

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO OESTE DO PARANÁ CENTRO DE
ENGENHARIAS E CIÊNCIAS EXATAS PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO
“STRICTO SENSU” EM ENGENHARIA QUÍMICA – NÍVEL DE MESTRADO

**INFLUÊNCIA DO ELETRÓLITO DE SUPORTE NO PROCESSO DE
ELETROCOAGULAÇÃO: MELHORA NA EFICIÊNCIA ENERGÉTICA,
GERAÇÃO DE FERRO E REDUÇÃO DE TETRACICLINA.**

WILLIAM VITOR RODRIGUES VALENÇOLA

TOLEDO – PR - BRASIL

2021

WILLIAM VITOR RODRIGUES VALENÇOLA

**INFLUÊNCIA DO ELETRÓLITO DE SUPORTE NO PROCESSO DE
ELETROCOAGULAÇÃO: MELHORA NA EFICIÊNCIA ENERGÉTICA,
GERAÇÃO DE FERRO E REDUÇÃO DE TETRACICLINA.**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, como requisito para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química, área de concentração em **Monitoramento e Controle Ambiental**.

Orientador: Prof. Dr. Fernando R. Espinoza - Quiñones

Coorientador: Prof. Dr. Maurício Romani

TOLEDO – PR – BRASIL

2021

Ficha de identificação da obra elaborada através do Formulário de Geração Automática do Sistema de Bibliotecas da Unioeste.

Valençola, William
INFLUÊNCIA DO ELETRÓLITO DE SUPORTE NO PROCESSO DE
ELETROCOAGULAÇÃO: MELHORA NA EFICIÊNCIA ENERGÉTICA, GERAÇÃO
DE FERRO E REDUÇÃO DE TETRACICLINA. / William Valençola;
orientador Fernando Espinoza-Quifones; coorientador
Maurício Romani. -- Toledo, 2021.
82 p.

Dissertação (Mestrado Acadêmico Campus de Toledo) --
Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Centro de
Engenharias e Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Química, 2021.

1. Tetraciclina. 2. Fármacos. 3. Eletrocoagulação. 4.
Eletrólito de suporte. I. Espinoza-Quifones, Fernando ,
orient. II. Romani, Maurício, coorient. III. Título.

Aos meus pais Fdes Valençola e Lucivane Valençola e ao meu irmão Douglas Valençola por todo apoio e educação dado a mim em todos os momentos.

Ato meu orientador Fernando Rodolfo Espinoza-Quiñones por todos os ensinamentos, que me fizeram avaliar e aprender com meus erros, se tornando não somente um profissional melhor como uma pessoa melhor.

Ato meu coorientador Mauricio Romani pela sua disposição em me auxiliar sempre que necessário, solucionando problemas que naquele momento me pareciam impossíveis.

A minha amiga e colega de orientação, Isabella Dall'oglio por todo auxílio e ensinamentos dados nesses dois anos, dentro e fora do laboratório, tornando a minha passagem por esta etapa muito mais fácil.

Aos meus amigos de pós-graduação Bruna, Cassiano, Debora, Elias, Lara, Leone, Matheus, Rafael e Jainá pelos momentos de descontração e pelo apoio nos momentos de desespero.

Ato meu amigo Wesley, que se mostrou como um irmão em muitos momentos de dificuldade e indecisão da minha vida.

Meus profundos agradecimentos.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	vi
LISTA DE TABELAS	viii
NOMENCLATURA	ix
RESUMO	x
Capítulo 1	1
1. INTRODUÇÃO.....	1
Capítulo 2	3
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	3
2.1 Tetraciclina.....	3
2.2 Técnicas empregadas na remoção de tetraciclina.....	4
2.2.1 Adsorção.....	4
2.2.2 Processos Oxidativos avançados.....	5
2.2.2.1 Fenton.....	5
2.2.2.2 Eletro-Fenton.....	6
2.3 Eletrocoagulação: conceitos e novas visões.....	7
2.3.1 Tipos de eletrodos utilizados na eletrocoagulação	9
2.3.2 Tensão elétrica e influência da condutividade elétrica no processo de eletrocoagulação.....	10
2.3.3 Influência da densidade de corrente no processo de eletrocoagulação.....	11
2.3.4 Eletrólitos de suporte.....	12
2.3.5 Influência do pH no processo de eletrocoagulação, pH de precipitação de Cátions.....	12
3. MATERIAIS E METODOS	15
3.1. Reator e sistema de eletrocoagulação.....	16
3.2. Avaliação da concentração de Fe^{2+} , perfil de condutividade elétrica e remoção para cada cátion.....	17
3.3. Varredura Ultravioleta visível (UV-Vis) para tetraciclina e preparação de curvas de calibração.....	20
3.4. Avaliação da remoção de tetraciclina por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE).....	20
3.5. Avaliação da influência do eletrólito de suporte na remoção de tetraciclina por eletrocoagulação: estudo da geração de ferro para cloreto de cálcio e cloreto de zinco.....	21
3.6. Planejamento experimental Box-Behnken para remoção de tetraciclina.....	23

3.7. Índice de <i>performance</i> integrado no tempo (TIPI), novas visões.	25
3.8. Metodologia para o planeamento Box-Behnken para o TIPI.	29
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	30
4.1. Avaliação da remoção para cada eletrólito, inserção de ferro e sua influência na condutividade elétrica e tensão elétrica total.	30
4.2. Resultados para varredura Ultravioleta visível (UV-Vis) e curvas de calibração para Tetraciclina.....	38
4.3. Influência do eletrólito de suporte na remoção de tetraciclina por eletrocoagulação: estudo da geração de ferro para cloreto de cálcio e cloreto de zinco.	42
4.4. Resultados para o planeamento experimental na remoção de tetraciclina.	47
4.5. Resultados para o planeamento experimental em relação o TIPI: avaliação da melhor condição em relação à eficiência energética.	54
5. CONCLUSÃO.	62
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	63

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 - Fórmula molecular Tetraciclina.	3
Figura 2.2 - Diagrama de especiação Fe.	13
Figura 2.3 - Diagrama de Especiação Ca.	14
Figura 3.1 - Fluxograma etapas para realização do trabalho.	15
Figura 3.2 - Esquema ensaios de eletrocoagulação.	17
Figura 3.3 - Membranas de 0,45 μm utilizadas na filtração das amostras, antes e após filtragem.	22
Figura 3.4 - Esquema ilustrativo processo de filtração por membranas 0,45 μm	23
Figura 3.5 – Esboço função logarítmica.	27
Figura 4.1 – Cr^{3+} , Fe^{2+} e condutividade elétrica no tempo. (a) k Inicial = 5 mS cm^{-1} , $j = 40 \text{ A m}^{-2}$ (b) k Inicial = 5 mS cm^{-1} , $j = 67 \text{ A m}^{-2}$ (c) k Inicial = 10 mS cm^{-1} , $j = 40 \text{ A m}^{-2}$ (d) k Inicial = 10 mS cm^{-1} , $j = 67 \text{ A m}^{-2}$	31
Figura 4.2 – Zn^{2+} , Fe^{2+} e condutividade elétrica no tempo. a) k Inicial = 5 mS cm^{-1} , $j = 40 \text{ A m}^{-2}$ b) k Inicial = 5 mS cm^{-1} , $j = 67 \text{ A m}^{-2}$ (c) k Inicial = 10 mS cm^{-1} , $j = 40 \text{ A m}^{-2}$ (d) k Inicial = 10 mS cm^{-1} , $j = 67 \text{ A m}^{-2}$	32
Figura 4.3 – Ca^{2+} , Fe^{2+} e condutividade elétrica no tempo. a) k Inicial = 5 mS cm^{-1} , $j = 40 \text{ A m}^{-2}$ b) k Inicial = 5 mS cm^{-1} , $j = 67 \text{ A m}^{-2}$ (c) k Inicial = 10 mS cm^{-1} , $j = 40 \text{ A m}^{-2}$ (d) k Inicial = 10 mS cm^{-1} , $j = 67 \text{ A m}^{-2}$	33
Figura 4.4 – K^+ , Fe^{2+} e condutividade elétrica no tempo. (a) k Inicial = 5 mS cm^{-1} , $j = 40 \text{ A m}^{-2}$ (b) k Inicial = 5 mS cm^{-1} , $j = 67 \text{ A m}^{-2}$ (c) k Inicial = 10 mS cm^{-1} , $j = 40 \text{ A m}^{-2}$ (d) k Inicial = 10 mS cm^{-1} , $j = 67 \text{ A m}^{-2}$	35
Figura 4.5 - Variação de pH no tempo. a) ensaios com cloreto de cálcio b) ensaios com cloreto de potássio c) ensaios com cloreto de cromo d) ensaios com cloreto de zinco.	36
Figura 4.6 - Variação da tensão elétrica total no tempo. a) tensão elétrica total para os ensaios com cloreto de cálcio b) tensão elétrica total ensaios cloreto de potássio c) tensão elétrica total ensaios com cloreto de zinco d) tensão elétrica total para os ensaios com cloreto de cromo.	37
Figura 4.7 - Varreduras Uv-Vis para soluções de tetraciclina de 40 mg L^{-1} em diferentes pH's. Varreduras de 280 a 600 nanômetros.	39
Figura 4.8 - Espécies predominante de tetraciclina em função do pH.....	40

Figura 4.9 - Curvas de calibração para Tetraciclina. a) Comprimento de onda de 355 nm b) Comprimento de onda de 375 nm c) Comprimento de onda de 379 nm.	41
Figura 4.10 - Remoção de tetraciclina por eletrocoagulação, ensaios com cloreto de zinco e cloreto de cálcio.	42
Figura 4.11 – Concentração do eletrólito de suporte e condutividade elétrica no tempo. a) cloreto de cálcio b) cloreto de zinco.	43
Figura 4.12 - Perfil de Tensão Elétrica Ensaios com Zinco e Cálcio.	44
Figura 4.13 - Variação pH ensaios com cloreto de zinco e cloreto de cálcio.	45
Figura 4.14 – Crescimento de ferro amostras filtradas e amostras brutas. a) ensaio com cloreto de cálcio, b) ensaio com cloreto de zinco.	45
Figura 4.15 - Gráfico de pareto para os efeitos lineares e quadráticos de pH (q1), densidade de corrente (q2) e tempo (q3) e suas interações na remoção de TC. .	48
Figura 4.16 - Variação do pH no tempo. a) $j = 40 \text{ A m}^{-2}$, b) $j = 67 \text{ A m}^{-2}$, c) $j = 94 \text{ A m}^{-2}$	49
Figura 4.17 - a) Valor normal esperado x resíduos. b) Frequência dos resíduos.	51
Figura 4.18 - Valores preditos pelo modelo x valores observados.	52
Figura 4.19 - Superfícies de resposta obtidos para planejamento experimental box behnken para remoção de tetraciclina. a) tempo fixo em 20 minutos. b) j fixo em 67 A m^{-2} . c) pH fixo em 6.	53
Figura 4.20 - Contribuição dos efeitos na remoção de tetraciclina por eletrocoagulação. a) efeitos lineares e quadráticos. b) contribuição dos efeitos individuais.	54
Figura 4.21 - Gráfico de pareto para os efeitos lineares e quadráticos de pH (q1), densidade de corrente (q2) e tempo (q3) e suas interações no TIPI	56
Figura 4.22 - a) Resíduos versus valor normal esperado b) valores observados versus resíduos c) valores observados versus valores preditos.	58
Figura 4.23 - Superfícies de resposta para TIPI (V^{-1}). a) Tempo fixo em 20 minutos b) Densidade de corrente fixa em 67 A m^{-2} c) pH fixo em 6.	59
Figura 4.24 - Contribuição dos efeitos no TIPI. a) efeitos lineares e quadráticos b) contribuição dos efeitos individuais.	60
Figura 4.25 - Cinética de remoção de tetraciclina para melhor condição do TIPI ($j = 40 \text{ A m}^{-2}$, pH 4 e tempo de 30 minutos).	61

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 – Sequência de experimentos de eletrocoagulação para cada cátion.	18
Tabela 3.2 - Níveis das variáveis independentes para o planejamento experimental.	24
Tabela 3.3 - Sequencia experimentos Box-Behnken.	24
Tabela 4.1 - Taxas de remoção para os cátions cromo e zinco pela EC.	33
Tabela 4.2 - Faixas de leitura curvas de calibração, erro analítico.	42
Tabela 4.3 – Resultados experimentos Box-Behnken.	47
Tabela 4.4 - Análise de Variância (ANOVA) para remoção de Tetraciclina.	50
Tabela 4.5 – Resultado para remoção, custo total e TIPI, planejamento experimental Box-Behnken.	55
Tabela 4.6 - Análise de Variância (ANOVA) para TIPI (V^{-1})	57

NOMENCLATURA

DLVO	Derjaguin-Landau-Verwey- Overbeek
EC	Eletrocoagulação
EF	Eletro-Fenton
ETE	Estação de Tratamento de Efluentes
FCC	Fonte de Corrente Contínua
POA	Processos Oxidativos avançados
TC	tetraciclina
TXRF	Fluorescência de Raios-X por Reflexão Total

VALENÇOLA, William Vitor Rodrigues. **Influência do eletrólito de suporte no processo de eletrocoagulação: melhora na eficiência energética, geração de ferro e redução de tetraciclina.** Dissertação de Mestrado em Engenharia Química. Universidade Estadual do Oeste do Paraná. 2021. 82p.

RESUMO

O objetivo do presente trabalho foi observar a influência do eletrólito de suporte no processo de eletrocoagulação, em busca do eletrólito que permitisse regimes estacionários de condutividade elétrica, tensão elétrica total, pH e inserção de ferro, além de observar a sua influência na remoção de tetraciclina buscando o aumento na eficiência energética para o tratamento deste fármaco pela técnica de eletrocoagulação. Os experimentos foram realizados em um reator com volume útil de 1L, com 9 eletrodos de ferro equidistantes em 1,7 cm e área efetiva de 0,0744 m². Primeiramente ensaios de eletrocoagulação com diferentes eletrólitos de suporte foram realizados a fim de se observar a remoção destes, além da inserção de íons ferrosos na presença de cada cátion, e sua influência na condutividade elétrica do processo. Os eletrólitos de suporte cloreto de cromo, cloreto de zinco, cloreto de cálcio e cloreto de potássio foram avaliados. Após a escolha do melhor eletrólito do ponto de vista energético foram realizados testes utilizando cloreto de cálcio e cloreto de zinco como eletrólitos de suporte na remoção de tetraciclina por eletrocoagulação. Dentre os eletrólitos testados, o cloreto de cálcio foi determinado como o ideal, já que o mesmo forneceu condições para um regime estacionário de condutividade elétrica, tensão elétrica, pH e inserção de ferro. Após a escolha do eletrólito de suporte ideal, um planejamento experimental Box-Behnken, tendo como a remoção de tetraciclina como variável dependente foi realizado. Com os resultados obtidos pelo planejamento Box-Behnken, adaptações no índice de performance integrado no tempo (TIPI) proposto por ROMANI *et al.* 2020 foram realizadas e o índice TIPI proposto no presente trabalho foi calculado e inserido como variável resposta para o planejamento Box-Behnken, afim de se observar as condições onde o índice poderia ser superior. A técnica EC aliada ao cloreto de cálcio como eletrólito de suporte alcançaram remoções superiores a 98 % de tetraciclina para os ensaios com maiores densidades de corrente elétrica e maiores tempos, porém, o planejamento experimental tendo o TIPI proposto como variável dependente indicou como melhor condição os ensaios com maiores tempos e menores densidades de corrente, atingindo remoções superiores a 97 % com um custo total 3,77 vezes menor do que apresentado pela melhor condição apresentada pelo planejamento experimental de remoção.

Palavras chave: Eletrocoagulação, fármacos, eletrólito de suporte, tetraciclina.

VALENÇOLA, William Vitor Rodrigues. **Influence of the supporting electrolyte on the electrocoagulation process: Improvement in energy efficiency, iron production and reduction of tetracycline.** Master Thesis in Chemical Engineering. West Parana State University. 2021. 82p.

The objective of the present work was to observe the influence of the supporting electrolyte in the electrocoagulation process, in search of the electrolyte that allows steady regimes of electrical conductivity, total electrical voltage, pH and iron insertion, in addition to observe his influence to remove tetracycline seeking an increase in energy efficiency for the treatment of this drug through the electrocoagulation technique. The experiments were carried out in a reactor with a useful volume of 1L, with 9 iron electrodes equidistant at 1.7 cm and an effective area of 0.0744 m². Firstly, electrocoagulation tests with different support electrolytes were carried out in order to observe his removal, in addition to the insertion of ferrous ions in the presence of each cation, and his influence on the electrical conductivity of the process. The supporting electrolytes chromium chloride, zinc chloride, calcium chloride and potassium chloride were taken. After choosing the best electrolyte from the energetic point of view, tests were performed using calcium chloride and zinc chloride as support electrolytes in the removal of tetracycline by electrocoagulation. Among the tested electrolytes, calcium chloride was determined as the ideal, as it provided the conditions for a steady state of electrical conductivity, electrical voltage, pH and iron insertion. After choosing the ideal support electrolyte, a Box-Behnken experimental design, with tetracycline removal as the dependent variable, was performed. With the results obtained by Box-Behnken planning, adaptations in the time-integrated performance index (TIPI) proposed by ROMANI *et al.* 2020 were carried and the TIPI index proposed in this work was calculated and inserted as a response variable for the Box-Behnken planning, in order to observe the conditions where the index could be higher. The EC technique combined with calcium chloride as the supporting electrolyte achieved removals greater than 98% of tetracycline for tests with higher electric current densities and longer times, however, the experimental design having the TIPI proposed as the dependent variable indicated as the best condition for the tests with longer times and lower current densities, reaching removals greater than 97% with a total cost 3.77 times lower than that presented by the best condition presented by the experimental removal planning.

Keywords: Electrocoagulation, pharmaceuticals, supporting electrolyte, Tetracycline

Capítulo 1

1. INTRODUÇÃO

Devido ao atual desenvolvimento da indústria farmacêutica a grande geração de medicamentos e o grande consumo destes têm trazido consigo inconvenientes ou indesejáveis efeitos como a poluição de recursos hídricos (MORAIS & JORDÃO, 2002). A presença de fármacos no ambiente tem sido amplamente reportada na literatura, o que pode acarretar em danos à saúde humana, vida aquática e a diminuição da disponibilidade de água para consumo humano, atividades piscícolas e agrícolas. Tudo isso tem acarretado enorme preocupação mundial por parte das agências de proteção ambiental, bem como da comunidade científica (MUCHIE & OKPOR, 2011; EBENSTEIN, 2012).

Como uma forma de reduzir a poluição ambiental, controlando a entrada de poluentes, várias técnicas ou processos físico-químicos, eletroquímicos, oxidativos avançados, biológicos ou integrados tem sido aplicados procurando reduzir à toxicidade de poluentes (MANENTI *et al.* 2014; ARAÚJO *et al.* 2016; RIZZO *et al.* 2018). Estes métodos alternativos têm sido impulsionados quanto a introduzir variações ou aperfeiçoamentos na definição de sua melhor condição de operação com ênfase em incrementar a eficiência de remoção ou degradação, porém muitas vezes se afastando de questões de aplicabilidade prática com o menor custo por volume efetivo de efluente tratado. Nesse sentido, a técnica eletrocoagulação vem sendo aprimorada encontrando as melhores condições para as variáveis do processo, tais como densidade de corrente elétrica e condutividade elétrica, com ênfase em direcionar a taxa de remoção para uma condição de regime estacionário (ROMANI *et al.* 2020).

Modelos teóricos, baseados na equação de Nernst-Planck, tem sido desenvolvidos visando equacionar a voltagem total ou energia elétrica consumida com descrição matemática de cada fenômeno envolvido no processo da eletrocoagulação, tais como as voltagens de ativação de eletrodos, ôhmica e de concentração (LU *et al.* 2017; HAKIZIMANA *et al.* 2017). Contudo, cada um desses fenômenos são fortemente influenciáveis pela densidade de corrente e

condutividade elétrica, sendo a condutividade elétrica o fator mais financeiramente relevante, já que a condutividade elétrica direciona a tensão elétrica total para o processo de eletrocoagulação, pois quanto menor a condutividade elétrica, maior será a tensão elétrica necessária para inserção de coagulantes (ESPINOZA-QUIÑONES *et al.* 2020).

Em razão disso, diversos eletrólitos de suporte são utilizados a fim de elevar a condutividade elétrica do meio, principalmente para efluentes orgânicos, já que esses efluentes não apresentam alta condutividade elétrica residual (OULEBSIR *et al.* 2020).

Um passo importante à aplicação da eletrocoagulação no tratamento de efluentes com elevada carga orgânica é fazer um estudo da melhor condição experimental que permita manter um processo de remoção em regime estacionário, aumentando a eficiência do processo do ponto de vista de remoção e custos, já que esse é o fator de maior interesse do setor industrial.

Com isso, o objetivo do presente trabalho foi observar a influência do eletrólito de suporte no processo de eletrocoagulação, em busca do eletrólito que permitisse regimes estacionários de condutividade elétrica, tensão elétrica total, pH e inserção de ferro, além de avaliar a sua influência na remoção de tetraciclina buscando o aumento na eficiência energética para o tratamento deste fármaco pela técnica de eletrocoagulação

O seguinte trabalho foi dividido em 6 capítulos, o primeiro capítulo consiste na introdução ao tema e os objetivos do trabalho, o segundo capítulo traz as principais informações referentes ao assunto na literatura. A metodologia e procedimentos para realização dos experimentos, análises do trabalho estão dispostos no capítulo 3. No capítulo 4 estão dispostos os resultados obtidos e discussões expressadas. A conclusão e as próximas etapas necessárias para a conclusão do trabalho estão expostas no capítulo 5. No capítulo 6 estão dispostas as referências dos trabalhos utilizados como embasamento teórico.

Capítulo 2

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Tetraciclina

A tetraciclina (Figura 2.1) consiste em um antibiótico amplamente utilizado na medicina veterinária, terapia humana e em alguns locais do mundo como aditivo para o solo, devido a seu baixo custo e alta atividade antimicrobiana, sendo o segundo antibiótico mais produzido e utilizado no mundo (LI *et al.* 2011; CHEN *et al.* 2011; DAGHRIR & DROGUI, 2013).

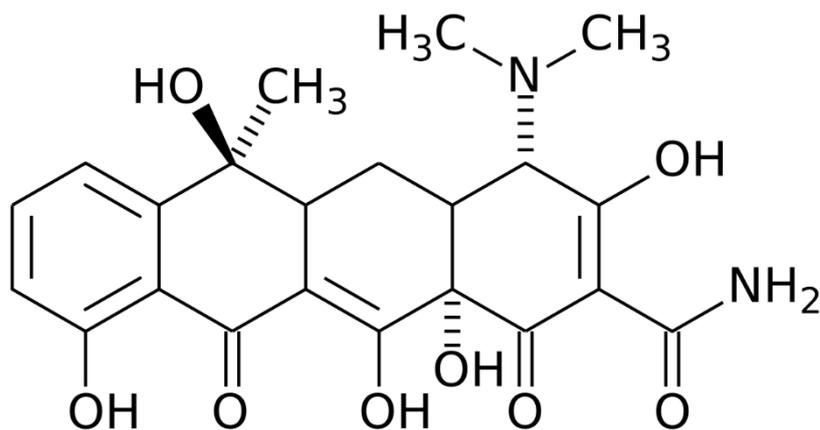


Figura 2.1 - Fórmula molecular Tetraciclina.

O fato de a tetraciclina (TC) ser uma das classes de antibióticos mais baratas disponíveis no mercado atualmente, a torna muito atrativa para utilização em países em desenvolvimento. No ramo da medicina veterinária a tetraciclina é utilizada na produção de Bovinos, Ovinos, Suínos entre outros, para tratamentos de problemas gastrointestinais, respiratórios, infecções bacterianas de pele, infecções e problemas no trato urinário (KIM *et al.* 2010; SAMANIDOU *et al.* 2007). Na medicina humana a tetraciclina tem sido utilizada no tratamento de pneumonia, na remediação dos agentes *Mycoplasma pneumoniae*, *Chlamydia pneumoniae* e *Chlamydia psittaci*, além de outras infecções por *Giardia Lamblia*,

Leishmania major, *Trichomonas vaginalis*, entre outros (ROBERTS, 2003; DAGHRIR & DROGUI, 2013).

Devido ao amplo uso de tetraciclina, seu aparecimento no ambiente tem sido reportado. A presença de TC no ambiente pode resultar na criação de genes com resistência a antibióticos, o que pode gerar problemas ao ecossistema e a saúde humana futuramente (VALVERDE *et al.* 2006; LI *et al.* 2011).

Cerca de 25 – 75% de tetraciclina administrada em animais é excretada nas fezes ou urina de forma ativa, contaminando solos e águas superficiais. Na mesma forma a TC é excretada pelos seres humanos, que seguem até as Estações de Tratamento de Efluentes (ETE), onde os tratamentos convencionais não são capazes de remover poluentes recalcitrantes como a tetraciclina, o que resulta na sua disposição final no ambiente (JJEMBA, 2006; DAGHRIR & DROGUI, 2013).

2.2 Técnicas empregadas na remoção de tetraciclina.

Os tratamentos primários e secundários não possuem capacidade para remoção total de tetraciclina, por isso várias técnicas têm sido estudadas na remoção de TC, em especial a adsorção e os Processos Oxidativos Avançados (POA).

2.2.1 Adsorção.

A adsorção é um processo de interação entre o adsorbato e o adsorvente que contém sítios adsorventes, essa interação pode ser química, física ou ambas. Nessa técnica o poluente passa da fase líquida para a fase sólida, na superfície do adsorvente (GOMIDE, 1980; GOPAL *et al.* 2020).

Vários adsorventes vêm sendo empregados, em especial o carvão ativado. Choi *et al.* (2008) atinge remoções superiores a 94% para a TC, utilizando colunas de carvão ativado aliado ao processo de coagulação. O problema da utilização de colunas de carvão ativado é a necessidade frequente de

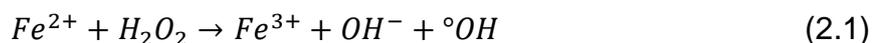
regeneração das colunas, além dos custos do processo (YUEN & HAMEED, 2009).

2.2.2 Processos Oxidativos avançados.

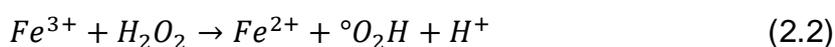
Dentre as novas alternativas de tratamento de poluentes se destacam os POA. Esses processos consistem na geração de espécies transitórias com alto poder oxidante, através da formação do radical hidroxila (OH[•]) (GLAZE & KANG, 1989). Dentre os POA, no setor comercial se destacam os processos de Fenton, eletro-Fenton e Ozônio, ou a própria integração dos mesmos (EPA, 1998). Os Processos Oxidativos Avançados apresentam alta eficiência na redução de carga orgânica, em especial os processos baseados em Fenton e eletro-Fenton que atingem altas taxas de remoção (SANTOS, 2010; LUCENA & ROCHA, 2015).

2.2.2.1 Fenton

O processo Fenton consiste na geração de espécies com alto poder oxidante através da formação do radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$) oriundo da decomposição do Peróxido de Hidrogênio (H_2O_2) catalisada por íons ferrosos (Fe^{2+}), a Equação (2.1) representa a equação Fenton.



A oxidação do íon ferroso em íon férrico decompõe o H_2O_2 em radicais hidroxila, a Equação (2.1) é considerada a principal para a química Fenton, porém o excesso de H_2O_2 pode reduzir os íons férricos em íons ferrosos novamente, nesse caso radicais hidroperóxidos são formados (Eq. 2.2), esses radicais também podem atacar moléculas, porém de um modo menos efetivo (BABUPONNUSAMI & MUTHUKUMAR, 2012).



2.2.2.2 Eletro-Fenton

A técnica de eletro-Fenton (EF) consiste na aplicação da eletrocoagulação com geração *in situ* de H₂O₂ ou adição externa do mesmo para degradação de poluentes (GANIYU *et al.* 2018).

Uma das vantagens do processo EF, consiste na própria geração de íons ferrosos pela dissolução do ânodo no meio, necessários para catalisar a decomposição do H₂O₂ (Equação 2.1), liberando os radicais hidroxila. Além disso, no EF, os reagentes Fenton atuam na remoção de poluentes em parceria com os radicais hidroxila formados pela oxidação anódica formados na superfície do eletrodo (Equação 2.3) (BABUPONNUSAMI & MUTHUKUMAR, 2012).



Os fatores que influenciam no processo de eletro-Fenton são basicamente os mesmos que afetam a eletrocoagulação e o Fenton sendo eles pH, concentração de Fe²⁺, concentração de H₂O₂ e densidade de corrente (NIDHEESH & GANDHIMATHI, 2012).

Apesar da alta eficiência de remoção apresentado pelos POA, esses processos apresentam como desvantagem a possível formação de subprodutos ainda mais tóxicos que os compostos originais, devido à degradação desses compostos (ARAÚJO *et al.* 2016).

2.3 Eletrocoagulação: conceitos e novas visões.

A técnica de eletrocoagulação (EC) tem ganhado grande observação devido à eficiência no tratamento de efluentes de diversas características tais como indústria de abatedouro de aves (BAYRAMOGLU *et al.* 2006; MÓDENES *et al.* 2017), efluente de restaurantes (CHEN *et al.* 2000), indústria de curtume (BABU *et al.* 2007; ESPINOZA-QUIÑONES *et al.* 2009 a;b), lixiviado de aterro (CHIANG *et al.* 1995; DE PAULI *et al.* 2017), indústria têxtil (ZAROUAL *et al.* 2006; MANENTI *et al.* 2014), efluente de vinícola (KIRZHNER *et al.* 2008), efluente de lavanderia (JANPOOR *et al.* 2011) entre outros.

O processo de EC está diretamente relacionado ao processo de coagulação convencional, enquanto na coagulação convencional, agentes coagulantes, usualmente sais de alumínio ou ferro, são adicionados no efluente, na EC, eletrodos de alumínio, ferro ou outros metais são diretamente imersos no efluente e dissolvidos devido à passagem de corrente. A dissolução dos eletrodos provoca o aumento na quantidade de íons metálicos na solução, que variam de acordo com o pH da solução e do material do eletrodo. Os íons dissolvidos agem como coagulantes e promovem a formação de coloides que podem ser removidos fisicamente, a técnica de eletrocoagulação muda o poluente de fase, concentrando os poluentes nas camadas do adsorvente, que facilita sua disposição final (CHOU *et al.* 2010; LEE *et al.* 2014).

O processo de formação de coloides nos processos de coagulação e eletrocoagulação podem ser explicados pela teoria de Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek (DLVO), a DLVO define que ambos os processos são regidos pelas interações das forças de Van der Waals e dupla camada. A força de dupla camada trabalha de forma repulsiva, enquanto a Van der Waals trabalha como uma força atrativa entre as partículas, que deve superar a força de dupla camada para formar o agregado, essa consideração é aplicável para um sistema homo-agregação (Simétrico), porém, na hetero-agregação o sistema é muito mais complexo, onde a força de dupla camada pode ser atrativa, repulsiva ou ambas simultaneamente. (GARCIA-SEGURA *et al.* 2017)

O fenômeno de eletrocoagulação pode ser dividido em 3 etapas: (1) formação de coagulantes pela dissolução eletrolítica dos eletrodos, (2) desestabilização dos contaminantes, suspensão dos particulados e quebra de emulsão, (3) formação de flocos pela agregação das fases desestabilizadas (MOLLAH *et al.* 2004). Os fenômenos ocorridos nas etapas citadas estão descritos abaixo (MOLLAH *et al.* 2004; AJI *et al.* 2012):

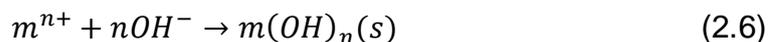
- A passagem de corrente causa a dissolução do ânodo e a inserção de íons metálicos na solução, representado pela Equação (2.4).



Enquanto isso no cátodo ocorre a eletrólise da água, representado pela Equação (2.5).



A formação de hidróxidos resultantes da eletrólise da água induz a precipitação de íons metálicos provindos da dissolução do anodo, representado pela Equação (2.6).



- A interação entre as partículas carregadas e os íons gerados na dissolução causa a compressão da dupla camada. A neutralização de carga das partículas induz a predominância da força de Van der Waals, resultando na atração e formação de coloides.
- Interação dos coloides formados com os poluentes ainda presentes na solução causa a sua adsorção e formação de flocos. Os flocos gerados são então carregados até superfície pela ação das bolhas de H₂ formadas no cátodo ou precipitam em forma de lodo.

2.3.1 Tipos de eletrodos utilizados na eletrocoagulação

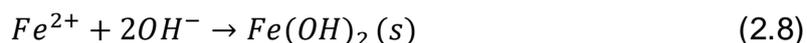
Na literatura são relatados diversos materiais utilizados como eletrodos no processo de eletrocoagulação entre eles: ferro, alumínio, aço inoxidável, magnésio e zinco. Dentre os tipos de eletrodos citados, os preferencialmente empregados são Ferro e Alumínio devido à sua alta disponibilidade e baixo custo (GARCIA-SEGURA *et al.* 2017).

Para o presente trabalho se deu a escolha de eletrodos de ferro, devido a seu menor custo em relação aos eletrodos de alumínio (EMAMJOMEH & SIVAKUMAR, 2009; CHEN *et al.* 2000; DIMOGLO *et al.* 2004).

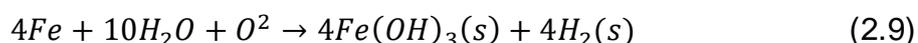
A reação relacionada à oxidação do ânodo de ferro durante o processo de eletrocoagulação é exemplificado pela Equação (2.4), substituindo seus índices formando a Equação (2.7) (BRILLAS & MARTÍNEZ-HUITLE, 2015):



A interação dos íons de ferro dissolvidos na solução, com hidróxidos advindos do cátodo, resultantes da eletrólise da água, causa precipitação dos íons metálicos de forma insolúvel, representado pela Equação (2.8) (BRILLAS & MARTÍNEZ-HUITLE, 2015):



Durante o processo da eletrocoagulação espécies Fe^{3+} podem ser geradas na solução, dependendo da faixa de pH, sendo mais presentes na faixa de pH mais ácidas. Em $pH > 5,5$, $Fe(OH)_2(s)$ precipita conforme a Equação (2.8), se mantendo em equilíbrio com espécies Fe^{2+} até pH 9,5, em valores de pH mais altos Fe^{2+} pode ser oxidado na presença de oxigênio dissolvido, resultando na precipitação $Fe(OH)_3(s)$ conforme Equação (2.9) (BRILLAS & MARTÍNEZ-HUITLE, 2015; GARCIA-SEGURA *et al.* 2017).



2.3.2 Tensão elétrica e influência da condutividade elétrica no processo de eletrocoagulação.

Vários modelos teóricos representando a energia elétrica utilizada no processo de eletrocoagulação tem sido reportados, trabalhos como de VIK *et al.* (1984), SCOTT (1995) e mais recentemente CHEN *et al.* (2002) sumarizaram a energia total utilizada na soma da tensão de ativação de ambos os eletrodos e a tensão relacionada a transferência de massa de espécies iônicas. ESPINOZA-QUIÑONES *et al.* (2020) amplia essa visão, representando a energia elétrica total como a integral temporal da soma das tensões de equilíbrio, transferência de massa e ativação dos eletrodos, para um reator trabalhando em corrente contínua ($i_0 = J a_{eff}$) representado pela Equação (2.10).

$$\frac{E_{tot}}{J a_{eff}} = \int U_t dt = \int [U_{eq} + U_{mt} + U_{act}] dt \quad (2.10)$$

Sendo a tensão de equilíbrio relacionada ao contato entre as placas e o meio aquoso, a tensão de equilíbrio apresenta valores na casa de Millivolts (mV) podendo ser descartada em relação à tensão total. A tensão de ativação consiste na força motriz para liberar os íons Fe^{2+} (Para um sistema utilizando placas de ferro). A tensão de ativação está relacionada com os estado das placas utilizadas, sendo mais ativa para placas virgens, devido a uma camada de passivação presente nessas placas, o que dificulta a liberação de íons.

ESPINOZA-QUIÑONES *et al.* 2020 explora a tensão relacionada a transferência de massa (Equação 2.11).

$$U_{mt} = \frac{d}{k(t)} J \Omega + \frac{2FD_{Fe^{2+}}}{k(t)} \Delta C_{Fe^{2+}} + \frac{FD_{OH^-}}{k(t)} \Delta C_{OH^-} \quad (2.11)$$

Sendo o primeiro termo da equação relacionado à tensão ôhmica do processo, referente à migração iônica de espécies. O segundo e terceiro termo se referem à tensão pertinente à diferença de concentração de espécies iônicas ou tensão de difusão de Fe^{2+} e OH^- respectivamente. A tensão de difusão de espécies iônicas (segundo e terceiro termo da equação geral) apresentam demandas energéticas inferiores em relação a tensão relacionada à migração iônica (Primeiro termo da equação).

A tensão de migração iônica é representada pela lei de ohm, onde J representa a densidade de corrente aplicada, d a distância entre os eletrodos e k representa a condutividade elétrica da solução, que é variável no tempo.

O trabalho de ESPINOZA-QUIÑONES *et al.* (2020) demonstra o comportamento da condutividade elétrica durante o processo, que varia devido a inserção de íons metálicos advindos do eletrodo inicialmente, porém pode ser reduzida pelo próprio consumo desses íons para formação de complexos, além da adsorção ou oxidação de outras espécies iônicas presentes na solução, por exemplo para uma solução contendo ferro e cromo a condutividade total pode ser definida soma das condutividades de cada fração iônica, representado na Eq 2.12. A condutividade de cada fração iônica pode ser definida pela equação 2.13 e 2.14. A redução da condutividade elétrica pode causar a passivação do meio, resultando em uma maior demanda energética. (ROMANI *et al.* 2020).

$$k(t) = k_{Fe}(t) + k_{Cr}(t) \quad (2.12)$$

$$k_{Fe}(t) = 2F\mu_{Fe^{2+}} C_{Fe^{2+}}(t) \quad (2.13)$$

$$k_{Cr}(t) = 3F\mu_{Cr^{3+}} C_{Cr^{3+}}(t) \quad (2.14)$$

Onde F representa a constante de Faraday, μ a mobilidade iônica do cátion e C seria a concentração no tempo.

Os trabalhos de ESPINOZA-QUIÑONES *et al.* (2020) e ROMANI *et al.* (2020) dão um maior entendimento sobre o papel da condutividade elétrica no processo de eletrocoagulação, assim como a necessidade de acompanhá-la e talvez realizar a sua manutenção, afim de se obter um processo mais estacionário em relação a demanda energética.

2.3.3 Influência da densidade de corrente no processo de eletrocoagulação.

A densidade de corrente é um fator chave na eletrocoagulação, definida pela razão entre a corrente utilizada e a área efetiva dos eletrodos, a utilização de maiores valores de densidade de corrente implica em um maior gasto energético, devido a sua relação direta com a tensão ôhmica (HAKIZIMANA *et al.* 2017;

ESPINOZA-QUIÑONES *et al.* 2020). A densidade de corrente determina a taxa de dosagem de coagulante, a taxa de geração de bolhas, choque entre as partículas, tamanho dos flocos e taxa de remoção de material, tanto de poluentes como do coagulante (HOLT *et al.* 2002).

O trabalho de ÍRDEMEZ *et al.* (2006) demonstra que a taxa de remoção de espécies inorgânicas aumenta proporcionalmente a densidade de corrente.

2.3.4 Eletrólitos de suporte.

Como citado anteriormente, a condutividade elétrica é um dos fatores mais importantes para o processo de eletrocoagulação, pois ela irá ditar a tensão elétrica utilizada no processo. Por isso, diversos sais são utilizados como eletrólitos de suporte na EC, a fim de se iniciar o processo com a condutividade elétrica mais elevada. Geralmente os sais clorados ou nitrados de espécies monovalentes são utilizados como eletrólitos, devido a sua capacidade elevar a condutividade elétrica e remover a camada de passivação do ânodo (OULEBSIR *et al.* 2020). O KCl e o NaCl são os eletrólitos de suporte mais comumente empregados. Poucos trabalhos relatam a influência do uso de sais de cálcio no processo de eletrocoagulação, porém, espécies Ca(OH)_2 tem demonstrado capacidade de coagulação (FU & CHUNG, 2011). Por isso a presença dessas espécies pode aumentar a capacidade de remoção de poluentes, como demonstrado nos trabalhos de YILMAZ *et al.* 2005 e TCHAMANGO *et al.* 2020.

2.3.5 Influência do pH no processo de eletrocoagulação, pH de precipitação de Cátions.

O pH da solução representa um dos fatores mais importantes no processo de eletrocoagulação, diversos autores definem a faixa de pH ótima para o processo entre 5 e 7. Durante o processo o pH tende a se elevar devido a eletrolise da água que gera íons OH^- demonstrado na Equação (2.5). A variação de pH pode causar efeitos no processo de coagulação devido a mudança nas espécies em equilíbrio na solução (BRILLAS & MARTÍNEZ-HUITLE, 2015; GARCIA-SEGURA *et al.* 2017).

Para o Fe^{2+} a variação de pH pode formar diferentes complexos (Figura 2.2), a partir do pH 5,5 Fe(OH)_2 (s) começa a precipitar e se mantém em equilíbrio

com espécies Fe^{2+} até o pH de 9,5, do pH 9,5 até 11,4 se mantem em equilíbrio com espécies Fe(OH)^+ , de 11,8 até 14 se mantém em equilíbrio com espécies Fe(OH)_3^- .

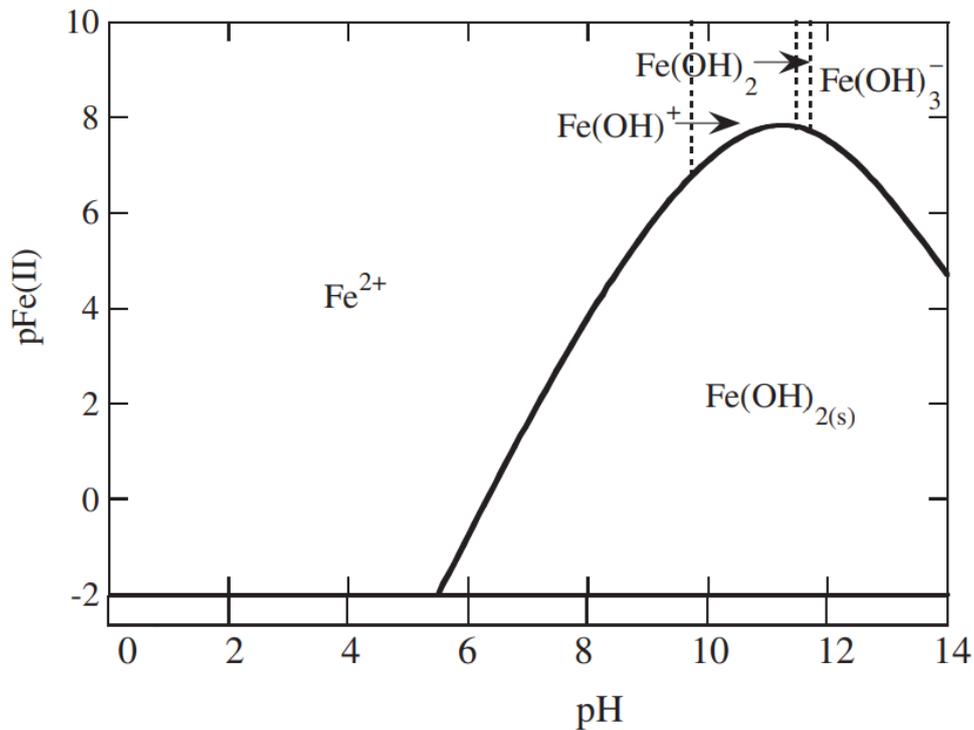


Figura 2.2 - Diagrama de especiação Fe.
 Fonte: Adaptado de GARCIA - SEGURA *et al.* (2017).

Em relação ao diagrama de especiação do cálcio (Figura 2.3), Hidróxido de Cálcio Ca(OH) começa a se formar a partir do pH 9, com pico de concentração em pH 13, porém, se mantém em equilíbrio com espécies Ca^{2+} até o pH 14.

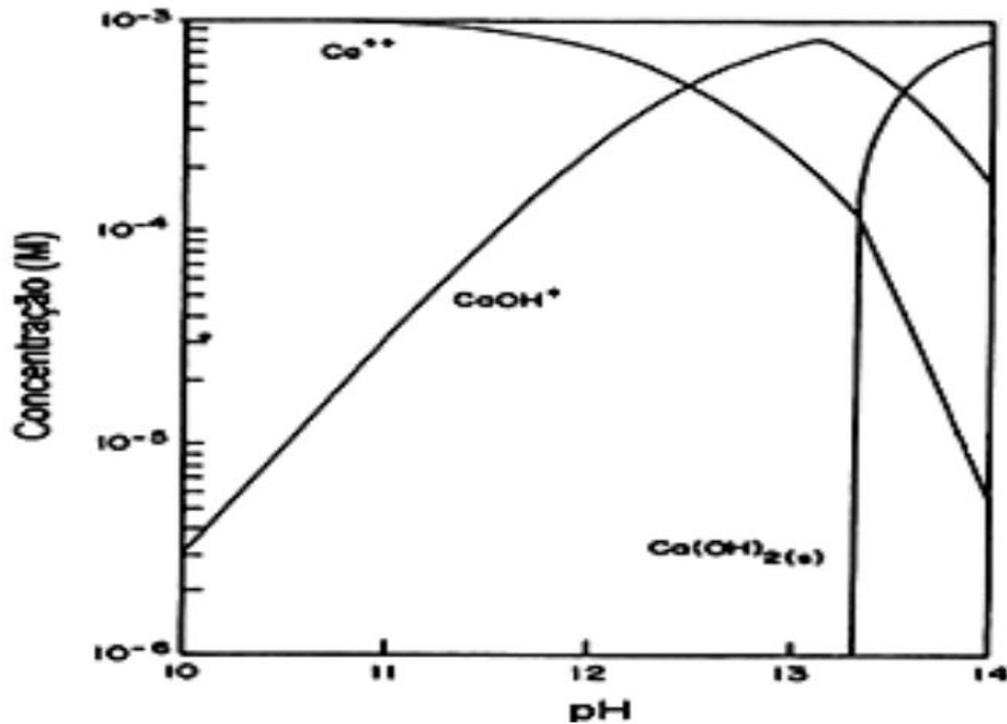


Figura 2.3 - Diagrama de Especiação Ca.

Fonte - BUTLER, 1964 citado por FUERSTENAU et al. (1985)

2.3.6 Eletrocoagulação no tratamento de Tetraciclina.

Na última década, tem crescido o número de publicações relacionadas ao emprego do processo de eletrocoagulação na remoção de tetraciclina, iniciando pelo trabalho de OUAISSA *et al.* (2014), que menciona remoções de até 99% de TC utilizando placas de alumínio, já YOSHIDA *et al.* (2020) alcança remoções de até 88% com placas de ferro, além de outros trabalhos como de BARAN *et al.* (2018) e LU *et al.* (2021) que relatam o processo de eletrocoagulação como eficaz na remediação de TC. Porém até o momento não é de conhecimento, trabalhos que avaliam a influência do eletrólito de suporte no processo de remoção de tetraciclina pelo processo de eletrocoagulação.

Capítulo 3

3. MATERIAIS E METODOS

Neste capítulo serão demonstrados os procedimentos e materiais utilizados para realização do trabalho. O fluxograma de etapas necessárias para realização do trabalho está disposto na Figura 3.1.

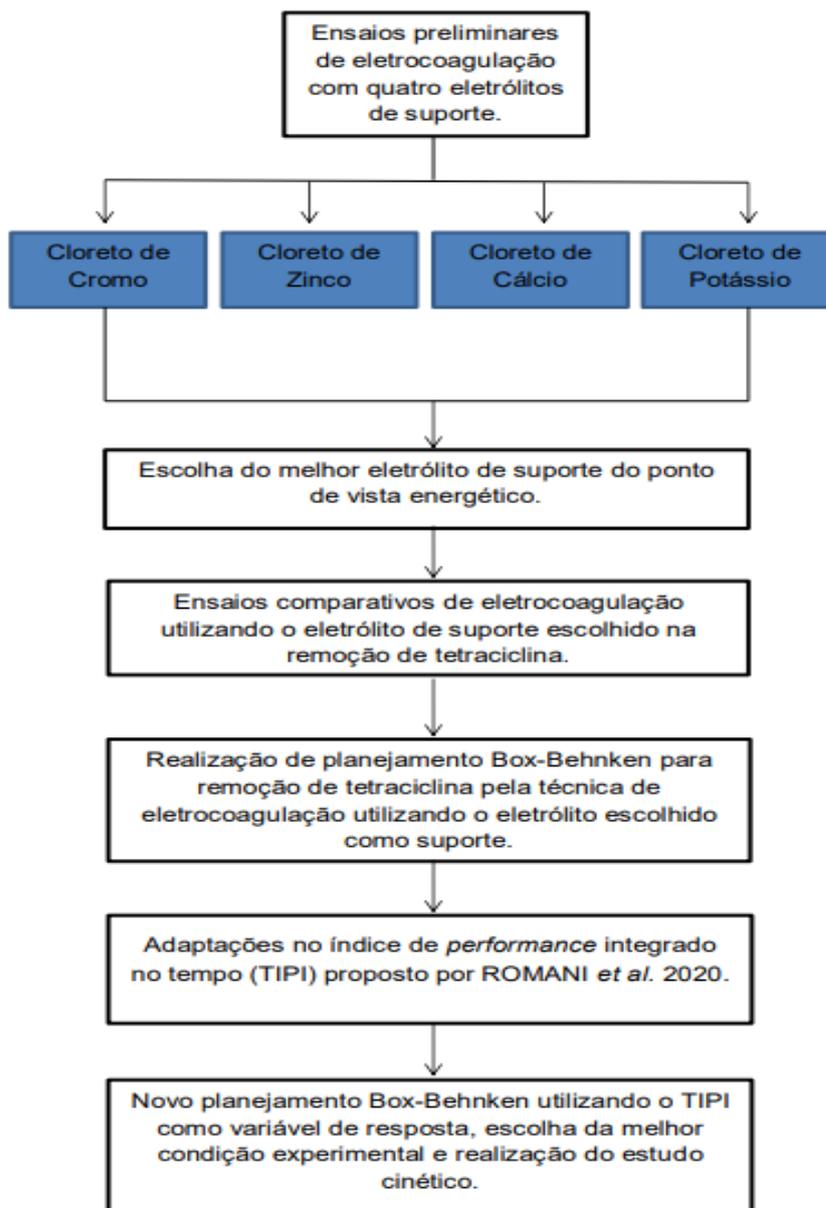


Figura 3.1 - Fluxograma etapas para realização do trabalho.

3.1. Reator e sistema de eletrocoagulação.

Os ensaios de eletrocoagulação se deram em um reator eletrolítico com volume útil de 1 litro de efluente, constituído de nove eletrodos de ferro equidistantes em 1,7 cm, inseridos em um recipiente de vidro com dimensões de 12 x 12 x 10 cm. Os eletrodos de ferro possuem dimensões de 10 cm de largura, 15 cm de altura e espessura de 1 mm, totalizando uma área efetiva de 0,0744 m². O sistema de eletrodos foi conectado a uma fonte de alimentação de corrente contínua (FCC) (fabricante BK Precision®, modelo 1685B) com variação de voltagem elétrica de 0 a 36 V e variação de corrente elétrica de 0 a 10 A, O sistema está representado na Figura 3.1. O perfil de Tensão Elétrica de todos os ensaios foi registrado através da fonte com resolução temporal de 3 segundos. Antes e após cada experimento o interior do reator foi higienizado de acordo com os padrões estabelecidos pela *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 2005).

As placas de ferro utilizadas nos experimentos foram previamente usadas em testes com água, a fim de se remover a passivação dos eletrodos e atenuar o efeito da tensão de ativação na tensão elétrica total registrada. Para todos os ensaios, as coletas em cada ponto foram de 4,5 mL.

As coletas foram realizadas no centro de reator utilizando micropipeta calibrada para 1,5 mL, logo foram realizados cerca de 3 coletas de 1,5 mL em um intervalo de aproximadamente 10 segundos para cada ponto, que foram homogeneizadas em um tubo de ensaio. Foram realizadas 3 coletas para cada ponto para evitar oscilações na concentração dos cátions que poderiam vir de uma única coleta, com isso o aumento de coletas reduziria os erros.

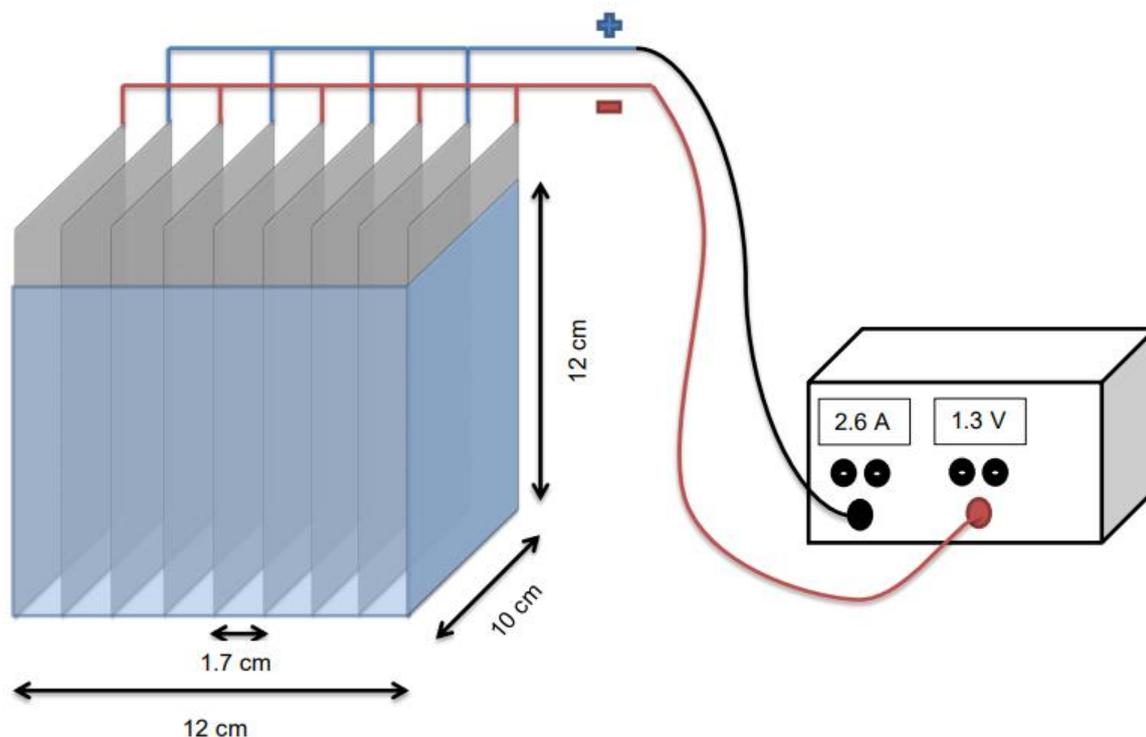


Figura 3.2 - Esquema ensaios de eletrocoagulação.

3.2. Avaliação da concentração de Fe^{2+} , perfil de condutividade elétrica e remoção para cada cátion.

Com o intuito de observar inserção de íons ferrosos pelo processo de eletrocoagulação, além da remoção para cada cátion isoladamente e a sua influência na condutividade elétrica durante o processo, foram realizados testes utilizando os eletrólitos: cloreto de cromo, cloreto de zinco, cloreto de cálcio e cloreto de potássio, com condutividades elétricas iniciais de 5 e 10 mS cm^{-1} e densidades de corrente elétricas de 40 e 67 amperes por metro quadrado (A m^{-2}), com tempo total de processo de 20 minutos e coletas periódicas de 2 minutos, as amostras coletadas foram filtradas utilizando membranas de 0,45 μm e posteriormente avaliadas em relação a concentração elementar por TXRF (Fluorescência de Raio-X por Reflexão Total), os dados de condutividade elétrica

e pH foram medidos logo após as coletas. Foram realizados 16 ensaios em quintuplicata (80 ensaios) de acordo com a Tabela 3.1.

Tabela 3.1 – Sequência de experimentos de eletrocoagulação para cada cátion.

Cátion	Condutividade Elétrica inicial (mS cm⁻¹)	Densidade de Corrente Elétrica (A m⁻²)
Cr ³⁺	5	40
Cr ³⁺	5	67
Cr ³⁺	10	40
Cr ³⁺	10	67
Zn ²⁺	5	40
Zn ²⁺	5	67
Zn ²⁺	10	40
Zn ²⁺	10	67
Ca ²⁺	5	40
Ca ²⁺	5	67
Ca ²⁺	10	40
Ca ²⁺	10	67
K ⁺	5	40
K ⁺	5	67
K ⁺	10	40
K ⁺	10	67

As medições de condutividade elétrica foram realizadas utilizando um condutímetro de bancada marca *Mettler Toledo* modelo *FP30 Series* previamente calibrado. Antes das leituras o eletrodo foi higienizado com água tipo 2, seco e posteriormente imerso na amostra.

As análises elementares foram realizadas utilizando um espectrômetro TXRF (Bruker, modelo S2 PICOFOX) e aplicando o método do padrão interno adaptado de De Pauli *et al.* 2017. Discos refletivos de quartzo de 30 mm de diâmetro e 3 mm de espessura foram utilizados como porta-amostra. Previamente os discos de quartzo foram limpos utilizando álcool isopropílico, após, os discos foram acondicionados em um suporte e imersos em solução de RBS 5% aquecida à temperatura de 80 °C, os discos permaneceram na solução de RBS por 30 minutos e então lavados com água tipo 2 e imersos em solução de HNO₃ 10 % a 80 °C por 90 minutos, em seguida os discos foram novamente lavados e imersos em água tipo 2 a 80 °C por 60 minutos. Após a lavagem, os discos foram novamente enxaguados e dispostos para secagem em temperatura ambiente em local inerte sem riscos de contaminação. Quando os discos foram secos, 5 µL de solução de silicone foi depositada no centro do disco que quando seco permite

fixar a solução de amostra, depois de depositada a amostra de interesse nos discos o mesmo foi mantido inerte até a secagem total da amostra e posteriormente inserido no equipamento para leitura, as leituras das amostras foram realizadas em réplicas com tempo total de análise de 300 segundos para cada disco.

As amostras analisadas pelo equipamento foram previamente preparadas. Para as amostras de cloreto de cromo e cloreto de zinco, 950 μL de amostra foram acondicionadas em um recipiente e 50 μL de gálio foi adicionada a solução, formando uma concentração de gálio de 50 mg L^{-1} , dessa solução final 5 μL foram adicionados nos discos para leitura. Já para as amostras de cloreto de cálcio e cloreto de potássio, 900 μL de amostra foi acondicionada ao recipiente, e 100 μL de gálio foi adicionada a solução, resultando em uma concentração de gálio de 100 mg L^{-1} . As concentrações de gálio foram previamente testadas para cada cátion, e foram escolhidas aquelas que apresentavam menores erros em relação às réplicas analíticas.

O pH inicial de cada solução não foi ajustado, já que a adição de íons H^+ alteraria a condutividade inicial que foi fixada para os experimentos, impossibilitando observar a influência de cada eletrólito para condutividade elétrica total e tensão elétrica total, que era a principal resposta desejada para esta etapa. O pH inicial para os ensaios com cloreto de cálcio e cloreto de potássio foram próximos a 8, enquanto que para o cloreto de zinco o pH inicial foi próximo a 5, e próximo a 3 para os ensaios com cloreto de cromo.

Os eletrólitos de suporte cloreto de cromo e cloreto de zinco apresentam preocupações à saúde humana, porém, o objetivo dessa etapa era observar como seria o comportamento desses eletrólitos em relação a condutividade elétrica e tensão elétrica total que poderiam viabilizar sua utilização, porém, sua ação danosa a saúde humana foi ponderada. Foram escolhidos valores mais altos de condutividade elétrica inicial para os ensaios para que não houvesse grandes variações de temperatura decorrentes do efeito joule.

3.3. Varredura Ultravioleta visível (UV-Vis) para tetraciclina e preparação de curvas de calibração.

As leituras espectrofotométricas foram realizadas em um espectrofotômetro UV-Vis (BEL PHOTONICS modelo UM-M51) utilizando cubetas de quartzo.

Inicialmente varreduras espectrofotométricas foram realizadas no comprimento de onda de 190 a 790 nm utilizando uma solução de 40 mg L⁻¹ de tetraciclina a fim de se encontrar o comprimento de máxima absorção, o procedimento foi repetido para os para os pH's 4, 6, 8, 9, 10, 11 e 12 .

Com o resultado das varreduras foi construída uma curva de calibração para os pH's 6, 9 e 11. As concentrações variaram de 0 a 30 mg L⁻¹.

3.4. Avaliação da remoção de tetraciclina por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE).

Para observar a exatidão dos dados obtidos pelas análises espectrométricas, foram realizadas análises utilizando Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE) ou *High Efficiency liquid cromatografy* (HPLC) em inglês.

As concentrações de tetraciclina foram determinar utilizando um detector de espectroscopia de massa (MS) e interface de Ionização de Electrospray (ESI) utilizando um LC-MS2020 da Shimadzu. A separação da cromatografia líquida foi realizada através de uma coluna analítica C18ec (50 mm x 2,1 mm x 3 µm) (Athena, CNW Technologies, Shangai, China). O instrumento de controle analítico, aquisição de dados e tratamento foram realizados através do software LabSolution 5.65. Um volume de 10 µL de foi injetado através de um auto mostrador. A fase móvel solvente A foi água ultrapura e 0,1 % ácido fórmico, á fase móvel solvente B foi aceto nitrila 0,1%, ácido fórmico com vazão de 0,2 mL min⁻¹. A composição inicial foi 10 % fase móvel B, mantido por 3 minutos e acrescido linearmente para 75 %, mantido até 7 minutos, retornando para 10 % e mantido por 0,5 minutos para retornar as condições iniciais, totalizando 7,5 minutos de análise. A taxa de massa-carga (m/z) observada foi de 445.

3.5. Avaliação da influência do eletrólito de suporte na remoção de tetraciclina por eletrocoagulação: estudo da geração de ferro para cloreto de cálcio e cloreto de zinco.

Com os resultados obtidos nos experimentos anteriores, novos experimentos utilizando cloreto de cálcio e cloreto de zinco como eletrólitos foram efetuados, o objetivo era avaliar a influência dos dois eletrólitos de suporte na remoção de tetraciclina pela técnica de eletrocoagulação, além de observar como seria o comportamento dos dois eletrólitos em tempos maiores de ensaio e a sua influência na geração de ferro.

Foram realizados dois experimentos em triplicata experimental, para cada experimento foi utilizado um eletrólito como suporte (cloreto de cálcio e cloreto de zinco), o tempo total de processo foi 90 minutos com inversão de polaridade a cada 15 minutos e coletas periódicas de 10 minutos, a condutividade elétrica inicial foi de 5 mS cm^{-1} e densidade de corrente elétrica de 67 A m^{-2} , a concentração inicial de tetraciclina foi de 50 mg L^{-1} , novamente o pH inicial das soluções não foi ajustado para que a condutividade elétrica inicial fosse a mesma para cada cátion. A condutividade elétrica e pH das amostras foram medidos após cada coleta, o perfil de tensão elétrica foi registrado.

Para as amostras coletadas, uma alíquota de cada amostra foi separada e o restante foi filtrado utilizando membranas de $0,45 \text{ }\mu\text{m}$, ambas as alíquotas; sem filtragem e filtradas foram avaliadas em relação à concentração elementar por TXRF. Como era visível que uma fração ferro gerado pelos eletrodos estava sendo retido nas membranas (Figura 3.3), o objetivo desta etapa era observar a fração de ferro que estava sendo retida.



Figura 3.3 - Membranas de 0,45 μm utilizadas na filtração das amostras, antes e após filtração.

Na Figura 3.2 observamos que uma grande fração de ferro fica retida nas membranas, principalmente aqueles que estejam na forma de grandes coágulos, logo a concentração elementar para as amostras filtradas consiste na concentração de ferro que possuem diâmetro inferior a 0,45 μm (exemplo Figura 3.4), para as amostras não filtradas a concentração consiste na fração de ferro que ficou retida na membrana somada a fração que conseguiu ultrapassar.

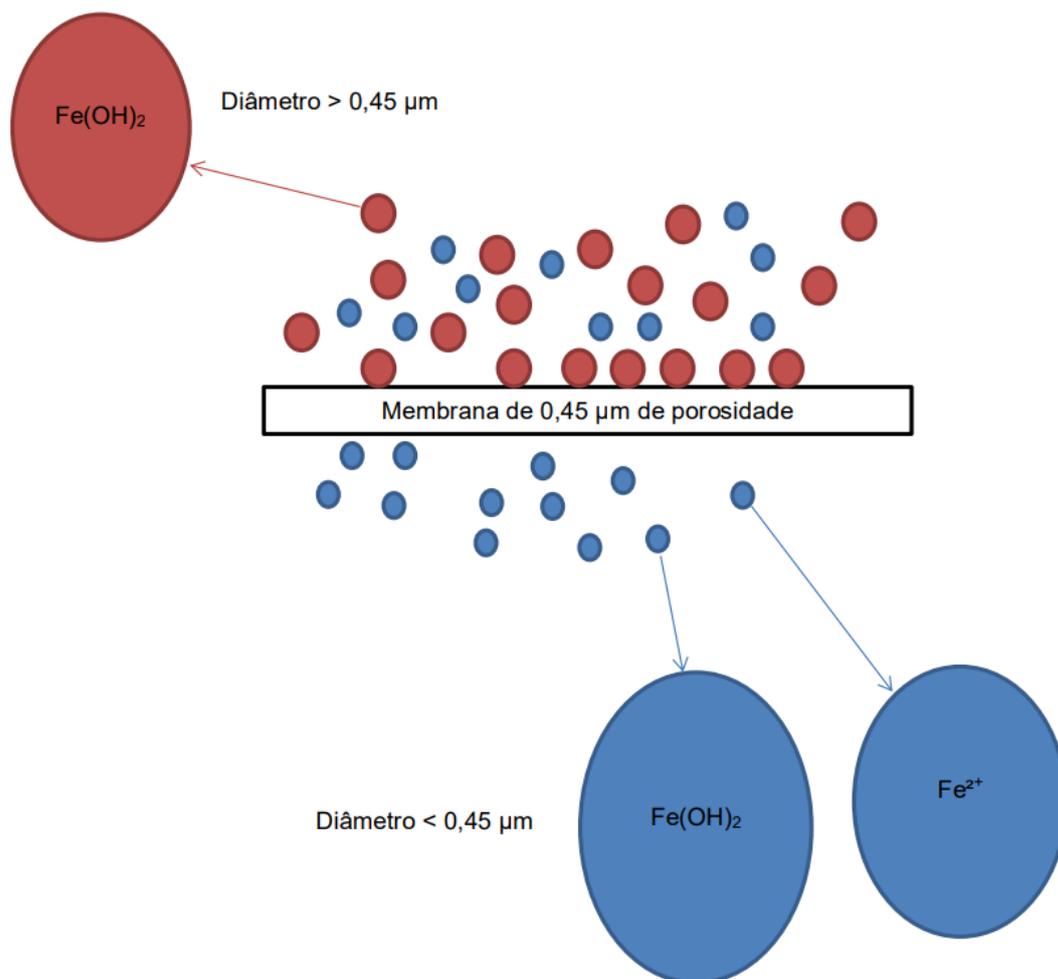


Figura 3.4 - Esquema ilustrativo processo de filtração por membranas 0,45 µm.

A remoção de tetraciclina foi avaliada através de espectro UV-Vis *BEL PHOTONICS* modelo UM-M51.

3.6. Planejamento experimental Box-Behnken para remoção de tetraciclina.

Para observar a remoção máxima que o cloreto de cálcio como eletrólito de suporte aliado a técnica de eletrocoagulação pode fornecer, foi realizado um planejamento experimental Box-Behnken aleatorizado com 3 níveis e 4 corridas no ponto central, totalizando 16 ensaios (Tabela 3.3) em triplicata, totalizando 48 experimentos. O número de ensaios (n) é calculado da equação 3.1.

$$n = 2k(k - 1) + Co \quad (3.1)$$

Onde k é o número de variáveis independentes e C_0 é o número de réplicas no ponto central. As variáveis independentes escolhidas para o planejamento experimental foram pH (q_1), densidade de corrente (q_2) e tempo de processo (q_3), a variável dependente foi remoção de tetraciclina. Os níveis das variáveis independentes estão dispostos na Tabela 3.2.

Tabela 3.2 - Níveis das variáveis independentes para o planejamento experimental.

Variável	(-1)	(0)	(+1)
pH inicial (q_1)	4	6	8
Corrente Elétrica (q_2) A	40	67	94
Tempo de processo (q_3) min	10	20	30

A sequência de experimentos foi realizada de acordo com a Tabela 3.3.

Tabela 3.3 - Sequencia experimentos Box-Behnken.

Ens.	pH inicial (q_1)	D. Corrente (q_2)	Tempo (q_3)
1	6	67	20
2	6	94	30
3	6	94	10
4	6	40	30
5	6	40	10
6	6	67	20
7	8	67	30
8	8	67	10
9	4	67	30
10	4	67	10
11	6	67	20
12	8	94	20
13	8	40	20
14	4	94	20
15	4	40	20
16	6	67	20

O Box-Behnken foi escolhido devido a sua capacidade de expressar um grande número de informações com um número de experimentos reduzidos. Os dados experimentais foram ajustados de acordo com o modelo empírico polinomial representado pela equação 3.2.

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i q_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} q_i^2 + \sum_{i=1}^k \sum_{j=i}^k \beta_{ij} q_i q_j + \varepsilon \quad (3.2)$$

Onde Y é a variável dependente, β representa os coeficientes de regressão, β_i representa os efeitos lineares, β_{ii} os efeitos quadráticos e β_{ij} representam a interação das variáveis independentes e ε o erro experimental.

O modelo proposto foi avaliado estatisticamente no software STATISTICA 7 (Statsoft), através de análise de variância ANOVA e teste F com nível de significância de 5%. A qualidade do ajuste do modelo foi avaliada através do coeficiente de determinação (R^2) e coeficiente de determinação ajustado ($R_{ajustado}$), além de análise gráfica de distribuição normal dos resíduos, valores preditos versus valores observados.

Com base nos valores da soma quadrática da análise de variância obtida do modelo, uma avaliação da contribuição de cada efeito e suas interações no modelo proposto foi realizada através da Eq. 3.3 (YETILMEZSOY *et al.* 2009; DOPAR *et al.* 2011)

$$Ci(\%) = \left(\frac{\sum SQ_i}{SQ_{Regressão}} \right) * 100 \quad (3.3)$$

Sendo Ci (%) a contribuição do efeito analisado em relação ao total, SQ_i o valor da soma quadrática do efeito analisado e $SQ_{Regressão}$ o valor da soma quadrática do modelo de regressão.

3.7. Índice de *performance* integrado no tempo (TIPI), novas visões.

time-integrated performance index (TIPI) ou índice de desempenho integrado no tempo proposto por ROMANI *et al.* (2020) consiste em um índice que pesa a remoção obtida para um determinado poluente em relação ao custo total efetivo representado pela Eq. 3.4:

$$TIPI_{Total} = \frac{WCD}{CEE} \quad (3.4)$$

Onde *wastewater clean degree* (*WCD*), representa a soma do conjunto das frações removidas de cada espécie estipulada. A taxa *WCD* varia de 0 a 1. A fração de poluente removida ou *removed pollutant fraction* (*RPF*) de cada espécie é determinada através da Eq. 3.5.

$$RPF_{i,t_{EC}} = \frac{1}{t_{EC}} \int_0^{t_{EC}} \left[1 - \frac{c_i|_{x^*}(t)}{c_i|_{x^*,t=0}} \right] dt \quad (3.5)$$

Onde c_i representa a concentração do poluente analisado, t_{EC} o tempo total de processo. Taxa *WCD* representa a soma de cada uma das frações de poluente removida e pode ser definida pela Eq. 3.6:

$$WCD_{t_{EC}} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N RPF_{i,t_{EC}} \quad (3.6)$$

Consumed electric energy (*CEE*) representa o consumo total de energia integrado em relação ao tempo em Watt hora (Wh), e pode ser definido pela Eq. 3.7.

$$CEE_{t_{EC}}(j, k) = \int_0^{t_{EC}} A_{eff} * j * U_{total}(j, t) dt \quad (3.7)$$

Onde, A_{eff} representa a área efetiva dos eletrodos, U_{total} a tensão total utilizada durante o tempo de processo e j representa a densidade de corrente utilizada. O *TIPI* permite avaliar o desempenho do processo em termos de massa de poluente removida por quantidade de energia utilizada, onde quanto maior o seu valor, melhor a eficiência do tratamento em relação à remoção e custo energético. Porém, o *TIPI* apresenta como principal problema o fato de não levar em consideração a remoção desejada para o determinado poluente, o que pode levar a incoerências, pois o índice pode indicar como melhores, tratamentos que não atingiram a remoção necessária atribuída pela legislação ambiental, por exemplo, ou tratamentos que já atingiram a remoção necessária, porém, com um custo total superior. Devido a isso, adaptações baseadas em um sistema de pesos e pênalti, uma técnica comum em demais áreas da engenharia foram realizadas no *TIPI* representado na Eq. 3.8 (BELEGUNDU & CHANDRUPATLA, 1999; BERTSEKAS, 2014).

$$TIP I_i = \frac{REMPu_i + \ln (REMPu_i)}{U_{totali}} \quad (3.8)$$

Onde $REMPu_i$ representa a remoção por unidade que pode ser definida pela Eq 3.9.

$$REMPu_i = \frac{REM_i}{REMd} \quad (3.9)$$

REM_i é a remoção obtida em (%) para o poluente durante o tratamento e $REMd$ representa a remoção desejada pelo usuário para esse mesmo poluente. Por exemplo, a $REMd$ pode ser a remoção necessária para atingir a legislação ambiental para o determinado poluente. Para remoções inferiores ao desejado os valores de $REMPu_i$ seriam menores que 1, já para remoções superiores ao desejado, os valores de $REMPu_i$ seriam superiores a 1, devido a isso, a função logarítmica foi escolhida para o sistema de penalidade.

O sistema de penalidade é dado pelo segundo termo do numerador do TIPI expressa na equação 3.8, no caso $\ln (REMPu_i)$, a função logarítmica apresenta valor 0 quando a variável de entrada é igual a 1, apresenta valores negativos quando as variáveis de entrada são inferiores a 1 e valores positivos quando as variáveis de entrada são superiores a 1, como pode ser visualizado na Figura 3.5.

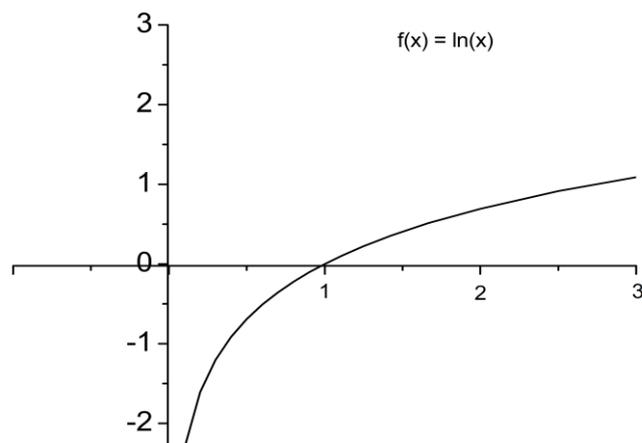


Figura 3.5 – Esboço função logarítmica.

Logo tratamentos que obtenham remoções superiores a 1, terão uma bonificação no numerador do TIPI, enquanto que tratamentos que obtenham remoções inferiores ao desejado serão penalizados e terão um decréscimo no numerador do TIPI.

O denominador do TIPI proposto neste trabalho consiste na tensão elétrica total integrada no tempo definida pela Eq. 3.10.

$$U_{total(j,k)} = \int_0^{tEC} [U_{eq} + U_{act} + U_{mt}] dt \quad (3.10)$$

O denominador do TIPI proposto por ROMANI *et al.* 2020 consistia no consumo elétrico total em Wh, representado na Eq. 3.7, porém, considerando que a tensão elétrica total é dependente da densidade de corrente que também é dependente da área efetiva, é mais viável a utilização da tensão elétrica total como denominador para o TIPI o que facilita a comparação entre demais processos de tratamento, logo a unidade de medida para o TIPI proposto no seguinte trabalho é V^{-1} (por Volt). Com isso o índice de *performance* integrado no tempo (TIPI) pode ser utilizada como uma ferramenta prática, para que o usuário possa observar qual seria a melhor condição que possibilite atingir remoções necessárias para atender requisitos legais, com menor custo efetivo quanto possível. O TIPI proposto também pode ser utilizado para processos híbridos, como o processo eletro-fenton, por exemplo, representado pela Eq. 3.11.

$$TIPI_i = \frac{REMPu_i + \ln(REMPu_i)}{U_{totali} * (mH_2O_2 + mFe^{2+})} \quad (3.11)$$

Sendo mH_2O_2 a massa de H_2O_2 utilizada em gramas e mFe^{2+} a massa de ferro utilizada como catalisador em gramas. A unidade final para o TIPI para o caso de utilização do processo eletro-fenton seria (Vg^{-1}).

3.8. Metodologia para o planejamento Box-Behnken para o TIPI.

A fim de avaliar como o TIPI proposto iria indicar as melhores condições para o tratamento de tetraciclina através da metodologia de superfície de resposta, um novo planejamento Box-Behnken foi proposto, porém, tendo agora como variável dependente o índice de *performance* integrado no tempo (TIPI).

Para isso o TIPI foi calculado para cada ensaio realizado para o planejamento anterior (Tabela 3.2) através da Eq. 3.8, e inserido como variável dependente. Como o índice proposto leva em consideração a remoção desejada para o poluente, foi considerado como de interesse para a tetraciclina remoções de 100%. Essa escolha se deu pelo fato de não haver legislações específicas que indiquem a concentração final para lançamento para o fármaco tetraciclina, devido a isso a remoção máxima desse poluente foi escolhida como desejável.

Todas as avaliações estatísticas realizadas para o planejamento de remoção anterior foram também realizados para o modelo gerado para o TIPI, através do software STATISTICA 7 (Statsoft).

Com os resultados obtidos através do modelo proposto para a remoção e para o TIPI, foi realizada a escolha da melhor condição experimental para um estudo cinético, o tempo de processo foi de 30 minutos com coletas periódicas de 3 minutos, a densidade de corrente utilizada foi de 40 A m^{-2} e a pH inicial escolhido foi o natural para a solução de tetraciclina e cloreto de cálcio (pH 4). A concentração inicial de tetraciclina foi de 50 mg L^{-1} .

Capítulo 4

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesse capítulo serão apresentados os principais resultados obtidos no trabalho. Para um melhor entendimento os resultados estão divididos por tópicos assim como realizado para o capítulo anterior.

4.1. Avaliação da remoção para cada eletrólito, inserção de ferro e sua influência na condutividade elétrica e tensão elétrica total.

Ensaio preliminares de eletrocoagulação foram realizados para cada eletrólito, os cátions escolhidos foram cloreto de cromo, cloreto de zinco, cloreto de cálcio e cloreto de potássio, o objetivo era observar a resposta de cada cátion em relação à remoção, inserção de íons ferrosos e sua influência na manutenção da condutividade elétrica e conseqüentemente na tensão elétrica total, podendo assim encontrar o melhor eletrólito de suporte do ponto de vista energético.

Os resultados dos experimentos utilizando cloreto de cromo estão dispostos nas Figuras 4.1. Na Figura 4.1 a) e b) estão relacionados os resultados para os testes com condutividade elétrica inicial de 5 mS cm^{-1} e densidades de corrente de 40 e 67 A m^{-2} respectivamente. Nas Figuras 4.1 c) e d) estão os resultados para condutividade inicial de 10 mS cm^{-1} e densidades de corrente de 40 e 67 A m^{-2} .

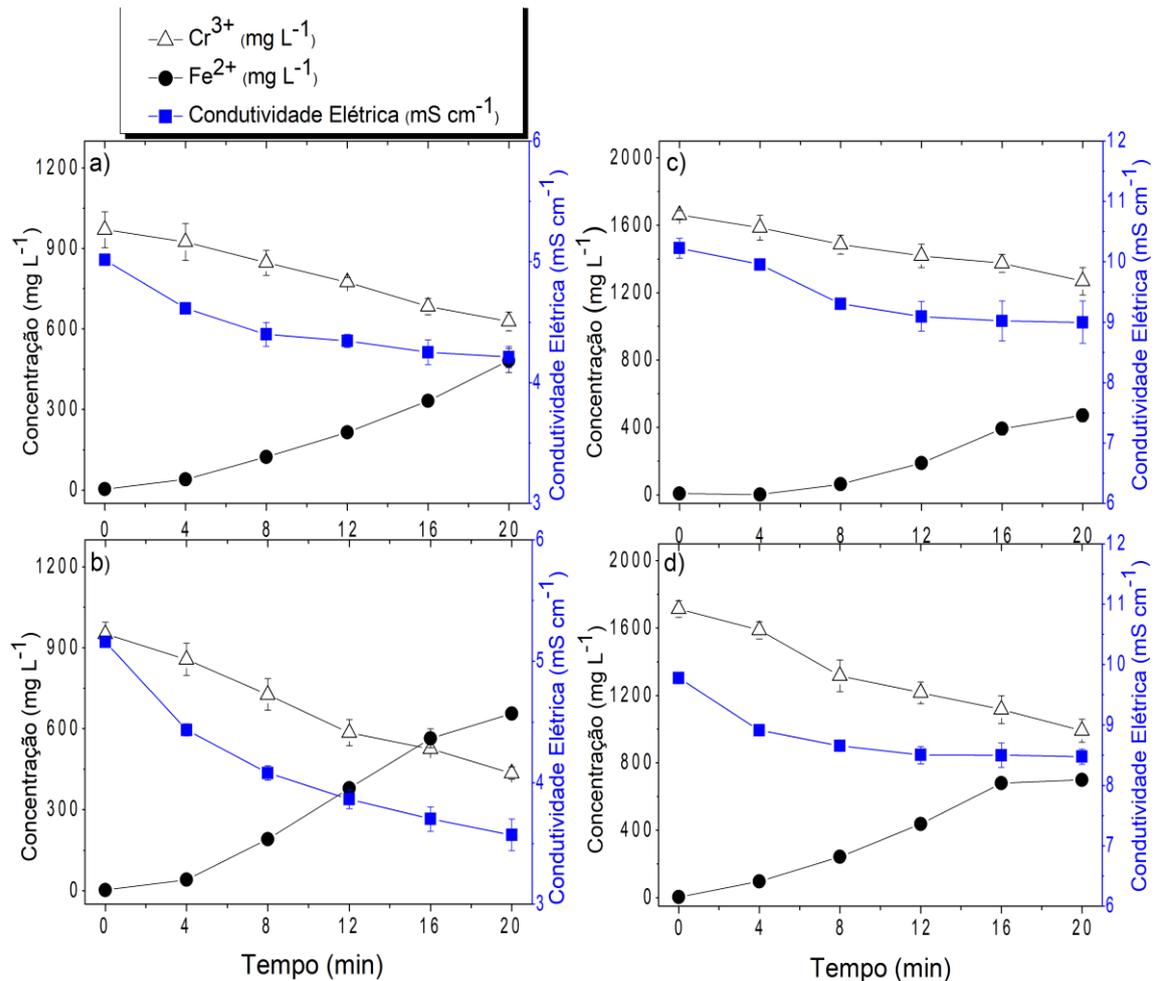


Figura 4.1 – Cr^{3+} , Fe^{2+} e condutividade elétrica no tempo. (a) k Inicial = 5 mS cm^{-1} , $j = 40 \text{ A m}^{-2}$ (b) k Inicial = 5 mS cm^{-1} , $j = 67 \text{ A m}^{-2}$ (c) k Inicial = 10 mS cm^{-1} , $j = 40 \text{ A m}^{-2}$ (d) k Inicial = 10 mS cm^{-1} , $j = 67 \text{ A m}^{-2}$.

Para ambos os testes de 5 mS cm^{-1} de condutividade inicial, a remoção de cromo foi maior para os testes onde a densidade de corrente elétrica foi de 67 A m^{-2} (Figuras 4.1 b) e 4.1 d). A condutividade elétrica total está relacionada há remoção dos íons do meio durante o tempo, sendo a soma da condutividade elétrica relacionada à fração de entrada de íons ferrosos, e a fração relacionada ao Cr^{3+} que tende a cair no tempo.

A condutividade elétrica total para os ensaios com cloreto de cromo tendeu a queda em todos os ensaios, devido à remoção dos íons de Cr^{3+} , a queda da condutividade elétrica foi maior para os ensaios com maior densidade de corrente (Figuras 4.1 b) e 4.1 d) devido à maior remoção de íons de Cr^{3+} , a inserção de íons de ferro não foi suficiente para manter a condutividade elétrica do meio em regime estacionário.

O mesmo ocorre para os ensaios com cloreto zinco (Figura 4.2), já que a condutividade elétrica da solução teve queda em todos os experimentos, isso ocorre devido à alta remoção do zinco. A remoção de Zn^{2+} foi superior com o aumento da densidade de corrente elétrica (Figuras 4.2 b) e 4.2 d) assim como visto nos ensaios com cloreto de cromo, conseqüentemente os resultados demonstram que o cloreto de zinco não mantém a condutividade elétrica em regime estacionário.

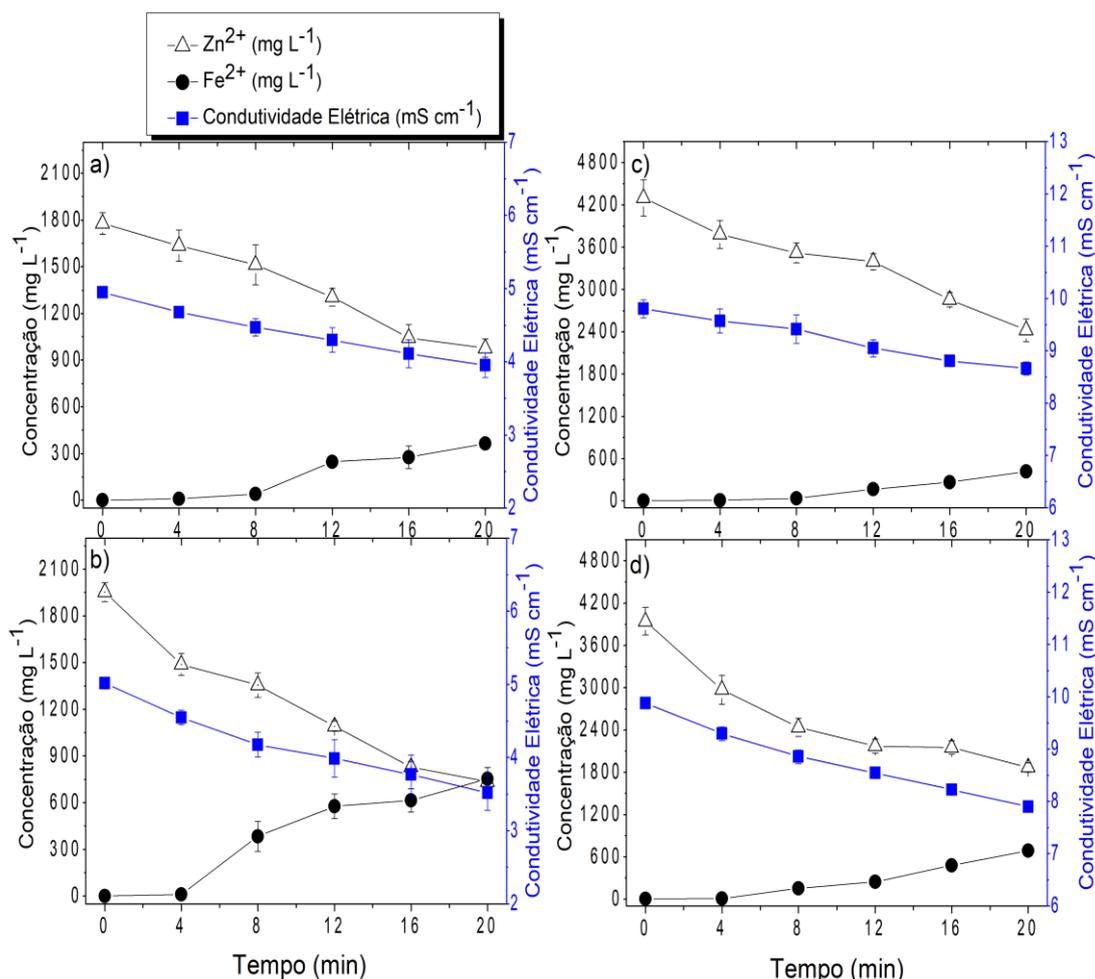


Figura 4.2 – Zn^{2+} , Fe^{2+} e condutividade elétrica no tempo. a) k Inicial = 5 mS cm⁻¹, j = 40 A m⁻² b) k Inicial = 5 mS cm⁻¹, j = 67 A m⁻² c) k Inicial = 10 mS cm⁻¹, j = 40 A m⁻² d) k Inicial = 10 mS cm⁻¹, j = 67 A m⁻².

A eletrocoagulação apresentou maior eficiência na remoção de Zn^{2+} em relação ao Cr^{3+} , o que é visível pelas constantes cinéticas de remoção apresentados na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 - Taxas de remoção para os cátions cromo e zinco pela EC.

Cátion	Condutividade Elétrica inicial (mS cm^{-1})	Densidade de corrente elétrica (A m^{-2})	Constante cinética de remoção (min^{-1})
Cr^{3+}	5	40	0,023
Cr^{3+}	5	67	0,039
Cr^{3+}	10	40	0,012
Cr^{3+}	10	67	0,028
Zn^{2+}	5	40	0,030
Zn^{2+}	5	67	0,049
Zn^{2+}	10	40	0,026
Zn^{2+}	10	67	0,035

Já os resultados para cloreto de cálcio demonstram um comportamento distinto (Figura 4.3), não houve remoção significativa para Ca^{2+} em ambas as condutividades elétricas iniciais e densidades de corrente (4.3 a), 4.3 b), 4.3 c) e 4.3 d).

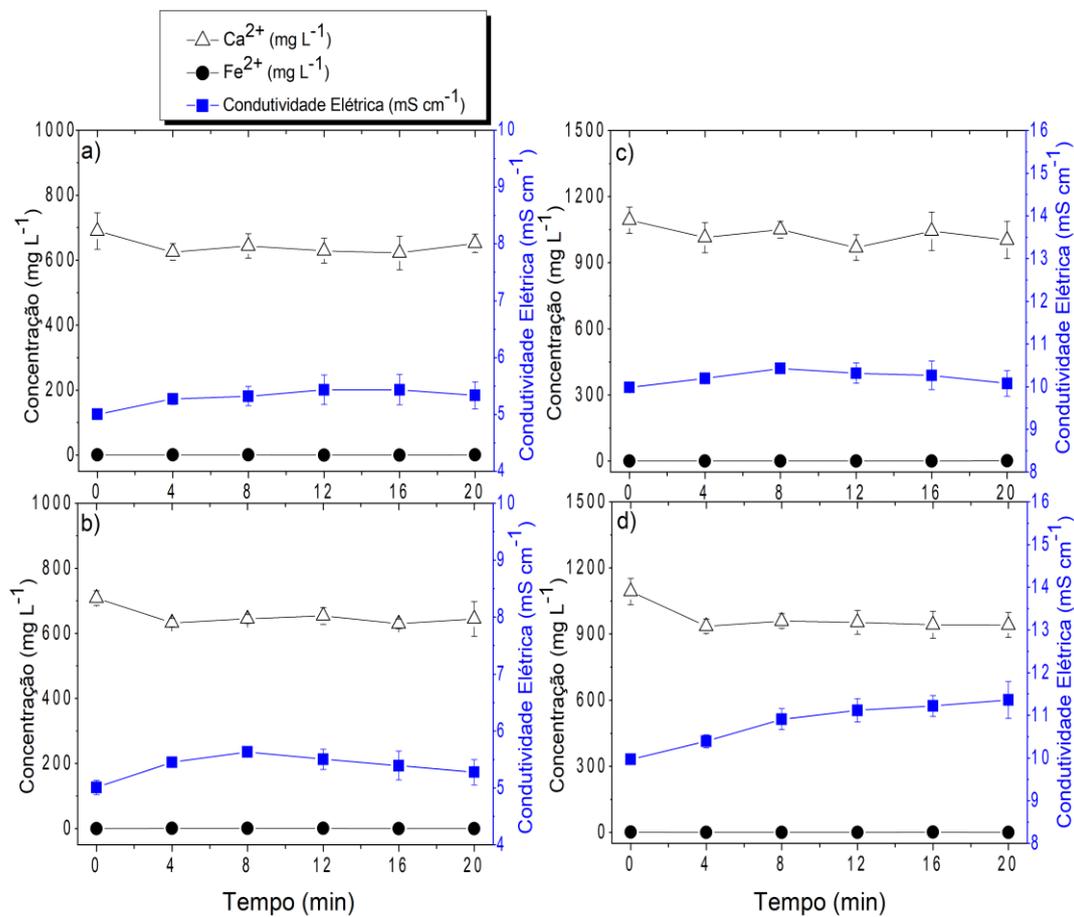


Figura 4.3 – Ca^{2+} , Fe^{2+} e condutividade elétrica no tempo. a) k Inicial = 5 mS cm^{-1} , j = 40 A m^{-2} b) k Inicial = 5 mS cm^{-1} , j = 67 A m^{-2} c) k Inicial = 10 mS cm^{-1} , j = 40 A m^{-2} d) k Inicial = 10 mS cm^{-1} , j = 67 A m^{-2} .

Consequentemente a condutividade elétrica para os ensaios com cloreto de cálcio não apresenta queda no tempo analisado de 20 minutos. Outro ponto interessante foi concentração de Fe^{2+} para estes ensaios, já que a mesma se manteve próxima à zero em todo tempo.

O mesmo ocorre para os ensaios com cloreto de potássio (Figura 4.4), onde é visível que a concentração de ferro se mantém próxima à zero em todo o tempo analisado. O processo de eletrocoagulação também não apresentou remoção significativa de K^+ no tempo analisado, que se reflete na condutividade elétrica total, que não apresenta queda no tempo analisado. Logo, o cloreto de potássio assim como cloreto de cálcio mantém a condutividade elétrica total do processo em regime estacionário, devido a não remoção desses cátions. Os resultados obtidos corroboram com os obtidos pelo trabalho recente de KUOKANNEN *et al.* 2021 que utiliza o processo de eletrocoagulação para tratamento de efluente de metalurgia, o autor alcança remoções superiores a 95% para cromo e zinco enquanto para o cálcio a remoção máxima foi de 23% e 20% para potássio.

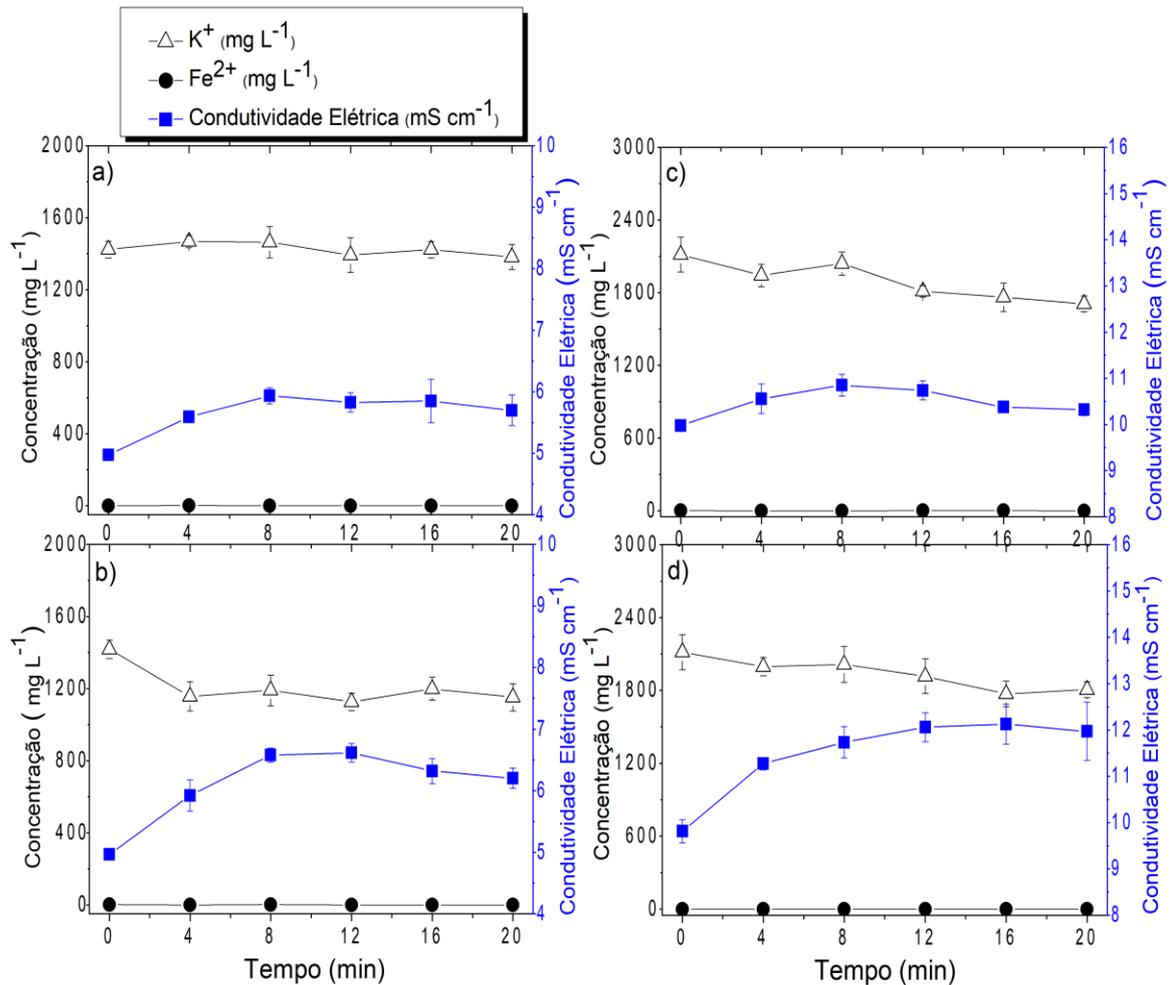


Figura 4.4 – K^+ , Fe^{2+} e condutividade elétrica no tempo. (a) k Inicial = 5 mS cm^{-1} , $j = 40 \text{ A m}^{-2}$ (b) k Inicial = 5 mS cm^{-1} , $j = 67 \text{ A m}^{-2}$ (c) k Inicial = 10 mS cm^{-1} , $j = 40 \text{ A m}^{-2}$ (d) k Inicial = 10 mS cm^{-1} , $j = 67 \text{ A m}^{-2}$.

A ausência de Fe^{2+} para os testes utilizando cálcio e potássio pode ser explicado pela variação do pH durante o processo, analisando o perfil do pH para os ensaios com os quatro eletrólitos testados (Figura 4.5), observamos que para os testes utilizando o cloreto de potássio e cloreto de cálcio (Figuras 4.5 a) e 4.5 b) o pH salta de valores próximos à 8 para valores próximos a 11 nos primeiros 2 minutos e se mantém estacionário durante o restante do processo. Através do diagrama de especiação do Fe^{2+} é sabido que em pH superior a 9,5, há grande precipitação das espécies de ferro, por isso não há variação na concentração de Fe^{2+} para os ensaios com cloreto de cálcio e cloreto de potássio, já que esses eletrólitos causam a grande elevação do pH e conseqüentemente a precipitação dos íons de ferro que ficam retidos nas membranas durante o processo de filtração. Vemos também que para os ensaios com cloreto de cálcio e cloreto de

potássio há uma elevação na condutividade elétrica, de forma mais contundente para os ensaios com maiores densidades de corrente e maiores condutividades elétricas iniciais, logo, há inserção de ferro na forma iônica no seio da solução, porém, devido a grande precipitação de íons de ferro, ocorre a saturação da membrana, que retém essa fração iônica.

Já para os testes utilizando cloreto de zinco e cloreto de cromo, o pH inicial apresenta caráter mais ácido, próximo a 5 para o zinco e 3 para o cromo e se mantém basicamente constantes durante o tempo, apresentando uma leve elevação para o cromo.

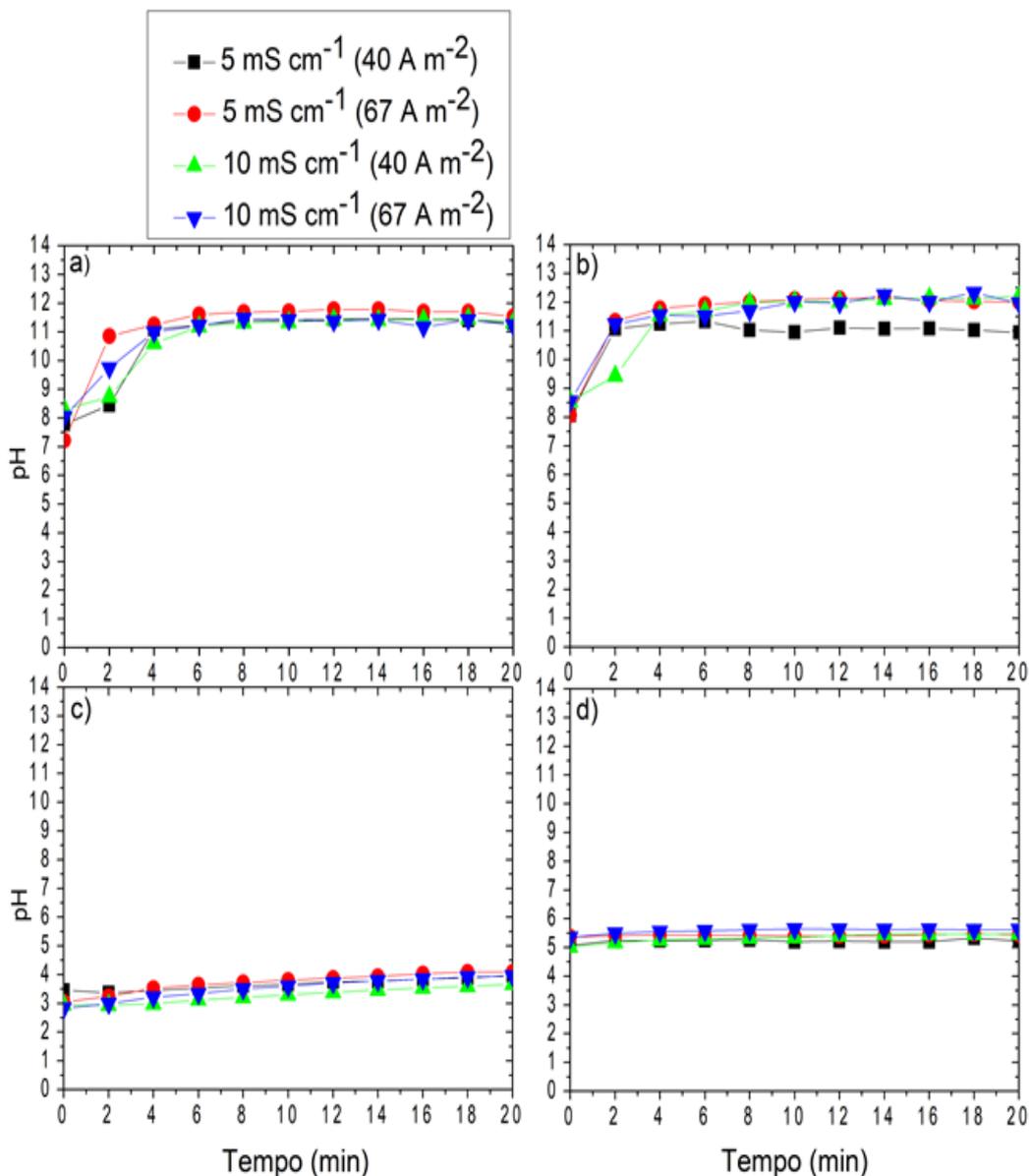


Figura 4.5 - Variação de pH no tempo. a) ensaios com cloreto de cálcio b) ensaios com cloreto de potássio c) ensaios com cloreto de cromo d) ensaios com cloreto de zinco.

Na Figura 4.6 estão dispostos os perfis de tensão elétrica total para os ensaios de eletrocoagulação para cada eletrólito. É visível que a tensão elétrica total para os ensaios com cloreto de cálcio (Figura 4.6 a) e cloreto de potássio (Figura 4.6 b) se mantém estacionária durante todo o processo de eletrocoagulação, reflexo da condutividade elétrica para os ensaios com esses eletrólitos, que também se mantém em forma estacionária. Já para os ensaios com cloreto de zinco (Figura 4.6 c) e cloreto de cromo (Figura 4.6 d) a tensão elétrica total apresenta elevações durante o tempo, devido a queda da condutividade elétrica para esses ensaios, causando a elevação da tensão ôhmica. Essas elevações são ainda maiores para os ensaios com maiores densidades de corrente elétrica.

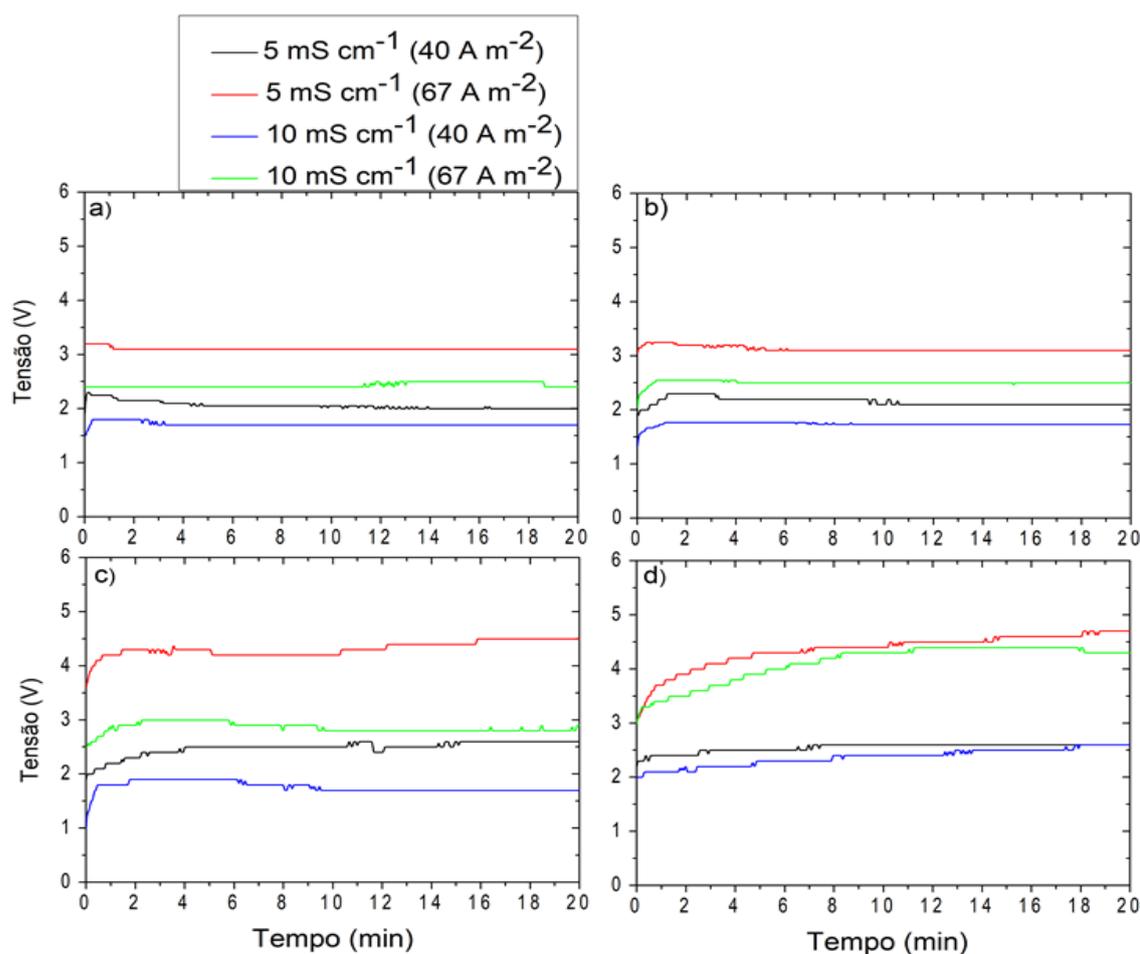


Figura 4.6 - Variação da tensão elétrica total no tempo. a) tensão elétrica total para os ensaios com cloreto de cálcio b) tensão elétrica total ensaios cloreto de potássio c) tensão elétrica total ensaios com cloreto de zinco d) tensão elétrica total para os ensaios com cloreto de cromo.

A tensão elétrica total para os ensaios com cloreto de zinco e cloreto de cromo atinge tensões próximas a 4.5 V para os ensaios com condutividade elétrica inicial de 5 mS cm^{-1} e densidade de corrente de 67 A m^{-2} , enquanto que para os ensaios com cloreto de cálcio e potássio a tensão fica próxima a 3 V.

Os resultados obtidos demonstram que cloreto de zinco e cloreto de cromo não apresenta nenhuma vantagem em sua utilização como eletrólitos de suporte no ponto de vista energético, já que a utilização desses eletrólitos causa uma maior tensão elétrica total e conseqüentemente maior custo, além de sua periculosidade a saúde humana. Já o cloreto de cálcio e cloreto de potássio apresentaram grande eficiência como eletrólitos de suporte, já que esses proporcionam regimes estacionários de condutividade elétrica e conseqüentemente de tensão elétrica total, o que proporciona menores custos de processo, principalmente para maiores tempos. Esses eletrólitos apresentam outra vantagem, já que atingem regimes estacionários de pH já nos primeiros minutos de processo.

Logo, o cloreto de potássio e cloreto de cálcio apresentaram os melhores resultados como eletrólitos de suporte dentre os quatro eletrólitos testados. Para os ensaios com tetraciclina o cloreto de cálcio foi escolhido como eletrólito de suporte, devido a sua vantagem em relação ao cloreto de potássio em relação à massa necessária deste eletrólito para atingir a condutividade elétrica inicial desejada, logo, a utilização do cloreto de cálcio apresenta vantagem em relação ao cloreto de potássio em relação aos custos de reagente.

4.2. Resultados para varredura Ultravioleta visível (UV-Vis) e curvas de calibração para Tetraciclina.

Na Figura 4.7 estão dispostos os resultados obtidos para a varredura Uv-Vis para a tetraciclina.

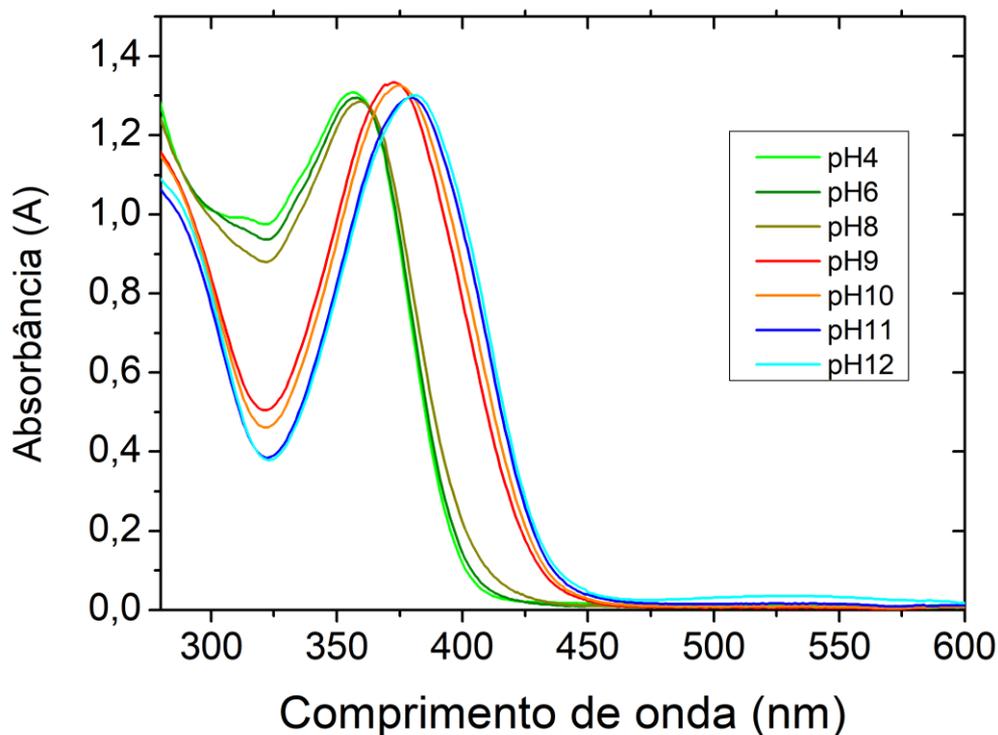


Figura 4.7 - Varreduras Uv-Vis para soluções de tetraciclina de 40 mg L^{-1} em diferentes pH's. Varreduras de 280 a 600 nanômetros.

A tetraciclina não demonstrou diferença no comprimento de onda de absorção máxima (355 nm) para o pH's 4, 6 e 8. Resultados semelhantes foram obtidos por DAVIS (2013). Para pH's superiores, a TC apresentou comprimentos de absorção máxima distintos, 375 nanômetros para pH 9 e 10 e 379 nm para pH 11 e 12. Isso ocorre, pois a molécula de tetraciclina apresenta 3 diferentes pKa's (3.30, 7.68 e 9.69) e devido a mudança do pH do meio causa a variação da espécie iônica dominante para a tetraciclina, podendo ser catiônica (TCH_3^+), zwitteriônica (TCH_2^\pm) e aniônica (TCH^- e TC^{2-}) visível na Figura 4.8.

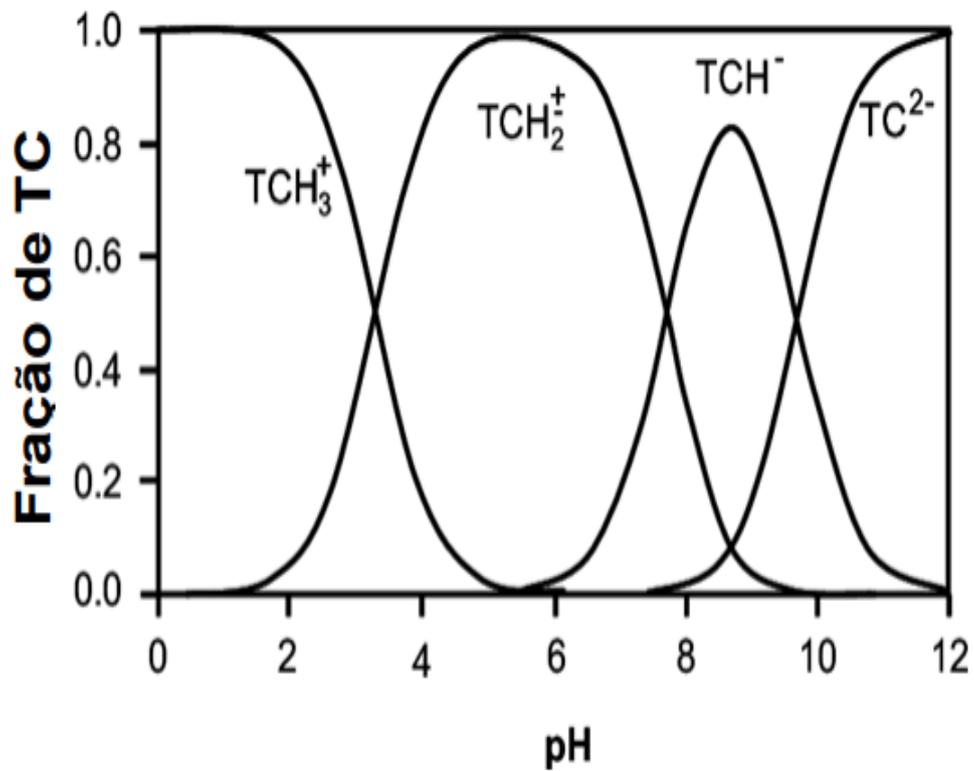


Figura 4.8 - Espécies predominante de tetraciclina em função do pH.

Fonte: Rivera-Utrilla *et al.* 2013.

Devido a isso foram realizadas três curvas de calibração para determinação do coeficiente de absorvidade molar (ϵ) para os comprimentos de onda de 355, 375 e 379 nm, dispostas na Figura 4.9.

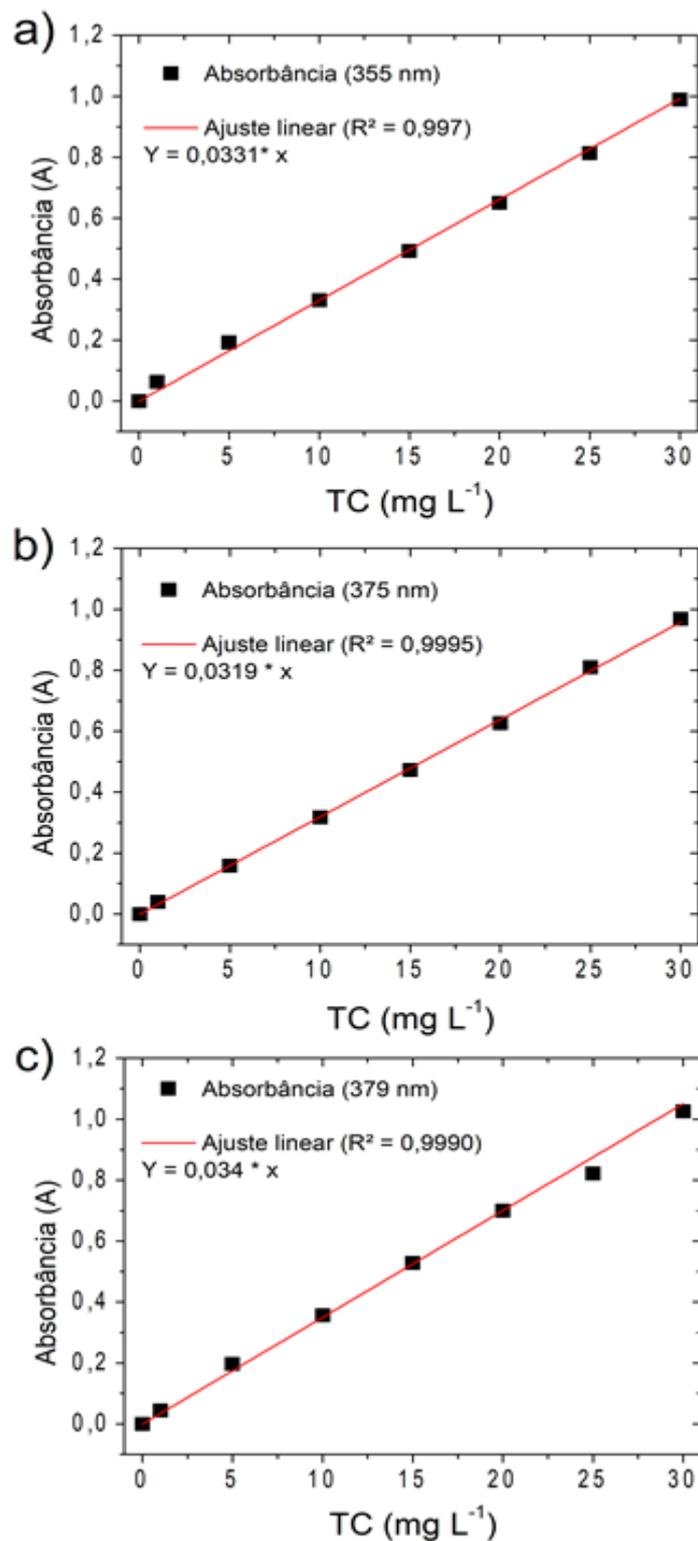


Figura 4.9 - Curvas de calibração para Tetraciclina. a) Comprimento de onda de 355 nm b) Comprimento de onda de 375 nm c) Comprimento de onda de 379 nm.

As faixas de pH para leitura, e os erros analíticos resultantes da leitura nos extremos das faixas de pH estão dispostos na Tabela 4.2.

Tabela 4.2 - Faixas de leitura curvas de calibração, erro analítico.

Comprimento de onda (nm)	ϵ (L mg ⁻¹ cm ⁻¹)	Faixa de pH leitura	Erro analítico (%)
355	0,0331	4 a 8,5	4,12
375	0,0319	8,5 a 10,5	2,52
379	0,034	10,5 a 12	4,96

4.3. Influência do eletrólito de suporte na remoção de tetraciclina por eletrocoagulação: estudo da geração de ferro para cloreto de cálcio e cloreto de zinco.

Os resultados anteriores sugeriram o cloreto de cálcio como o melhor eletrólito do ponto de vista de custos. Novos experimentos foram realizados para observar a influência desse eletrólito na remoção de tetraciclina, testes com cloreto de zinco como eletrólito também foram realizados a fim de comparação.

Os resultados para remoção de tetraciclina dos testes utilizando cloreto de cálcio e cloreto de zinco como eletrólitos estão dispostos na Figura 4.10.

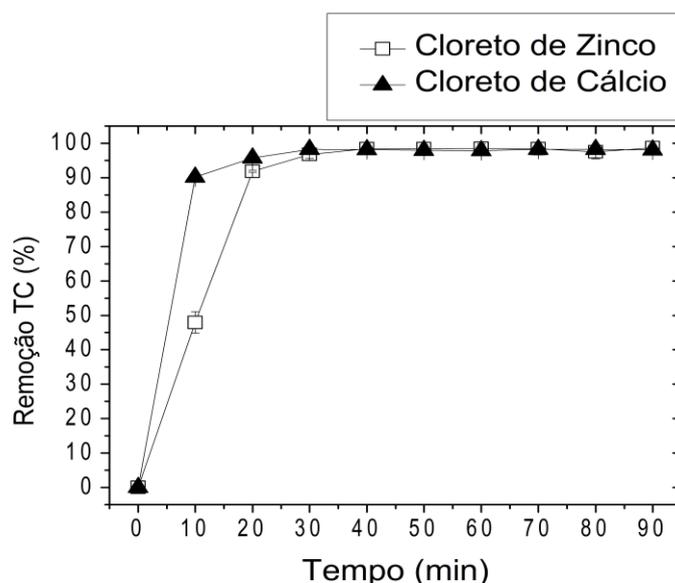


Figura 4.10 - Remoção de tetraciclina por eletrocoagulação, ensaios com cloreto de zinco e cloreto de cálcio.

Ambos os eletrólitos apresentaram alta eficiência de remoção para tetraciclina, próxima a 98% já nos primeiros trinta minutos de processo, porém a remoção de tetraciclina para os ensaios com cloreto de cálcio foi mais rápida, atingindo remoções próximas a 90% já nos primeiros 10 minutos, enquanto que para o cloreto de zinco a remoção foi de 48% nesse mesmo período.

Na Figura 4.11 podemos observar o perfil de remoção dos eletrólitos de suporte para estes ensaios. Observamos que para o cloreto de cálcio (Figura 4.11 a) a concentração de Ca^{2+} se mantém basicamente constante durante todo o processo, tendo uma pequena redução, devido a isso à condutividade elétrica do meio apresenta um perfil estacionário. Já para o cloreto de zinco (Figura 4.11 b) vemos que a concentração de Zn^{2+} cai durante o tempo, sendo a remoção deste quase que total aos 50 minutos de processo, a redução dos íons de zinco se reflete na condutividade elétrica do meio, que inicia em 5 mS cm^{-1} e alcança valores próximo a 1.5 mS cm^{-1} em 90 minutos, mesmo com a inserção de íons de ferro a condutividade elétrica tende a cair com a utilização de cloreto de zinco.

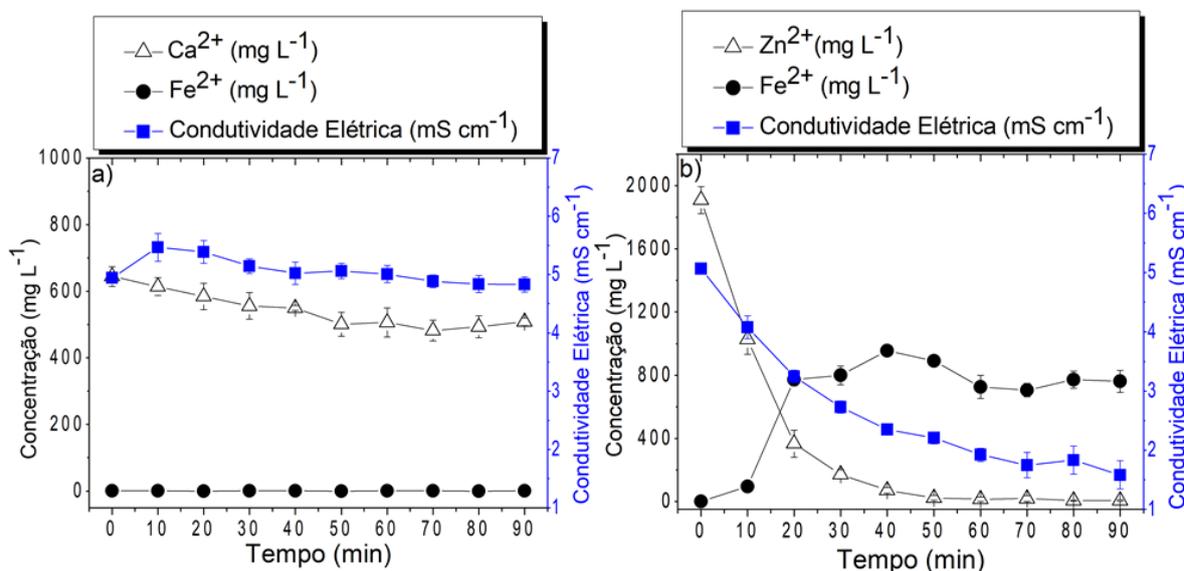


Figura 4.11 – Concentração do eletrólito de suporte e condutividade elétrica no tempo. a) cloreto de cálcio b) cloreto de zinco.

A diferença entre o perfil de condutividade elétrica para os ensaios utilizando cloreto de cálcio e cloreto de zinco como eletrólito na remoção de tetraciclina se reflete no perfil de tensão elétrica (Figura 4.12). Vemos que a tensão elétrica total para os ensaios com cloreto de cálcio se mantém estacionária durante todo o processo, tendo uma pequena queda durante o tempo, devido a sua relação com a tensão de ativação que tende a ser menor ao decorrer do uso dos eletrodos, enquanto que para o cloreto de zinco a tensão elétrica total foi superior, além de se elevar durante o tempo, devido à queda da condutividade elétrica e sua relação com a tensão ôhmica.

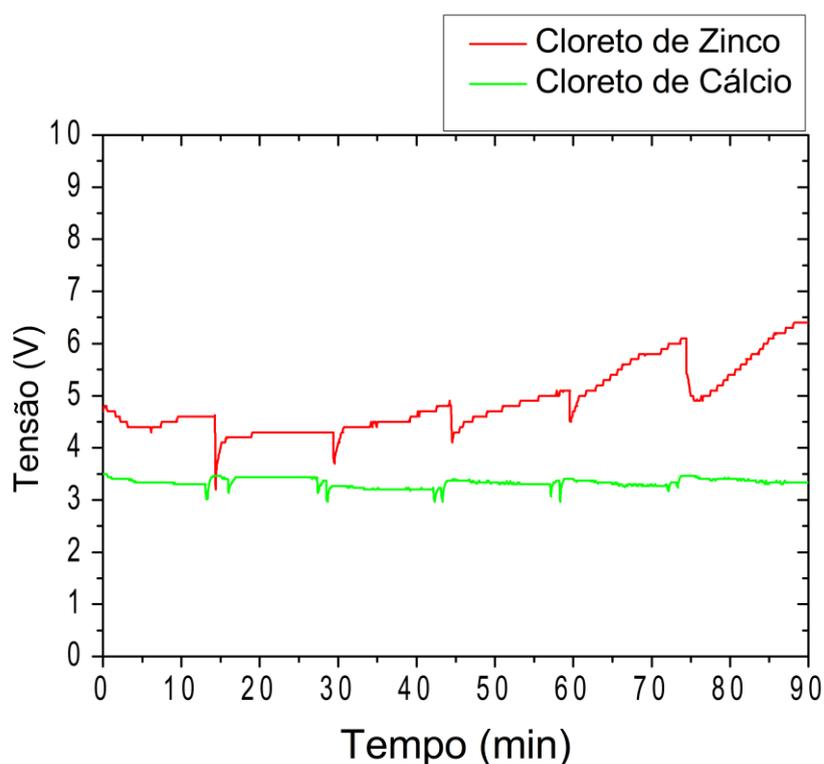


Figura 4.12 - Perfil de Tensão Elétrica Ensaios com Zinco e Cálcio.

A utilização do cloreto de zinco como eletrólito resultou em um custo energético total de 16,22 kWh, enquanto que para o cloreto de cálcio o custo total foi de 10,66 kWh, um custo 34 % superior, que seria ainda maior em tempos de processo superiores.

Vemos que para os ensaios com cloreto de cálcio (Figura 4.11 a) novamente não há presença de Fe^{2+} no seio da solução, isso pode ser explicado pela variação do pH para esse experimento (Figura 4.13).

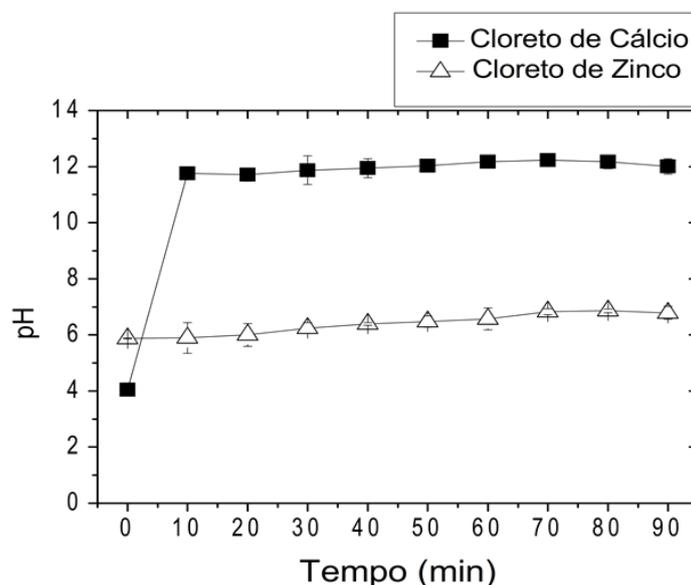


Figura 4.13 - Variação pH ensaios com cloreto de zinco e cloreto de cálcio.

O pH da solução salta de 4 a pH 12 nos primeiros 10 minutos de processo quando o cloreto de cálcio é utilizado como eletrólito de suporte, devido a isso há uma grande precipitação dos íons de ferro que ficam retidos nas membranas.

Para observar a fração de ferro gerado que estava sendo retida nas membranas, uma alíquota de cada amostra foi analisada em TXRF sem passar pelo processo de filtração, os resultados estão dispostos na Figura 4.14.

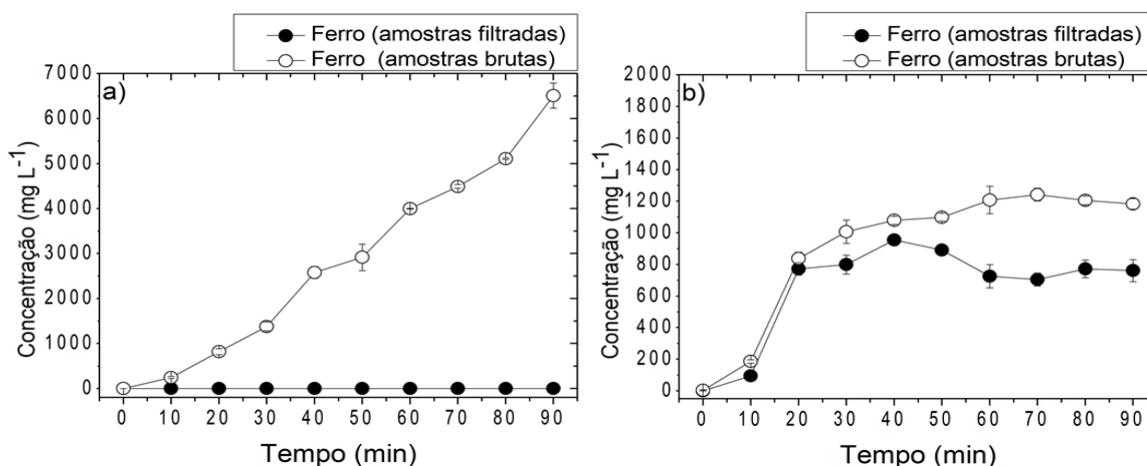


Figura 4.14 – Crescimento de ferro amostras filtradas e amostras brutas. a) ensaio com cloreto de cálcio, b) ensaio com cloreto de zinco.

Vemos que para os ensaios com cloreto de cálcio (Figura 4.14a) há uma grande inserção de ferro no seio da solução durante o tempo de processo para as amostras brutas, enquanto que para as amostras filtradas a concentração de ferro fica próxima à zero, ou seja, é visível que a utilização de cloreto de cálcio como eletrólito causa a precipitação de íons ferrosos que ficam retidos nas membranas. Para os ensaios com cloreto de zinco (Figura 4.14b) a concentração de ferro para as amostras filtradas se mantém próxima à concentração de ferro para as amostras brutas, já que a formação de complexos pela ação do pH não ocorre para os ensaios com cloreto de zinco.

Em relação à inserção de ferro, vemos que os ensaios com cloreto de zinco (Figura 4.14b) a inserção de ferro sofre um processo de estagnação após 30 minutos de processo tendo sua concentração máxima em 1300 mg L^{-1} . Já para os ensaios com cloreto de cálcio a inserção de ferro se mantém durante todo o período atingindo concentrações próximas a 7000 mg L^{-1} , isso ocorre devido ao efeito da condutividade elétrica do meio que atua como uma força motriz necessária para inserção de íons de ferro, já que para os ensaios com cloreto de zinco a condutividade elétrica do meio cai durante o tempo, ela atua como um fator limitante na inserção de novos íons de ferro como relatado pelo trabalho de ESPINOZA-QUIÑONES *et al.* 2020, enquanto que para os ensaios com cloreto de cálcio a condutividade elétrica do meio se mantém estacionária, conseqüentemente a inserção de íons de ferro também se mantém em forma estacionária, a maior inserção de ferro pode trazer benefícios em relação a remoção de poluentes, já que os íons de ferro inseridos iram atuar como coagulantes aumentando a eficiência de remoção (BRILLAS & MARTÍNEZ-HUITLE, 2015).

Com isso vemos que o cloreto de cálcio apresentou o melhor desempenho como eletrólito de suporte, mantendo um comportamento estacionário de condutividade elétrica total, tensão elétrica total, pH e inserção de ferro.

4.4. Resultados para o planejamento experimental na remoção de tetraciclina.

Os resultados anteriores demonstraram que o cloreto de cálcio foi o melhor eletrólito dentre aqueles testados, devido a isso foi realizado um planejamento experimental para observar em quais condições esse eletrólito pode fornecer o melhor suporte para remoção de tetraciclina pela técnica de eletrocoagulação. Na Tabela 4.3 estão apresentados os resultados de remoção de tetraciclina e pH final para os ensaios realizados para o planejamento experimental.

Tabela 4.3 – Resultados experimentos Box-Behnken.

Exp.	pH inicial (q_1)	D. Corrente (q_2)	Tempo (q_3)	Remoção de TC (%)	pH Final
1	6	67	20	95,77 ± 0,3	11,86 ± 0,1
2	6	94	30	98,29 ± 0,1	11,93 ± 0,1
3	6	94	10	97,50 ± 0,2	12,14 ± 0,3
4	6	40	30	94,84 ± 1,6	11,58 ± 0,2
5	6	40	10	73,62 ± 0,9	11,83 ± 0,2
6	6	67	20	95,02 ± 0,6	11,82 ± 0,1
7	8	67	30	97,71 ± 0,3	11,74 ± 0,1
8	8	67	10	95,47 ± 0,9	11,92 ± 0,1
9	4	67	30	98,10 ± 0,6	12,09 ± 0,2
10	4	67	10	89,63 ± 0,9	12,04 ± 0,1
11	6	67	20	96,97 ± 0,4	11,83 ± 0,2
12	8	94	20	97,80 ± 1,0	11,81 ± 0,1
13	8	40	20	94,01 ± 1,2	11,71 ± 0,2
14	4	94	20	97,48 ± 0,7	11,67 ± 0,3
15	4	40	20	93,19 ± 0,8	11,69 ± 0,3
16	6	67	20	96,14 ± 1,1	11,60 ± 0,3

A EC apresentou alta eficiência na remoção de tetraciclina, sendo superior a 98% para os ensaios com tempos maiores e maiores densidades de corrente elétrica, OUAISSA *et al.* 2014 atinge remoções semelhantes para TC utilizando cloreto de potássio como eletrólito de suporte aliada a EC utilizando placas de alumínio. A menor eficiência de remoção foi observada para o ensaio com tempo de 10

minutos e densidade de corrente de 40 A m^{-2} . o pH do meio novamente se elevou devido a utilização do cloreto de cálcio como eletrólito de suporte, sendo superior a 11 em todos os ensaios. Na Figura 4.15 esta representada a influência de cada fator na e suas interações na remoção de tetraciclina. Vemos que a densidade de corrente ($t\text{-Student} = 21,14$) e o tempo ($t\text{-Student} = 17,43$) foram os fatores mais influentes na remoção de tetraciclina pelo processo de eletrocoagulação, já a interação linear desses dois fatores apresentou os maiores efeitos negativos ($t\text{-Student} = -16,33$). O pH apresentou menor influência na remoção da TC dentre as variáveis analisadas ($t\text{-Student} = 3,79$).

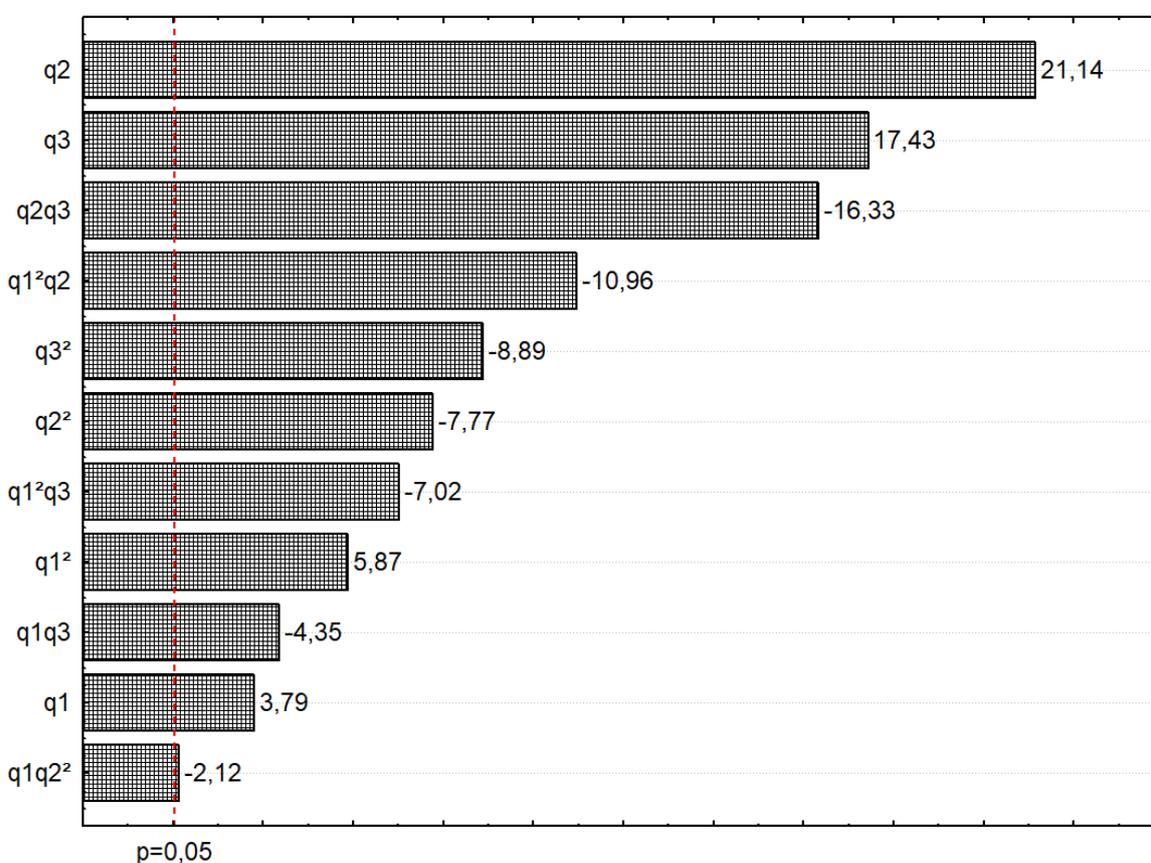


Figura 4.15 - Gráfico de Pareto para os efeitos lineares e quadráticos de pH (q1), densidade de corrente (q2) e tempo (q3) e suas interações na remoção de TC.

A baixa influência do pH inicial no processo de eletrocoagulação pode ser explicado pela utilização do cloreto de cálcio como eletrólito, que induz o pH do meio a se elevar já nos primeiros minutos de processo. Se observarmos a Figura 4.16 temos a variação de pH para ensaios de EC na remoção de tetraciclina para as três densidades de corrente analisadas (40 A m^{-2} , 67 A m^{-2} e 94 A m^{-2}), vemos que para as três densidades de correntes, o pH do meio inicia em 4 e sobe para

valores superiores a 11 nos primeiros 3 minutos de processo, como o primeiro nível para o tempo de processo no planejamento experimental é de 10 minutos, o pH não apresenta grande influência na remoção de TC, já que ele é praticamente o mesmo para os três níveis.

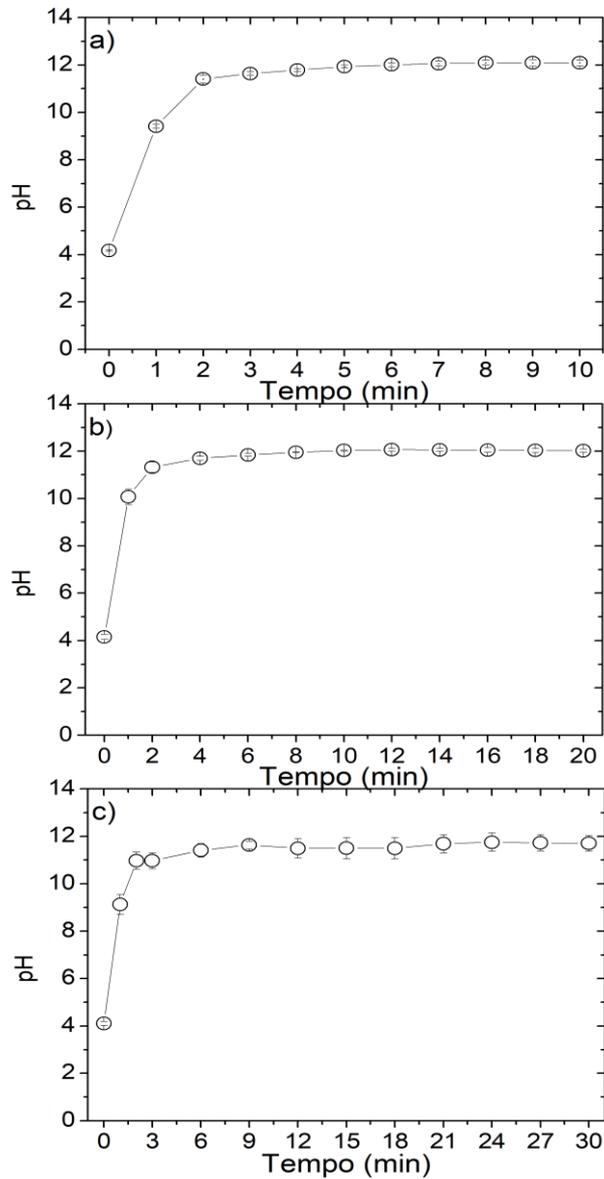


Figura 4.16 - Variação do pH no tempo. a) $j = 40 \text{ A m}^{-2}$, b) $j = 67 \text{ A m}^{-2}$, c) $j = 94 \text{ A m}^{-2}$.

Na Tabela 4.4 estão dispostos os valores obtidos para análise de variância (ANOVA) para os fatores q_1 , q_2 e q_3 que possuem os efeitos lineares e quadráticos de cada variável do modelo, e os efeitos da interação das variáveis ($q_1:q_2$, $q_1:q_3$ e $q_2:q_3$)

Tabela 4.4 - Análise de Variância (ANOVA) para remoção de Tetraciclina.

Fator	Graus de Liberdade	Soma Quadrática	Quadrados Médios	F	p
q1	2	74,95	37,47	24,47	<10 ⁻⁵
q2	2	777,16	388,58	253,79	<10 ⁻⁶
q3	2	586,62	293,31	191,57	<10 ⁻⁶
q1q2	2	191,11	95,55	62,41	<10 ⁻⁶
q1q3	2	104,65	52,32	34,17	<10 ⁻⁶
q2q3	1	408,57	408,57	266,85	<10 ⁻⁶
Regressão	11	2143,07	182,91	130,28	<10⁻⁶
Falta de ajuste	1	0,24	0,24	24,47	0,69
Erro puro	35	53,58	1,53		
Resíduos	36	53,83	1,49		
Total	47	2065,88	43,95		

Pela ANOVA podemos observar novamente que os fatores lineares e quadráticos da densidade de corrente e tempo apresentam maior influência na remoção de tetraciclina, assim como a interação entre esses fatores, o que é visível pelos valores superiores de soma quadrática. O valor de F de Fisher calculado foi de 130,28 sendo superior que o F o tabelado (2,06) para o intervalo de confiança de 95%, logo o modelo proposto pode ser validado. O modelo apresentou alta eficiência de ajuste para os dados de remoção de tetraciclina ($R^2 = 0,974$ e $R_{ajustado} = 0,966$), a falta de ajuste não foi significativa ($p\text{valor} = 0,69 > 0,05$) comprovando a capacidade de ajuste do modelo de regressão (Eq. 4.1).

$$Y_{Tc} = 83,38 - 32,43q_1 + 3,39q_1^2 + 1,74q_2 - 0,0122q_2^2 + 0,61q_3 - 0,03q_3^2 + 0,001q_1q_2^2 - 0,01q_1^2q_2 + 0,99q_1q_3 - 0,09q_1^2q_3 - 0,22q_2q_3 \quad (4.1)$$

A Figura 4.17 a) demonstra que não há presença de *outliers* e que o princípio da homocedasticidade foi atendido, na Figura 4.17 b) vemos que os valores dos resíduos possuem frequência dentro da distribuição de Gauss, o que indica distribuição normal dos dados, possibilitando a análise de F de Fisher.

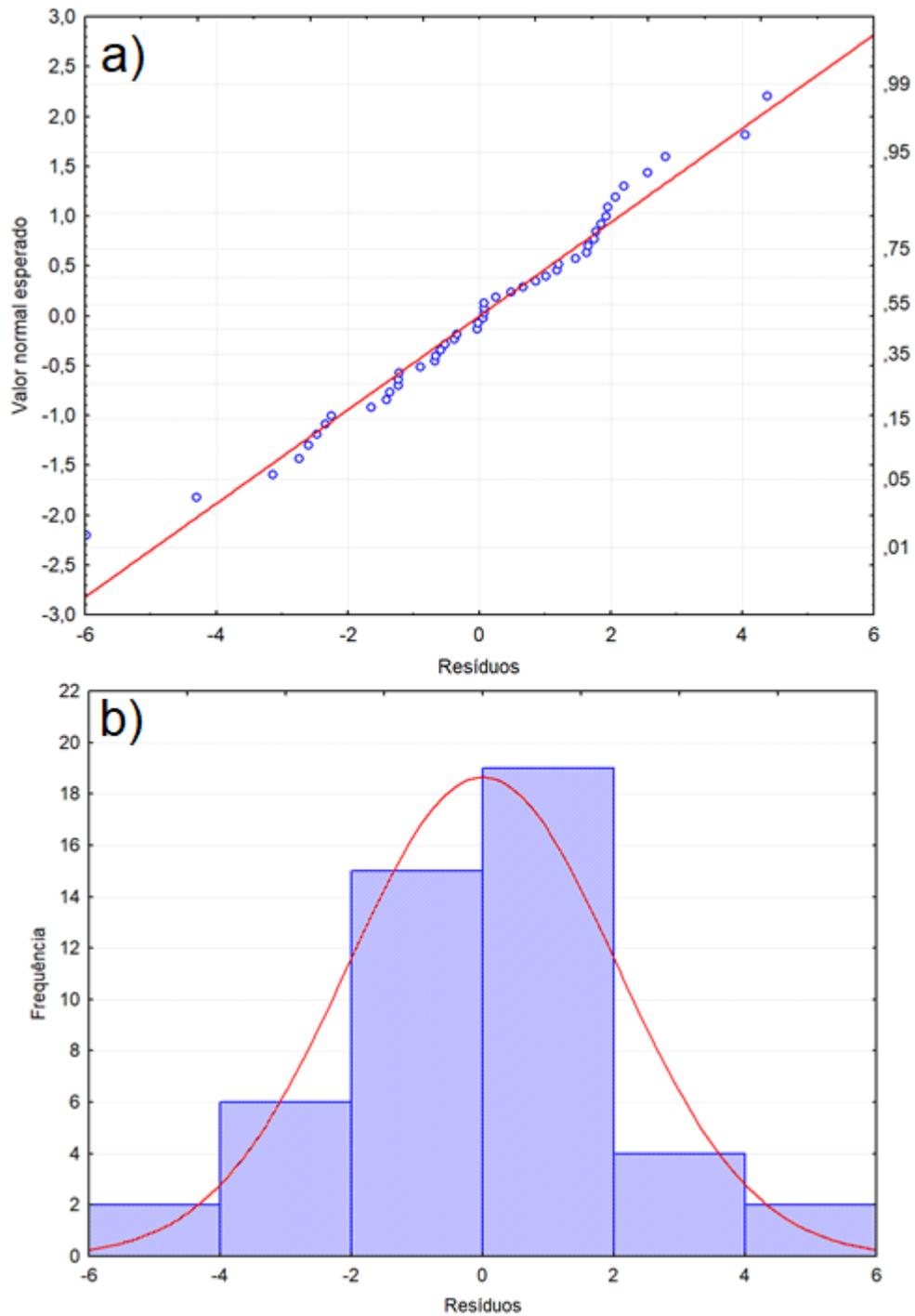


Figura 4.17 - a) Valor normal esperado x resíduos. b) Frequência dos resíduos.

A Figura 4.18 demonstra a capacidade do modelo em prever os dados experimentais.

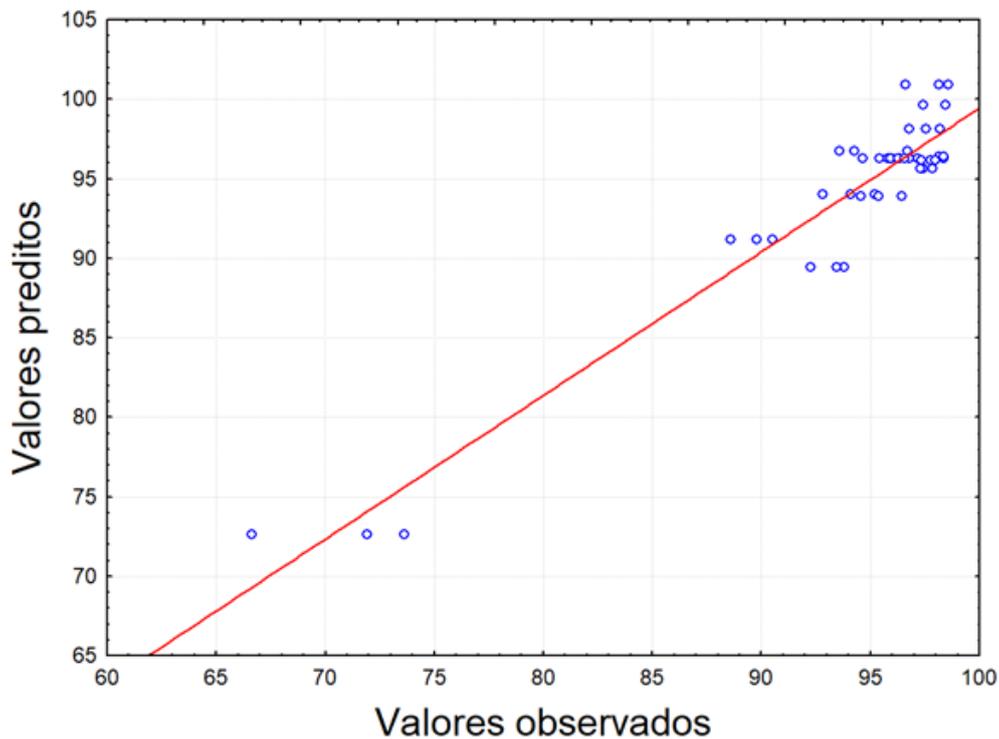


Figura 4.18 - Valores preditos pelo modelo x valores observados.

Através do ajuste das superfícies de resposta (Figura 4.19) é possível observar a interação entre cada fator na remoção de tetraciclina. Através das Figuras 4.19 a) e 4.19 b) observamos que como dito anteriormente o pH apresentou pouca influência na remoção de tetraciclina, lembrando que isso ocorre devido a influência da utilização do cloreto de cálcio no pH do meio, que se eleva já nos primeiros minutos de processo (exemplificado na Figura 4.16). A Figura 4.19 c) demonstra o efeito da interação entre a densidade de corrente e o tempo, observamos que as maiores remoções obtidas foram para os maiores tempos e maiores densidades de corrente, sendo praticamente máxima para densidades de corrente de 94 A m^{-2} e tempos de 30 minutos, porém densidades de correntes menores também atingiram remoções altas para tempos maiores, devido a isso é necessário um estudo em relação a remoção obtida e custo total do processo, já que esse é fator mais interessante no setor industrial.

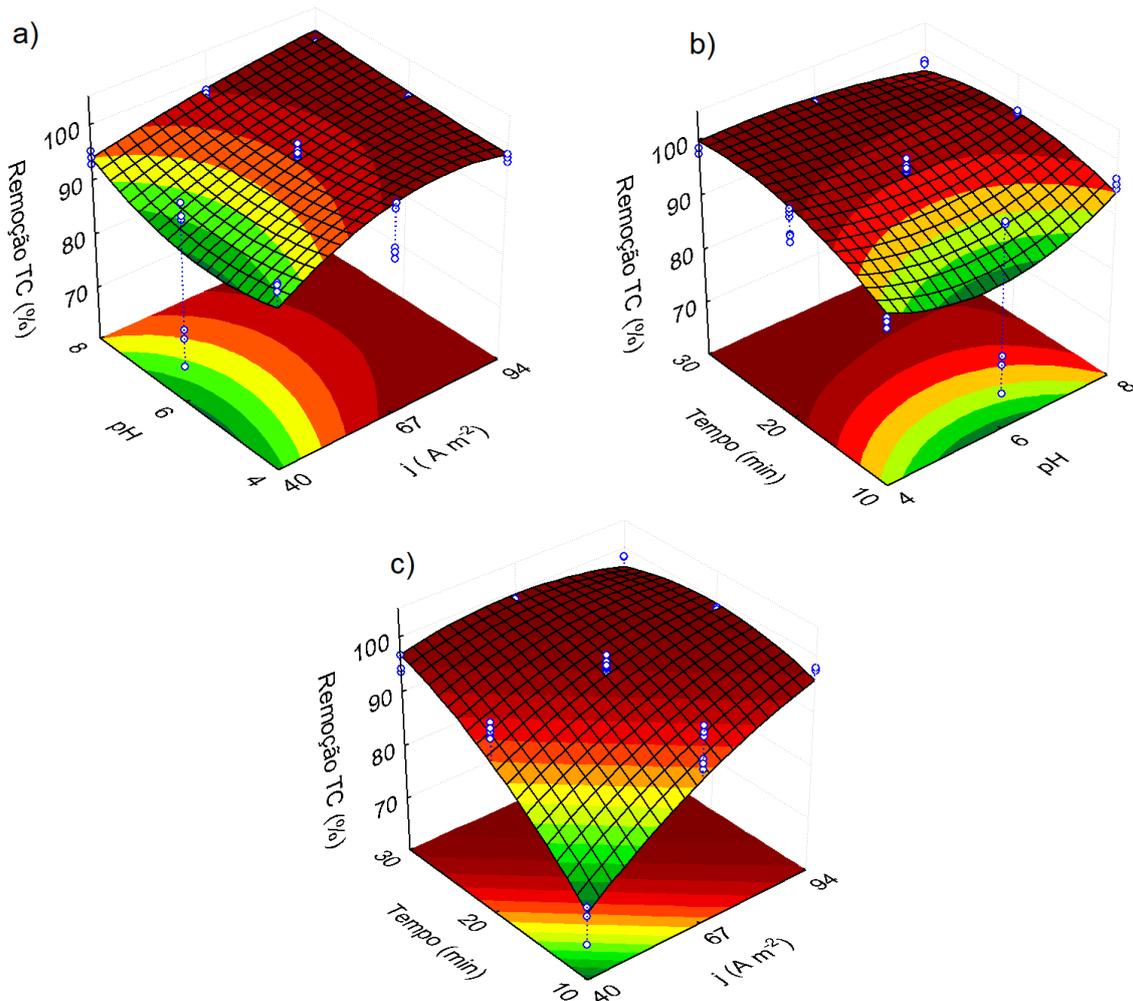


Figura 4.19 - Superfícies de resposta obtidos para planejamento experimental box behnken para remoção de tetraciclina. a) tempo fixo em 20 minutos. b) j fixo em 67 A m^{-2} . c) pH fixo em 6.

Na Figura 4.20 está a contribuição percentual de cada efeito no efeito total de remoção de tetraciclina pelo processo de eletrocoagulação. Através da Figura 4.20 a) observamos que os fatores lineares e quadráticos foram os que apresentaram maior contribuição (67,14%) enquanto que a interação entre os efeitos representou apenas 32,86% do total. Em relação à contribuição de cada fator individualmente (Figura 4.20 b) vemos que o efeito mais significativo foi a densidade de corrente (32,26%), seguido pelo tempo de processo (27,37%) do valor total, a interação entre a densidade de corrente e o tempo também apresentou grande significância (19,06%), enquanto que o pH foi o efeito menos significativo (3,5%) e a interação entre o pH e os outros parâmetros apresentou

menores efeitos (8,92% para pH e Densidade de corrente, 4,88% para pH e tempo de processo), devido aos motivos já explicados anteriormente.

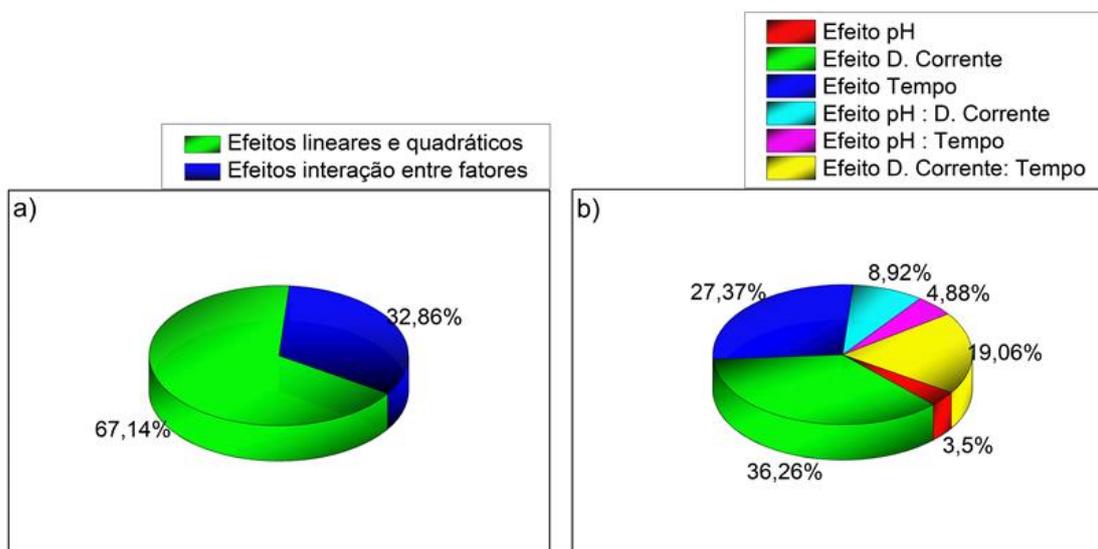


Figura 4.20 - Contribuição dos efeitos na remoção de tetraciclina por eletrocoagulação. a) efeitos lineares e quadráticos. b) contribuição dos efeitos individuais.

4.5. Resultados para o planejamento experimental em relação o TIPI: avaliação da melhor condição em relação à eficiência energética.

Os resultados do planejamento experimental para remoção de tetraciclina demonstraram que a técnica de eletrocoagulação aliada ao cloreto de cálcio como eletrólito de suporte obteve alta eficiência na remoção de tetraciclina, obtendo altas remoções, porém, é sabido que é de alto interesse do setor industrial obter remoções necessárias para o lançamento de efluentes, seguindo a legislação ambiental com menor custo total. Devido a isso foi proposto neste trabalho uma análise em relação à eficiência de remoção e custo total através do TIPI adaptado de ROMANI *et al.* 2020. Para isso, os valores obtidos para o TIPI foram inseridos como variável resposta no planejamento experimental Box-Behnken, com isso o objetivo é observar a tendência para melhor condição experimental que permita obter altas remoções por menor custo efetivo. Na Tabela 4.5 estão dispostos os resultados obtidos para o TIPI.

Tabela 4.5 – Resultado para remoção, custo total e TIPI, planejamento experimental Box-Behnken.

En	pH inicial (q_1)	D. Corrente (q_2)	Tempo (q_3)	Remoção de TC (%)	Custo total (Wh)	TIPI (V^{-1})
1	6	67	20	95,77 ± 0,31	6,24 ± 0,3	0,25 ± 1.10 ⁻³
2	6	94	30	98,29 ± 0,12	15,52 ± 0,6	0,22 ± 1.10 ⁻³
3	6	94	10	97,50 ± 0,28	5,36 ± 0,2	0,21 ± 1.10 ⁻³
4	6	40	30	94,84 ± 1,64	3,63 ± 0,1	0,37 ± 1.10 ⁻³
5	6	40	10	73,62 ± 0,96	1,27 ± 0,1	0,15 ± 1.10 ⁻³
6	6	67	20	95,02 ± 0,64	6 ± 0,1	0,25 ± 1.10 ⁻³
7	8	67	30	97,71 ± 0,33	8,46 ± 0,2	0,28 ± 1.10 ⁻³
8	8	67	10	95,47 ± 0,95	2,85 ± 0,1	0,26 ± 1.10 ⁻³
9	4	67	30	98,10 ± 0,59	8,54 ± 0,1	0,28 ± 1.10 ⁻³
10	4	67	10	89,63 ± 0,97	2,93 ± 0,1	0,22 ± 1.10 ⁻³
11	6	67	20	96,97 ± 0,44	5,78 ± 0,1	0,27 ± 1.10 ⁻³
12	8	94	20	97,80 ± 1,04	10,15 ± 0,2	0,22 ± 1.10 ⁻³
13	8	40	20	94,01 ± 1,21	2,29 ± 0,1	0,39 ± 2.10 ⁻³
14	4	94	20	97,48 ± 0,71	9,82 ± 0,4	0,23 ± 1.10 ⁻³
15	4	40	20	93,19 ± 0,81	2,19 ± 0,1	0,39 ± 1.10 ⁻³
16	6	67	20	96,14 ± 1,11	5,63 ± 0,1	0,27 ± 1.10 ⁻³

Observando a Tabela 4.5 observamos que o sistema de penalidade proposto conseguiu reduzir o TIPI para os ensaios que obtiveram baixas remoções, exposto para o caso do experimento 5 que obteve o menor índice (0,15 ± 0,01). O TIPI também apresentou alta eficiência em ponderar entre altas remoções e custos efetivos muito altos, como para o caso do ensaio 2 que obteve a maior remoção dentre os ensaios, porém obteve um custo efetivo muito alto, resultando no TIPI inferior. Na Figura 4.21 estão dispostos os resultados para os valores *t-Student* obtidos para os efeitos lineares e quadráticos e lineares e suas interações.

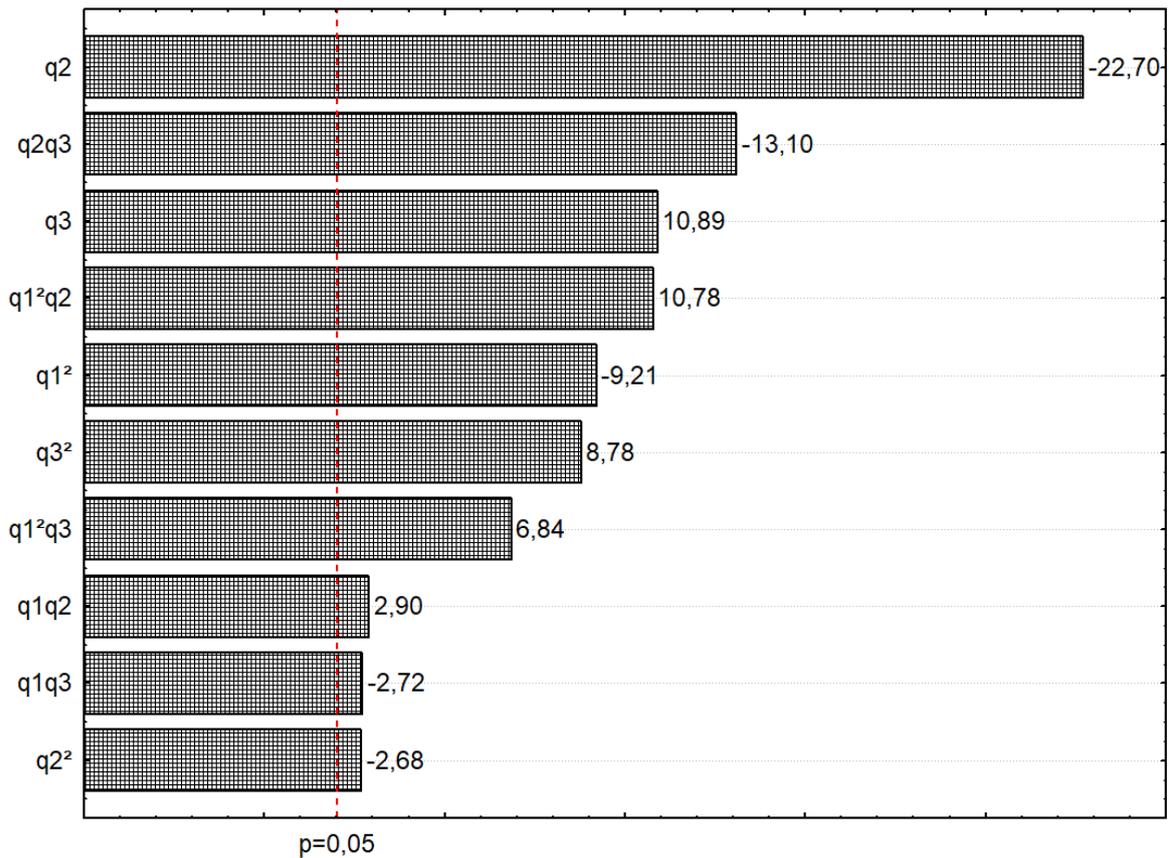


Figura 4.21 - Gráfico de Pareto para os efeitos lineares e quadráticos de pH (q1), densidade de corrente (q2) e tempo (q3) e suas interações no TIPI .

O pH também não apresentou grande influência no resultado TIPI, já que o seu efeito linear não apresentou influência dentro do intervalo de significância de 5% ($p = 0,05$), apenas o seu efeito quadrático apresentou efeito negativo (*t-Student* = -9,21) além da interação do pH com o tempo (*t-Student* = -2,72) e com o efeito da densidade de corrente (*t-Student* = 2,90). A densidade de corrente foi a que apresentou o maior efeito negativo (*t-Student* = -22,70) seguido pela interação linear entre a densidade de corrente e o tempo (*t-Student* = -13,10). O tempo foi o fator que apresentou os maiores efeitos positivos tanto lineares (*t-Student* = 10,89), como quadráticos (*t-Student* = 8,78). A interação quadrática entre o pH e a densidade de corrente apresentou efeitos positivos (*t-Student* = 10,78).

Avaliando a Tabela 4.6 com a análise de variância ANOVA obtida para os resultados do TIPI, é observado que a falta de ajuste não foi significativa ($p\text{valor} = 0,89 > 0,05$). O valor de F de Fisher calculado foi de 121,21 sendo superior que o F tabelado (2,67) para o intervalo de confiança de 95%, logo o modelo proposto pode ser validado.

Tabela 4.6 - Análise de Variância (ANOVA) para TIPI (V^{-1})

Fator	Graus de Liberdade	Soma Quadrática	Quadrados Médios	F	p
q1	1	0,015	0,015	84,79	$<10^{-6}$
q2	2	0,091	0,046	261,36	$<10^{-6}$
q3	2	0,034	0,017	97,87	$<10^{-6}$
q1q2	2	0,022	0,011	62,29	$<10^{-6}$
q1q3	2	0,009	0,0047	27,11	$<10^{-6}$
q2q3	1	0,030	0,030	171,56	$<10^{-6}$
Regressão	10	0,20	0,020	121,21	$<10^{-6}$
Falta de ajuste	2	$4 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-5}$	0,108	0,89
Erro puro	35	0,006	$1,8 \cdot 10^{-4}$		
Resíduos	37	0,0061	$1,67 \cdot 10^{-4}$		
Total	47	0,202	$4,31 \cdot 10^{-3}$		

O modelo apresentou alta eficiência no ajuste dos dados ($R^2 = 0,969$, $R_{\text{Ajustado}} = 0,961$) comprovando a capacidade do modelo em representar os dados experimentais (Equação 4.2).

$$Y = -0,084 + 2,8 \cdot 10^{-3}q_1^2 + 1,2 \cdot 10^{-3}q_2 - 3 \cdot 10^{-6}q_2^2 + 0,043 q_3 - 3 \cdot 10^{-4}q_3^2 + 3 \cdot 10^{-6}q_1q_2^2 - 4 \cdot 10^{-5}q_1^2q_2 - 4 \cdot 10^{-3}q_1q_3 + 3 \cdot 10^{-4}q_1^2q_3 - 2 \cdot 10^{-4}q_2q_3 \quad (4.2)$$

Na Figura 4.22 a) estão dispostos os resíduos versus o valor normal esperado, que comprova que os dados obedecem ao princípio da homocedasticidade, a Figura 4.22 b) demonstra que os resíduos se distribuem aleatoriamente em torno do eixo central, estes resultados permitem afirmar que o teste F de Fisher pode ser validado. Na Figura 4.22 c) vemos que o modelo apresenta capacidade de precisão, através dos dados experimentais.

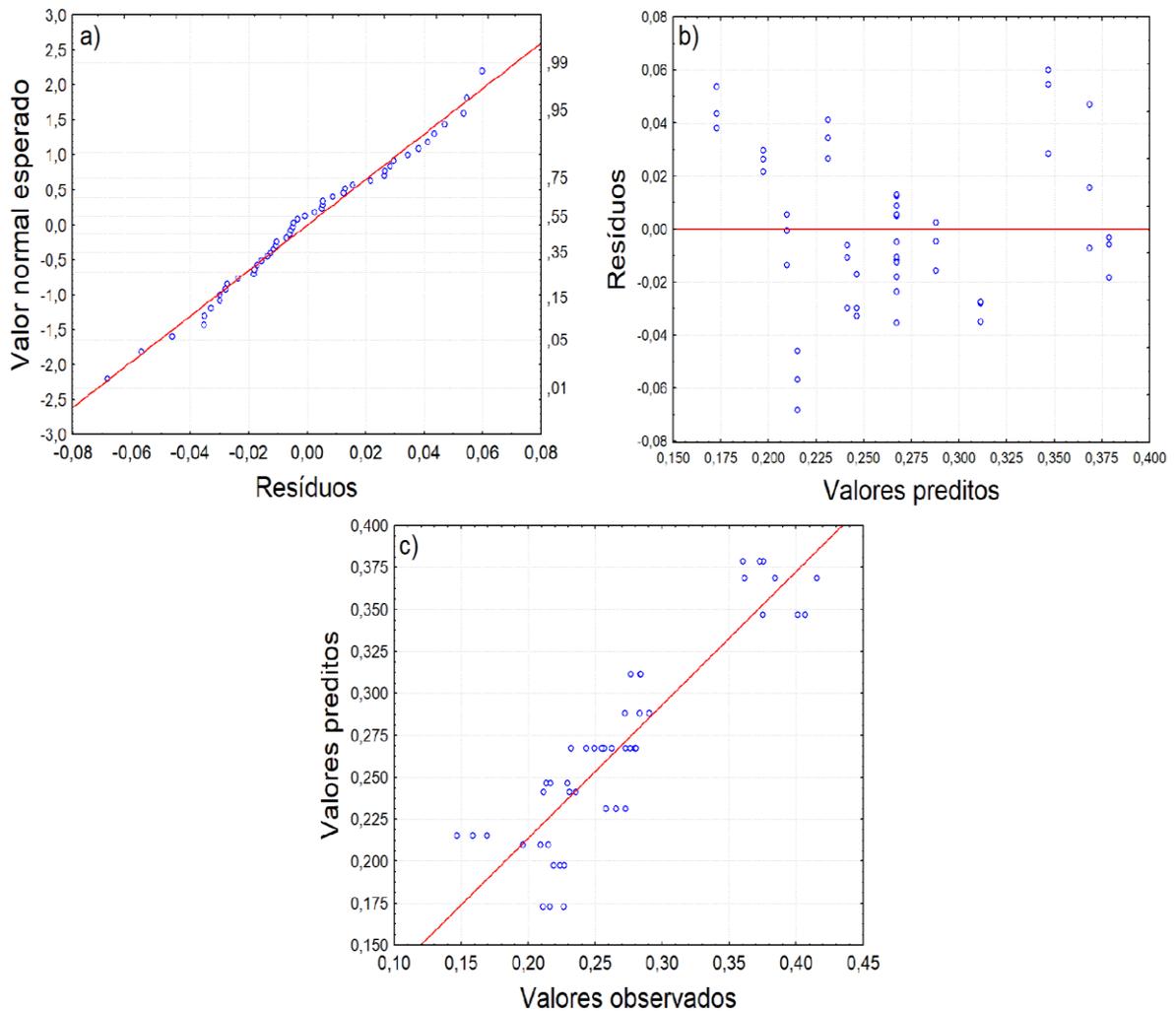


Figura 4.22 - a) Resíduos versus valor normal esperado b) valores observados versus resíduos c) valores observados versus valores preditos.

As superfícies de resposta obtidas para o planejamento experimental Box-Behnken tendo o TIPI como variável dependente estão dispostos na Figura 4.23. As superfícies de resposta nos permitem perceber de forma mais visual a influência dos fatores da resposta final. É perceptível observar que o pH teve pouca influência no TIPI (Figuras 4.23 a) e b) tendo apenas uma pequena inclinação nas extremidades. A pouca influência do pH se deve aos mesmos motivos relatados anteriormente.

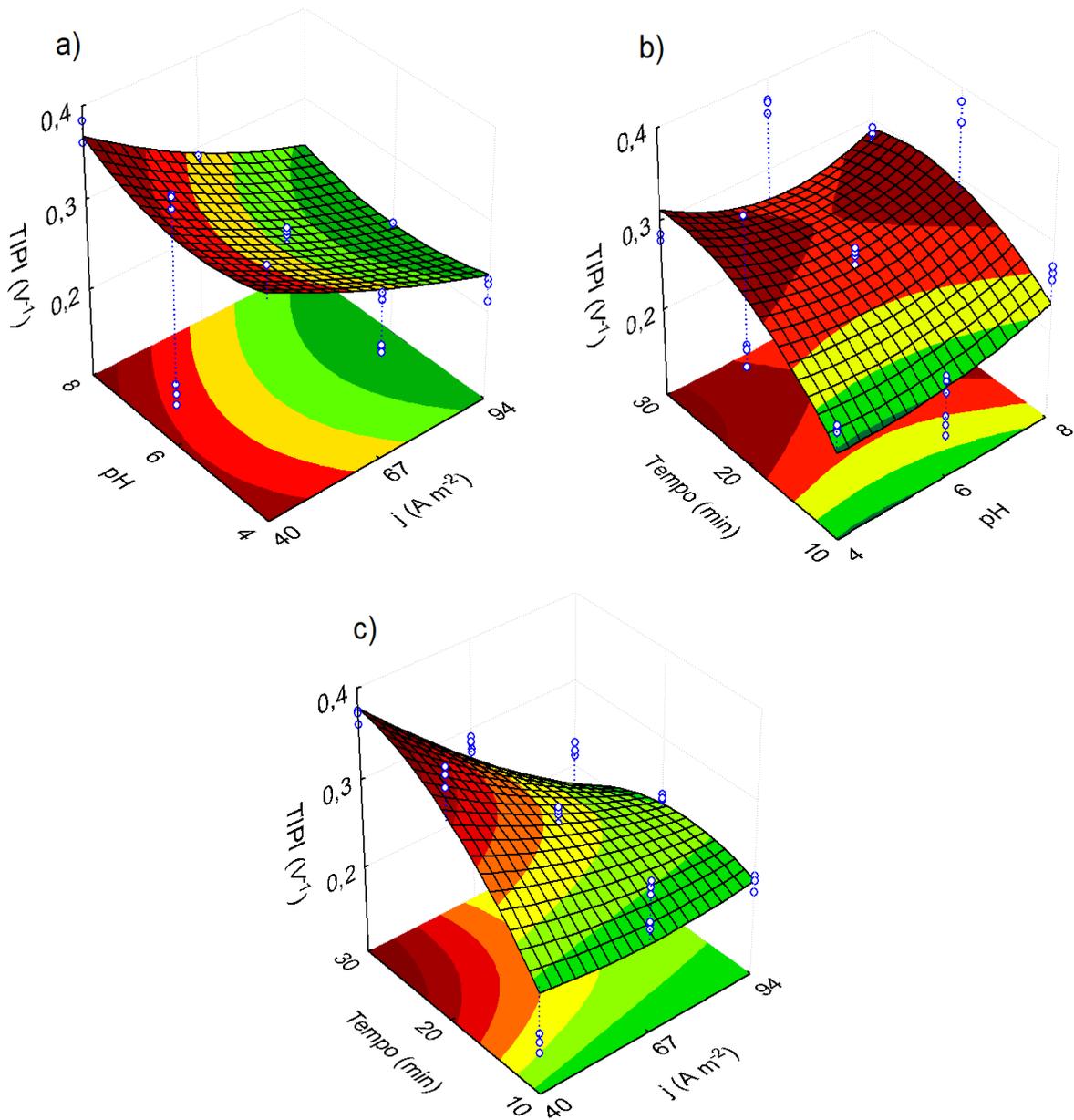


Figura 4.23 - Superfícies de resposta para TIPI (V^{-1}). a) Tempo fixo em 20 minutos b) Densidade de corrente fixa em $67 A m^{-2}$ c) pH fixo em 6.

Através da Figura 4.23 é visível que os fatores mais influentes no TIPI são o tempo e a densidade de corrente, a Figura 4.23 c) denota isso mais claramente, vemos uma tendência central na superfície que indica que o TIPI pondera entre o tempo e a densidade de corrente utilizada, criando curvas de níveis que indicam que o mesmo TIPI poderia ser obtida reduzindo o tempo e aumentando a densidade de corrente ou vice-versa. A superfície indica que a melhor condição está nos maiores tempos e menores densidades de corrente, onde a

eletrocoagulação atingiu altas taxas de remoção, porém, com menor custo efetivo. Enquanto os piores resultados foram para os maiores tempos e maiores densidades de corrente, onde as remoções foram as mais altas, porém o custo efetivo também foi muito alto, demonstrando que o planejamento experimental para remoção realizado anteriormente possui limitações.

Na Figura 4.24 estão dispostas as contribuições percentuais dos efeitos lineares e quadráticos dos fatores no TIPI. A Figura 4.24 a) demonstra que os efeitos lineares e quadráticos foram os efeitos mais significativos no TIPI (69,63 %) enquanto que os efeitos das interações representam 30,37 % do total, os percentuais dos efeitos foram semelhantes aos encontrados para o planejamento experimental para remoção de tetraciclina. Como visto anteriormente o pH foi o fator menos influente nos resultados para o TIPI (Figura 4.24 b) representando apenas 7,35 % dos efeitos totais, além da sua interação com o tempo (4,7 %) e densidade de corrente (10,8 %). A densidade de corrente apresentou o efeito mais significativo (45,31 %), porém, como vimos anteriormente os efeitos apresentados pela densidade de corrente foram negativos em relação aos melhores resultados para o TIPI, o tempo também apresentou efeitos significativos (16,97 %), que foram os maiores efeitos significativos positivos, a interação entre a densidade de corrente e o tempo representaram 14,87 % dos efeitos.

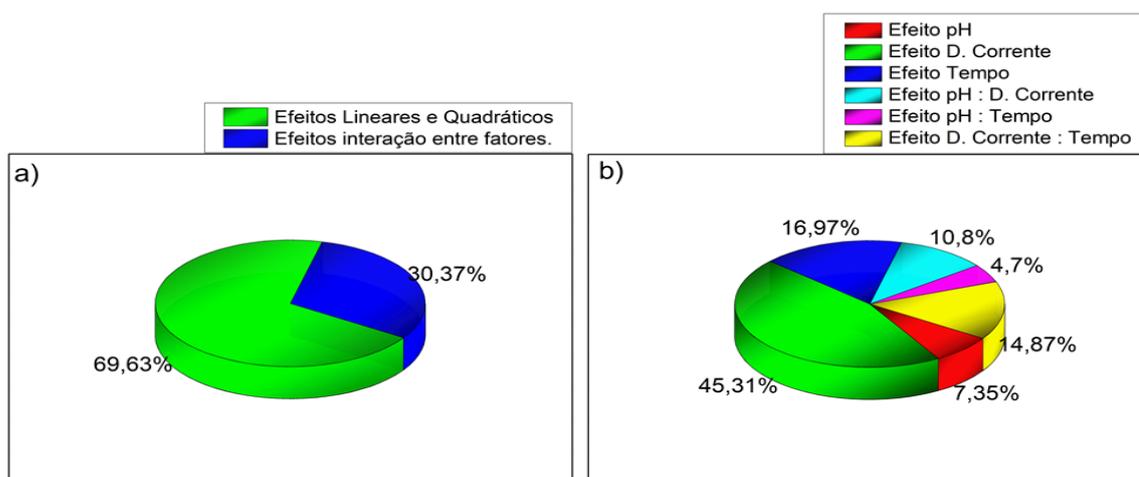


Figura 4.24 - Contribuição dos efeitos no TIPI. a) efeitos lineares e quadráticos b) contribuição dos efeitos individuais.

Dentre as condições avaliadas, a melhor condição apresentado pelo planejamento experimental para o TIPI foi para tempo de 30 minutos e densidade de corrente de 40 A m^{-2} . Devido a isso, foi realizado um estudo cinético para essa condição. O resultado do estudo cinético está disposto na Figura 4.25.

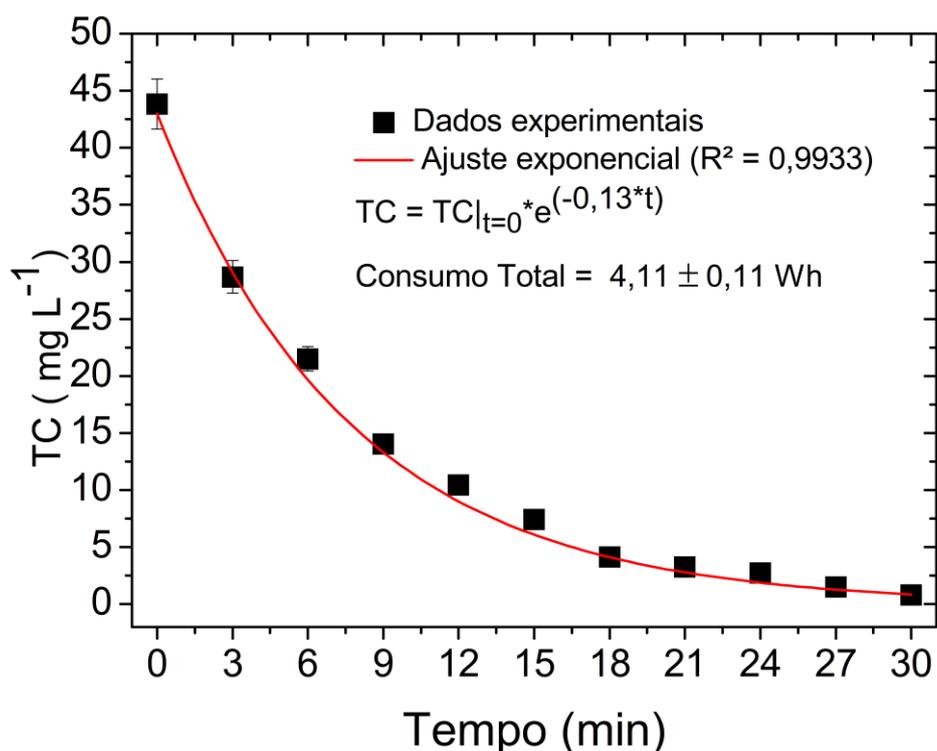


Figura 4.25 - Cinética de remoção de tetraciclina para melhor condição do TIPI ($j = 40 \text{ A m}^{-2}$, pH 4 e tempo de 30 minutos).

O ensaio com densidade de corrente de 40 A m^{-2} apresentou constante cinética de $\approx 0,13 \text{ min}^{-1}$, tendo a concentração final após 30 minutos igual a $0,8 \pm 0,1 \text{ mg L}^{-1}$, apresentando uma remoção próxima a 97%. e custo total para os ensaios com 40 A m^{-2} foi de $4,11 \pm 0,11 \text{ Wh}$. Enquanto que a melhor condição apresentada pelo planejamento experimental para remoção de tetraciclina ($j = 94 \text{ A m}^{-2}$ e tempo de 30 minutos) apresentou remoção de $98,29 \pm 0,12 \%$ e custo total de $15,52 \pm 0,58 \text{ Wh}$, ou seja, um custo total 3,77 vezes maior para obter uma remoção de apenas 1,29 % superior, demonstrando assim a alta eficiência da

adaptação TIPI proposta, em ponderar entre altas taxas de remoção e custo total efetivo, buscando sempre pelo ponto de máxima eficiência energética.

Capítulo 5

5. CONCLUSÃO.

A técnica de eletrocoagulação apresentou alta remoção dos eletrólitos cloreto de cromo e cloreto de zinco, o que resulta na queda da condutividade elétrica e aumento na tensão elétrica total pelo efeito ôhmico. Porém, a EC não causa a precipitação de íons de cálcio e potássio, devido a isso, a condutividade elétrica para os testes utilizando cloreto de cálcio e cloreto de potássio como eletrólitos tende a não cair no tempo, tendo seu reflexo na tensão elétrica total. Os resultados demonstram que a utilização de cloreto de cálcio e cloreto de potássio causam uma grande elevação de pH durante o processo, causando precipitação de íons ferrosos.

. O cloreto de cálcio foi o melhor eletrólito testado, já que esse apresentou comportamento estacionário de condutividade elétrica, tensão elétrica total, pH e inserção de íons ferrosos, atingindo os objetivos propostos para este trabalho.

O cloreto de cálcio como eletrólito aliado a técnica de eletrocoagulação apresentou grande capacidade na remoção de tetraciclina, apresentando remoções superiores a 98 %.

A adaptação proposta para o TIPI demonstrou alta eficiência em ponderar em relação a altas eficiências de remoção e custo total efetivo, a melhor condição apresentada pelo planejamento experimental para o TIPI atingiu remoção próximas 97% e custo efetivo total de 4,11 kWh, custo 3,77 vezes inferior ao custo total para a melhor condição obtida para o planejamento experimental para a remoção. Lembrando que o TIPI proposto consiste em uma ferramenta para o usuário que permite visualizar condições que possam maximizar a eficiência no tratamento de poluentes em relação a custos, porém, cabe ao mesmo ponderar entre os resultados obtidos no TIPI e as condições viáveis para o seu objetivo.

Capítulo 6

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AJI, B.A.; YAVUZ, Y.; KOPARAL, A.S. **Electrocoagulation of heavy metals containing model wastewater using monopolar iron electrodes**. Separation And Purification Technology, [s.l.], v. 86, p. 248-254, 2012.

APHA, **Standard Methods for Examination of Water and Wastewater**, 21st ed., American Public Health Association, Washington DC, 2005.

ARAÚJO, K.S.; ANTONELLI, R.; GAYDECZKA, B.; GRANATO, A.C.; MALPASS, G.R.P. **Advanced oxidation processes: a review regarding the fundamentals and applications in wastewater treatment and industrial wastewater**. Ambiente e Agua - An Interdisciplinary Journal Of Applied Science. v. 11, n. 2, 387-401, 2016.

BABUPONNUSAMI, A.; MUTHUKUMAR, K. **Advanced oxidation of phenol: a comparison between fenton, electro-fenton, sono-electro-fenton and photo-electro-fenton processes**. Chemical Engineering Journal, [S.L.], v. 183, p. 1-9, 2012.

BABU, R.R.; BHADRINARAYANA, N.S.; MEERA, K.M.; MEERA, S.B.; ANANTHARAMAN, N. **Treatment of tannery wastewater by electrocoagulation**, J. Univ. Chem. Technol. Metall. 42 201–206, 2007.

BARAN, W.; ADAMEK, E.; JAJKO, M.; SOBCZAK, A. **Removal of veterinary antibiotics from wastewater by electrocoagulation**. Chemosphere, [S.L.], v. 194, p. 381-389, 2018.

BAYRAMOGLU, M.; KOBYA, M.; EYVAZ, M.; SENTURK, E. **Technical and economic analysis of electrocoagulation for the treatment of poultry slaughterhouse wastewater**. Separation And Purification Technology, [s.l.], v. 51, n. 3, p. 404-408, 2006.

BELEGUNDU, A., CHANDRUPATLA, T. **Optimization concepts and applications in engineering**, Prentice Hall. 1999.

BERTSEKAS, D.P. **Constrained optimization and Lagrange multiplier methods.** Academic press, 2014.

BRILLAS, E.; MARTÍNEZ-HUITLE, C.A. **Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods. An updated review.** Applied Catalysis B: Environmental, [s.l.], v. 166-167, p. 603-643, 2015.

CHEN, X.; CHEN, G.; YUE, P. L. **Separation of pollutants from restaurant wastewater by electrocoagulation.** Separation And Purification Technology, [S.L.], v. 19, n. 1-2, p. 65-76, 2000.

CHEN, X.; CHEN, G.; YUE, P. L. **Investigation on the electrolysis voltage of electrocoagulation.** Chemical Engineering Science, v. 57, n. 13, p. 2449–2455, 2002.

CHEN, G.; ZHAO, L.; DONG, Y. **Oxidative degradation kinetics and products of chlortetracycline by manganese dioxide.** Journal Of Hazardous Materials, [S.L.], v. 193, p. 128-138, 2011.

CHIANG, L.; CHANG, J.; WEN, T. **Indirect oxidation effect in electrochemical oxidation treatment of landfill leachate.** Water Research, [S.L.], v. 29, n. 2, p. 671-678, 1995.

CHOI, K.; KIM, S.; KIM, S. **Removal of antibiotics by coagulation and granular activated carbon filtration.** Journal Of Hazardous Materials, [S.L.], v. 151, n. 1, p. 38-43, 2008.

CHOU, W.; WANG, C.; HUANG, K. **Investigation of process parameters for the removal of polyvinyl alcohol from aqueous solution by iron electrocoagulation.** Desalination, [s.l.], v. 251, n. 1-3, p.12-19, 2010.

DAGHRIR, R.; DROGUI, P.. **Tetracycline antibiotics in the environment: a review.** Environmental Chemistry Letters, [S.L.], v. 11, n. 3, p. 209-227, 2013.

DALL' OGLIO, Isabella Cristina. Estudo do processo híbrido eletro-Fenton na melhoria da eficiência da remoção de poluentes em efluente de cervejaria. 2019. 114 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo, 2019.

DIMOGLO, A.; AKBULUT, H.Y.; CIHAN, F.; KARPUZCU, M. **Petrochemical wastewater treatment by means of clean electrochemical technologies.** Clean Technologies And Environmental Policy, [S.L.], v. 6, n. 4, p. 288-295, 2004.

DOPAR, M.; KUSIC, H.; KOPRIVANAC, N. **Treatment of simulated industrial wastewater by photo-Fenton process. Part I: The optimization of process parameters using design of experiments (DOE).** Chemical Engineering Journal, v. 173, n. 2, p. 267–279, 2011.

EBENSTEIN, A. **The Consequences of Industrialization: Evidence from Water Pollution and Digestive Cancers in China.** The Review of Economics and Statistics, MIT Press, v. 94, 186-201, 2012.

EMAMJOMEH, M.M.; SIVAKUMAR, M. **Review of pollutants removed by electrocoagulation and electrocoagulation/flotation processes.** Journal Of Environmental Management, [s.l.], v. 90, n. 5, p. 1663-1679, 2009.

ESPINOZA-QUIÑONES, F.R.; FORNARI, M.M.T.; MÓDENES, A.N.; PALÁCIO, S.M.; SILVA, F.G.; SZYMANSKI, N.; KROUMOV, A.D.; TRIGUEROS, D. E.G. **Pollutant removal from tannery effluent by electrocoagulation.** Chemical Engineering Journal, [S.L.], v. 151, n. 1-3, p. 59-65, 2009a.

ESPINOZA-QUIÑONES, F.R.; FORNARI, M.M.T.; MÓDENES, A.N.; PALÁCIO, S.M.; TRIGUEROS, D.E.G.; BORBA, F.H.; KROUMOV, A.D.. **Electrocoagulation efficiency of the tannery effluent treatment using aluminium electrodes.** Water Science And Technology, [S.L.], v. 60, n. 8, p. 2173-2185, 2009b.

ESPINOZA-QUIÑONES, F.R.; ROMANI, M.; BORBA, C.E.; MÓDENES, A. N.; UTZIG, C. F.; DALL'OGGIO, I. C. **A mathematical approach based on the Nernst-Planck equation for the total electric voltage demanded by the electrocoagulation process: effects of a time-dependent electrical conductivity.** Chemical Engineering Science, [S.L.], v. 220, p. 1-15, 2020.

EPA HANDBOOK. Advanced Photochemical Oxidation Processes (1998). Disponível em: (<http://www.epa.gov/ord/nrmrl/pubs>) Acesso em: 27 de Out. 2019.

FU, Y.; CHUNG, D.D.L. **Coagulation of oil in water using sawdust, bentonite and calcium hydroxide to form floating sheets.** Applied Clay Science, [S.L.], v. 53, n. 4, p. 634-641, 2011.

FUERSTENAU, M. C.; MILLER, J. D.; KUHN, M. C. **Chemistry of Flotation.** Society of Mining Engineers of the American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineers, Inc. New York, 177 p, 1985.

GANIYU, S.O.; ZHOU, M.; MARTÍNEZ-HUITLE, C.A. **Heterogeneous electro-Fenton and photoelectro-Fenton processes: a critical review of fundamental principles and application for water/wastewater treatment.** Applied Catalysis B: Environmental, [S.L.], v. 235, p. 103-129, 2018.

GARCIA-SEGURA, S.; EIBAND, M.M.S.G.; de MELO, J.V.; MARTÍNEZ-HUITLE, C.A. **Electrocoagulation and advanced electrocoagulation processes: a general review about the fundamentals, emerging applications and its association with other technologies.** Journal Of Electroanalytical Chemistry, [S.L.], v. 801, p. 267-299, 2017.

GLAZE, W.H.; KANG, J.W. **Advanced oxidation processes. Description of a kinetic model for the oxidation of hazardous materials in aqueous media with ozone and hydrogen peroxide in a semibatch reactor.** Industrial & Engineering Chemistry Research, [s.l.], v. 28, n. 11, p.1573-1580, 1989.

GOMIDE, R. Operações Unitárias. São Paulo: Edição do autor, 1980.

GOPAL, G.; ALEX, S.A.; CHANDRASEKARAN, N.; MUKHERJEE, A. **A review on tetracycline removal from aqueous systems by advanced treatment techniques.** Rsc Advances, [S.L.], v. 10, n. 45, p. 27081-27095, 2020.

HAKIZIMANA, J.N.; GOURICH, B.; CHAFI, M.; STIRIBA, Y.; VIAL, C.; DROGUI, P.; NAJA, J. **Electrocoagulation process in water treatment: A review of electrocoagulation modeling approaches.** Desalination 404, 1–21, 2017.

HOLT, P.K.; BARTON, G.W.; WARK, M.; MITCHELL, C. **A quantitative comparison between chemical dosing and electrocoagulation.** Colloids And Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, [S.L.], v. 211, n. 2-3, p.

233-248, 2002.

JANPOOR, F.; TORABIAN, A.; KHATIBIKAMAL, V. **Treatment of laundry wastewater by electrocoagulation**. Journal Of Chemical Technology & Biotechnology, [s.l.], v. 86, n. 8, p. 1113-1120, 2011.

JJEMBA, P.K. **Excretion and ecotoxicity of pharmaceutical and personal care products in the environment**. Ecotoxicology And Environmental Safety, [S.L.], v. 63, n. 1, p. 113-130, 2006.

KIM, K.; OWENS, G.; KWON, S.; SO, K.; LEE, D.; OK, Y.S. **Occurrence and Environmental Fate of Veterinary Antibiotics in the Terrestrial Environment**. Water, Air, & Soil Pollution, [S.L.], v. 214, n. 1-4, p. 163-174, 2010.

KIRZHNER, F.; ZIMMELS, Y.; SHRAIBER, Y. Combined treatment of highly contaminated winery wastewater. **Separation And Purification Technology**, [s.l.], v. 63, n. 1, p. 38-44, 2008.

KUOKKANEN, V.; KUOKKANEN, M.; HYNYNEN, I.; KUOKKANEN, T.. **Electrocoagulation treatment of metallurgical industry wastewater – A laboratory scale batch and pilot scale continuous study**. Hydrometallurgy, [S.L.], v. 202, p. 105596, jun. 2021.

LEE, C.S.; ROBINSON, J.; CHONG, M.F. **A review on application of flocculants in wastewater treatment**. Process Safety And Environmental Protection, [s.l.], v. 92, n. 6, p. 489-508, 2014.

LI, R.; ZHANG, Y.; LEE, C.C.; LIU, L.; HUANG, Y. **Hydrophilic interaction chromatography separation mechanisms of tetracyclines on amino-bonded silica column**. Journal Of Separation Science, [S.L.], v. 34, n. 13, p. 1508-1516, 2011.

LU, J.; WANG, Z.; MA, X.; TANG, Q.; LI, Y. **Modeling of the electrocoagulation process: A study on the mass transfer of electrolysis and hydrolysis products**. Chem. Eng. Sci. 165, 165–176, 2017.

LU, J.; ZHANG, W.; ZHANG, X.; SI, G.; ZHANG, P.; LI, B.; SU, R.; GAO, X. **Efficient removal of Tetracycline-Cu complexes from water by electrocoagulation technology**. Journal Of Cleaner Production, [S.L.], v. 289, p.

125729, 2021

LUCENA, L.G.; ROCHA, E.M.R. **Processo foto-Fenton solar no tratamento de lixiviados**. Revista Dae, [s.l.], v. 63, n. 200, p.49-63, 2015.

MANENTI, D. R.; MÓDENES, A. N.; SOARES, P. A.; BOAVENTURA, R.A.R.; PALÁCIO, S.M.; BORBA, F.H.; ESPINOZA-QUIÑONES, F.R.; BERGAMASCO, R.; VILAR, V.J.P.. **Biodegradability and toxicity assessment of a real textile wastewater effluent treated by an optimized electrocoagulation process**. Environmental Technology, [S.L.], v. 36, n. 4, p. 496-506, 2014.

MÓDENES, A.N.; ESPINOZA-QUIÑONES, F.R.; YASSUE, P. H.; PORTO, T.M.; THEODORO, P.S. **Aplicação da técnica de eletrocoagulação no tratamento de efluentes de abatedouro de aves**. Engenharia Sanitaria e Ambiental, [S.L.], v. 22, n. 3, p. 571-578, 2017.

MOLLAH, M.; MORKOVSKY, P.; GOMES, J.; KESMEZ, M.; PARGA, J.; COCKE, D. **Fundamentals, present and future perspectives of electrocoagulation**. Journal Of Hazardous Materials, [s.l.], v. 114, n. 1-3, p. 199-210, 2004.

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

OUAISSA, Y.A.; CHABANI, M.; AMRANE, A.; BENSMAILI, A. **Removal of tetracycline by electrocoagulation: kinetic and isotherm modeling through adsorption**. Journal Of Environmental Chemical Engineering, [S.L.], v. 2, n. 1, p. 177-184, 2014.

OULEBSIR, A.; CHAABANE, T.; TOUNSI, H.; OMINE, K.; SIVASANKAR, V.; FLILISSA, A.; DARCHEN, A. **Treatment of artificial pharmaceutical wastewater containing amoxicillin by a sequential electrocoagulation with calcium salt followed by nanofiltration**. Journal Of Environmental Chemical Engineering, [S.L.], v. 8, n. 6, p. 104597, 2020.

PAULI, A.R. de.; ESPINOZA-QUIÑONES, F.R.; DALL'OGGIO, I.C.; TRIGUEROS, D.E.G.; MÓDENES, A.N.; RIBEIRO, C.; BORBA, F.H.; KROUMOV, A.D. **New insights on abatement of organic matter and reduction of toxicity from landfill leachate treated by the electrocoagulation process.** Journal Of Environmental Chemical Engineering, [s.l.], v. 5, n. 6, p. 5448-5459, 2017.

RIVERA-UTRILLA, J.; GÓMEZ-PACHECO, C.V.; SÁNCHEZ-POLO, M.; LÓPEZ-PEÑALVER, J.J.; OCAMPO-PÉREZ, R. **Tetracycline removal from water by adsorption/bioadsorption on activated carbons and sludge-derived adsorbents.** Journal Of Environmental Management, [S.L.], v. 131, p. 16-24, dez. 2013.

RIZZO, L.; MALATO, S.; ANTAKYALI, D.; BERETSOU, V.G.; ĐOLIĆ, M.B.; GERNJAK, W.; HEATH, E.; IVANCEV-TUMBAS, I.; KARAOLIA, P.; LADO RIBEIRO, A.R. **Consolidated vs new advanced treatment methods for the removal of contaminants of emerging concern from urban wastewater.** Science Of The Total Environment, [S.L.], v. 655, p. 986-1008, 2019.

ROBERTS, M.C. **Tetracycline Therapy: update.** Clinical Infectious Diseases, [S.L.], v. 36, n. 4, p. 462-467, 2003.

ROMANI, M.; ESPINOZA-QUIÑONES, F.R.; MÓDENES, A.N.; BORBA, C. E. **New insights into the improvement of electrocoagulation performance on the basis of a time-integrated performance index: the pivotal role of electrical conductivity.** Journal Of Environmental Chemical Engineering, [s.l.], v. 8, n. 4, p. 103902, 2020.

SAMANIDOU, V.F.; NIKOLAIDOU, K.L.; PAPADOYANNIS, L.N. **Development and validation of an HPLC confirmatory method for the determination of seven tetracycline antibiotics residues in milk according to the European Union Decision 2002/657/EC.** Journal Of Separation Science, [S.L.], v. 30, n. 15, p. 2430-2439, 2007.

SANTOS, Evandro Silva dos. USO DO SISTEMA FENTON PARA REDUÇÃO DE CARGA ORGÂNICA DO EFLUENTE HÍDRICO DE INDÚSTRIA DE CELULOSE. In: CONGRESSO E EXPOSIÇÃO INTERNACIONAL DE CELULOSE E PAPEL, 43., 2010, São Paulo. CMPC – Celulose Riograndense. São Paulo: Abtcp, 2010.

p. 1 - 39. Disponível em:
<http://www.celsofoelkel.com.br/artigos/outros/01_2010_Uso%20sistema%20Fenton.pdf>. Acesso em: 27 out. 2019.

SCOTT, K. *Electrochemical processes for clean technology*. Royal Society of Chemistry, 1995.

TCHAMANGO, S.R.; NGAYO, K.W.; BELIBI, P.D.B.; NKOUAM, F.; NGASSOUM, M.B. **Treatment of a dairy effluent by classical electrocoagulation and indirect electrocoagulation with aluminum electrodes**. *Separation Science And Technology*, [S.L.], v. 56, n. 6, p. 1128-1139, 2020.

VALVERDE, R.S.; GARCÍA, M.D.G.; GALERA, M.M.; GOICOECHEA, H.C. **Determination of tetracyclines in surface water by partial least squares using multivariate calibration transfer to correct the effect of solid phase preconcentration in photochemically induced fluorescence signals**. *Analytica Chimica Acta*, [S.L.], v. 562, n. 1, p. 85-93, 2006.

VIK, E. A.; CARLSON, D. A.; EIKUM, A. S.; GJESSING, E. T. **Electrocoagulation of potable water**. *Water Research*, v. 18, n. 11, p. 1355–1360, 1984.

YETILMEZSOY, K.; DEMIREL, S.; VANDERBEI, R. J. **Response surface modeling of Pb(II) removal from aqueous solution by Pistacia vera L.: Box–Behnken experimental design**. *Journal of Hazardous Materials*, v. 171 p. 551–562, 2009.

YILMAZ, A. E.; BONCUKCUOĞLU, R.; KOCAKERIM, M.M.; KESKINLER, B. **The investigation of parameters affecting boron removal by electrocoagulation method**. *Journal Of Hazardous Materials*, [S.L.], v. 125, n. 1-3, p. 160-165, 2005.

YOSHIDA, G.; TAKEDA, N.; KITAZONO, Y.; TOYODA, K.; UMETSU, K.; IHARA, I. **Removal of Tetracycline Antibiotics from Dairy Farm Wastewater by Electrocoagulation Using Iron Electrodes**. *Journal Of Water And Environment Technology*, [S.L.], v. 18, n. 3, p. 157-165, 2020.

YUEN, F.K.; HAMEED, B.H. **Recent developments in the preparation and regeneration of activated carbons by microwaves**. *Advances In Colloid And Interface Science*, [S.L.], v. 149, n. 1-2, p. 19-27, 2009.

ZAROUAL, Z.; AZZI, M.; SAIB, N.; CHAINET, E. **Contribution to the study of electrocoagulation mechanism in basic textile effluent.** Journal Of Hazardous Materials, [s.l.], v. 131, n. 1-3, p. 73-78, 2006.