fotocatalise heterogênea em grande escala, basicamente em função de inconvenientes representados pela necessidade de fontes artificiais de radiação e de agentes sequestrantes de elétrons, bem como pela dificuldade de remoção do semiconductor, devido ao pequeno tamanho das partículas. Visando a minimização destes inconvenientes, novas alternativas vêm sendo propostas, com destaque para o uso de processos fotoeletroquímicos,

os quais têm-se mostrado eficazes na degradação de poluentes orgânicos persistentes, em tempos de reação relativamente baixos (SAGGIORO, 2014)..

Os processos de descontaminação por fotocatalise heterogênea ativada por luz solar utilizam a parte do ultravioleta próximo do espectro solar, isto é, comprimentos de onda inferiores a 380 nm (SAGGIORO, 2014).

A utilização de processos eletroquímicos para a degradação de poluentes orgânicos apresenta várias vantagens frente aos métodos convencionais, das quais destaca-se:

- Utilização do elétron no processo de oxidação;
- Uso de catalisadores como revestimento dos eletrodos de óxidos, facilitando a separação dos catalisadores do meio reacional;
- Formação de várias espécies reativas na superfície do eletrodo (O_3 , $\cdot OH$, H_2O_2 , O_2).
- Facilidade de operação e automação (VALENTIM; DEZOTTI, 2008).

2.11 ELETROCATÁLISE FOTO-ASSISTIDA

O processo eletroquímico foto-assistido consiste na combinação de dois POAs: eletrólise e fotocatalise heterogênea. Neste caso, aplica-se uma densidade de corrente ou potencial juntamente com uma fonte de radiação ultravioleta iluminando a superfície semicondutora do ânodo, sendo o fóton e o elétron os únicos reagentes envolvidos (XAVIER, 2006), apresentando potencial para geração de radicais hidroxila a partir das moléculas de água adsorvidas em sua superfície (ROBINSON; CHANDRAN; NIGAM, 2002).

Em termos de eficiência para remediação do tratamento de águas residuais, é vantajosa a combinação do método eletroquímico com o método fotoquímico. Em muitas instalações de desinfecção ultravioleta (UV), cloro livre está presente na água que passa através dos reatores UV. Uma grande vantagem da combinação destes processos é que a luz ultravioleta pode inativar protozoários, os quais são difíceis de tratar por cloração (FLORÊNCIO, 2012).

Alguns estudos relatam as reações que ocorrem na fotólise UV de cloro livre aquoso. Principalmente os radicais hidroxila ($\cdot OH$) e os radicais de cloro ($Cl\cdot$) são gerados na foto decomposição de cloro livre na água (NOWELL; HOIGNÉ, 1992). Reações em cadeia têm sido propostas para a decomposição de HOCl por Oliver e Carey (1977).

Na fotólise do cloro ocorre a produção de foto-oxidantes altamente reativos, tais como os radicais $\cdot\text{OH}$ e os radicais $\text{Cl}\cdot$. As equações 7-9 expõem as reações fotoquímicas para o cloro em solução aquosa:



2.12 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

Uma das etapas mais críticas de um trabalho científico é a otimização de parâmetros experimentais de relevância. A falta de planejamento pode levar a insucessos na investigação, acarretando, inclusive, em prejuízos econômicos (MATEUS; BARBIN; CONAGIN, 2008).

Uma das formas mais eficientes de realizar um experimento é utilizar uma abordagem científica chamada de planejamento estatístico. Com esta técnica é possível que todas as variáveis sejam observadas ao mesmo tempo, de forma planejada. Esta técnica é interessante, pois as variáveis podem influenciar-se mutuamente, alternando a resposta uma da outra e o valor ideal pode depender destas interações (NETO *et al.*, 2003)

Um experimento planejado é um teste, ou série de testes, no qual são feitas mudanças propositalmente nas variáveis de entrada de um processo, de modo a podermos observar e identificar mudanças correspondentes na resposta. O processo pode ser visualizado como uma combinação de máquinas, métodos e pessoas, que transforma um material de entrada em um produto.

Para reduzir o número de ensaios experimentais sem prejuízo da qualidade da informação e determinação da confiabilidade dos resultados o Planejamento Fatorial é uma técnica bastante utilizada quando se tem duas ou mais variáveis independentes (fatores). Ele permite uma combinação de todas as variáveis em todos os níveis, obtendo assim uma análise de uma variável, sujeita a todas as combinações das demais (Calado e Montgomery, 2003).

Segundo Calado e Montgomery, os 3 princípios básicos de um planejamento de experimentos são:

a. Réplicas: consistem na repetição de um mesmo teste várias vezes, em unidades experimentais diferentes, criando-se uma variação para a variável de resposta que pode ser utilizada para se avaliar a significância estatística do incremento experimental;

b. Aleatorização: ao se aleatorizar um experimento, aumenta-se sua validade, porque aumenta a chance dos efeitos desconhecidos serem distribuídos através dos níveis e fatores;

c. Blocagem: quando não for possível manter a homogeneidade das condições experimentais, deve-se empregar a blocagem. Essa técnica permite avaliar se a falta de homogeneidade interfere nos resultados. Um bloco consiste de uma parte do experimento completo que se presume ser mais uniforme do que o todo.

De acordo com Nocera (2007), existem muitos modelos para se realizar um DOE, sendo que um desses é conhecido como planejamento fatorial completo de 2 (dois) níveis. Segundo o autor, planejamentos deste tipo são utilizados quando se tem de 2 a 4 fatores. Neste tipo de planejamento, todas as variáveis são testadas em dois níveis (alto e baixo), sendo possíveis todas as combinações.

O planejamento experimental é uma técnica estatística amplamente usada por pesquisadores para determinar as variáveis que exercem maior influência no desempenho de um processo, tendo como resultado: redução do tempo do processo, redução do custo operacional e melhoria do rendimento do processo (CALADO, 2003).

No entanto, para que o uso dessa metodologia atinja os objetivos desejados, é necessário haver uma integração entre o processo, a estatística e o bom senso, tanto da equipe responsável pela montagem dos experimentos, quanto da equipe responsável pela análise estatística e estratégica dos resultados (COSTA; ALMEIDA, 2011).

Na terminologia básica para um planejamento de experimentos, destacam-se:

a. Fatores: são características que podem ser variadas no sistema; por exemplo, concentração de reagentes, força iônica, pH, temperatura, etc.;

b. Níveis de um fator: são o grau ou faixa de variação que um fator sofrerá.

c. Tratamento: As combinações específicas dos níveis de diferentes fatores são denominadas tratamentos. Quando há apenas um fator, os níveis deste fator correspondem aos tratamentos.

d. Ensaio: cada realização do experimento em uma determinada condição de interesse (tratamento) é denominada ensaio, isto é, um ensaio corresponde a aplicação de um tratamento a uma unidade experimental.

e. Resposta ou variável dependente: é a variável em que estamos interessados e sofre efeito dos diferentes fatores.

Segundo Montgomery (2003), para se analisar os resultados técnicas estatísticas devem ser usadas, em especial, a Análise de Variância (ANOVA). Com a análise de variância, é possível avaliar, com confiança estatística, se os efeitos são significativamente diferentes de zero, e com isso concluir quais dos fatores que de fato, quando alterados, interferem na resposta.

2.12.1 Planejamento fatorial completo 2^k

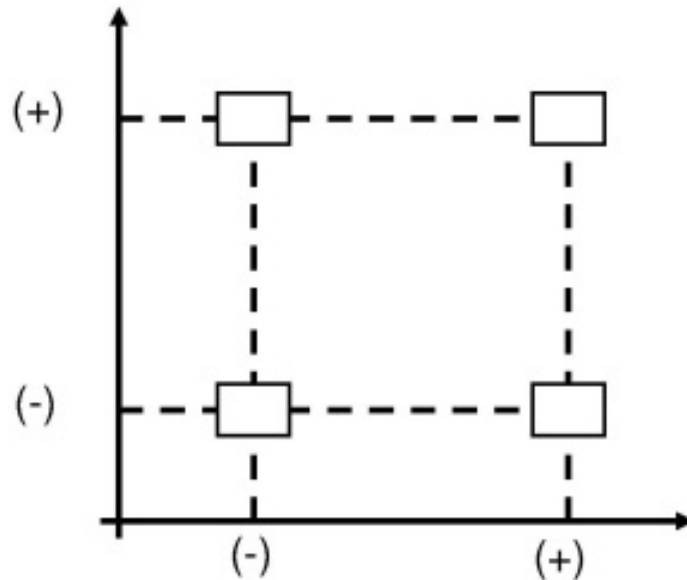
O planejamento fatorial é extremamente útil para medir a influência de uma ou mais variáveis na resposta de um processo. É o único modo de prever a interação entre fatores (variáveis independentes), permitindo uma combinação destes em todos os níveis, obtendo-se assim uma análise de uma variável, sujeita a todas as combinações das demais (CALADO, 2003).

A técnica de planejamento fatorial completo (2^k) consiste em um experimento com k fatores, sendo cada um deles composto por dois níveis. Neste tipo de experimento são realizados testes com todas as possíveis combinações dos níveis dos fatores. Após a realização dos testes são identificados os efeitos principais e de interação dos fatores, sendo deste modo possível determinar as melhores condições experimentais do produto ou processo de fabricação (COLOMBARI, 2004).

O tipo mais simples de planejamento 2^k é o 2^2 – isto é, dois fatores, A e B cada um com dois níveis. Em geral, consideram-se esses níveis como os níveis (baixo) ou “-“ e (alto) ou “+” do fator, Montgomery (2003).

Na Figura 9 está a representação geométrica do planejamento fatorial completo 2^2 .

Figura 9: Representação geométrica do planejamento fatorial completo 2^2 .



Fonte: Montgomery, 2003.

Na realização do planejamento 2^k é necessário fazer os ensaios e registrar as respostas observadas em todas as possíveis combinações dos níveis escolhidos. A lista dessas combinações é chamada de matriz de planejamento e costuma-se identificar estes níveis com sinais (+) e (-) para níveis superior e inferior respectivamente (BARROS NETO *et al.*, 2010).

Para validar um processo, isto é, para provar que ele irá consistentemente produzir um resultado que atinja aos pré-requisitos determinados, é necessário conhecer funcionamento do processo em questão, bem como garantir que as saídas do processo serão medidas corretamente e seus riscos identificados e eliminados (BARROS NETO *et al.*, 2010).

2.12.2 Planejamento Composto Central

Este tipo de planejamento consiste de uma parte referente ao planejamento fatorial 2^k e deve ser utilizado quando se quiser verificar a curvatura de um plano; ou seja, a existência de termos quadráticos no modelo de regressão (CALADO, 2003).

O Planejamento Composto Central (PCC) é um planejamento que foi desenvolvido com o objetivo de permitir encontrar o ponto de resposta máxima ou mínima, em ensaios com k fatores, cada um com cinco níveis, e com um número de pontos inferior a outros tipos de delineamentos utilizados, por exemplo, o fatorial 2^k (MATEUS; BARBIN; CONAGIN, 2008).

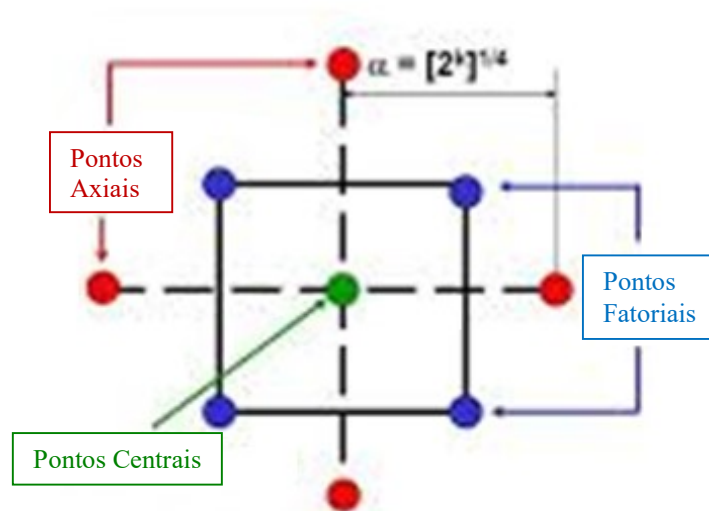
Este tipo de planejamento consiste de uma parte referente ao planejamento fatorial 2^k , pontos axiais e pontos centrais. Os pontos centrais fornecem uma estimativa do erro puro e também informam sobre a existência ou não, da curvatura no sistema sob estudo. A adição de pontos axiais permite uma estimativa eficiente dos termos quadráticos. Os pontos axiais são colocados a uma distância α do centro do planejamento.

A escolha dos pontos axiais e pontos centrais e depende das propriedades exigidas do planejamento, tais como rotacionalidade ou ortogonalidade .

A ortogonalidade propicia a estimação independente para os coeficientes do modelo e a rotacionalidade propicia variâncias idênticas para pontos situados à mesma distância do centro, em qualquer direção (MATEUS, 2008).

A Figura 10 mostra a representação geométrica do PCC com dois fatores (2^2).

Figura 10: Representação geométrica do PCC com dois fatores (2^2).



Fonte: Adaptação de PAIVA, 2006.

3 OBJETIVOS

3.1 OBJETIVOS GERAIS

Este trabalho tem como objetivo a aplicação de Processos Oxidativos Avançados para reduzir a poluição das águas residuais. Para isso será preparada uma solução tomada como modelo (Complexo EDTA-Ni(II)), na qual o ligante orgânico será degradado em solução e os íons níquel serão recuperados. Será realizada a fotoeletrocatalise do complexo EDTA-Ni(II) em célula eletroquímica, com ânodo de composição $Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,7}O_2$, mantendo-se temperatura e corrente constante.

3.1.1 Objetivos específicos

Os objetivos específicos são:

- Empregar as técnicas estatísticas de planejamento de experimentos para estabelecer os fatores significativos do processo;
- Avaliar a Demanda Química de Oxigênio (DQO) e Carbono Orgânico Total (COT) antes de depois da degradação;
- Determinar a concentração de íons níquel em solução;
- Avaliar a fitotoxicidade das soluções em estudo.

4 METODOLOGIA

Os experimentos deste projeto foram realizados no Laboratório de Processos Químicos Tecnológicos e Ambientais (LPQTA) do Programa de Mestrado Profissional em Inovação Tecnológica no Instituto de Ciências Exatas e Tecnológicas da Universidade Federal do Triângulo Mineiro, Campus Univerdecidade (ICTE I /UFTM). As análises de Carbono Orgânico Total (COT) e Fitotoxicidade foram realizadas com a colaboração de pesquisadores do Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo (IQSC/USP).

Todos os reagentes utilizados para os experimentos realizados no campus ICTE I /UFTM estão listados no Quadro 2.

Quadro 3: Relação de reagentes empregados para os ensaios e análises.

Reagentes	Marca	Característica	Emprego em procedimento
Tiosulfato de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$)	Dinâmica Química Contemporânea Ltda	0,01M fator de correção 10%	Titulação
Ácido acético glacial P.A. ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)	Proquímioz	P.A.	Titulação
Amido de Milho	Maizena [®]	-	Solução indicadora para titulação
Iodeto de potássio (KI)	Dinâmica Química Contemporânea Ltda	P.A.	Titulação
Cloreto de sódio (NaCl)	Cinética Ltda	P.A.	Solução eletrolítica
Nitrato de níquel hexahidratado	Sigma-Aldrich	P.A.	Degradação
EDTA	LabSynth Ltda	P.A.	Degradação
Ácido Sulfúrico (H_2SO_4)	Vetec Química Fina Ltda	P.A.	DQO
Dicromato de potássio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$)	LabSynth Ltda	P.A.	DQO
Sulfato de mercúrio (HgSO_4)	Vetec Química Fina Ltda	P.A.	DQO
Sulfato de prata (AgSO_4)	LabSynth Ltda	P.A.	DQO

4.1 PROCEDIMENTO GERAL

Inicialmente, foi realizado um planejamento fatorial completo 2^k , com 2 variáveis de entrada (corrente aplicada e concentração de NaCl), com o intuito de obter o melhor comportamento do sistema com validação estatística.

Após 60 minutos de eletrólise foram coletadas amostras da solução para quantificação de ECL por titulação iodométrica. Em seguida, os resultados obtidos foram inseridos no programa Statística 7.0 para serem analisados.

Com o objetivo de encontrar o ponto de resposta máxima na produção de ECL, deu-se início ao PCC. A matriz experimental foi gerada pelo programa *Statística*[®] 7.0 e os experimentos de eletrólise foram realizados, seguidos de titulação iodométrica para quantificação de ECL.

Conforme os resultados obtidos, foi determinado o melhor efeito entre a corrente aplicada e a concentração de NaCl para produção de ECL.

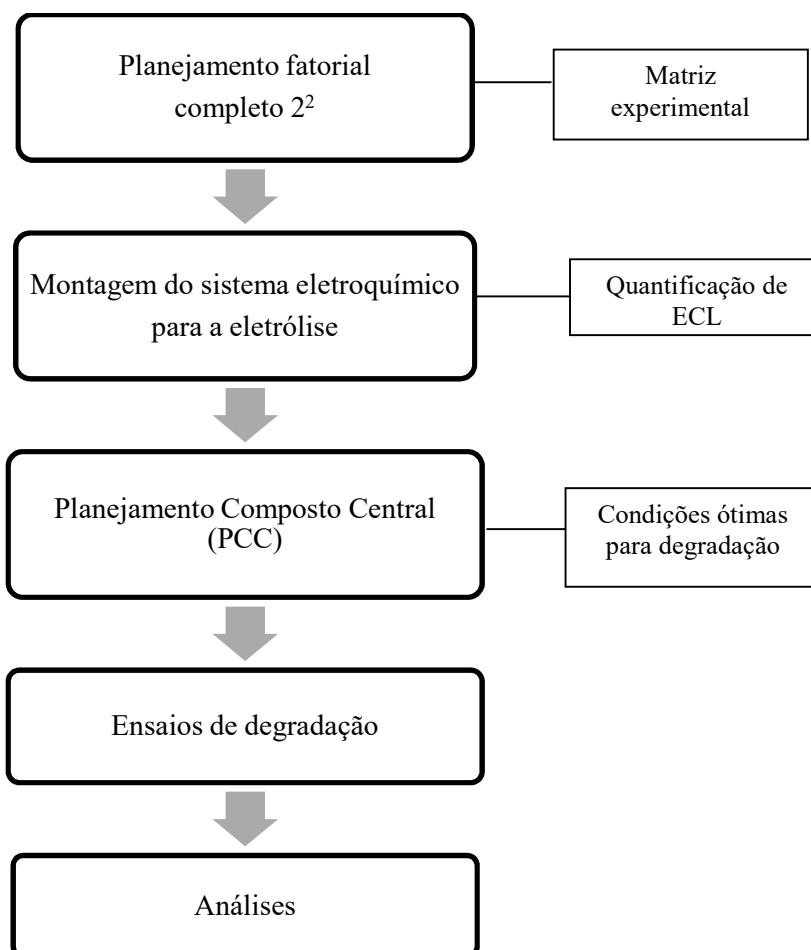
A combinação fornecida pelo *software* foi conferida utilizando-se os mesmos critérios das eletrólises e análise iniciais.

Após a conferência das condições ótimas fornecidas pelo software, estas foram aplicadas nos ensaios de degradação.

Amostras de cada ensaio de degradação foram coletadas e submetidas à: análise de DQO, COT, fitotoxicidade e absorção atômica.

A Figura 11 mostra o fluxograma com informações referentes ao plano metodológico.

Figura 11: Fluxograma da metodologia empregada no estudo.



Fonte: Do autor, 2016

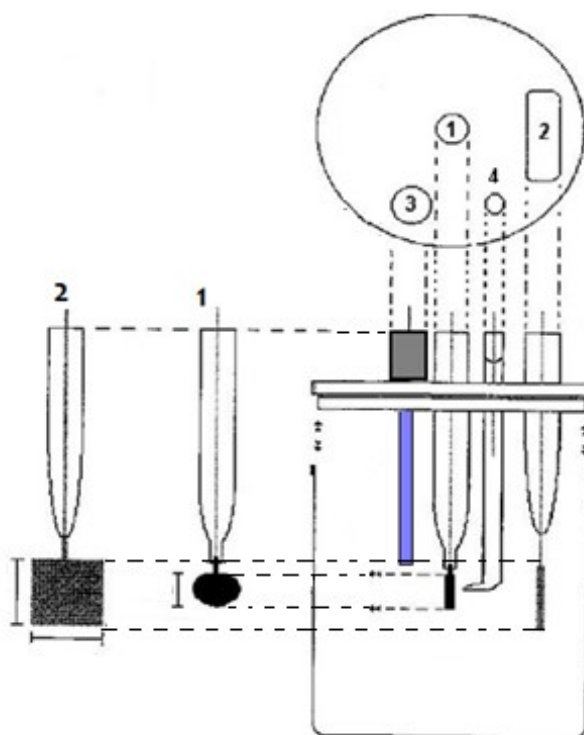
4.2 ELETRÓLISE PARA PRODUÇÃO DE ESPÉCIES DE CLORO LIVRE (ECL)

Com o intuito de minimizar o número de ensaios de degradação e obter a condição operacional ótima, ou seja, encontrar o melhor efeito (produção de ECL) das duas variáveis independentes (corrente aplicada e concentração de eletrólito suporte, o cloreto de sódio (NaCl)), foi realizado o Planejamento Experimental 2^2 (gerado pelo software *Statistica*® 7.0).

Para a eletrólise foi utilizada uma célula eletroquímica de vidro, em escala de bancada, com capacidade útil de 250 mL. A célula é jaquetada em ligação com fluxo de banho termostático - Cienlab, o qual manteve a temperatura no meio reacional em $25 \pm 0,2$ °C. O eletrodo de trabalho foi um de Ânodo Dimensionalmente Estável obtido comercialmente (ADE® - De Nora Brasil) de composição nominal $Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,7}O_2$, com uma área geométrica

aproximada exposta à solução de 1 cm^2 e dois contra eletrodos (cátodos) de platina de $1,4 \text{ cm}^2$ posicionados paralelamente ao ânodo. Como referência, utilizou-se o Eletrodo Reversível de Hidrogênio (ERH). O circuito foi ligado em fonte estabilizada para suprimento de energia elétrica - *DC Power Supply MPL 1303* da Minipa do Brasil Ltda, e a um multímetro - *ET-2076* Minipa do Brasil Ltda. O meio reacional foi mantido sob agitação constante. A Figura 12 mostra a montagem geral desse sistema eletroquímico.

Figura 12: Célula eletroquímica de compartimento único empregada nos ensaios eletroquímicos foto-assistidos. (1) Ânodo, (2) Cátodo, (3) Fonte luminosa de raios ultravioleta; (4) Eletrodo Reversível de Hidrogênio (ERH).



Fonte: Do autor, 2016.

Para a escolha dos níveis inferior (-) e superior (+) da concentração de NaCl e da corrente aplicada (Tabela 1) levou-se em consideração a inclusão de uma faixa mais ampla para o planejamento, fator econômico, a área do eletrodo utilizado e pesquisas realizadas anteriormente por membros do Laboratório de Processos Químicos Tecnológicos e Ambientais.

Para dar início ao planejamento fatorial foram preparadas soluções aquosas de cloreto de sódio (NaCl) 50 g L⁻¹ (-) e 100 g L⁻¹ (+) as quais foram submetidas a eletrólise sem irradiação UV. As correntes aplicadas foram 50 mA (-) e 100 mA (+), conforme Tabelas 2 e 3 que representam as matrizes codificada e numérica, respectivamente, do planejamento realizado.

Tabela 1: Fatores e seus respectivos valores codificados e reais do planejamento fatorial 2².

Fatores	Variáveis reais dos níveis codificados	
	(-)	(+)
Concentração de NaCl (g.L ⁻¹)	50	100
Corrente (mA)	50	100

Tabela 2: Matriz experimental seqüencial do planejamento fatorial 2² (Dados codificados).

Ensaio	Replicatas	Corrente (mA)	Concentração de NaCl (g L ⁻¹)
1	1	-	-
2	1	+	-
3	1	-	+
4	1	+	+
5	2	-	-
6	2	+	-
7	2	-	+
8	2	+	+
9	3	-	-
10	3	+	-
11	3	-	+
12	3	+	+

Tabela 3: Matriz experimental do planejamento fatorial 2^2 (Valores reais).

Ensaio	Replicatas	Corrente (mA)	Concentração de NaCl (g L ⁻¹)
1	1	50,000	50,000
2	1	100,000	50,000
3	1	50,000	100,000
4	1	100,000	100,000
5	2	50,000	50,000
6	2	100,000	50,000
7	2	50,000	100,000
8	2	100,000	100,000
9	3	50,000	50,000
10	3	100,000	50,000
11	3	50,000	100,000
12	3	100,000	100,000

Foram realizados 4 experimentos com replicatas em todos os pontos, resultando em 12 ensaios. O número de repetições está diretamente relacionado à precisão dos resultados, tendo em vista que sem réplicas o modelo ajustado pode levar a conclusões inadequadas.

Após 60 minutos de eletrólise, procedeu-se à titulação iodométrica conforme metodologia padrão (APHA/AWWA/WEF, 1999) para quantificar a concentração de Espécies de Cloro Livre (ECL). As espécies de cloro livre são a soma de todas as espécies elementares do cloro: Cl_2 , ácidos clorados (HClO) e íon hipoclorito ClO^- possuindo elevados poderes oxidantes e desinfetantes.

Vale salientar que a titulação foi realizada imediatamente após a coleta da amostra e, também, sempre mantendo agitação.

Os resultados obtidos para concentração de ECL foram analisados pelo programa *Statistica*[®] 7.0 para, em seguida, ser realizado o Planejamento Composto Central (PCC), com o propósito de finalizar a otimização do sistema em estudo com validação estatística.

Após a otimização do sistema proposto, o resultado obtido foi verificado com a realização da eletrólise sob as condições fornecidas para a corrente aplicada e a concentração de NaCl. Em seguida, a ECL foi quantificada e a eficiência de produção de cloro foi calculada.

4.3 ELETRODEGRADAÇÃO FOTO-ASSISTIDA DO COMPLEXO EDTA-Ni

Após a otimização da corrente e da concentração de eletrólito suporte através de tratamento estatístico, e posterior verificação do resultado gerado, procederam-se os ensaios de eletrodegradação foto-assistida.

Como pretendeu-se avaliar o comportamento individual, sem irradiação UV, dos componentes do complexo, foram preparadas 3 soluções:

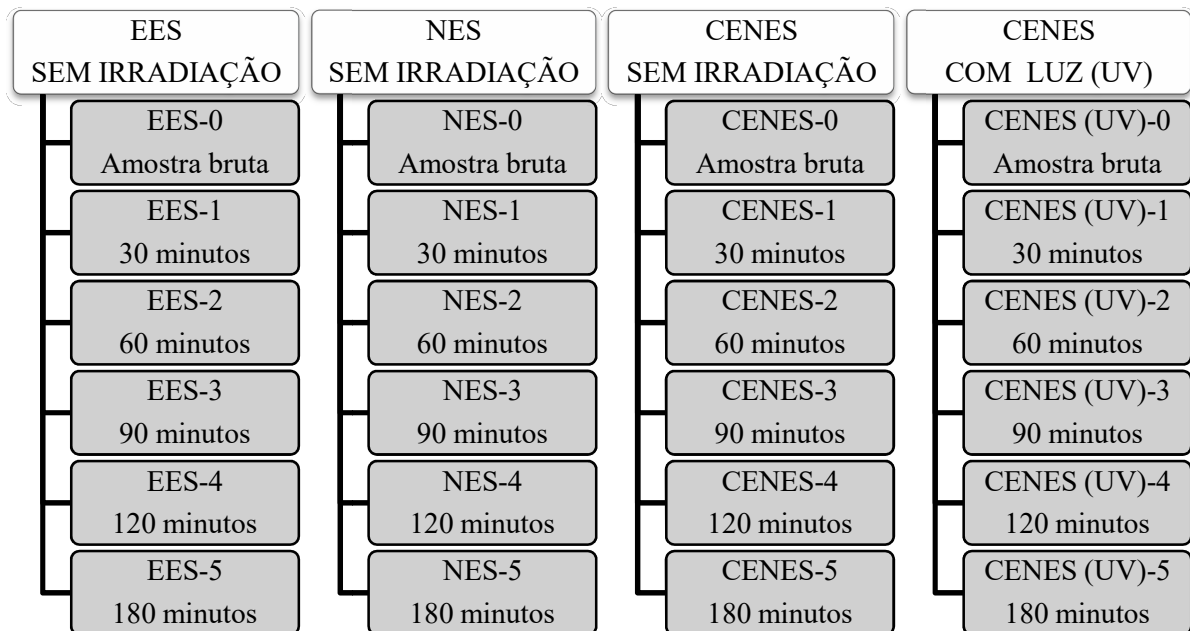
- Solução EES: NaCl ($79,281 \text{ g L}^{-1}$) e EDTA (200 ppm);
- Solução NES: NaCl ($79,281 \text{ g L}^{-1}$) e $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$ (200 ppm de níquel) e
- Solução CENES: NaCl ($79,281 \text{ g L}^{-1}$), EDTA (200 ppm) e $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$ (200 ppm de níquel)

Para a escolha da concentração do complexo, levou-se em consideração a concentração do metal níquel em efluentes de galvanização (THEODORO, 2010) e outros trabalhos que relataram seu efeito na contaminação do meio ambiente (Duó, 2010; PONTE, 2002; VAZ, 2009; BENVENUTI, *et al.* 2012.)

A montagem da célula eletroquímica para a eletrodegradação foto-assistida foi idêntica a utilizada para eletrólise da solução de NaCl, mantendo-se a corrente constante e com o diferencial da introdução de uma lâmpada UV - *Pen Ray*[®] - nos ensaios que continham a solução CENES.

Os ensaios de eletrodegradação realizados nesta etapa do trabalho, que variaram de 30 à 180 minutos, estão esquematizados na Figura 13.

Figura 13: Esquema de realização da eletrodegradação para e seus respectivos tempos.



Fonte: Do autor, 2016.

4.5 ANÁLISES

4.5.1 DQO E COT

Foram realizadas análises de Demanda Química de Oxigênio (DQO) através do método colorimétrico em refluxo fechado e leitura em espectrofotômetro - Biospectro SP-220 - (APHA/AWWA/WEF, 1999), e de Carbono Orgânico Total (COT) com o intuito de avaliar a redução da matéria orgânica das soluções. As análises de COT foram realizadas em um analisador de carbono *Sievers Innov Ox, General Electric Company* (Processo FAPESP n. 2014/02739-6) que pertence ao Laboratório de Desenvolvimento de Tecnologias Ambientais, do Instituto de Química de São Carlos (USP).

Estes métodos são empregados para avaliar o conteúdo de orgânicos presentes na amostra. A DQO é a medida da quantidade de oxigênio necessária para oxidar quimicamente a matéria orgânica. Por sua vez, o COT é um teste direto para revelar a expressão do total do conteúdo orgânico, porém não substitui a DQO. Na maior parte das amostras líquidas, há

mais conteúdo de carbono inorgânico (IC) do que de carbono orgânico. A interferência de carbono inorgânico pode ser compensada medindo-se separadamente o carbono total (TC) e o IC (APHA/AWWA/WEF, 1999).

4.5.2 Fitotoxicidade

A fim de se verificar a toxicidade da solução inicial e tratada, nos diferentes processos, realizaram-se testes fitotxicológicos baseando-se no método de *Spearman-Karber* ajustado (HAMILTON *et al.*, 1977) utilizando como organismo-teste sementes de alface (*Lactuca sativa*).

A fitotoxicidade, expressada pela CE_{50} , indica qual é a concentração da amostra testada, em que a taxa de germinação das sementes é reduzida em 50%, sendo que quanto menor o valor de CE_{50} , maior a toxicidade.

O ensaio com *Lactuca sativa* é agudo (120 horas) e largamente utilizado devido a sua sensibilidade a agentes químicos, rápida germinação e baixo custo. Com este ensaio é possível avaliar os efeitos fitotóxicos de compostos puros ou de misturas complexas no processo de germinação das sementes e no desenvolvimento das plântulas durante os primeiros dias de crescimento (VALENTIM; DEZOTTI, 2008; SIMÕES *et al.* 2013).

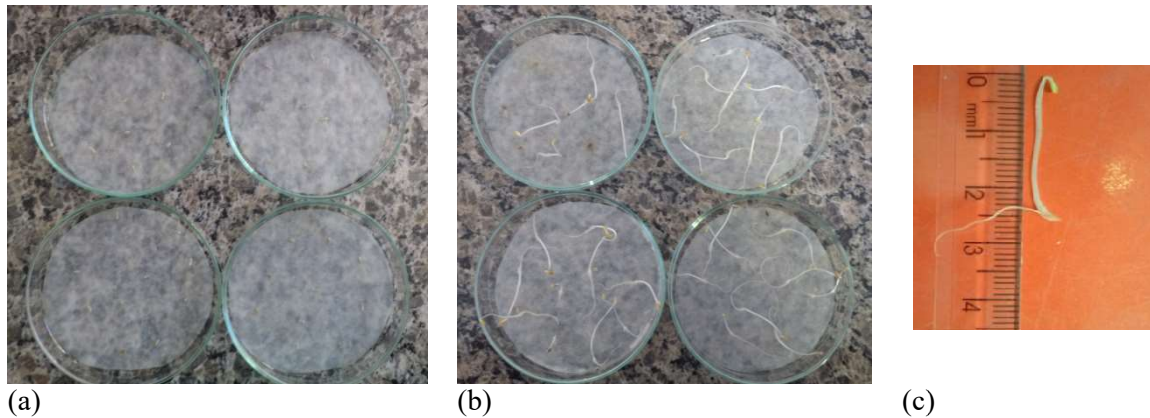
O teste de ecotoxicidade foi realizado para todas as degradações desta pesquisa com o intuito de se observar a possível geração de compostos tóxicos durante a degradação. Estas análises foram realizadas de acordo com a metodologia proposta por Ortega *et al.* (1996) e Rossi e Beltrami (1998) no Laboratório de Desenvolvimento de Tecnologias Ambientais (LDTAmb/IQSC/USP).

Utilizaram-se sementes de *Lactuca sativa*, do tipo baba de verão (manteiga) da marca Isla Pack[®]. As sementes foram lavadas com uma solução 0,1% de hipoclorito de sódio por 20 min e em seguida enxaguadas com água mineral por 10 min por duas vezes. Dez sementes foram colocadas sobre um papel de filtro embebido em 2 mL de amostra, dentro de uma placa de Petri. Esta etapa foi realizada para 5 diferentes concentrações de amostra (100, 70, 50, 30 e 10%) em quadruplicata. As sementes foram incubadas por 120 h (no escuro e a $24 \pm 1^\circ\text{C}$). Após esse período, mediu-se o hipocótilo das sementes que germinaram e calculou-se o índice de germinação de cada amostra (ROSSI; BELTRAMI, 1998; ORTEGA *et al.*, 1996).

A Figura 14 ilustra as diferentes etapas do teste: (a) placa de Petri com as 10 sementes de *Lactuca sativa* separadas no papel de filtro embebido com a solução a ser testada; (b)

placas de Petri após o período de incubação, com as sementes germinadas; e (c) medição do hipocótilo (parte da plântula entre a radícula e o cotilédone).

Figura 14: Detalhes do teste de fitotoxicidade com sementes de *Lactuca sativa*:(a) início do teste; (b) após período de incubação; e (c) medição do hipocótilo.



(a) Fonte: Do autor, 2016.

Ao término do período de incubação, mediu-se o comprimento do hipocótilo das sementes que germinaram. Calculou-se o Índice de Germinação, IG(%), conforme mostrado na Equação 10, onde G_A é o número de sementes que germinaram, L_A é o comprimento dos hipocótilos nas amostras, G_C é o número de sementes que germinaram no controle e L_C é o comprimento dos hipocótilos no controle (ORTEGA *et al.*, 1996). O número de sementes que germinam e os respectivos comprimentos dos hipocótilos são inversamente proporcionais à ecotoxicidade de uma amostra.

$$IG (\%) = \frac{(G_A \times L_A)}{(G_C \times L_C)} \times 100 \quad (10)$$

4.5.3 Absorção Atômica

O níquel foi determinado em espectrofotômetro de absorção atômica com chama modelo GBC 932AA, com lâmpada de catodo oco, comprimento de onda (λ) de 285,2 nm, fenda (ϕ) de 0,7 nm, tempo de integração de 1 segundo e chama oxidante de ar/acetileno. O método de análise usado baseou-se em estudos prévios desenvolvidos no laboratório LabFert Análises Ltda e nas recomendações do manual do equipamento.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

5.1.1 Planejamento fatorial 2²

Após os procedimentos de eletrólise realizados de acordo com a matriz experimental gerada pelo programa *Statistica*® 7.0, os resultados de ECL (variável dependente) foram inseridos na mesma matriz e apresentados na Tabela 4.

Tabela 4: Matriz do planejamento fatorial 2² (Fatores, níveis e resultados).

Ensaio	Replicatas	Corrente (mA)	Concentração de NaCl (g L ⁻¹)	ECL (mg L ⁻¹)
1	1	50,000	50,000	3,545
2	1	100,000	50,000	7,799
3	1	50,000	100,000	3,545
4	1	100,000	100,000	10,281
5	2	50,000	50,000	3,545
6	2	100,000	50,000	7,090
7	2	50,000	100,000	3,545
8	2	100,000	100,000	8,508
9	3	50,000	50,000	3,545
10	3	100,000	50,000	7,799
11	3	50,000	100,000	3,191
12	3	100,000	100,000	10,635

De posse dos dados necessários, deu-se início a análise estatística do experimento para identificar a significância de cada variável independente na resposta (produção de ECL), assim como o efeito de suas interações.

Os valores de p referentes à Análise de Variância (ANOVA) (Tabela 5) foram utilizados como uma ferramenta para avaliar a significância estatística de cada um dos coeficientes, que por sua vez podem indicar o padrão das interações entre as variáveis. Para que haja significância estatística, os valores de p devem ser menores que 0,05.

Os dados obtidos demonstram com 95% de confiança que tanto a corrente aplicada, a concentração de NaCl, quanto o efeito da interação entre as duas variáveis, influenciam na produção de ECL.

Tabela 5: Análise de Variância (ANOVA) referente ao planejamento fatorial 2².

	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Média dos quadrados	F	p
(1) Corrente (mA)	92,535	1	92,535	1474,052	0,000000
(2) Concentração de NaCl (g L ⁻¹)	6,034	1	6,034	96,113	0,000010
Interação 1x2	7,079	1	7,079	112,773	0,000005
Erro	0,502	8	0,063		
Total Soma dos quadrados	106,150	11			

R² = 0,99527; Ajuste: 0,99349

Na Tabela 6 se encontram os efeitos lineares dos parâmetros e sua interação na avaliação do variável resposta; os valores em negrito indicam que o fator ou a interação é significativo para um nível de confiança de 95% ($p \leq 0,05$).

Tabela 6: Efeitos estimados e interação calculados para a variável dependente.

	Efeito	Erro puro	t(8)	p	-95,%	+95,%	Coef.
Média/Interc.	6,263	0,072	86,590	0,00000	6,096	6,430	6,263
(1) Corrente (mA)	5,554	0,145	38,393	0,00000	5,220	5,887	5,554
(2) Concentração de NaCl (g L ⁻¹)	1,418	0,145	9,804	0,00001	1,085	1,752	1,418
Interação 1x2	1,536	0,145	10,619	0,00001	1,203	1,870	1,536

Com os dados expressados nas Tabelas 6 e 7, permitem a estimativa e validação do modelo matemático (Equação 11):

Tabela 7: Coeficientes de regressão para as variáveis em estudo.

	Regressão	Erro Padrão	t(8)	P	-95,%	+95,%
Média/Interc.	2,718	0,723	3,76	0,006	1,050	4,386
(1) Corrente (mA)	0,019	0,009	2,07	0,073	-0,002	0,040
(2) Concentração de NaCl (g L ⁻¹)	-0,064	0,009	-6,97	0,000	-0,085	-0,043
Interação 1x2	0,001	0,000	10,62	0,000	0,001	0,001

$$ECL = 717666667 + 0,01890666667.X - 0,06380666667.Y + 0,001228933333.X.Y \quad (11)$$

onde:

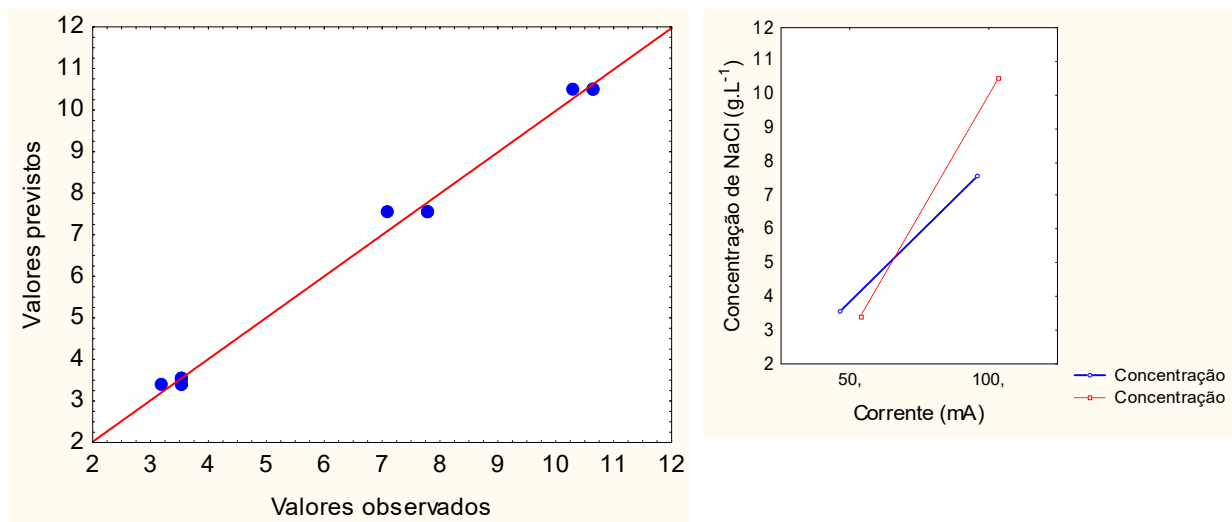
X = Corrente (mA) e,

Y = Concentração de NaCl (g L⁻¹)

Através da análise de regressão foi possível obter um modelo com um ótimo ajuste $R^2 = 0,99527$, indicando que 99,53% da variação na resposta média é explicada pelos parâmetros de entrada.

É possível notar, na Figura 15 a correlação entre os valores previstos pelo modelo e os valores observados, onde os pontos experimentais se ajustaram bem ao modelo obtido.

Figura 15: Gráficos dos valores observados *versus* valores previstos e das medidas marginais.

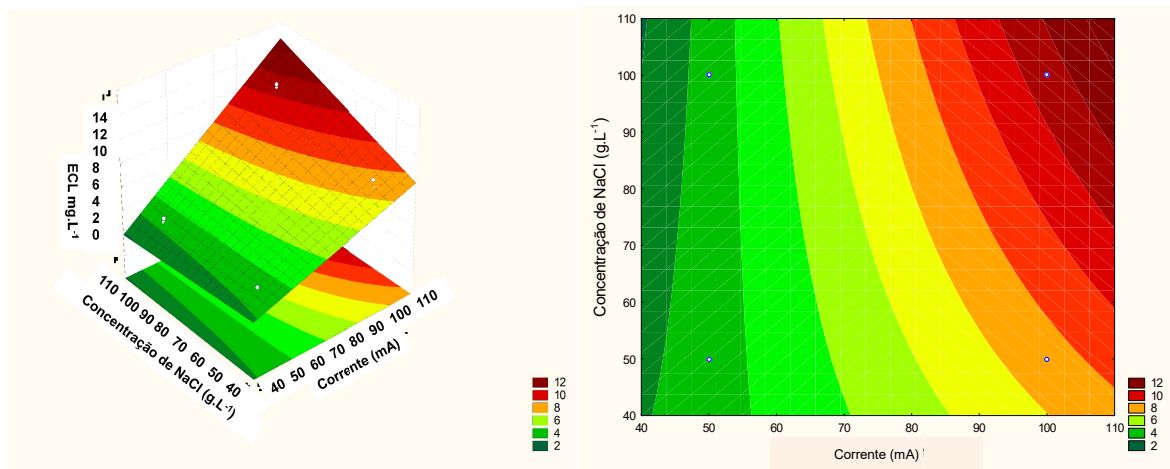


Fonte: Do autor, 2016.

Com base nas médias marginais, se as linhas em ambos os gráficos fossem paralelas, o efeito da interação não seria importante para os níveis escolhidos para o trabalho. Analisando as médias marginais ao lado direito da Figura 15, nota-se que a produção de ECL é maior no nível superior da corrente.

Os valores das legendas das Figuras 16 e 17 são valores fixados para a variável resposta (ECL). Cada curva de nível corresponde a uma altura particular da superfície de resposta e, ao longo de cada curva o valor da variável resposta é constante. Com base nas Figuras 16 e 17 conclui-se, estatisticamente, que há aumento na produção de ECL com o aumento dos valores das variáveis e que os melhores resultados seriam obtidos em valores de corrente superiores a 100 mA.

Figura 16: Superfície de resposta entre a corrente aplicada (mA) e a concentração de NaCl (g L⁻¹) para a concentração de ECL.

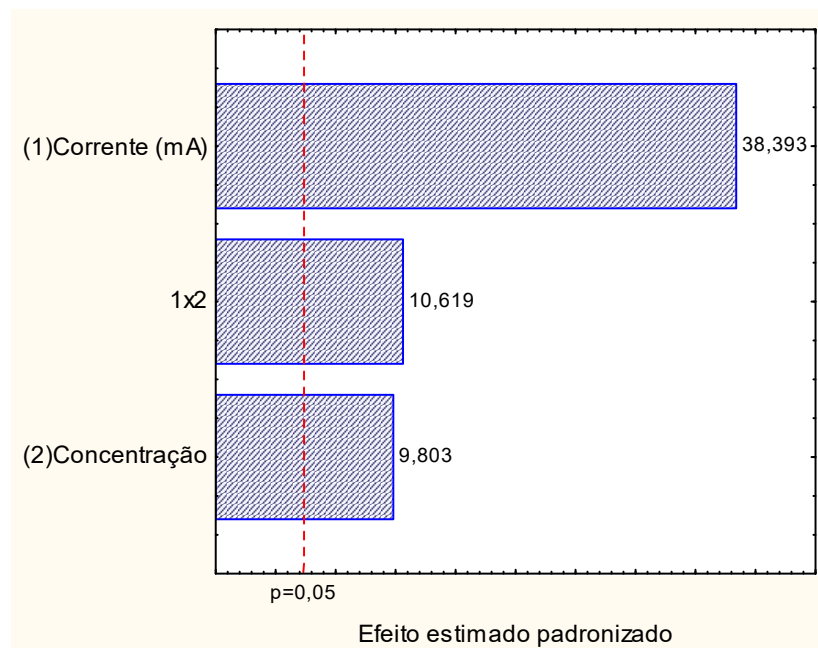


Fonte: Do autor, 2016.

Evidencia-se também que o processo é mais sensível às variações de corrente do que a mudanças de concentração de eletrólito suporte.

A Figura 18 apresenta o gráfico de Pareto, indicando em ordem decrescente de magnitude os efeitos que foram significativos para a produção de ECL. A linha tracejada vertical indica o limite do nível de significância de 95% considerado.

Figura 18: Gráfico de Pareto em função dos valores dos efeitos.



Fonte: Do autor, 2016.

A partir desta figura é possível perceber que o efeito da corrente, interação entre os fatores e concentração do eletrólito suporte, nessa sequência, possuem significância estatística.

5.1.2 Planejamento composto central

Após análise da significância das duas variáveis de entrada e seus respectivos níveis, foi feito o Planejamento Composto Central (PCC) objetivando verificar a existência de termos quadráticos no modelo de regressão, ou seja, verificar a curvatura do plano.

No que diz respeito à esta etapa de otimização, os níveis inferiores (-) e superiores (+) foram mantidos devido aos resultados satisfatórios apresentados no Planejamento Fatorial 2^2 , sendo acrescentados pontos centrais e axiais. Para fins de reprodutibilidade, os ensaios foram feitos em replicata, totalizando 39 experimentos (Tabela 8).

Tabela 8: Matriz do Planejamento Composto Central.

Ensaio	Replicatas	Corrente (mA)	Concentração de NaCl (g L^{-1})
1	1	50,000	50,000
2	1	50,000	100,000
3	1	100,000	50,000
4	1	100,000	100,000
5	1	43,322	75,000
6	1	106,678	75,000
7	1	75,000	43,322
8	1	75,000	106,678
9	1(C)	75,000	75,000
10	1(C)	75,000	75,000
11	1(C)	75,000	75,000
12	1(C)	75,000	75,000
13	1(C)	75,000	75,000
14	2	50,000	50,000
15	2	50,000	100,000
16	2	100,000	50,000
17	2	100,000	100,000
18	2	43,322	75,000
19	2	106,678	75,000
20	2	75,000	43,322
21	2	75,000	106,678
22	2(C)	75,000	75,000
23	2(C)	75,000	75,000
24	2(C)	75,000	75,000
25	2(C)	75,000	75,000
26	2(C)	75,000	75,000

27	3	50,000	50,000
28	3	50,000	100,000
29	3	100,000	50,000
30	3	100,000	100,000
31	3	43,322	75,000
32	3	106,678	75,000
33	3	75,000	43,322
34	3	75,000	106,678
35	3(C)	75,000	75,000
36	3(C)	75,000	75,000
37	3(C)	75,000	75,000
38	3(C)	75,000	75,000
39	3(C)	75,000	75,000

O procedimento de quantificação da concentração de ECL foi realizado após uma hora de eletrólise, seguindo a mesma metodologia da primeira etapa, através da titulação iodométrica. Os resultados foram apresentados na Tabela 9.

Tabela 9: Matriz do Planejamento Composto Central e resultados.

Ensaio	Replicatas	Corrente (mA)	Concentração de NaCl (g L ⁻¹)	ECL (mg L ⁻¹)
1	1	50,000	50,000	3,191
2	1	50,000	100,000	3,545
3	1	100,000	50,000	7,09
4	1	100,000	100,000	10,635
5	1	43,322	75,000	7,09
6	1	106,678	75,000	14,18
7	1	75,000	43,322	7,09
8	1	75,000	106,678	4,963
9	1(C)	75,000	75,000	9,217
10	1(C)	75,000	75,000	10,635
11	1(C)	75,000	75,000	10,635
12	1(C)	75,000	75,000	10,635
13	1(C)	75,000	75,000	10,635
14	2	50,000	50,000	3,191
15	2	50,000	100,000	3,545
16	2	100,000	50,000	7,09
17	2	100,000	100,000	10,281
18	2	43,322	75,000	7,09
19	2	106,678	75,000	14,18
20	2	75,000	43,322	7,09
21	2	75,000	106,678	4,963
22	2(C)	75,000	75,000	10,635
23	2(C)	75,000	75,000	9,217
24	2(C)	75,000	75,000	9,217
25	2(C)	75,000	75,000	10,635
26	2(C)	75,000	75,000	10,635

27	3	50,000	50,000	3,191
28	3	50,000	100,000	3,545
29	3	100,000	50,000	7,09
30	3	100,000	100,000	10,635
31	3	43,322	75,000	7,09
32	3	106,678	75,000	14,18
33	3	75,000	43,322	7,09
34	3	75,000	106,678	4,963
35	3(C)	75,000	75,000	10,635
36	3(C)	75,000	75,000	10,635
37	3(C)	75,000	75,000	10,635
38	3(C)	75,000	75,000	10,635
39	3(C)	75,000	75,000	10,635

A tabela ANOVA (Tabela 10), juntamente com a dos efeitos (Tabela 9), mostrou que apenas o parâmetro concentração de NaCl teve seu efeito quadrático significativo, para um nível de significância de 0,05. A densidade de corrente não mostrou nenhum efeito significativo na resposta para quadráticos. O parâmetro concentração de NaCl (linear), também não se mostrou estatisticamente significativo.

Tabela 10: Análise de Variância (ANOVA) referente ao planejamento composto central.

	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Média dos quadrados	F	P
(1)Corrente (mA)(L)	164,002	1	164,002	150,032	0,0000
Corrente (mA)(Q)	2,826	1	2,826	2,585	0,1173
(2)Concentração de NaCl (g L ⁻¹)(L)	0,490	1	0,490	0,448	0,5075
Concentração de NaCl (g L ⁻¹)(Q)	168,211	1	168,211	153,883	0,0000
1L x 2L	7,082	1	7,082	6,479	0,0157
Erro	36,072	33	1,093		
Total Soma dos quadrados	378,685	38			

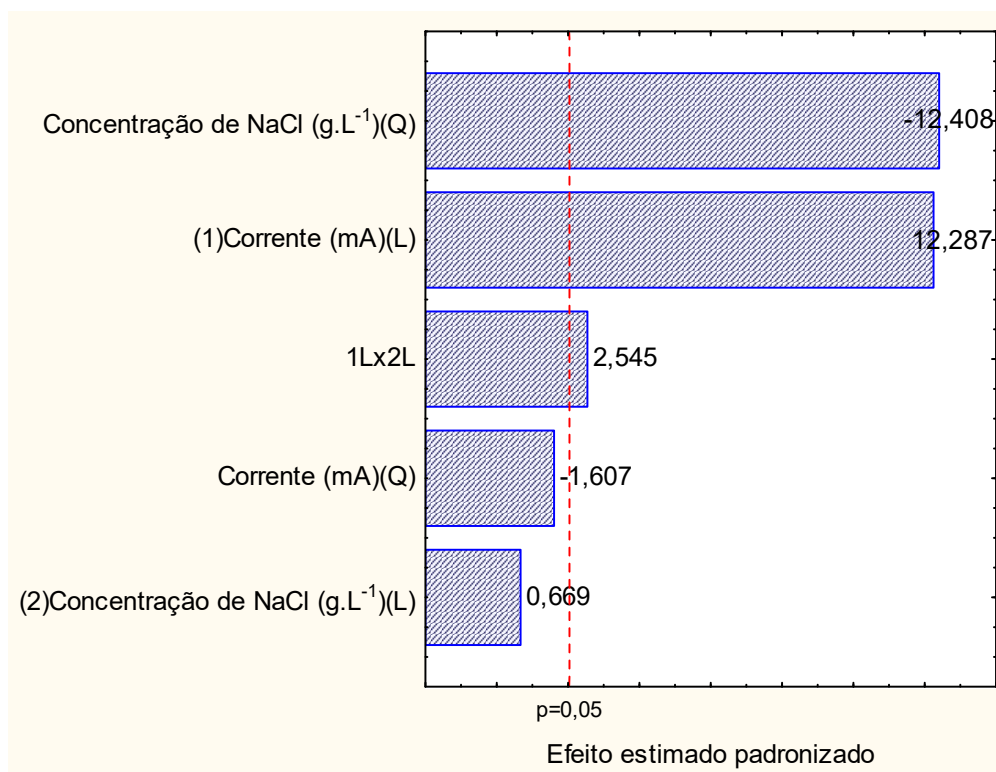
R² = 0,90474; Ajuste: 0,89031

A Tabela 11 apresenta a estimativa dos efeitos principais individuais e de interação e seus respectivos coeficientes para esse experimento, reafirmando com 95% de confiança, que não há importância estatística para a densidade de corrente (Q) e para concentração de NaCl (L), devido aos valores de p<0,05.

Tabela 11: Efeitos estimados para as variáveis em estudo.

	Efeito	Erro padrão	t(33)	p	-95,%	+95,%	Coef.
Média/Interc.	10,483	0,267	39,200	0,0000	9,939	11,027	10,483
Concentração de NaCl (g L ⁻¹)(Q)	-6,595	0,531	-12,405	0,0000	-7,677	-5,513	-3,297
(1)Corrente (mA)(L)	5,506	0,449	12,248	0,0000	4,592	6,421	2,753
1L x 2L	1,536	0,603	2,545	0,0157	0,308	2,764	0,768
Corrente (mA)(Q)	-0,854	0,531	-1,608	0,1173	-1,936	0,226	-0,427
(2)Concentração de NaCl (g L ⁻¹)(L)	0,301	0,449	0,669	0,5075	-0,613	1,215	0,150

O gráfico de Pareto (Figura 19) ratifica a influência positiva (efeito negativo observado no planejamento) da densidade de corrente e da concentração de NaCl na resposta, ou seja, há produção significativa ($p \leq 0,05$) de ECL com o aumento da densidade de corrente e da concentração do eletrólito suporte, sendo, porém, esta última a variável de menor efeito.

Figura 19: Gráfico de Pareto em função dos valores dos efeitos.

Fonte: Do autor, 2016.

Os pontos que levariam à máxima produção de ECL seriam facilmente calculados pelo programa *Statistica*® 7.0, porém a Tabela 12 mostra que o fator densidade de corrente, por não apresentar significância estatística para o termo quadrático, ficou fora da faixa experimental estabelecida.

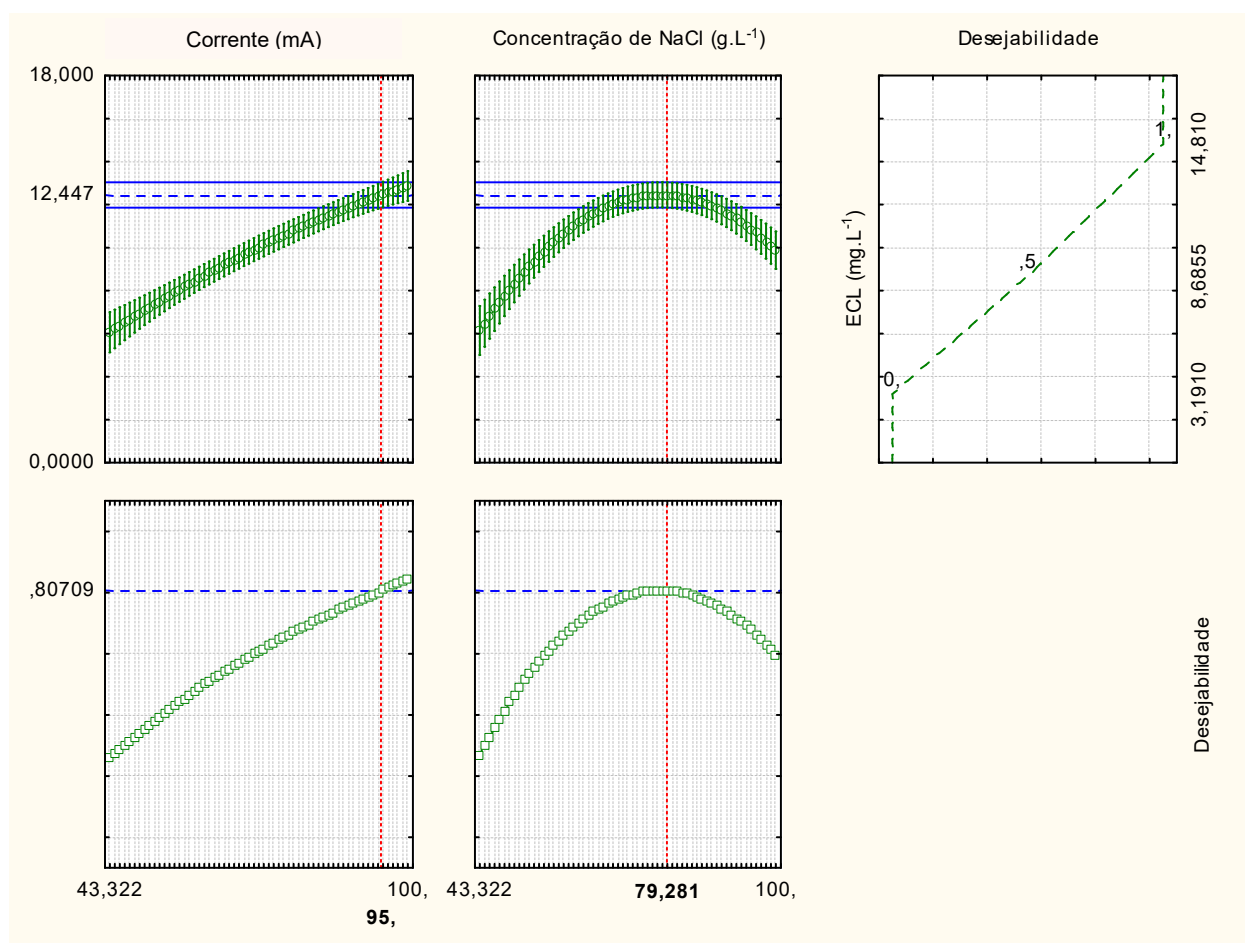
Tabela 12: Valores críticos para a produção máxima de ECL (15,500 mg L⁻¹).

	Observado	Crítico	Observado
Corrente (mA)	43,32241	165,4973	106,6776
Concentração de NaCl (g L ⁻¹)	43,32241	86,1117	106,6776

Sendo assim, a análise dos valores ótimos para os parâmetros investigados foi realizada pela metodologia de otimização simultânea, empregando-se a função de desejabilidade. O método *Desirability* é um método utilizado para determinar as melhores condições de ajuste de processo, tornando possível a otimização simultânea de múltiplas respostas. Com isso, as melhores condições das respostas são obtidas simultaneamente, minimizando-se, maximizando-se ou buscando-se valores nominais de especificações, dependendo da situação mais conveniente para o processo (Wang & Wan, 2009).

A Figura 20 mostra o gráfico dos perfis dos valores otimizados, a função desejabilidade e os valores otimizados dos dois parâmetros experimentais escolhidos.

Figura 20: Perfil dos valores preditos/otimizados e da desejabilidade para o planejamento composto central.



Fonte: Do autor, 2016.

Observando a Figura 20, verifica-se que os dois primeiros perfis são relativos à variação sinal/ruído com cada fator. O terceiro perfil mostra a desejabilidade da razão sinal/ruído, ou seja, a faixa de resposta de desejabilidade aceitável ($0 \leq d_i \leq 1$).

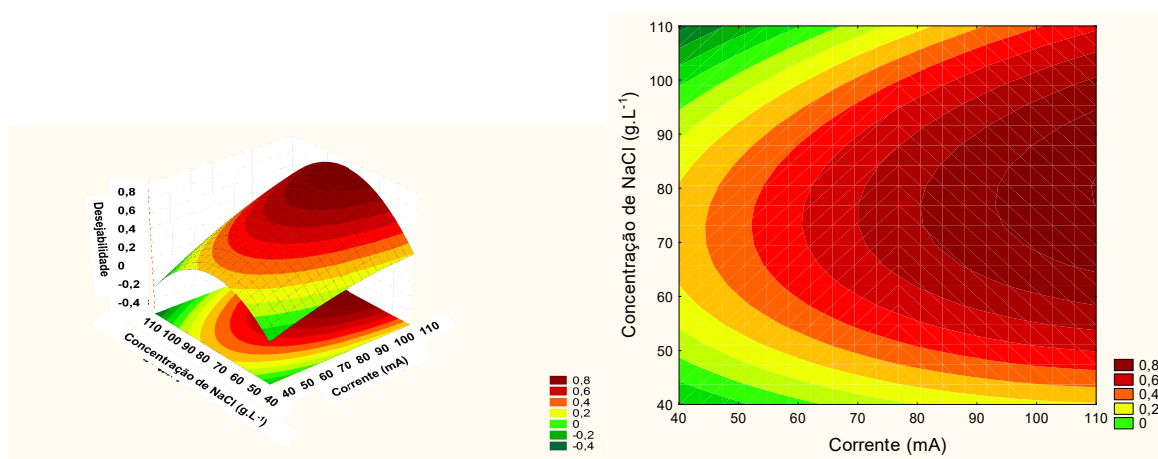
Quanto maior o valor da desejabilidade, mais apropriada é a resposta do sistema, ou seja, maior é a sensibilidade, sendo que o valor máximo de desejabilidade é a condição otimizada do sistema.

Os dois últimos perfis mostram a desejabilidade individual para cada fator e a desejabilidade global igual a 0,80709.

As linhas verticais em vermelho presentes nos gráficos correspondem aos valores ótimos dos parâmetros estudados, sendo, 95 mA para a corrente aplicada e 79,281 g L⁻¹ para a concentração de NaCl.

Em conformidade com a Figura 20, a Figura 21 mostra a curva de nível e superfície de contorno da função de desejabilidade, e as combinações das duas variáveis experimentais investigadas. Observa-se que foi alcançado um ponto de máximo, representado pela região em vermelho, correspondente aos valores ótimos para produção de ECL.

Figura 21: Superfície de resposta da função desejabilidade global (à esquerda). Curvas de nível da função Desejabilidade global (D) (à direita).



Fonte: Do autor, 2016.

Depois de encontradas as melhores condições para os parâmetros, o próximo passo foi verificar a influência destes na resposta. Para isso foi realizada a eletrólise da solução aquosa de NaCl, em triplicata, em uma concentração de $79,281 \text{ g L}^{-1}$, aplicando-se uma corrente correspondente a 95 mA. Após 60 minutos de eletrólise foi retirada uma amostra para quantificação de ECL por titulação iodométrica.

A concentração média de ECL obtida foi $13,471 \text{ mg L}^{-1}$.

Como o funcionamento de uma célula eletrolítica se baseia nas leis de Faraday (A 1ª lei estabelece que as quantidades de material liberadas no anodo e no catodo são proporcionais as quantidades de energia elétrica utilizada. A 2ª lei define que, para uma mesma quantidade de energia elétrica, a quantidade de material liberado no ânodo e cátodo é proporcional às massas equivalentes das substâncias formadas, sendo a massa equivalente definida como a massa dividida pela valência (DE JARDIN JÚNIOR, 2006), pode-se obter a eficiência na produção de cloro, relacionando a quantidade de produto gerado

experimentalmente e a quantidade de produto que seria produzida em teoria, utilizando a seguinte equação:

$$W = (M/nF) \times (I.t) \quad (12)$$

onde,

W = quantidade teórica de produto formado;

M = massa molecular da espécie química formada

N = número de elétrons envolvidos na transferência

F = constante de Faraday

I = corrente aplicada

t = tempo de eletrólise

Relacionando as quantidades de cloro produzidas teoricamente e neste estudo, houve uma eficiência correspondente a 57,53%.

Os desvios de eficiência em relação a 100% podem estar associados a fatores químicos, como as reações secundárias que podem ter ocorrido na célula eletrolítica, e também a fatores físicos como problemas de mistura, convecção e difusão.

5.2 ELETRODEGRADAÇÃO FOTO-ASSISTIDA

5.2.1 DQO E COT

Finalizado o planejamento estatístico, deu-se início à eletrodegradação foto-assistida. Após os tempos estipulados para cada ensaio, foram retiradas amostras para avaliar a Demanda Química de Oxigênio e Carbono Orgânico Total.

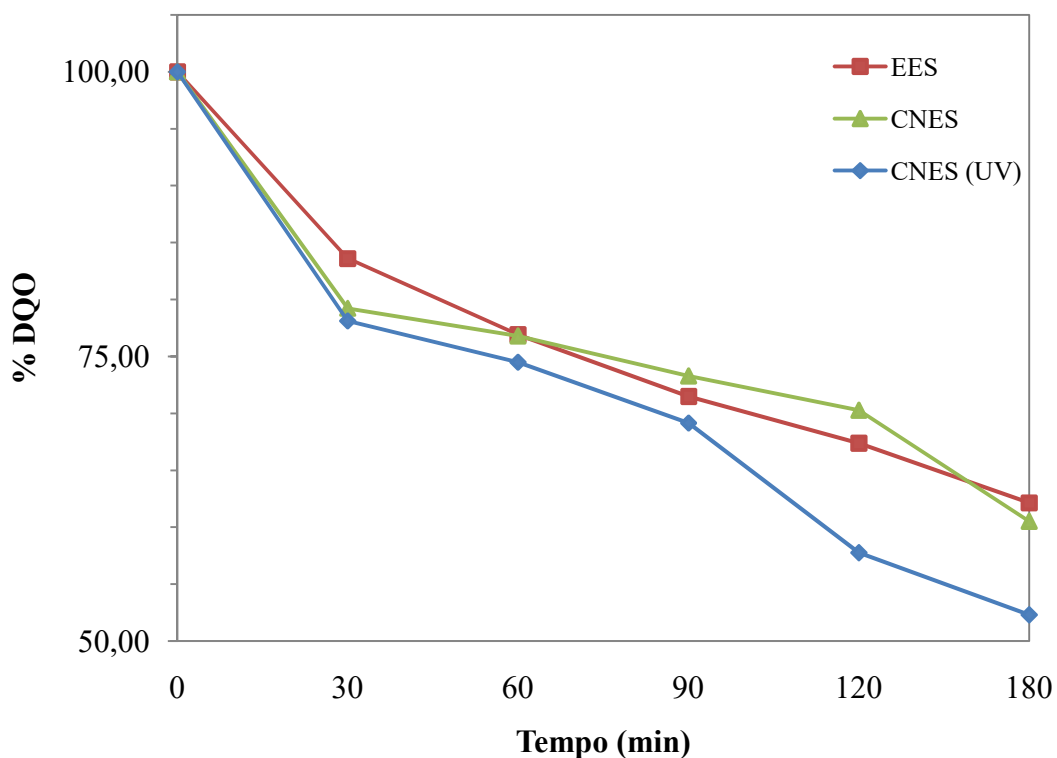
Os resultados obtidos pela análise de DQO estão apresentados na Tabela 13.

Tabela 13: Resultados para DQO para as amostras antes e após a eletrodegradação, expressas em $\text{mg O}_2 \text{L}^{-1}$.

Amostras	DQO
EES-0	450,244
EES-1	376,500
EES-2	346,334
EES-3	321,826
EES-4	303,357
EES-5	279,924
CNES-0	508,658
CNES-1	403,025
CNES-2	390,683
CNES-3	372,801
CNES-4	357,440
CNES-5	307,826
CNES(UV)-0	508,658
CNES(UV)-1	397,451
CNES(UV)-2	379,016
CNES(UV)-3	351,814
CNES(UV)-4	293,842
CNES(UV)-5	266,116

A Figura 22 mostra como a DQO, expressada em porcentagem, varia em função do tempo para as soluções EES, CENES e CENES (UV).

Figura 22: Valores comparativos de DQO em função do tempo, expressados em porcentagem.



Fonte: Do autor, 2016.

Analisando a Figura 22, percebe-se que a solução EES, constituída pelo eletrólito suporte e EDTA, apresentou uma redução de 37,83% com relação ao valor da DQO inicial, ao longo dos 180 minutos de eletrodegradação. Observa-se também que a maior redução ocorreu nos 30 primeiros minutos de experimento, de acordo com a inclinação da reta.

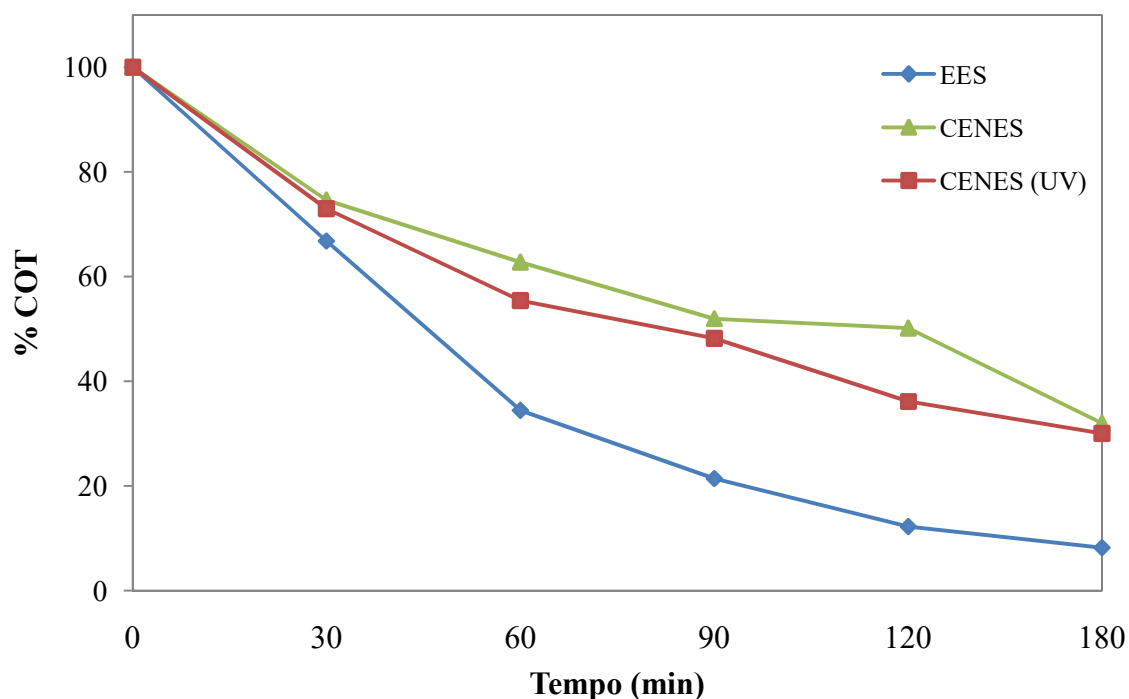
Ao comparar as soluções CENES e CENES (UV), que possuem a mesma composição (eletrólito suporte, EDTA e níquel), diferenciando-se na incidência de luz UV durante a eletrodegradação, houve redução de 47,68% para condição de irradiação e de 39,48% na condição de não-irradiação.

Com relação aos valores de COT encontrados (Tabela 14), havia nas amostras sem tratamento, 63,9 ppm (EES-0) , 66,6 ppm (CNES-0; CNES (UV)-0), que na Figura 23, são representados por 100% de COT.

Tabela 14: Medidas de COT, CT e CI para as amostras, expressados em mg L⁻¹.

Amostras	COT	CT	CI
EES-0	63,9	63,9	0
EES-1	42,7	47,2	4,55
EES-2	22	33,1	11,1
EES-3	13,7	26,7	13
EES-4	7,81	28,9	21,1
EES-5	5,25	38,7	33,4
CNES-0	66,6	66,7	0
CNES-1	49,7	50,1	0,4
CNES-2	41,8	41,9	0,1
CNES-3	34,6	35,2	0,59
CNES-4	33,4	33,5	0
CNES-5	21,3	23,9	2,62
CNES(UV)-0	66,6	66,7	0
CNES(UV)-1	48,6	48,7	0,12
CNES(UV)-2	36,9	38,3	1,39
CNES(UV)-3	32,1	33,2	1,09
CNES(UV)-4	24,1	24,1	0,02
CNES(UV)-5	20	23,1	3,08

Figura 23: Valores comparativos de COT em função do tempo, expressados em porcentagem.



Fonte: Do autor, 2016.

Com base na Figura 23, constatou-se que houve remoção de 91,79% de COT ao final de 180 minutos de eletrodegradação.

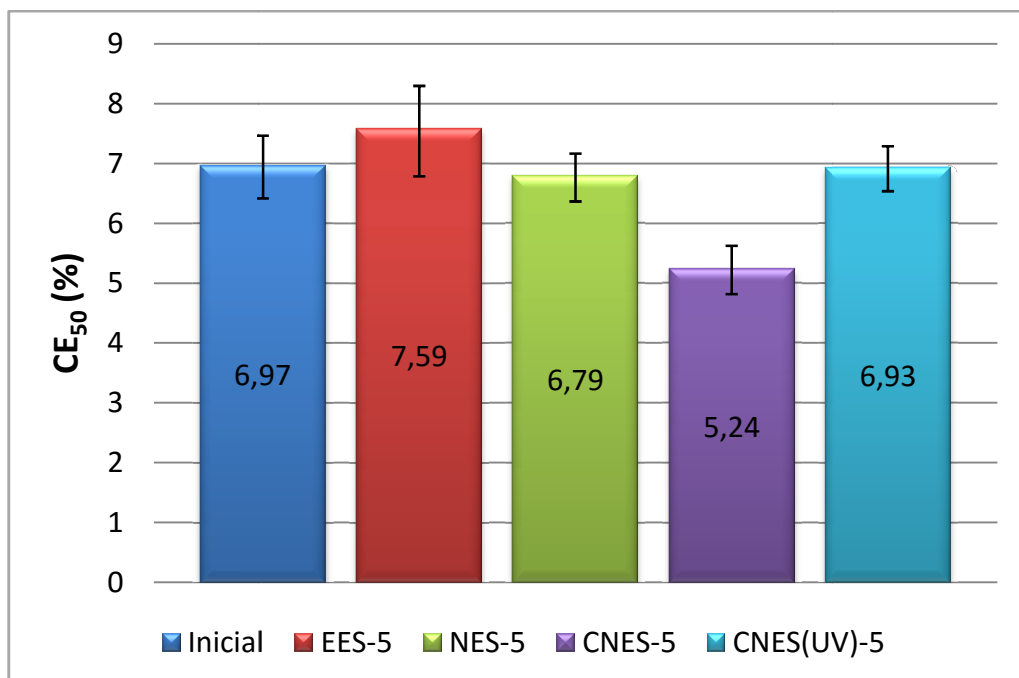
Comparando-se os resultados de CENES e CENES(UV), percebe-se maior remoção de COT quando há incidência de luz UV sobre o sistema. Entretanto, ao final de 180 minutos de experimento, praticamente não existe diferença entre os resultados.

O fato da redução de DQO e COT ser um pouco mais elevada nos sistemas assistidos por irradiação, envolve reações eletroquímicas indiretas mediadas por espécies ativas de cloro, assistidas por processos de conversão fotoquímica que levam à formação de espécies de maior poder oxidante, como radical cloro e hidroxila.

5.2.2 Fitotoxicidade

A fitotoxicidade, expressada pela $CE_{50}(\%)$, indica qual é a concentração do efluente adicionado no qual a taxa de germinação das sementes é reduzida em 50%, sendo que quanto menor o valor da $CE_{50}(\%)$ maior é a toxicidade. O índice de germinação das sementes foi determinado para o efluente puro (200 mg L^{-1} de EDTA-Ni(II)) e para as soluções tratadas após os tratamentos utilizados (EES, NES, CNES e CNES(UV)), obtendo resultados de $CE_{50}(\%)$ de $6,97^{+0,50}_{-0,55}$, $7,59^{+0,71}_{-0,80}$, $6,79^{+0,38}_{-0,42}$, $5,24^{+0,39}_{-0,42}$ e $6,93^{+0,36}_{-0,39}$, respectivamente, mostrados na Figura 24. Mostrando que os tratamentos utilizados não diminuíram a toxicidade do efluente puro, mas também não aumentaram a fitotoxicidade, mostrando que não houve a geração de produtos de degradação tóxicos a este organismo (*Lactuca sativa*).

Figura 24: Dados de Fitotoxicidade para cada processo.



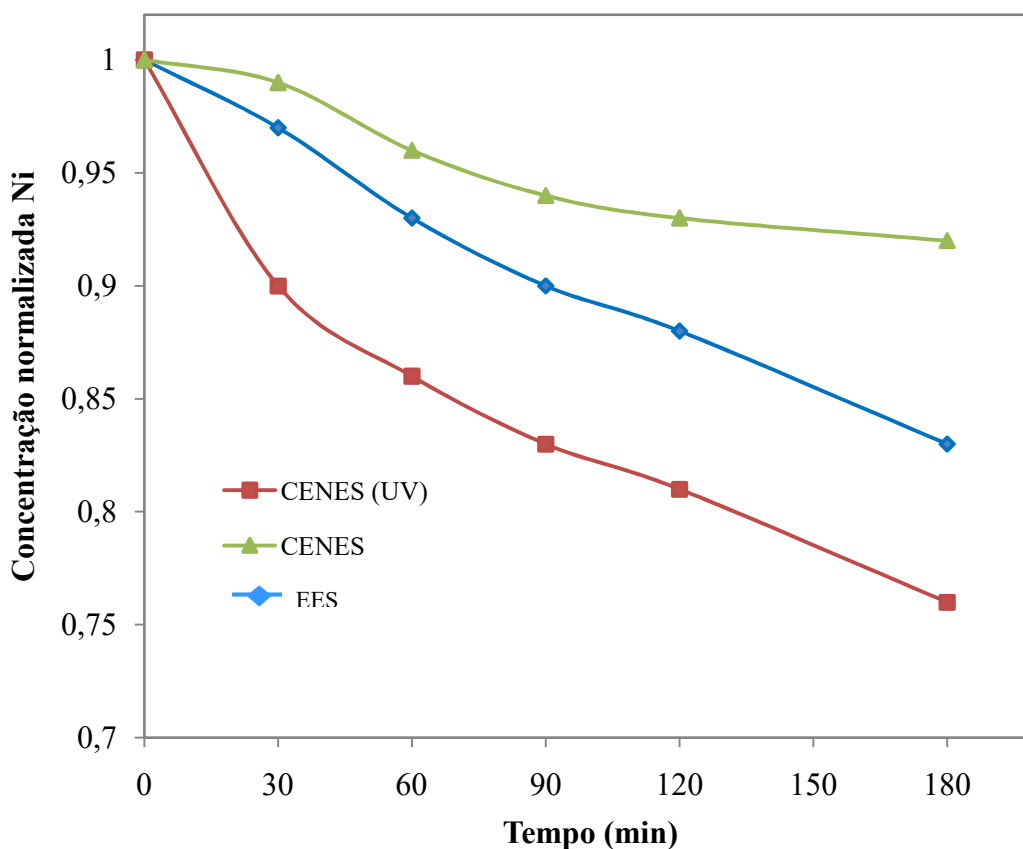
Fonte: Do autor, 2016.

O CNES, apesar de estar fora do erro, não tem uma variação significativa para falar que diminuiu a fitotoxicidade, quando comparado com a solução inicial.

5.2.3 Absorção Atômica

Para avaliar a recuperação de níquel no cátodo, montou-se o gráfico da variação da concentração normalizada em função do tempo.

Figura 25: Variação da concentração normalizada de níquel em solução em função do tempo obtida nos experimentos de eletrodegradação foto-assistida do EDTA-Ni.



Fonte: Do autor, 2016.

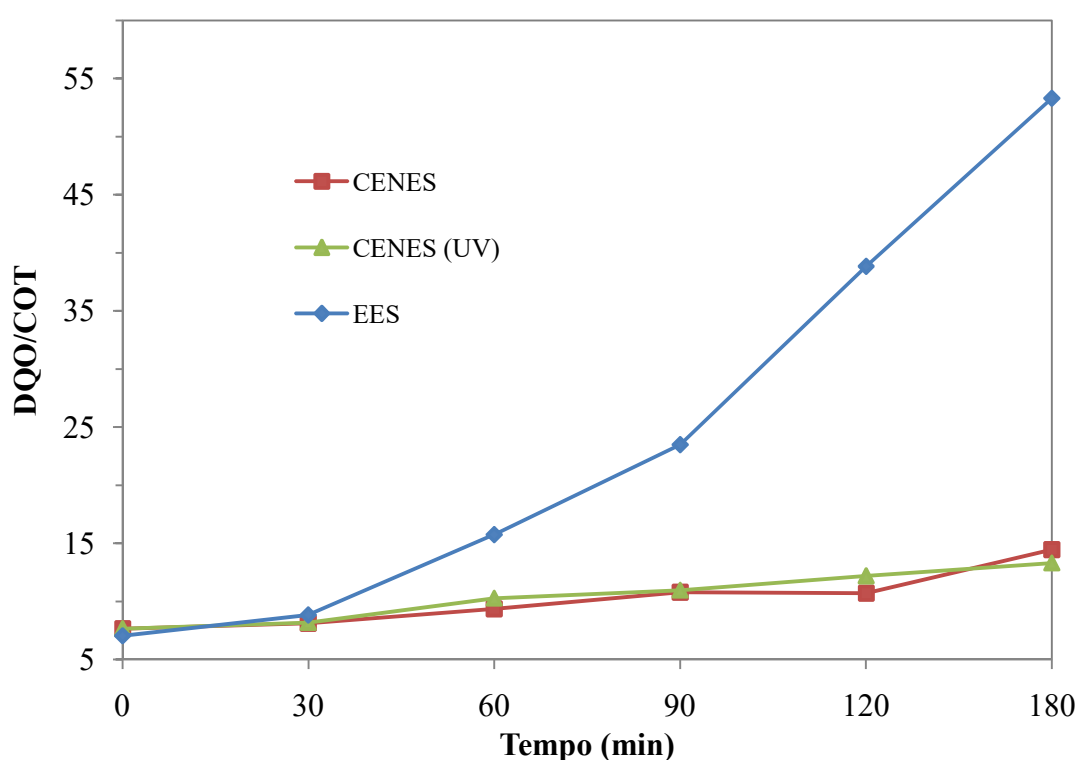
Através do resultado apresentado pela Figura 25, pode se confirmar que houve remoção do níquel em solução, através de sua eletrodeposição.

Para as soluções NES e CENES (UV) o níquel é recuperado mais rapidamente ao comparar-se com a solução CENES.

5.2.4 DQO/COT

Outro parâmetro importante é a razão DQO/COT porque fornece a informação de como as substâncias químicas presentes no meio se tornam mais oxidadas. Quanto menor essa razão, mais oxidada se encontra a amostra. A Figura 26 apresenta a razão DQO/COT em função do tempo de tratamento.

Figura 26: Relação DQO/COT após eletrodegradação em função do tempo.



Fonte: Do autor, 2016.

De acordo com Figura 26, pode-se dizer que as soluções CENES e CENES (UV), apresentaram comportamentos semelhantes para a susceptibilidade à oxidação da matéria orgânica em função do tempo, visto que possuem a mesma composição, diferindo apenas na incidência de luz UV durante a eletrodegradação. Por outro lado, a solução EES apresentou uma relação DQO/COT consideravelmente alta, possivelmente relacionada a uma elevada fração de cloretos em solução.

6 CONCLUSÕES

O planejamento estatístico foi uma ferramenta útil para alcançar uma região de máxima produção de Espécies de Cloro Livre, minimizando os erros sistemáticos e o número de experimentos para eletrodegradação.

Os valores de COT e DQO, mostraram que houve degradação do complexo, porém não ocorreu sua mineralização total.

Mesmo não ocorrendo a mineralização completa do complexo, os testes de Fitotoxicidade revelaram que não houve a geração de produtos de degradação tóxicos ao organismo-teste (*Lactuca sativa*).

Através da Absorção Atômica foi possível determinar a concentração de níquel em solução. Conforme a concentração de níquel era diminuída dentro da solução, aumentava-se a recuperação do metal no cátodo. Desta forma pode-se ratificar a degradação do complexo proporcionando a liberação do metal para eletrodeposição.

Outra maneira de comprovar a degradação do complexo foi por meio da relação DQO/COT, onde verificou-se que as substâncias presentes nas soluções tornaram-se mais oxidadas.

Com os resultados obtidos neste trabalho, foi possível concluir que para uma degradação mais eficiente do complexo EDTA-Ni, assim como para recuperação do níquel, é necessário que a eletrodegradação foto-assistida seja realizada em um intervalo de tempo superior a 180 minutos.

7 REFERÊNCIAS

- ADRIANO, D.C. **Trace elements in the terrestrial environment**. New York: Springer-Verlag, 533p., 1986.
- ALVES, Suellen A. *et al.* OXIDAÇÃO ELETROQUÍMICA DO HERBICIDA TEBUTIURON UTILIZANDO ELETRODO DO TIPO DSA[®]. **Química Nova**, v. 35, n. 10, p. 1981-1984, 2012.
- AGOSTINHO, S. M. *et al.* O eletrólito suporte e suas múltiplas funções em processos de eletrodo. **Química nova**, v. 27, p. 813-817, 2004.
- ALVES, Patricia Aparecida. **Tratamento Eletroquímico e Eletroquímico Foto-Assistido na Degradação de Efluentes da Indústria Têxtil**. Tese de Doutorado. 2010. Universidade de São Paulo.
- BARIOTO, V. D. C. R. **Influência do contra-íon usado na eletrossíntese do polipirrol em sua resposta como biossensor eletroquímico após a imobilização da polifenol oxidase**. Tese de Doutorado. 2009. Universidade de São Paulo.
- BARROS NETO, Benício de; SCARMINIO, Ieda Spacino; BRUNS, Roy Edward. **Como Fazer Experimentos**. 4. ed. Porto Alegre, Rs: Bookman, 2010. 413 p.
- Beltrami, M. and Rossi, D., Sediment ecological risk assessment: In situ and laboratory toxicity testing of Lake Orta sediments. **Chemosphere**, 37(14- 15), 2885 (1998).
- BENVENUTI, T. *et al.* Tratamento de efluentes de eletrodeposição de níquel por fotoeletrooxidação. **Escola de Minas. Ouro Preto**. v. 65, n. 3, p. 349-356, 2012.
- BERTAZZOLI, R.; PELEGRINI, R. Descoloração e degradação de poluentes orgânicos em soluções aquosas através do processo fotoeletroquímico. **Química Nova**, v. 25, n. 3, p. 477-482, 2002.
- BICKLEY, R. I. *et al.* A structural investigation of titanium dioxide photocatalysts. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 92, n. 1, p. 178-190, 1991.
- BRAGA, B. *et al.* **Introdução à engenharia ambiental**. 8. ed. São Paulo: Prentice Hall, 2002.
- BRITO, N. N.; SILVA, V. B. M. Processo oxidativo avançado e sua aplicação ambiental. **REEC-Revista Eletrônica de Engenharia Civil**, v. 3, n. 1, 2012.
- CALADO, V. **Planejamento de Experimentos usando o Statistica**. Editora E-papers, 2003. ISBN 8587922831.
- Carvalho, J. C. B., Orsine, J. V. C. 2011. Contaminação do Meio Ambiente por Fontes Diversas e os Agravos à Saúde da População. **Enciclopédia Biosfera** 7, 1107-1118.

CETESB. DIESEL, FIT – Ficha de Informação Toxicológica, 2012. Título da pesquisa disponível em <http://www.cetesb.sp.gov.br/userfiles/file/laboratorios/fit/diesel.pdf>. Acesso em 03/03/2016.

CHANG, L.-Y. A waste minimization study of a chelated copper complex in wastewater—treatability and process analysis. **Waste Management**, v. 15, n. 3, p. 209-220, 1995.

CHAUDHARY, A. J. *et al.* Simultaneous recovery of heavy metals and degradation of organic species—copper and ethylenediaminetetra-acetic acid (EDTA). **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 75, n. 5, p. 353-358, 2000.

COLOMBARI, R. R. **Aplicação de delineamento de experimentos para o processo de solda à projeção**. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal de Itajubá, UNIFEI, 2004.

COSTA, M. C. B.; ALMEIDA, C. **A importância do ensino da ferramenta de planejamento fatorial para estudantes de engenharia**. XXXIX Congresso Brasileiro de Educação em Engenharia, 2011.

CRUZ, Camila Lima; DE VASCONCELOS, Ana Cecília Feitosa; DE OLIVEIRA, Juliana Ribeiro Maia. Situação de Impacto Ambiental: um estudo em uma Indústria de Extração Mineral. **Qualitas Revista Eletrônica**, v. 15, n. 2, 2014.

DA SILVA BARCELLOS, T. **Eletro-oxidação do ácido maleico, utilizando diferentes composições de ânodos dimensionalmente estáveis**. Tese de Doutorado. 2009. Universidade de São Paulo.

DA SILVA, J. R. P. *et al.* Aplicação do Processo de Osmose Inversa Associado à Complexação com EDTA na Remoção de Ni^{2+} e Cu^{2+} de Águas Residuárias. **Sistemas & Gestão**, v. 9, n. 2, p. 182-192, 2014.

DAGHRIR, R.; DROGUI, P.; ROBERT, D. Photoelectrocatalytic technologies for environmental applications. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 238, p. 41-52, 2012.

DE ARAÚJO, K. S. *et al.* **Processos oxidativos avançados: fundamentos e aplicações no tratamento de águas residuais e efluentes industriais**.

DE JARDIN JÚNIOR, Roberto Nicolas. **Modelagem matemática de um processo industrial de produção de cloro e soda por eletrólise de salmoura visando sua otimização**. Tese de Doutorado. 2006. Universidade de São Paulo.

DNPM – Balanço Mineral Brasileiro NÍQUEL, 2001. Título da pesquisa disponível em <http://www.dnpm.gov.br/dnpm/paginas/balanco-mineral/arquivos/balanco-mineral-brasileiro-2001-niquel>. Acesso em 03/03/2016.

DO AMARAL, BRUNO ROCHETTI. **Degradação eletroquímica de desreguladores endócrinos: o hormônio metiltestosterona**. Tese de Doutorado. 2012. Instituto de Química de São Carlos.

DOMÈNECH, X.; JARDIM, W. F.; LITTER, M. I. Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes. **Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogênea**, cap, v. 1, 2001.

DONAIRE, P. P. R. **Tratamento de água subterrânea contaminada com BTEX utilizando fotocatalise heterogênea**. Tese de Doutorado. 2007. Universidade Estadual De Campinas.

Duó, Daniele Avilez. **Determinação do potencial tóxico de cobre e níquel e seus complexos com EDTA frente à *Daphnia similis***. Dissertação de mestrado. 2010. Universidade do Estado do Rio de Janeiro.

EGREJA FILHO, F.B. **Avaliação da ocorrência e distribuição dos metais pesados na compostagem de lixo domiciliar urbano**. 176p. Dissertação (Mestrado em Agronomia/ Agroquímica) - Universidade Federal de Viçosa, 1993.

FADIGAS, F. S.; AMARAL-SOBRINHO, N. M. B.; MAZUR, N.; ANJOS, L. H. C.; FREIXO, A. A. Concentrações naturais de metais pesados em algumas classes de solos brasileiros. **Bragantia**, v. 61, n.2, p. 151-159, 2002.

Fellenberg, G.; **Introdução aos Problemas da Poluição Ambiental**, Ed. Pedagógica e Universitária Ltda: São Paulo, 1980.

Figueiredo, Natale Marcello; **Tratamento de efluente sintético contendo níquel e zinco por biossorção utilizando *Sargassum filipendula***. Dissertação de mestrado – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Rio de Janeiro, 2013.

FLORÊNCIO, T.M.; MALPASS, G.R.P. A Brief Explanation about Environmental Licenses in Brazil. The Nexus. **American Chemical Society**. Sept/Oct. 2012.

Fornazari, A. L. T., Malpass, G. R. P., Miwa, D. W., & Motheo, A. J. **Aplicação da Degradação Eletroquímica de Efluentes Composto por Misturas de Fenol-Formaldeído**. 2nd International Workshop-Advances in Cleaner Production, 2009. p.20-22.

FREIRE, Renato Sanches *et al.* Novas tendências para o tratamento de resíduos industriais contendo espécies organocloradas. **Química nova**, v. 23, n. 4, p. 504-511, 2000.

FRANCISCO, Annelise. **Avaliação da toxicidade do cloreto de níquel utilizando *Allium cepa* como organismo teste**. 2011. 64 f. Trabalho de conclusão de curso (bacharelado e licenciatura - Ciências Biológicas) - Universidade Estadual Paulista, Instituto de Biociências de Rio Claro, 2011.

GERIKE, P.; FISCHER, W. A correlation study of biodegradability determinations with various chemicals in various tests. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 3, n. 2, p. 159-173, 1979.

GLEICK, P. H. **The world's water**. 2000-2001. Report on Freshwater Resources. Island Press, 2000. 315p.

GOYER, R. A. Toxic Effects of Metals. In: KLAASSEN, C.D. (Ed.). **Casarett & Doull's toxicology: The basic science of poisons**, New York: McGraw Hill, 1996. p. 691-736.

HAMILTON, M.A.; RUSSO, R.C.; THURSTON, R.V. Trimmed Spearman-Kärber method for estimating median lethal concentrations in toxicity bioassays. **Environmental Science & Technology**, Easton, v.11, n.7, p.714-719. 1977.

HAO, O. J.; KIM, H.; CHIANG, P.-C. Decolorization of wastewater. **Critical reviews in environmental science and technology**, v. 30, n. 4, p. 449-505, 2000.

HARRIS, D. C. **Análise química quantitativa**. Tradução de C. A. S. Riehl. Rio de Janeiro: LTC, 2001. 862 p.

HASHIMOTO, K.; IRIE, H.; FUJISHIMA, A. TiO₂ photocatalysis: a historical overview and future prospects. **Japanese journal of applied physics**, v. 44, n. 12R, p. 826, 2005.

HUANG, C. P.; DONG, C.; TANG, Z. Advanced chemical oxidation: its present role and potential future in hazardous waste treatment. *Waste Management*, v.13, p.361-377, 1993.

JÜTTNER, K.; Galla, U.; Schmieder, H.; “Electrochemical approaches to environmental problems in the process industry”; **Electrochimica Acta**; 45; 2575–2594; 2000.

KNAPIK, Luis Felipe Onisanti; ANDREATTA, Morgana. **Avaliação de toxicidade de três substâncias de referência ao microcrustáceo *Daphnia magna***. 2013. 65 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2013.

KRAFT, A. *et al.* Electrochemical water disinfection Part I: Hypochlorite production from very dilute chloride solutions. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 29, n. 7, p. 859-866, 1999.

LEE, S. S. *et al.* Green approach for photocatalytic Cu(II)-EDTA degradation over TiO₂: toward environmental sustainability. **Environ Sci Technol**, v. 49, n. 4, p. 2541-8, 2015.

MAGOSSI, L. R.; BONACELLA, Paulo Henrique. **Poluição das águas**. 11.ed São Paulo: Moderna, 1994. 56 p. (Coleção desafios).

MALPASS, G. R. P.; Miwa, D. W.; Machado, S. S.; Olivi, P.; Motheo, J.; **J. Hazard. Mater.** 2006, 137, 565.

MALPASS, G.R.P. ; MIWA, D.W. ; SANTOS, R.L. ; VIEIRA, E.M. ; MOTHEO, A.J. . Unexpected toxicity decrease during photoelectrochemical degradation of atrazine with NaCl. **Environmental Chemistry Letters**, v. 1, p. 1, 2011.

MONTAGNER, C. C.; PASCHOALINO, M. P.; JARDIM, W. F. Aplicação da fotocatalise heterogênea na desinfecção de água e ar. **Caderno temático**, v. 4, 2005

MATEUS, N. B.; BARBIN, D.; CONAGIN, A. Viabilidade de uso do delineamento composto central. **Acta Scientiarum. Technology**, v. 23, p. 1537-1546, 2008.

MELO, S. A. S. *et al.* Degradação de fármacos residuais por processos oxidativos avançados. **Química nova**, p. 188-197, 2009.

MONTGOMERY, Douglas C.; RUNGER, George C. **Estatística Aplicada e Probabilidade para Engenheiros**. 2. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2003.

MOURA, Dayanne Chianca de. **Aplicação de tecnologias eletroquímicas (oxidação via radicais hidroxila, oxidação mediada via cloro ativo e eletrocoagulação) para o tratamento de efluentes reais ou sintéticos**. 120f. Tese (Doutorado em Química) - Centro de Ciências Exatas e da Terra, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2014.

MUNIZ, D. H. D. F.; OLIVEIRA-FILHO, E. C. Metais pesados provenientes de rejeitos de mineração e seus efeitos sobre a saúde e o meio ambiente. **Universitas: Ciências da Saúde**, v. 4, n. 1, p. 83-100, 2008.

NAVES, F. L. **Utilização de processos oxidativos avançados no tratamento de efluentes a base de resina fenólica, proveniente de indústria de tintas e derivados**. Tese de Doutorado. 2009. Universidade de São Paulo.

NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Como Fazer Experimentos: Pesquisa e Desenvolvimento na Ciência e na Indústria**. 2. ed. Campinas: Editora da UNICAMP, 2003.

NOCERA, Eduardo de Carvalho. **Validação de processos na indústria de dispositivos médicos**. 2007. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia de Produção) – Universidade Federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora, 2007.

NOGUEIRA, R. F.; JARDIM, W. F. A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental. **Química nova**, v. 21, n. 1, p. 69-72, 1998.

NOWACK, B.; VANBRIESEN, J. M. Chelating agents in the environment. **Biogeochemistry of chelating agents**, p. 1-18, 2005.

NOWELL, L. H.; HOIGNÉ, J. Photolysis of aqueous chlorine at sunlight and ultraviolet wavelengths II. Hydroxyl radical production. **Water Research**, v. 26, n. 5, p. 599-605, 1992.

OLIVER, B. G.; CAREY, J. H. Photochemical production of chlorinated organics in aqueous solutions containing chlorine. **Environmental Science & Technology**, v. 11, n. 9, p. 893-895, 1977.

OVIEDO, C.; RODRÍGUEZ, J. EDTA: the chelating agent under environmental scrutiny. **Química Nova**, v. 26, n. 6, p. 901-905, 2003.

ORTEGA, M. C., Moreno, M. T., Ordovás, J. and Aguado, M. T., Behaviour of different horticultural species in phytotoxicity bioassays of bark substrates. **Sci. Hortic.** (Amsterdam, Neth.), 66(1- 2), 125 (1996).

PADOVAN, Rodrigo Nogueira. **Desempenho do acoplamento de um reator de lodo ativado à fotocatalise heterogênea (TiO₂/UV) no decoloramento de um efluente industrial**. 2010. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.

PAIVA, A. P. **Metodologia de Superfície de Resposta e Análise de Componentes Principais em otimização de processos de manufatura com múltiplas respostas correlacionadas**, Tese de Doutorado, UNIFEI, Itajubá, 2006.

PAIVA, EJ. **Otimização de Processos de Manufatura com múltiplas respostas baseada em índices de capacidade.** Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Itajubá, Itajubá, 2008.

PAUL CHEN, J.; LIM, L. L. Recovery of precious metals by an electrochemical deposition method. **Chemosphere**, v. 60, n. 10, p. 1384-92, Sep 2005.

PEREIRA, Régis da Silva. Poluição hídrica: causas e consequências. **Revista Eletrônica de Recursos Hídricos**, p. 20-36, 2004.

PONTE, H. D. A. **Tratamento de efluentes líquidos de galvanoplastia.** Evento de Extensão. 2002. Universidade Federal Do Paraná.

POVINELLI, J. **Ação dos metais pesados nos processos biológicos de tratamento de águas residuárias.** p.285. Tese (Livre Docência em Engenharia/Hidráulica e Saneamento) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo. São Carlos, 1987.

Ramos, Dayana Doffinger. **Estudo da degradação fotocatalítica do metilviologênio em nanopartículas de TiO₂ e TiO₂/Ag.** Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, Campo Grande, 2012.

ROBINSON, T.; CHANDRAN, B.; NIGAM, P. Removal of dyes from an artificial textile dye effluent by two agricultural waste residues, corncob and barley husk. **Environment International**, v. 28, n. 1, p. 29-33, 2002.

ROGERS, P. P. Water governance, water security and water sustainability. In: ROGERS, P. P. *et al.* (Ed.) **Water crisis: myth or reality?** London: Fundación Marcelino Botín, Taylor & Francis, 2006. p.3-36.

RUSSELL, J.B. **Química Geral**, v.2. 2 ed. São Paulo: Makron Books. 1994. 644p.

SAGGIORO, Enrico Mendes. **Efeito do dióxido de titânio na decomposição fotocatalítica de substâncias persistentes no ambiente: corantes têxteis e interferentes endócrinos.** Tese de Doutorado. Fundação Oswaldo Cruz. Escola Nacional de Saúde Pública Sergio Arouca. 2014.

SALAZAR, R. F. D. S. **Aplicação de processo oxidativo avançado (POA) como pré-tratamento de efluente de laticínio para posterior tratamento biológico.** Tese de Doutorado. 2009. Universidade de São Paulo.

SANTOS, A. B. K. D. **Desinfecção de águas pelo processo fotocatalítico utilizando eletrodos térmicos de dióxido de titânio para inativação de *Escherichia coli* e *Staphylococcus aureus*.** Dissertação de mestrado. 2008. Universidade Estadual Paulista.

SANTOS, Carmenlucia. **Prevenção a poluição industrial: Identificação de oportunidades, análise dos benefícios e barreiras.** Tese de Doutorado. 2005. Universidade de São Paulo.

SAMPAIO, Carlos Antonio Freire. **Avaliação comparativa de propriedades geradas pelos processos de soldagem TIG e brasagem em uma liga odontológica à base de Ni-Cr.** 2009. Tese de Doutorado. Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Faculdade de Odontologia.

SILVA, Jefferson Santos da. **Redução fotocatalítica de Hg (II) e remoção de corantes em águas residuais**. 2012. Dissertação (mestrado) - Universidade Federal da Bahia, Instituto de Química, Salvador.

Silva PS. **Avaliação da toxicidade e genotoxicidade das águas do rio Criciúma (sc) utilizando como organismos bioindicadores *Artemia sp.*, *Daphnia magna* e *Allium cepa* L.** [Tese]. Criciúma: Universidade do Extremo Sul Catarinense - UNESC. 2008.

SPAREMBERGER, Raquel Fabiana Lopes; KOCH, Marcio. DIREITO AMBIENTAL E A POLUIÇÃO INDUSTRIAL: o papel dos princípios para a prevenção. **Revista Direito em Debate**, v. 14, n. 24, 2013.

STUMM, W.; MORGAN, J.J. **Aquatic chemistry – Chemical Equilibria and Rates in Natural waters**. Nova Iorque. John Wiley & Sons, 3ed. 1022p. 1996.

TARR, M. A. **Chemical degradation methods for wastes and pollutants: environmental and industrial applications**. CRC Press, 2003. ISBN 0203912551.

TEIXEIRA, C.; JARDIM, W. D. F. Processos oxidativos avançados: conceitos teóricos. **Caderno temático**, v. 3, p. 83, 2004.

THEODORO, P. S. **Utilização da eletrocoagulação no tratamento de efluentes da indústria galvânica**. 2010. 112 f. 2010. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo-PR.

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

TRASATTI, S.; BUZZANCA, G. Ruthenium dioxide: a new interesting electrode material. Solid state structure and electrochemical behaviour. **Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry**, v. 29, n. 2, p. A1-A5, 1971.

VALENTIM, A.C.S; DEZOTTI, M. **Ensaio de Toxicidade. In Processos e técnicas para o controle ambiental de efluentes líquidos**. Rio de Janeiro: E-papers, 2008. 360p. (Série Escola Piloto em Engenharia Química COPPE/UFRJ).

VAZ, L. G. D. L. **Performance do processo de coagulação/floculação no tratamento do efluente líquido gerado na galvanoplastia**. 2009. Dissertação de Mestrado. UNIOESTE. Toledo, PR, Brasil.

VOGEL, F.et al. The mean oxidation number of carbon (MOC) – usefull concept for describing oxidation processes. **Water Research**, v. 34, p. 2689-2702, 2000.

Wang, J., & Wan, W. Application of desirability function based on neural network for optimizing biohydrogen production process. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 34, n. 3, p. 1253-1259, 2009.

WEESE, Daniel L. Conducting Process Validations with Confidence. **Medical Device & Diagnostic Industry Magazine**, vol. 20, n. 1, p.107-112, janeiro, 2008.

XAVIER, J. L. N. **O uso de fotoeletrooxidação no tratamento de efluente de curtume.** 2006. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

ZHAO, X. *et al.* Photoelectrocatalytic oxidation of Cu(II)-EDTA at the TiO₂ electrode and simultaneous recovery of Cu(II) by electrodeposition. **Environ. Sci. Technol.**, v. 47, n. 9, p. 4480-4488, May 7 2013.