

## Processos Eletroquímicos Oxidativos Avançados para Degradação do Complexo EDTA-Ni (II)

### *Advanced Electrochemistry Oxidative Process for Degradation of EDTA-Ni (II)*

Ellen Silva de Sousa<sup>(1)</sup>; Marquela Amorim Tonhela<sup>(2)</sup>; David Maikel Fernandes<sup>(3)</sup>;  
Ana Claudia Granato Malpass<sup>(4)</sup>; Lucia Marina Scatena<sup>(5)</sup>; Geoffroy Roger Pointer Malpass<sup>(6)</sup>

<sup>(1)</sup> Mestre em Inovação Tecnológica pela Universidade Federal do Triângulo Mineiro, Uberaba, Minas Gerais, Brasil.

<sup>(2)</sup> Bacharela em Química pela Universidade Federal de Viçosa. Aluna da Pós-Graduação Multicêntrico em Química de Minas Gerais pela Universidade Federal do Triângulo Mineiro, Uberaba, Minas Gerais, Brasil. Orcid: <http://orcid.org/0000-0002-6132-1428>. E-mail: [marquela.tonhela@gmail.com](mailto:marquela.tonhela@gmail.com)

<sup>(3)</sup> Professor da Universidade de Uberaba, Uberaba, Minas Gerais, Brasil. Orcid: <http://orcid.org/0000-0003-3627-8998>. E-mail: [davidmaikel@hotmail.com](mailto:davidmaikel@hotmail.com)

<sup>(4)</sup> Professor(a) da Universidade Federal do Triângulo Mineiro, Uberaba, Minas Gerais, Brasil. <sup>(5)</sup> Orcid: <http://orcid.org/0000-0001-6487-1225>. E-mail: [ana.malpass@uftm.edu.br](mailto:ana.malpass@uftm.edu.br) <sup>(6)</sup> Orcid: <http://orcid.org/0000-0002-4356-4557>. E-mail: [lmecatena@uol.com.br](mailto:lmecatena@uol.com.br) <sup>(6)</sup> Orcid: <http://orcid.org/0000-0002-0036-5750>. E-mail: [geoffroy.malpass@uftm.edu.br](mailto:geoffroy.malpass@uftm.edu.br)

**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 etilendiamino 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<sup>®</sup>) (Ti/Ru<sub>0,3</sub>Ti<sub>0,7</sub>O<sub>2</sub>) e um cátodo de platina. O eletrólito suporte utilizado foi o NaCl (50g L<sup>-1</sup> e 100g L<sup>-1</sup>) e a corrente aplicada foi mantida constante (50mA e 100mA). O melhor efeito (produção de Espécies de Cloro Livre – ECL) entre a concentração de NaCl e a corrente aplicada foi obtido através do Planejamento Fatorial Fracionário. 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<sup>-1</sup> e a corrente otimizada foi de 95mA. 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:** Ácido etileno diamino tetra-acético, Cloreto de Sódio, Degradação eletroquímica, Planejamento Experimental, Processos Oxidativos avançados.

**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<sup>®</sup>) (Ti/Ru<sub>0,3</sub>Ti<sub>0,7</sub>O<sub>2</sub>) and a Ti plate counter electrode. The supporting electrolyte was NaCl (50g L<sup>-1</sup> and 100g L<sup>-1</sup>) and constant current electrolysis was performed (50mA and 100 mA). 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<sup>-1</sup> 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:** *Advanced Oxidation Processes, Electrochemical degradation, Ethylene diamine tetra -acetic acid, Experimental Design, Sodium Chloride.*

## INTRODUÇÃO

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 (DA SILVA et al., 2014). Esses produtos são originários da fabricação de medicamentos para uso humano e veterinário, cosméticos e artigos de perfumaria, sabões e sabonetes, fertilizantes, herbicidas, inseticidas e muitos outros (HESPANHOL, 2015). Entretanto, novas classes de resíduos vêm surgindo, potencializando a carga poluidora descartada em rios, lagos e mares.

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).

Os efluentes industriais normalmente contêm misturas de compostos orgânicos e inorgânicos bioacumulativos e em sua maioria tóxicos onde os sistemas de tratamentos convencionais são incapazes de remove-los (ZHAO, XU et al., 2014). 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 todas as situações. Para atingir a degradação desses poluentes recalcitrantes, existem vários processos de tratamento baseados em fenômenos ou princípios físicos, químicos ou biológicos, ou ainda, em suas combinações (MOURA, 2014).

Desde 1990, no Brasil, observou-se notável evolução e limitações legais quanto ao uso da água, e restrições para descarte de efluentes até atingir os limites ideais para lançamento nos corpos d'água. Mais de 100 leis, decretos, portarias e resoluções brasileiras existem e se fazem aplicar normatizando as ações legais de estabelecimentos, indústrias e empresas perante o meio ambiente e os recursos naturais (FLORÊNCIO e MALPASS, 2014).

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 e influenciar a biodisponibilidade dos mesmos (ZHAO, XU et al., 2014).

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 (OVIDEO; RODRÍGUEZ, 2003). Os metais

potencialmente tóxicos 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 à saúde humana e ao meio ambiente. 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 potencialmente tóxicos é a indústria tais como, indústrias extrativistas de metais, de tinta e pigmentos e, especialmente, às de galvanoplastia (FRANCISCO, 2011) 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).

O níquel é um elemento de interesse ambiental, presente na classificação de metais potencialmente tóxicos os quais são sujeitos a concentrações limite de acordo com as legislações CONAMA 357, Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos e Agência para Registros de Substâncias Tóxicas e Doenças. A Agência Internacional de Pesquisa em Câncer 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) (CETESB, 2012).

Na busca por tecnologias aplicáveis ao tratamento de rejeitos industriais, destacam-se os Processos Oxidativos Avançados (POAs), os quais utilizam da geração de espécies altamente oxidantes, radicais hidroxila ( $\cdot\text{OH}$ ), para promover uma degradação mais efetiva do poluente orgânico a ser tratado (DONAIRE, 2007; ARAÚJO, 2016).

Diversos estudos relacionados aos processos eletroquímicos e fotoeletroquímicos na degradação de uma variedade de compostos orgânicos e de alta complexidade estão disponíveis na literatura (DAGHRIR; DROGUI; ROBERT, 2012; 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 ( $\text{Cl}_2$ ) no ânodo, que pode posteriormente formar espécies de cloro livre ( $\cdot\text{Cl}$ ), que atuarão na remoção de carga orgânica.

O objetivo geral deste trabalho foi estudar a degradação foto eletroquímica do complexo EDTA-Ni(II), utilizando-se um Ânodo Dimensionalmente Estável ( $\text{ADE}^{\text{®}}$ ) de composição nominal  $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$ .

## PARTE EXPERIMENTAL

Inicialmente, foi realizado um planejamento fatorial completo  $2^k$ , para se investigar a magnitude do efeito das variáveis (corrente aplicada e concentração de NaCl), utilizando o programa *Statistica*® 7.0 com intuito de obter o melhor comportamento do sistema com validação estatística.

Foi estabelecida o tempo de eletrólise de 60 minutos para quantificação de espécies de Cloro Livre (ECL) por titulação iodométrica (APHA/AWWA/WEF, 2005). Em seguida, os resultados obtidos foram inseridos no programa *Statistica*® 7.0 para serem analisados. A escolha do processo eletroquímico para execução desse planejamento deve-se ao fato de que na eletrólise de NaCl tem-se a produção de  $(Cl_2)$ , promovendo a geração de espécies de cloro livre os quais atuarão na remoção dos poluentes.

Com objetivo de encontrar o ponto de resposta máxima para produção de ECL, deu-se início ao Planejamento Composto Central (PCC). A matriz experimental foi gerada pelo mesmo programa computacional e os experimentos de eletrólise foram realizados, seguidos da titulação iodométrica para quantificação ECL.

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

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

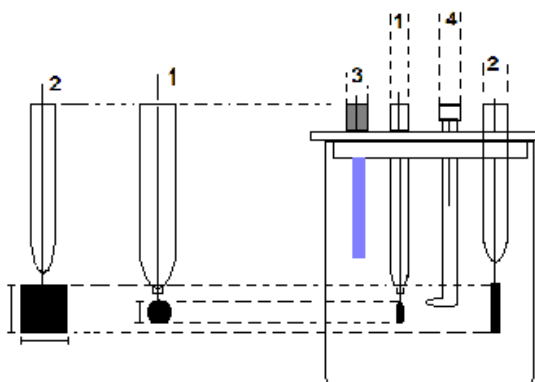
Amostras de cada ensaio de degradação foram coletadas e submetidas as análises de DQO, COT, absorção atômica e fitotoxicidade.

### Eletrólise para produção de espécies de cloro livre (ECL)

Com 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 constituído por um 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  $1\text{ cm}^2$  e dois contra eletrodos (cátodos) de platina de  $1,4\text{ cm}^2$  posicionados paralelamente ao ânodo. O eletrodo de referência empregado foi 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 1** apresenta a montagem geral desse sistema eletroquímico.

**Figura 1.** 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: Dos autores, 2016.

Para a escolha dos níveis inferior (-) e superior (+) em relação à concentração de NaCl e da corrente aplicada levou-se em consideração a inclusão de uma faixa mais ampla para o planejamento, fator econômico, a área do eletrodo utilizado e os resultados do grupo de pesquisa do Laboratório de Processos Químicos Tecnológicos e Ambientais da Universidade Federal do Triângulo Mineiro (GPQTA-UFTM) (ARAÚJO, 2016). A **Tabela 1** apresenta a matriz do planejamento fatorial  $2^2$ .

**Tabela 1.** Matriz do planejamento fatorial  $2^2$  (Fatores, níveis e resultados).

Experimentos	Replicatas	Corrente (mA)	NaCl (g.L <sup>-1</sup> )
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

Fonte: Dos autores, 2016.

Foram realizados quatro experimentos com triplicatas 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, 2005) para quantificar a concentração de ECL. As espécies de cloro livre são a soma de todas as espécies elementares do cloro: Cl<sub>2</sub>, ácidos clorados (HClO) e o íon hipoclorito (ClO<sup>-</sup>) possuindo elevados poderes oxidantes e desinfetantes. (Malpass et al.; 2012)

Os resultados obtidos para concentração de ECL foram analisados através do 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, sendo 9 ensaios, com 4 repetições no ponto central em triplicata.

Após a otimização do sistema proposto, o resultado obtido foi verificado realizando-se a eletrólise sob as condições fornecidas para a corrente aplicada e a concentração de NaCl. Em seguida, as ECL foram quantificadas e a eficiência de produção de cloro foi calculada, utilizando a seguinte equação:

$$W = (M / nF \times (it)) \quad (1)$$

Onde,

W= quantidade teórica de produto formado;  
M= massa molecular da espécie química formada  
n= número de elétrons na transferência  
F= constante de Faraday  
i= corrente elétrica aplicada  
t= tempo da reação

### 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, procederam-se os ensaios de eletrodegradação foto-assistida.

Como se pretendeu avaliar o comportamento individual, sem irradiação ultravioleta (UV), dos componentes do complexo, foram preparadas três soluções:

- EES: solução contendo NaCl (79,281 g.L<sup>-1</sup>) e EDTA (200 mg.L<sup>-1</sup>);
- NES: solução contendo NaCl (79,281 g.L<sup>-1</sup>) e Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. 6 H<sub>2</sub>O (200 mg.L<sup>-1</sup> de níquel) e
- CENES: solução contendo NaCl (79,281 g.L<sup>-1</sup>), EDTA (200 mg.L<sup>-1</sup>) e Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. 6 H<sub>2</sub>O (200 mg.L<sup>-1</sup> de níquel)

A montagem da célula eletroquímica para a eletrodegradação foto-assistida foi idêntica a utilizada para eletrólise da solução de NaCl (**Figura 1**), mantendo-se a corrente constante (95mA) e com o diferencial da introdução de uma lâmpada UV - *Pen Ray*<sup>®</sup> nos ensaios que continham a solução CENES.

Os ensaios de eletrodegradação realizados nesta etapa do trabalho variaram de 30 a 180 minutos para observar a maior remoção do poluente.

### Análises de 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, 2005), 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).

### Análises de fitotoxicidade

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

A fitotoxicidade, expressa pela  $EC_{50}$  que 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 (VALENTIM; DEZOTTI, 2008).

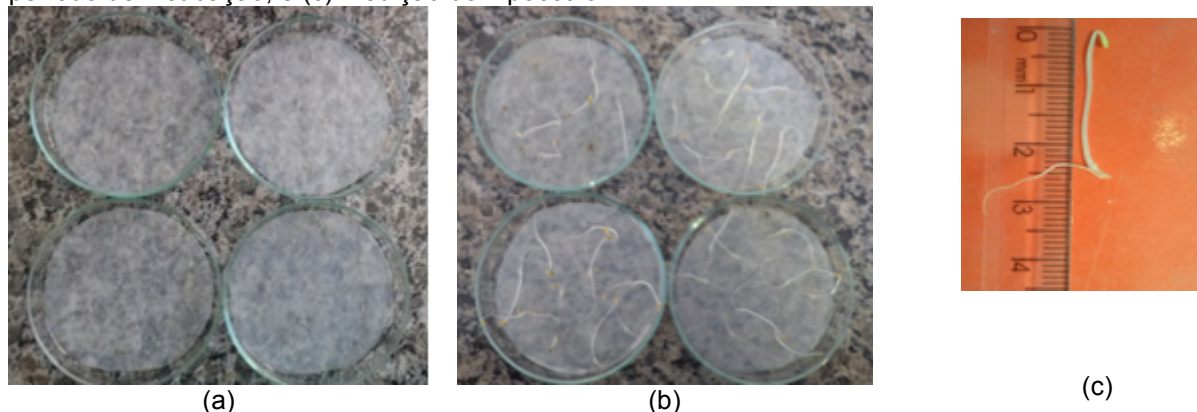
O ensaio com *Lactuca sativa* é agudo (120 horas) e largamente utilizado devido a sua sensibilidade a agentes químicos, rápida germinação e baixo custo. Com este ensaio é possível avaliar os efeitos fitotóxicos de compostos puros ou de misturas complexas no processo de germinação das sementes e no desenvolvimento das plântulas durante os primeiros dias de crescimento (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<sup>®</sup>. 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 quadruplicada. 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 Error! Reference source not found. 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 2.** Detalhes do teste de fitotoxicidade com sementes de *Lactuca sativa*:(a) início do teste; (b) após período de incubação; e (c) medição do hipocótilo.



Fonte: Dos autores, 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 Equação (2), 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.

$$IG(\%) = \frac{G_A \times L_A}{G_C \times L_C} \times 100 \quad (2)$$

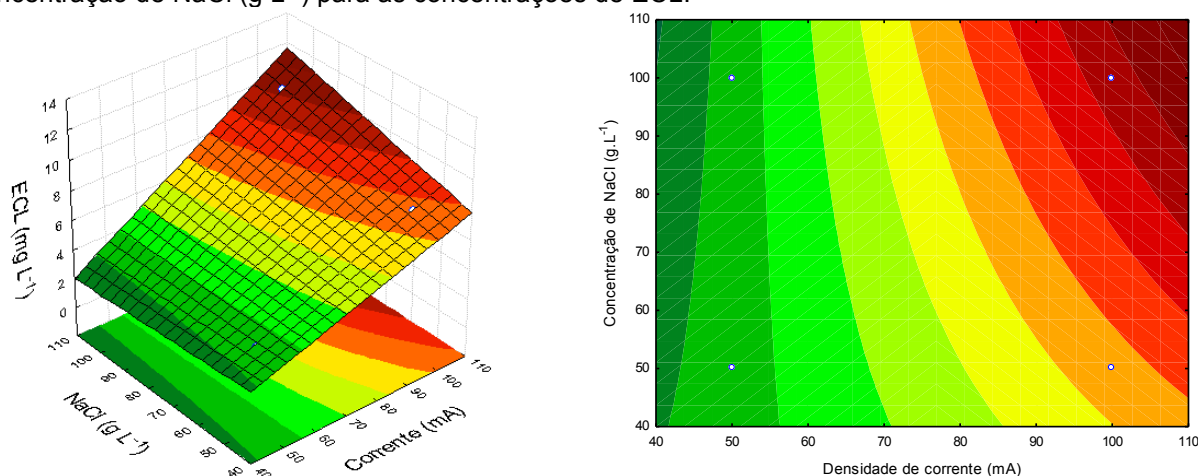
### Quantificação de níquel nas amostras

O níquel foi determinado em espectrofotômetro de absorção atômica com chama modelo GBC 932AA, com lâmpada de cátodo oco, comprimento de onda ( $\lambda$ ) de 285,2 nm, fenda ( $\phi$ ) 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.

### RESULTADOS E DISCUSSÃO

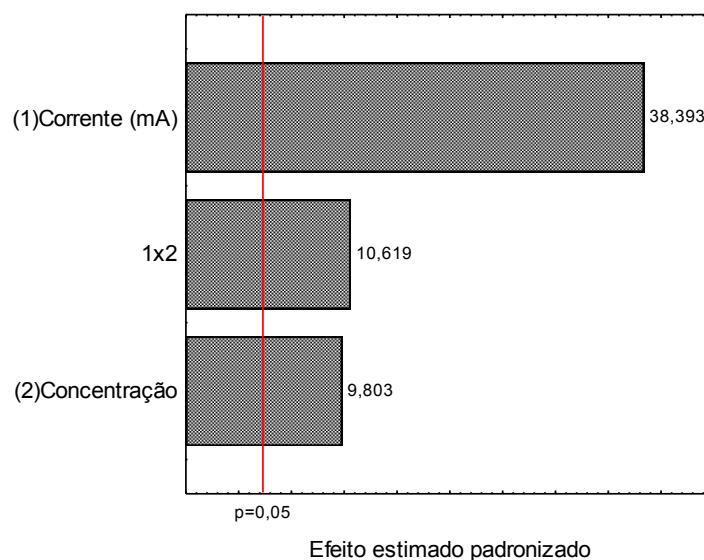
Observa-se na **Figura 3** conclui-se, estatisticamente, que quando aumenta-se a concentração de NaCl e aumentando-se a corrente uma maior produção de ECL é detectada no processo. Isso pode ser explicado pelo fato de que a concentração de NaCl aumenta a condutividade da solução, contribuindo na geração de espécies de cloro livre e que os melhores resultados seriam obtidos em valores de corrente superiores a 100 mA. A partir do gráfico de Pareto (**Figura 4**) é possível perceber que o efeito da corrente, interação entre os fatores e concentração do eletrólito suporte, nessa sequência, possuem significância estatística.

**Figura 3.** Superfície de resposta (à esquerda) e curvas de nível (à direita) entre a corrente aplicada (mA) e a concentração de NaCl ( $\text{g L}^{-1}$ ) para as concentrações de ECL.



Fonte: Dos autores, 2016.

A **Figura 4** apresenta o gráfico de Pareto, indicando em ordem decrescente de magnitude os efeitos que foram significativos para a produção de ECL. A linha vermelha (vertical) indica o limite do nível de significância de 95% considerado.

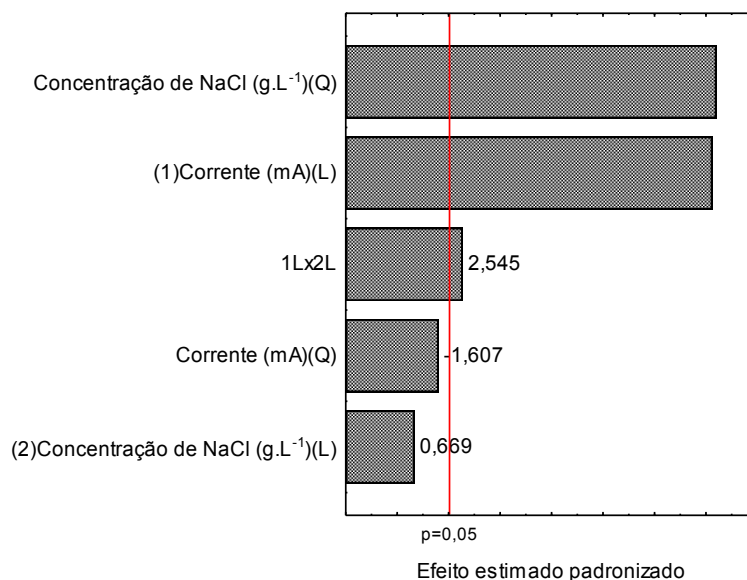
**Figura 4.** Gráfico de Pareto em função dos valores dos efeitos.

Fonte: Dos Autores, 2016.

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

### Planejamento Composto Central

O gráfico de Pareto (**Figura 5**) ratifica a influência positiva 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 5.** Gráfico de Pareto em função dos valores dos efeitos.

Fonte: Dos autores, 2016.

A relação matemática entre a função resposta e as variáveis independentes pode ser aproximada por um polinômio quadrático:

$$ECL = 10,483 - 3,297 ([NaCl])^2 + 2,753 (\text{corrente}) + 0,768(\text{corrente})([NaCl]) - 0,427(\text{corrente})^2 + 0,150([NaCl])$$

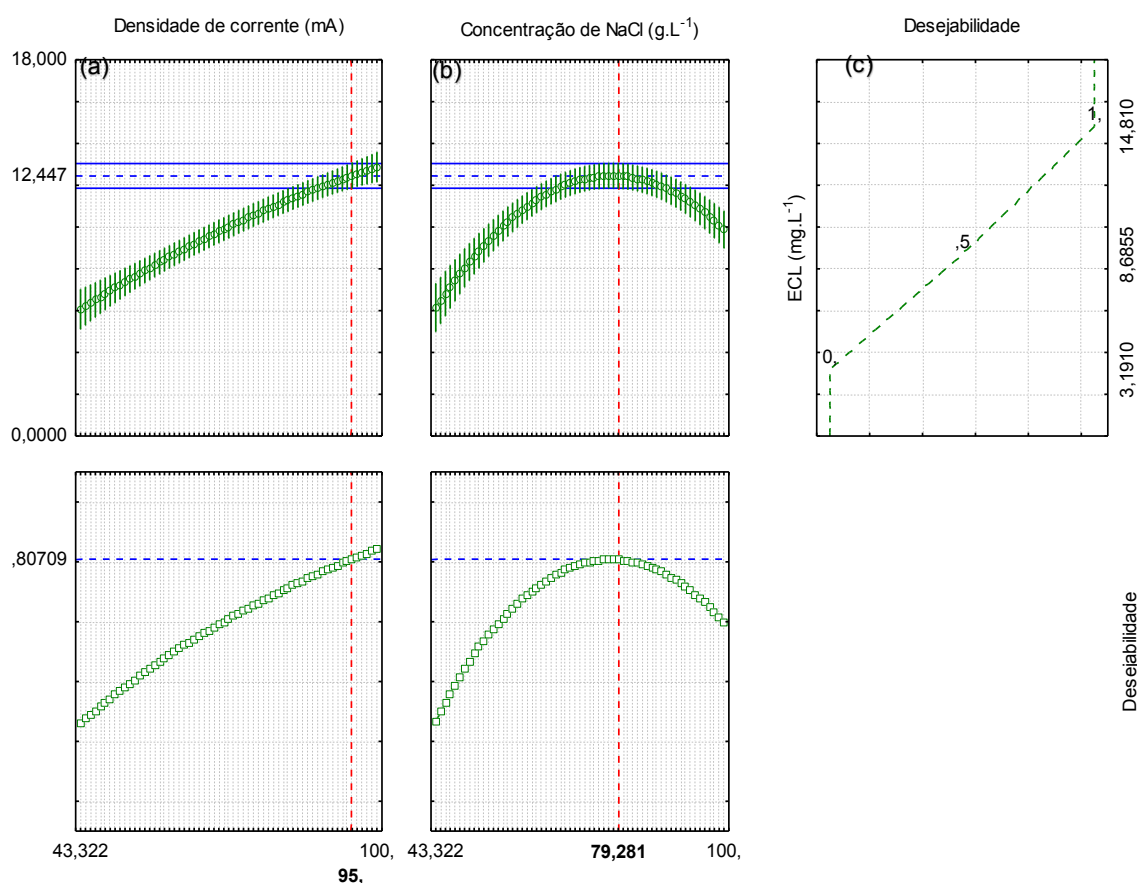
Os pontos teóricos que levariam à máxima produção de ECL poderiam ser calculados pelo programa *Statistica*® 7.0, porém a **Tabela 2** mostra o fator densidade de corrente, por não apresentar significância estatística para o termo quadrático, ficou fora da faixa experimental estabelecida.

**Tabela 2-** Valores críticos para a produção máxima de ECL (15,500 mg L<sup>-1</sup>).

	Observado	Crítico	Observado
Corrente (mA)	43,32241	165,4973	106,6776
Concentração de NaCl (g L <sup>-1</sup> )	43,32241	86,1117	106,6776

Pode-se observar que apresentou significância estatística para o termo linear, porém o modelo linear não era suficiente para explicar todas as interações. Sabendo disso, os valores ótimos para os parâmetros investigados foram realizados pela metodologia simultânea, empregando-se a função de desejabilidade. O método Desability é um método utilizado para determinar as melhores condições de ajuste de processo, tornando possível a otimização simultânea de múltiplas resposta. 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 e Wan, 2009). A **Figura 6** mostra o gráfico dos perfis dos valores otimizados, a função desejabilidade e os valores otimizados dos dois parâmetros experimentais escolhidos.

**Figura 6.** Perfil dos valores preditos/otimizados e da desejabilidade para o planejamento composto central.



Fonte: Dos autores, 2016.

Observando a **Figura 6**, verifica-se que os dois primeiros perfis (a, b) são relativos à variação sinal/ruído com cada fator. O terceiro perfil (c) 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.

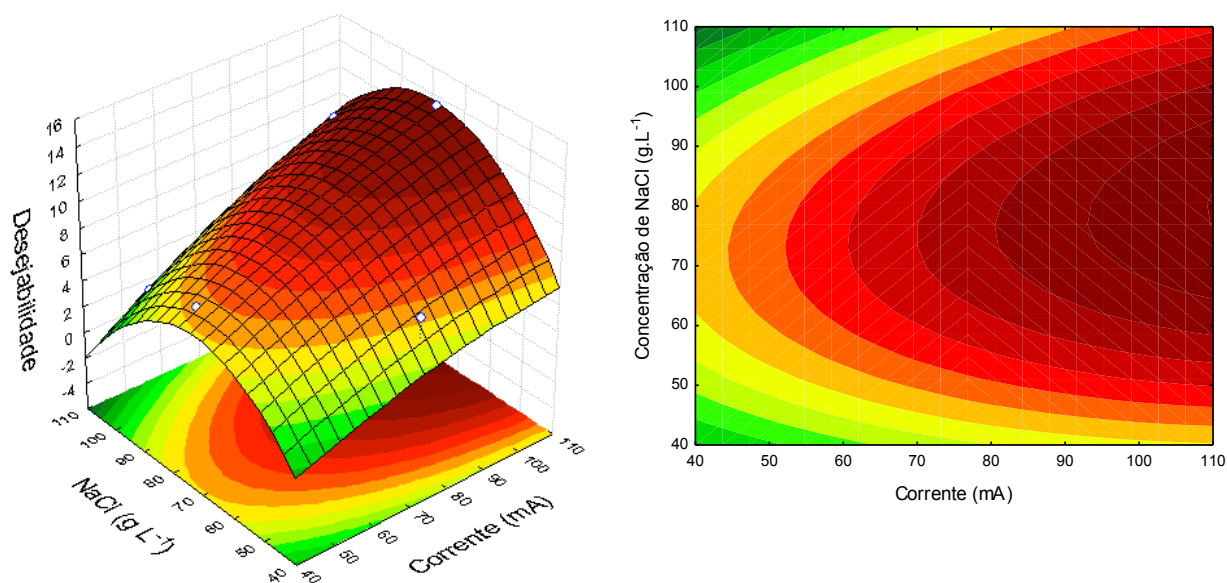
Os dois últimos perfis mostram a desejabilidade individual para cada fator e a desejabilidade global igual a 0,80709. As linhas verticais em vermelho presentes nos gráficos correspondem aos valores ótimos



dos parâmetros estudados, sendo, 95mA para a corrente aplicada e 79,281 g L<sup>-1</sup> para a concentração de NaCl.

Em conformidade com a **Figura 6**, a **Figura 7** 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 7.** Superfície de resposta da função desejabilidade global e curvas de nível da função desejabilidade global (D).



Fonte: Dos autores, 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 um concentração de 79,281 g L<sup>-1</sup>, 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 mg L<sup>-1</sup>.

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, 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, logo, 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 (DE JARDIN JÚNIOR, 2006).

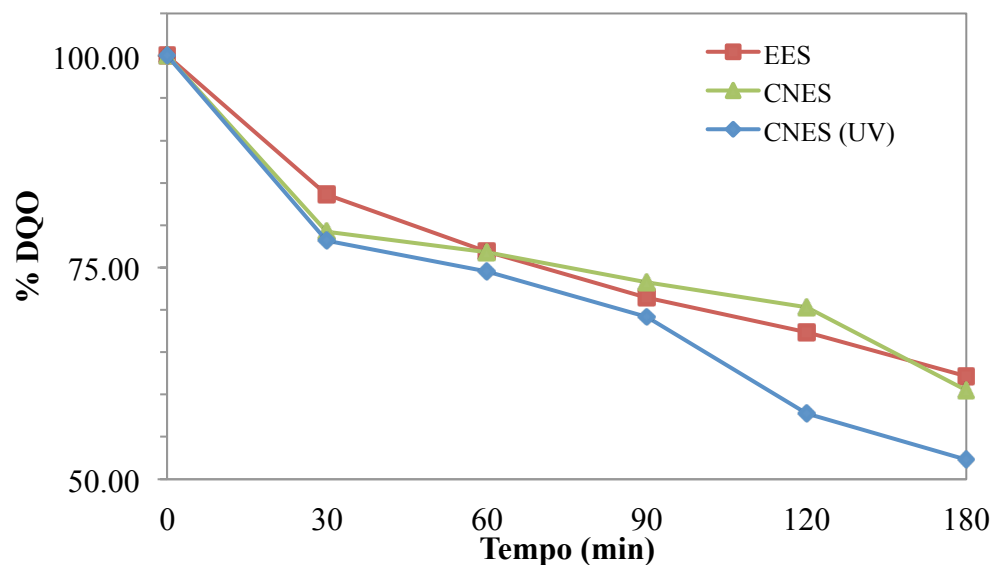
## ELETRODEGRADAÇÃO FOTO-ASSISTIDA

### Análises de DQO e COT

Em relação a eletrodegradação foto-assistida, após os tempos estipulados para cada ensaio, foram retiradas amostras para avaliar a Demanda Química de Oxigênio (DQO) e Carbono Orgânico Total (COT).

A **Figura 8** mostra como a DQO, expressada em porcentagem, varia em função do tempo para as soluções EES, CENES e CENES (UV).

**Figura 8.** Valores comparativos de DQO em função do tempo, expressados em porcentagem.



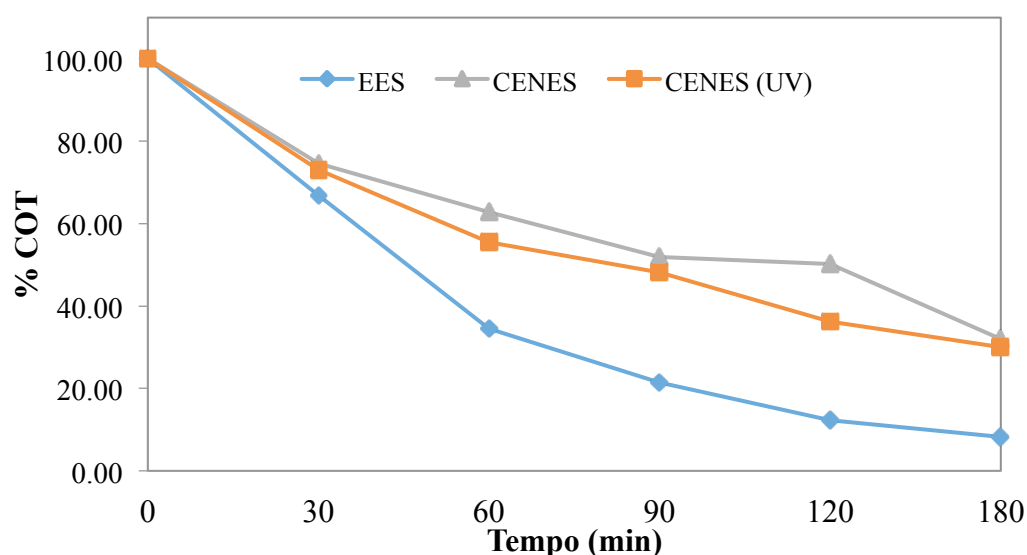
Fonte: Dos autores, 2016.

Analisando a **Figura 8**, 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 base na **Figura 9**, constatou-se que houve remoção de 91,79% de COT ao final de 180 minutos de eletrodegradação para EES.

**Figura 9.** Valores comparativos de COT em função do tempo, expressados em porcentagem.



Fonte: Dos autores, 2016.

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, com 70% de remoção de COT.

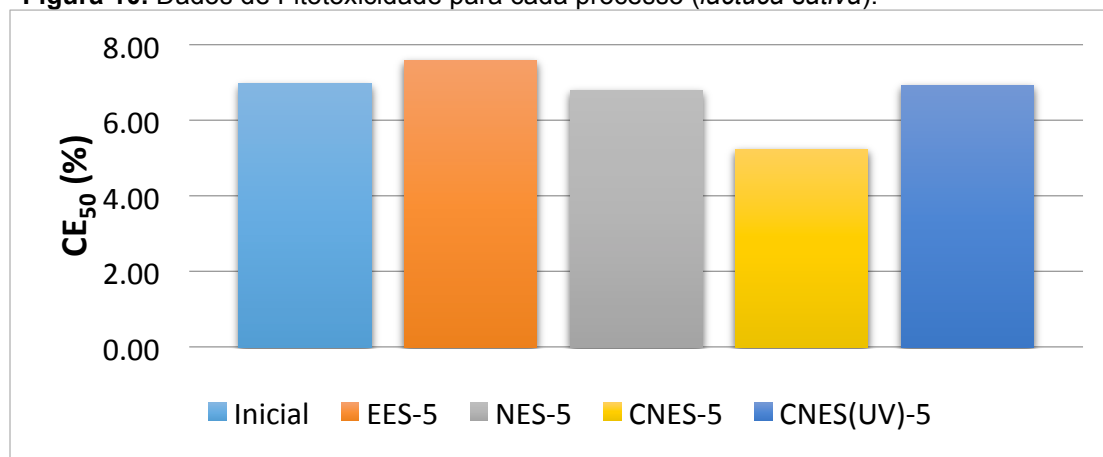
O Fato da redução de DQO e COT ser um pouco mais elevada nos sistemas assistidos por irradiação, envolve reações eletroquímicas indiretas mediadas por espécies ativas de cloro, assistidas por processos de conversão fotoquímica que levam à formação de espécies de maior poder oxidante, como radical cloro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

Segundo Steter et al (2016) uma maior mineralização pode estar relacionada à grande quantidade de radicais  $\cdot\text{OH}$  próximos da superfície do eletrodo. Além disso, Malpass et al (2006) evidencia que a remoção de COT está diretamente relacionada aos agentes gerados eletroquimicamente em solução.

### Análise de Fitotoxicidade

A fitotoxicidade, expressada pela  $\text{CE}_{50}$ (%), 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  $\text{CE}_{50}$ (%) maior é a toxicidade. O índice de germinação das sementes foi determinado para o efluente puro ( $200 \text{ mg L}^{-1}$  de EDTA-Ni(II)) e para as soluções tratadas após os tratamentos utilizados (EES, NES, CNES e CNES(UV)), obtendo resultados de  $\text{CE}_{50}$ (%) 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 10**. 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 10.** Dados de Fitotoxicidade para cada processo (*lactuca sativa*).



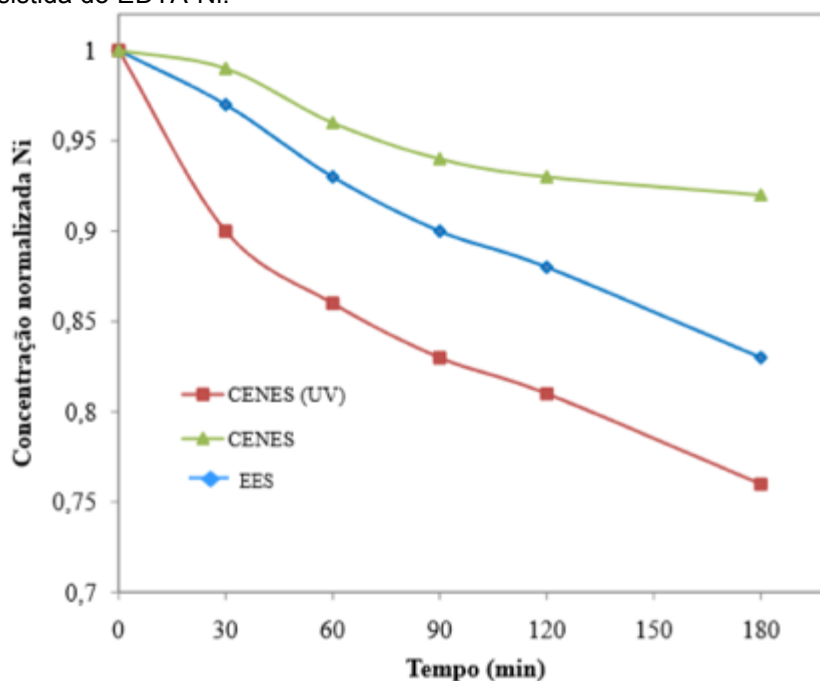
Fonte: Dos autores, 2016.

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. CNES (UV) apresentou menor toxicidade comparado com CNES. Alves e colaboradores (2010) relataram que a redução da toxicidade do efluente depende do tempo de eletrolise e do processo de tratamento empregado, sendo o mais eficiente o emprego das combinações de técnicas. De acordo Malpass (2012), intermediários tóxicos podem ser removidos durante a eletro-oxidação e emprego de irradiação UV, em associação, reduzindo a toxicidade dos produtos finais.

### Quantificação de níquel em função do tempo dos experimentos de eletrodegradação fotoassistida

Para avaliar a recuperação de níquel no cátodo, montou-se o gráfico (**Figura 11**) da variação da concentração normalizada em função do tempo.

**Figura 11.** Variação da concentração normalizada de níquel em solução em função do tempo obtida nos experimentos de eletrodegradação foto-assistida do EDTA-Ni.



Fonte: Dos autores, 2016.

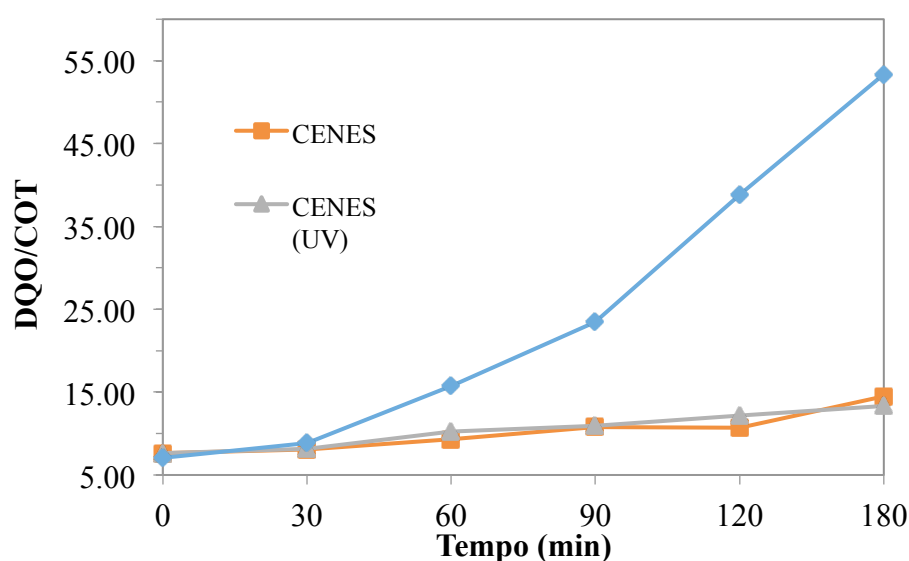
Através do resultado apresentado pela **Figura 11**, pode se confirmar que houve remoção do níquel em solução, através de sua eletrodeposição.

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

#### 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 12** apresenta a razão DQO/COT em função do tempo de tratamento.

**Figura 12.** Relação DQO/COT após eletrodegradação em função do tempo.



Fonte: Dos autores, 2016.

De acordo com **Figura 12**, 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 (SANTOS et al., 2011). Por outro lado, a solução EES apresentou uma relação DQO/COT consideravelmente alta, possivelmente relacionada a uma elevada fração de cloretos em solução.

## 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 (70% e 47,68% para CENES-UV).

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*).

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. Para estudos futuros pode-se obter maiores eficiências de remoção com acoplamentos de outros métodos como sonoeletrólise fotoassistida,

## Agradecimentos

Os autores gostariam de agradecer à CAPES, CNPq e FAPEMIG pelo apoio financeiro.

## REFERÊNCIAS

ALVES, P. A.; MALPASS, G.R.P.; JOHANSEN, H.D.; AZEVEDO, E.B.; GOMES, L.M.; VILELA, W.F.D.; MOTHEO, A.J. Photo-assisted electrochemical degradation of real textile wastewater. **Water Science and Technology**, v.61, p.491-498, 2010.

APHA/AWWA/WEF. STANDARD METHODS OF THE EXAMINATION OF WATER AND WASTERWATER, 21st ed. **American Public Health Association**, Washington, D.C., 2005

ARAÚJO, KARLA SANTOS de et al. Processos Oxidativos avançados: uma revisão de fundamentos e aplicações no tratamento de águas residuais urbanas e efluentes industriais. **Rev. Ambient. Água**, Jun 2016, vol.11, no.2, p.387-401.

BELTRAMI, M. e ROSSI, D., Sediment ecological risk assessment: In situ and laboratory toxicity testing of Lake Orta sediments. **Chemosphere**, 37(14- 15), 2885 (1998).

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.

CONAMA. CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. **Resolução Nº 357**, de 17 de

março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Brasília. 2005. p. 27.

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

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

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

- DONAIRE, P. P. R. Tratamento de água subterrânea contaminada com BTEX utilizando fotocatalise heterogênea. **Tese de Doutorado. 2007.** Universidade Estadual De Campinas.
- FLORÊNCIO, T.M.; MALPASS, G.R.P. A Brief Explanation about Environmental Licenses in Brazil. The Nexus. **American Chemical Society.** Sept/Oct. 2014.
- 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.
- HESPANHOL, IVANILDO. Reuso potável direto e o desafio dos poluentes emergentes. **Revista USP**, n. 106, p. 79-94, 2015.
- KNAPIK, L. F. O; ANDREATTA, M. 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.
- MALPASS, G. R. P.; MIWA, D.W.; MIWA, A.C.P.; MACHADO, S.A.S.; MOTHEO, A. Oxidation of the pesticide atrazine at DSA<sup>®</sup> electrodes. **Journal of Hazardous Materials**, v.137, p.565-572,2006.
- 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, 2012.
- MOURA, D.C. 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.
- 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).
- OVIEDO, C.; RODRÍGUEZ, J. EDTA: The chelating agent under environmental scrutiny. **Química Nova**, v.26, n.6, p.901-905, 2003.
- SANTOS, P. K. et al. Descoloração e degradação do azo corante vermelho GRLX220 por ozonização. **Química Nova**, v. 34, n. 8, p. 1315–1322, 2011.
- SIMÕES, M. S., MADAIL, R. H., BARBOSA, S., NOGUEIRA, M. L. Padronização de bioensaios para detecção de compostos alelopáticos e toxicantes ambientais utilizando alface. **Revista Biotemas**, v. 26 (3), p. 29-36, 2013.
- SPAREMBERGER, R. F. L; KOCH, M. DIREITO AMBIENTAL E A POLUIÇÃO INDUSTRIAL: o papel dos princípios para a prevenção. **Revista Direito em Debate**, v. 14, n. 24, 2013.
- STETER, J.R.; BARROS, W. R. P.; LANZA, M.R.V.; MOTHEO, A. J. Electrochemical and sono-electrochemical processes applied to the degradation of the endocrine disruptor methyl paraben. **Journal of Applied Electrochemistry**, v.44, p. 1317-1325, 2014b.
- 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.
- VALENTIM, A.C.S; DEZOTTI, M. Ensaio de Toxicidade. Em processos e técnicas para o controle ambiental de efluentes líquidos. Rio de Janeiro: **E-papers**, 2008. 360p (Série Escala Piloto em Engenharia Química COPPE/UFRJ)
- 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.
- ZHAO, XU *et al.* Simultaneous destruction of Nickel (II)-EDTA with TiO<sub>2</sub>/Ti film anode and electrodeposition of nickel ions on the cathode. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 144, p. 478-485, 2014.