



Serviço Público Federal
Ministério da Educação
Fundação Universidade Federal de Mato Grosso do Sul
Instituto de Química- INQUI
Programa de Pós-Graduação em Química



**APLICAÇÃO DE PROCESSOS OXIDATIVOS E ELETROQUÍMICOS
AVANÇADOS E AVALIAÇÃO DE UMA PLANTA
FOTOELETROQUÍMICA SOLAR NO TRATAMENTO DE ÁGUA CINZA**

Paulo Renato dos Santos

Orientador: Prof. Dr. Amilcar Machulek Junior

Coorientador: Prof. Dr. Fábio Gozzi

Campo Grande – 2023



Serviço Público Federal
Ministério da Educação
Fundação Universidade Federal de Mato Grosso do Sul
Instituto de Química- INQUI
Programa de Pós-Graduação em Química



Paulo Renato dos Santos

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química – Nível de Doutorado –da Universidade Federal de Mato Grosso do Sul para obtenção do título de Doutor em Química (área de concentração: Físico-Química).

Orientador: Prof. Dr. Amilcar Machulek Junior

Coorientador: Prof. Dr. Fábio Gozzi

AGRADECIMENTOS

Á Deus e minha família.

Ao Prof. Dr. Amilcar Machulek Junior pela orientação e confiança no meu trabalho;

Ao Prof. Dr. Fábio Gozzi pela coorientação no meu trabalho e suporte durante todo o período do doutorado;

Ao professor Dr. Silvio César de Oliveira por ter participado da banca, dado o suporte e orientações nesse trabalho;

Aos professores de Barcelona Enric Brillas e Ignasi Sirés pela parceria com o trabalho;

Ao professor Dr. Rodrigo Pereira Cavalcanti por participar da banca de qualificação;

Aos meus amigos do Grupo de Fotoquímica e Eletroquímica Aplicada;

A Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, CAPES e FUNDECT pelo apoio financeiro.

Enfim, a todos que me ajudaram nesse período no desenvolvimento desse trabalho.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
1.1 Águas, efluentes e águas de reuso.....	1
1.2 Água cinza clara.....	3
1.3 Surfactantes.....	5
1.3.1 Surfactantes aniônicos.....	7
1.4 Processos Oxidativos e Eletroquímicos Avançados.....	7
1.4.1 Processos oxidação anódica.....	12
1.4.2 Eletrodos.....	13
1.4.3 Processos Fotoeletro-Fenton e eletro-Fenton	14
1.4.4 Reator e radiação solar em POAs.....	15
1.5 O ₃ /H ₂ O ₂	20
1.6 Ecotoxicidade aguda.....	23
1.7 Microcrustáceo <i>Artemia salina</i>	25
1.8 Planejamento experimental.....	25
2. OBJETIVOS	26
2.1 Objetivos específicos.....	26
3. METODOLOGIA	27
3.1 Reagentes.....	27
3.2 Equipamentos.....	28
3.3 Efluente utilizado (Água cinza clara).....	28
3.4 Experimentos eletroquímico, fotoeletroquímico e ozonização.....	30
3.4.1 Oxidação anódica com eletrogeração de H ₂ O ₂	30
3.4.2 Fotoeletro-Fenton: FEF.....	31
3.4.3 Fotoeletro-Fenton solar: FEFS.....	32
3.4.4 Montagem da célula eletroquímica.....	33
3.4.5 O ₃ /H ₂ O ₂	35
3.4.6 Planejamento de experimentos fatorial.....	36
3.5 Procedimentos analíticos.....	38
3.5.1 Determinação surfactantes.....	38

3.5.2 Determinação de H ₂ O ₂ residual.....	41
3.5.3 Determinação do carbono orgânico total (NPOC).....	42
3.5.4 Actinometria química.....	42
3.5.5 Teste de toxicidade aguda com <i>Artemia salina</i>	43
3.5.6 Iodometria.....	44
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	47
4.1 Ensaaios iniciais eletroquímicos e com aplicação de ozônio.....	47
4.2 Planejamento experimental fatorial 2 ³ : OA-H ₂ O ₂	50
4.2.1 Análise de regressão e avaliação dos resíduos do modelo estatístico do processo OA-H ₂ O ₂	50
4.2.2 Porcentagem de degradação e mineralização da água cinza: OA-H ₂ O ₂	54
4.2.3 Toxicidade aguda para <i>Artemia salina</i>	59
4.3 Planejamento experimental fatorial 2 ³ : Fotoeletro-Fenton (FEF).....	60
4.3.1 Análise de regressão e avaliação dos resíduos do modelo estatístico do processo FEF.....	60
4.3.2 Porcentagem de degradação e mineralização da água cinza: FEF.....	64
4.3.3 Porcentagem de degradação e mineralização da água cinza no sistema Fotoeletro-Fenton solar (FEFS).....	69
4.3.4 Toxicidade aguda para <i>Artemia salina</i>	71
4.4 Planejamento experimental fatorial 2 ⁴ : O ₃ /H ₂ O ₂	73
4.4.1 Análise de regressão e avaliação dos resíduos do modelo estatístico do processo de O ₃ /H ₂ O ₂	73
4.4.2 Porcentagem de degradação e mineralização da água cinza para O ₃ /H ₂ O ₂	79
4.4.3 Toxicidade aguda para <i>Artemia Salina</i> para O ₃ /H ₂ O ₂	82
5. CONCLUSÕES.....	83
5.1 Conclusões gerais.....	83
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	85
7. APÊNDICE.....	93
7.1 Iodometria no processo de O ₃ /H ₂ O ₂	93

7.2 Ensaio laboratoriais da água cinza.....	94
7.3 Gráfico das variáveis significativas dos processos (ANOVA).....	95
7.4 Actinometria química.....	98
7.5 Resolução CONAMA.....	99
7.6 Variáveis codificadas dos processos analisados.....	100

LISTA DE FIGURAS

Figura 1:	Tipos de tratamentos de efluentes: POAS e PEOAS utilizadas (Fonte: Autoria própria).	2
Figura 2:	Estrutura molecular: Linear Alquilbenzeno Sulfonato de Sódio (LAS).	6
Figura 3:	Número de publicações sobre os processos eletroquímicos avançados (PEOAs) (fonte: http://www.sciencedirect.com/ , palavra-chave: “electrochemical advanced oxidation processes”), Data de pesquisa: 12/09/2022.	10
Figura 4:	Número de publicações sobre os processos eletroquímicos avançados (PEOAs) com a matriz de água cinza (fonte: http://www.sciencedirect.com/ , palavra-chave: “electrochemical oxidation grey water degradation”), Data de pesquisa: 12/09/2022.	11
Figura 5:	Total diário de irradiação direta normal no Brasil -média anual (Fonte: Atlas Brasileiro de Energia Solar, 2017).	16
Figura 6:	Reator solar piloto CPC e UV-A/C para degradação de corante. (Fonte: Adaptado de: MONTEAGUDO et al. 2010).	18
Figura 7:	Reator solar FFR (Fonte: Adaptado de GERNJAK et al. 2003).	18
Figura 8:	Esquema do reator solar utilizado em operação no LP6.	19
Figura 9:	Número de publicações sobre o processo de ozonização (fonte: http://www.sciencedirect.com/ , palavra-chave: “ozonation degradation”), Data de pesquisa: 12/09/2022.	22
Figura 10:	Náuplios de Artemias Salinas (Fonte: http://www.artemiasalinadorn.com.br/sobre-artemia.php . Data de acesso: 04/12/2021.	25
Figura 11:	Esquema de coleta de água cinza – máquina de lavar: Banhex e reservatórios de coleta (Fonte: autor).	29
Figura 12:	Sistema eletroquímico de bancada – Oxidação Anódica (Fonte: autor).	31
Figura 13:	Sistema eletroquímico de bancada – Fotoeletro-Fenton (Fonte: autor).	32
Figura 14:	Reator solar eletroquímico – Fotoeletro-Fenton solar (Fonte: autor).	33
Figura 15:	Célula eletroquímica tipo filtro prensa (Fonte: autor).	34

Figura 16:	Célula eletroquímica tipo filtro prensa com sua estrutura aberta internamente. (Fonte: Adaptado de: GARCIA-SEGURA et al. 2011).	34
Figura 17:	a) Cilindro de gás oxigênio medicinal 99,99% de pureza; b) Gerador de ozônio; c) reator com agitação magnética. (Fonte: autor).	35
Figura 18:	Representação esquemática do método simplificado proposto por JURADO et al. 2016 (Fonte: autor).	39
Figura 19:	Tubos de ensaios com as soluções padrões de LAS, a) antes da agitação b) depois da agitação.	40
Figura 20:	Curva padrão de concentração de surfactantes (LAS).	41
Figura 21:	Processo de eclosão dos ovos da <i>Artemia salina</i> . (Fonte: autor)	44
Figura 22:	Esquema do ozônio remanescente sendo transferido para a solução de KI (Fonte: autor).	46
Figura 23:	Gráfico de degradação comparativo dos processos oxidativos avançados utilizando água cinza – testes iniciais.	47
Figura 24:	Gráfico de mineralização comparativo dos processos oxidativos avançados utilizando água cinza – testes iniciais.	48
Figura 25:	Gráfico de mineralização da água cinza no processo de ozonização – testes iniciais.	49
Figura 26:	Gráfico de degradação da água cinza no processo de ozonização – testes iniciais.	49
Figura 27:	Gráficos residuais para as respostas de porcentagem do processo de OA- H_2O_2 : (a) degradação da água cinza (b) mineralização da água cinza.	51
Figura 28:	Gráfico de Pareto para degradação da água cinza. (b) Gráfico de Pareto para mineralização da água cinza.	55
Figura 29:	Gráfico de efeitos sobre a resposta de degradação da água cinza. (b) Gráfico de efeitos para mineralização da água cinza.	56
Figura 30:	Gráfico de superfície de resposta das interações significativas para degradação da água cinza. (b) Gráfico de superfície de resposta das interações significativas para mineralização da água cinza.	57
Figura 31:	Avaliação da toxicidade aguda por <i>Artemia salina</i> das amostras: água cinza clara bruta antes e após o tratamento por OA- H_2O_2 .	62
Figura 32:	Gráficos residuais para as respostas de porcentagem do processo FEF: (a) degradação da água cinza (b) mineralização da água cinza.	62

Figura 33:	Gráfico de Pareto para degradação da água cinza. (b) Gráfico de Pareto para mineralização da água cinza.	64
Figura 34:	Gráfico de efeitos sobre a resposta de degradação da água cinza. (b) Gráfico de efeitos para mineralização da água cinza.	66
Figura 35:	Gráfico de superfície de resposta das interações significativas para degradação da água cinza. (b) Gráfico de superfície de resposta das interações significativas para mineralização da água cinza.	67
Figura 36:	Eletrogeração de H ₂ O ₂ (triplicata) na célula eletrolítica no reator solar piloto.	69
Figura 37:	(a). Porcentagem de degradação de água cinza no processo Fotoeletro-Fenton solar. (b) Porcentagem de mineralização de água cinza no processo Fotoeletro-Fenton solar.	70
Figura 38:	Avaliação da toxicidade aguda por <i>Artemia salina</i> das amostras: das amostras: água cinza clara bruta, Fotoeletro-Fenton solar e Fotoeletro-Fenton.	72
Figura 39:	Gráficos residuais para as respostas de porcentagem de: (a) degradação da água cinza (b) mineralização da água cinza.	74
Figura 40:	Gráfico de Pareto para degradação da água cinza. (b) Gráfico de Pareto para mineralização da água cinza.	77
Figura 41:	a) Gráfico de efeitos sobre a resposta de degradação da água cinza. (b) Gráfico de efeitos para mineralização da água cinza.	78
Figura 42:	(a) e (b). Gráfico de superfície de resposta das interações significativas para degradação da água cinza. (b) e (d) Gráfico de superfície de resposta das interações significativas para mineralização da água cinza.	79
Figura 43:	Avaliação da toxicidade aguda por <i>Artemia salina</i> das amostras: das amostras: água cinza clara bruta, no processo da O ₃ /H ₂ O ₂ .	82
Figura 44:	Gráfico dos efeitos padronizados na degradação da água cinza para o processo de OA-H ₂ O ₂ com confiança de 95%.	95
Figura 45:	Gráfico dos efeitos padronizados na mineralização da água cinza para o processo de OA-H ₂ O ₂ com confiança de 95%.	96
Figura 46:	Gráfico dos efeitos padronizados na degradação da água cinza para o processo de FEF com confiança de 95%.	96
Figura 47:	Gráfico dos efeitos padronizados na mineralização da água cinza para o processo de FEF com confiança de 95%.	97
Figura 48:	Gráfico dos efeitos padronizados na degradação da água cinza para o processo O ₃ /H ₂ O ₂ com confiança de 95%.	97
Figura 49:	Gráfico dos efeitos padronizados na mineralização da água cinza para o processo da O ₃ /H ₂ O ₂ com confiança de 95%.	98

LISTA DE TABELAS

Tabela 1:	Potencial redox de alguns oxidantes.	9
Tabela 2:	Tipos de Processos oxidativos avançados.	11
Tabela 3:	Potencial anódico de diferentes eletrodos (Chen, 2004).	14
Tabela 4:	Descrição dos estudos envolvendo aplicação de reatores solares.	20
Tabela 5:	Medidas padrão de toxicidade de efluentes e substâncias tóxicas.	23
Tabela 6:	Normas brasileiras de ecotoxicologia aquática.	24
Tabela 7:	Planejamento experimental 2 ³ com ponto central desenvolvido para o processo OA-H ₂ O ₂ .	36
Tabela 8:	Planejamento experimental 2 ³ com ponto central desenvolvido para o processo FEF.	37
Tabela 9:	Planejamento experimental 2 ⁴ com ponto central desenvolvido para o processo de O ₃ /H ₂ O ₂ .	38
Tabela 10:	Valores observados e previstos para as porcentagens de degradação e mineralização de surfactantes para o tratamento OA-H ₂ O ₂ de 100 mL da solução de água cinza em Na ₂ SO ₄ 0,050 M utilizando diferentes combinações do planejamento experimental projetado.	50
Tabela 11:	Análise de variância (ANOVA) da degradação de água cinza do processo de OA-H ₂ O ₂ .	53
Tabela 12:	Análise de variância (ANOVA) da mineralização de água cinza do processo de OA-H ₂ O ₂ .	53
Tabela 13:	Classificação da toxicidade aguda para Artemia salina para amostra água cinza bruta e água tratada.	60
Tabela 14:	Valores observados e previstos para as porcentagens de degradação e mineralização de surfactantes para o tratamento FEF de 100 mL da solução de água cinza em Na ₂ SO ₄ 0,050 M utilizando diferentes combinações do planejamento experimental projetado.	61
Tabela 15:	Análise de variância (ANOVA) da degradação de água cinza do processo de FEF.	63
Tabela 16:	Análise de variância (ANOVA) da mineralização de água cinza do processo de FEF.	63

Tabela 17:	Classificação da toxicidade aguda para <i>Artemia salina</i> para amostra água cinza bruta e água tratada.	73
Tabela 18:	Valores observados e previstos para as porcentagens de degradação e mineralização de surfactantes para o tratamento através de O ₃ /H ₂ O ₂ da solução de água cinza utilizando diferentes combinações do planejamento experimental projetado.	73
Tabela 19:	Análise de variância (ANOVA) da degradação de água cinza do processo de O ₃ /H ₂ O ₂	75
Tabela 20:	Análise de variância (ANOVA) da mineralização de água cinza do processo de O ₃ /H ₂ O ₂ .	76
Tabela 21:	Classificação da toxicidade aguda para <i>Artemia salina</i> para amostra água cinza bruta e água tratada no processo de O ₃ /H ₂ O ₂ .	83
Tabela 22:	Parâmetros físico-químicos da água cinza.	94
Tabela 23:	Padrão de lançamento de efluentes de algumas substâncias (CONAMA 430).	99
Tabela 24:	Planejamento experimental 2 ³ com ponto central OA-H ₂ O ₂ - Variáveis codificadas.	100
Tabela 25:	Planejamento experimental 2 ³ com ponto central Fotoeletro-Fenton - Variáveis codificadas.	101

GLOSSÁRIO DE SÍMBOLOS E ABREVIACÕES

- ACc: Água cinza clara;
- COT: Carbono orgânico total;
- CT: Carbono total;
- CI: Carbono inorgânico;
- CPC: Coletores parabólicos compostos;
- NPOC: Carbono Orgânico Não-Purgável;
- CL₅₀: Concentração letal que mata 50% de uma população;
- UT: Unidade tóxica;
- POAs: Processos oxidativos avançados;
- PEOAs: Processos eletroquímicos de oxidação avançada;
- OA-H₂O₂: Oxidação anódica com eletrogeração de peróxido de hidrogênio;
- FEF: Fotoeletro-Fenton;
- FEFS: Fotoeletro-Fenton solar;
- HO•: Radical Hidroxila;
- HO₂•: Radical Hidroperoxila;
- BDD(HO•): Radical hidroxila na superfície no BDD;
- DQO: Demanda Química de Oxigênio;
- UV: Ultravioleta;
- [J]: Densidade de corrente;
- [SA]: Concentração de surfactante;
- [Fe²⁺]: Concentração de ferro II;
- LAS: Linear Alquilbenzeno Sulfonato de Sódio;
- O₃: Ozônio;
- SQ: Soma dos quadrados;
- GL: Graus de liberdade;
- QM: Quadrado médio;
- PTFE: Politetrafluoretileno.
- E_{cell}: Diferença de potencial elétrico da célula (V);
- I: corrente elétrica (A);
- V_s: Volume tratado da solução;

PUBLICAÇÕES.

Resumo apresentado em Congresso.

- 1) PAULO RENATO DOS SANTOS, FÁBIO GOZZI, IGNASI SIRÉS, ENRIC BRILLAS, RODRIGO PEREIRA CAVALCANTE, SILVIO CÉSAR DE OLIVEIRA, AMILCAR MACHULEK JUNIOR. Tratamento de água cinza clara bruta utilizando processo Fotoeletro-Fenton In: *V Workshop de la Rede E3Tech/ I Workshop Iberoamericano a Distancia 'Aplicaciones Medioambientales y Energéticas de la Tecnología Electroquímica'* (V E3TECH), 2020, Madrid.

Artigo publicado.

- 1) DOS SANTOS, P.R.; DOURADOS, M.E.O.; CAVALCANTE, R.P.; SIRÉS, I.; BRILLAS, E.; GOZZI, F.; CAVALHERI, P. S.; DE OLIVEIRA, S.C.; MACHULEK, A.J.; GUELF, D.R.V; PAULO, P.L. Greywater treatment by anodic oxidation, photoelectro-Fenton and solar photoelectro-Fenton processes: Influence of relevant parameters and toxicity evolution. *Process Safety and Environmental Protection*, v. 169, p. 879–895, 2022.

RESUMO

Os resíduos gerados hidricamente é um problema mundial atualmente. Os tratamentos biológicos convencionais são de baixa eficiência na remoção de compostos resistentes (recalcitrantes). Nesse contexto, citamos as águas cinza clara que são águas residuais cinzentas definidas como águas residuais provenientes de banheiros, lavatórios, pias de cozinha, máquinas de lavar e tanque, em casas, edifícios, escolas dentre outras. Os processos oxidativos avançados é uma estratégia eficaz, no ponto de vista, ambiental, técnico e econômico para tratamento desses efluentes aumentando a eficiência de degradação. O objetivo deste trabalho consiste na utilização de planejamento fatorial 2^k com ponto central para avaliar a degradação e mineralização dos surfactantes presentes na água cinza clara e a toxicidade por meio das técnicas de oxidação anódica (OA- H_2O_2), Fotoeletro-Fenton (FEF) e O_3/H_2O_2 . Além disso, foi avaliado o escalonamento em uma planta piloto solar utilizando a técnica Fotoeletro-Fenton solar (FEFS). Outro ponto importante foi a aplicação do planejamento experimental para viabilizar o tratamento da água cinza clara contendo ácido dodecil-benzeno sulfônico (LAS) a partir dos processos eletroquímicos de oxidação avançada em eletrólito de Na_2SO_4 em escala de bancada. Os processos de oxidação anódica com eletrogeração de peróxido de hidrogênio e Fotoeletro-Fenton (FEF) foram estudados por planejamento fatorial de 2^3 com inserção do ponto central, utilizando um polinômio matemático de primeira ordem. Em OA- H_2O_2 usando um ânodo de diamante dopado com boro de filme fino e um cátodo de carbono-PTFE de difusão de ar (ambos com 3 cm^2 de área) alcançando 76% de degradação com 40 mg L^{-1} LAS e remoção de NPOC de 52,4% nessas condições. Para o FEF usando $[Fe^{2+}] = 5\text{ mg L}^{-1}$ e densidade de corrente $j = 77,5\text{ mA cm}^{-2}$ as melhores respostas para degradação do LAS foi de 63,12% e 78,28% de remoção de NPOC. As condições ótimas encontradas no tratamento de FEF por planejamento fatorial foram utilizadas no tratamento de 10 L de ACc por processo Fotoeletro-Fenton solar (FEFS) em um reator solar com coletor parabólico composto (CPC) equipado com um filtro prensa tipo célula eletroquímica, obtendo 70% da remoção do LAS e 55% da mineralização de ACc após 240 min de tratamento. Já para o tratamento com ozonólise com adição de peróxido de hidrogênio, foram avaliadas as influências das variáveis independentes: concentração de ozônio, concentração de peróxido de hidrogênio, pH e tempo na degradação, mineralização e toxicidade aguda para *Artemia Salina* no tratamento de água cinza clara realizando um planejamento fatorial 2^4 com triplicata no ponto central, totalizando 19 experimentos, utilizando o software Minitab versão 19. As respostas do planejamento fatorial do processo O_3/H_2O_2 apresentaram comportamento linear com ótimos coeficientes de regressão linear $R^2 = 98,29\%$ e $R^2_{adj} = 95,60\%$ para degradação e $R^2 = 98,76\%$ e $R^2_{adj} = 96,80\%$ para mineralização mostrando um baixo erro experimental. A variável tempo apresentou um maior efeito na resposta de degradação e a variável pH mostrou um maior efeito na mineralização. Para o tempo de 60 min, obteve uma degradação de 82,20% com concentração de ozônio de 44 mg L^{-1} e 10 mg L^{-1} de concentração de peróxido de hidrogênio e já para mineralização foi com concentração de ozônio de 16 mg L^{-1} e 50 mg L^{-1} de concentração de peróxido de hidrogênio, alcançando após 60 minutos, 53,73% de mineralização. Os testes com *Artemia Salina* foram realizados para as melhores condições dos experimentos, e os processos com ozonização e FEF se mostraram muito eficaz, não apresentando toxicidade aguda. Estes dois processos são promissores na aplicação de novas tecnologias para remoção de surfactantes.

Palavras-chave: Fotoeletro-Fenton, processos oxidativos avançados, águas cinza clara, O_3/H_2O_2 , ecotoxicidade.

ABSTRACT

Water generated waste is a global problem today. Conventional biological treatments are of low efficiency in removing resistant (recalcitrant) compounds. In this context, we cite light gray water, which is gray wastewater defined as wastewater from bathrooms, washbasins, kitchen sinks, washing machines and tanks, in houses, buildings, schools, among others. Advanced oxidative processes are an effective strategy, from an environmental, technical and economic point of view, to treat these effluents, increasing the efficiency of degradation. The objective of this work is to use a 2^k factorial design with a central point to evaluate the degradation and mineralization of surfactants present in light gray water and toxicity through the techniques of anodic oxidation (AO- H_2O_2) photo electro Fenton (PEF) and O_3/H_2O_2 . In addition, scaling was evaluated in a pilot solar plant using the Solar Photoelectro-Fenton (FEFS) technique. Another important point was the application of the experimental design to enable the treatment of light gray water containing dodecyl-benzene sulfonic acid (LAS) from the electrochemical processes of advanced oxidation in Na_2SO_4 electrolyte on a bench scale. The anodic oxidation processes with hydrogen peroxide electrogeneration and Photoelectro-Fenton (PEF) were studied by factorial design of 2^3 with insertion of the central point, using a first-order mathematical polynomial. On AO- H_2O_2 using a thin-film boron-doped diamond anode and an air-diffusion carbon-PTFE cathode (both 3 cm^2 area) achieving 76% degradation with 40 mg L^{-1} LAS and NPOC removal of 52.4% with under optimized conditions. For PEF using $[Fe^{2+}] = 5\text{ mg L}^{-1}$ and current density $j = 77.5\text{ mA cm}^{-2}$ the best responses for LAS degradation were 63.12% and 78.28% NPOC removal. The optimal conditions found in the treatment of PEF by factorial design were used in the treatment of 10 L of ACc by solar Photoelectro-Fenton process (SPEF) in a composite parabolic collector solar reactor (CPC) equipped with an electrochemical cell-type filter press, reaching 70% of LAS removal and 55% of ACc mineralization after 240 min of treatment. As for the treatment with ozonation with the addition of hydrogen peroxide, the influence of the independent variables was evaluated: ozone concentration, hydrogen peroxide concentration, pH and time in degradation, mineralization and acute toxicity for *Artemia Salina* in the treatment of light gray water performing a 2^4 factorial design with triplicate at the central point, totaling 19 experiments, using Minitab software version 19. The responses of the factorial design of the O_3/H_2O_2 process showed linear behavior with excellent linear regression coefficients $R^2 = 96.97\%$ and $R^2_{adj} = 94.54\%$ for degradation and $R^2 = 95.36\%$ and $R^2_{adj} = 91.65\%$ for mineralization showing a low experimental error. The time variable had a greater effect on the degradation response and the pH variable had a greater effect on mineralization. For a time of 60 min, it obtained a degradation of 82.20% with an ozone concentration of 44 mg L^{-1} and 10 mg L^{-1} of hydrogen peroxide concentration, whereas for mineralization it was with an ozone concentration of 16 mg L^{-1} and 50 mg L^{-1} of hydrogen peroxide concentration, reaching after 60 minutes 53.73% of mineralization. The tests with *Artemia Salina* were carried out under the best conditions of the experiments, and the processes with ozonation and PEF proved to be very effective, not showing acute toxicity. These two processes are promising in the application of new technologies for surfactant removal.

Keywords: Photoelectro-Fenton, advanced oxidative processes, light gray water, O_3/H_2O_2 , ecotoxicity.

1. INTRODUÇÃO

1.1 Águas, efluentes e águas de reuso.

A água é uma substância vital para o planeta terra sendo 70% da superfície terrestre constituída de água. A maior parte é água salgada, sendo a água doce correspondendo a menos de 3% do total, distribuindo-se da seguinte forma: 68,9% na forma sólida em calotas polares, 29,7% em aquíferos, 0,5% em rios e lagos e 0,9 em outros tipos de reservatórios (ANA, 2018).

As fontes existentes de água doce e os projetos de infraestrutura hídrica não são suficientes ou adequados para enfrentar os desafios da demanda urbana de água sob as condições de mudança climática. Estudos recentes estimam que um quarto da população mundial que vive em grandes cidades, ou 385 milhões de pessoas em todo o mundo, dependem de sistemas de água que não atende aos requisitos mínimos de potabilidade. (LEE, 2020).

Uma das principais ameaças à qualidade da água é a poluição química por metais pesados, solventes, corantes, pesticidas, etc. Os produtos químicos entram no meio aquático de várias maneiras diferentes, seja despejado diretamente, como efluentes industriais, ou de estações de tratamento de águas residuais que não cumprem suas obrigações (KANAKARAJU et al., 2018).

As contaminações de fontes de água é um dos principais problemas ambientais da atualidade com diferentes origens contaminantes, naturais e antropogênicas. Dentro das fontes antropogênicas, enquadram-se os efluentes domésticos, industriais e agrícolas. As indústrias químicas e de pesticidas são consideradas as maiores produtoras de efluentes perigosos por conterem substâncias tóxicas e não biodegradáveis que podem persistir no ambiente mesmo após os tratamentos convencionais (GOZZI, 2012).

Os efluentes são o resíduo líquido gerado após a utilização da água para alguma atividade, existindo os mais variados tipos de efluentes cada um com suas particularidades demandando um tipo diferente de tratamento.

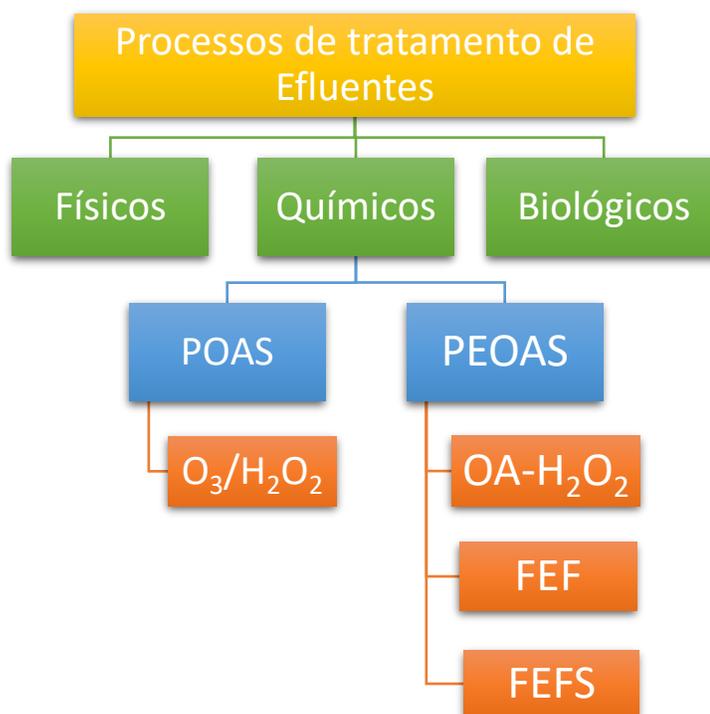
Assim, diante da crescente preocupação com as questões ambientais, torna-se imprescindível o desenvolvimento de tecnologias ecologicamente corretas e eficientes para tratamento de efluentes. Faz-se necessário estudar e propor novas metodologias de tratamento.

Os tipos principais de tratamentos de efluentes conforme a Figura 1 são: tratamentos físicos, biológicos e químicos, sendo que este último, destaca-se os Processos Oxidativos Avançados POAs que apresentam vantagens significativas no processo tais como:

- Produção in situ do peróxido de hidrogênio;
- Regeneração contínua do Fe^{2+} ;
- Sem a necessidade de adição de reagentes químicos/catalisadores de alto custo;
- Não dependente do pH (oxidação anódica);
- Altos rendimentos de degradação e mineralização de substâncias tóxicas e recalcitrantes.

Um sistema de tratamento de águas cinzas consiste em diferentes etapas de tratamento que podem ser consideradas, dependendo da qualidade do efluente exigida (Figura 1). Várias tecnologias de tratamento podem ser usadas em cada etapa. As tecnologias examinadas para o tratamento de águas cinzas são classificadas com base no princípio de tratamento: físico, biológico, químico ou uma combinação destes. Além disso, as tecnologias são revisadas em termos de desempenho, operação e problemas encontrados (GHUNMI et al. 2011).

Figura 1: Tipos de tratamentos de efluentes: POAS e PEOAS utilizadas (Fonte: Autoria própria).



A importância da atual e prevista escassez de água no contexto de desenvolvimento sustentável e a disponibilidade de novas tecnologias trouxe mais atenção para o potencial de utilização de fontes de água não convencionais. Recuperação de águas cinzas, oferece grande potencial para fornecer uma fonte local de água para reuso (ALROUSAN et al. 2020).

Água cinza é definida como as águas residuais domésticas não tratadas, excluindo as águas residuais geradas a partir do banheiro e, na maioria dos casos, da cozinha. Esta água cinza recuperada pode ser considerada para uma variedade de aplicações não potáveis para uso interno ou externo, como descarga de vasos sanitários, irrigação e lavagem de veículos. Reutilizar pode economizar de 40% até 70% do consumo doméstico de água doce o que conseqüentemente reduz o volume de águas residuais geradas e minimiza o potencial de fonte de contaminação da água (ALROUSAN et al. 2020).

Com o resultado do aumento dos períodos de estiagem, ocasionados pelas mudanças climáticas, desmatamento e mudanças nos padrões de consumo de água. Assim, novas tecnologias para a conservação dos recursos hídricos ganham espaço na área científica. (ZIPF et al. 2016). Vários sistemas são propostos, incluindo aproveitamento de água pluvial, reuso de água cinza e, recentemente, os sistemas combinados de aproveitamento de água pluvial e reutilização de água cinza.

Para a utilização das águas cinza é necessário fazer um tratamento prévio, a fim de promover um tratamento com alta eficiência de remoção. Para isso, existem vários tipos de métodos e técnicas. Os Processos Oxidativos Avançados (POAs) são métodos que estão sendo aplicados no pré e pós-tratamento de efluentes, pois têm comprovado grande eficiência. Todos eles são adequados para destruir o poluente inicial, e a maioria pode até mineralizar completamente as soluções tratadas (BRILLAS et al. 2012).

1.2 Água cinza clara.

As águas cinza clara que são águas residuais cinzentas definidas como águas residuais provenientes de banheiros, lavatórios, pias de cozinha, máquinas de lavar e tanque, em casas, edifícios, escolas dentre outras.

A água cinza é um tipo de esgoto doméstico, que pode ser classificado em: água cinza clara e água cinza negra. Essa água é um residual em todos os seus aspectos - incluindo água do banheiro,

chuveiro e lavatórios para pias de cozinha e máquinas de lavar, além de água de lavagem de carros, exceto a água cinza derivada do vaso sanitário (KAMIL et al. 2020)

Existe um interesse crescente na reutilização de águas residuais. A reutilização diminuirá os custos totais para tratamento de efluentes, uma vez que haverá uma carga reduzida de água para as estações de tratamento. A água cinza, corresponde à parcela do esgoto doméstico de maior interesse ambiental e econômico, quando se trata do reuso do efluente tratado. (ALMEIDA et al. 2013).

Uma das principais soluções vista como uma nova fonte de água é o tratamento de águas cinzas para reuso em áreas com escassez de água. Os métodos de tratamento podem ser divididos em três categorias, dependendo da eficiência e dos custos econômicos (físico, químico e biológico). Um dos métodos químicos mais eficazes são os que incluem tratamento com ozônio e ultrassom. O ciclo do ozônio é uma maneira segura de lidar com as águas cinzas, porque ozônio é solúvel em água e pode facilmente degradar os surfactantes (KAMIL et al. 2020).

A água cinza surgiu como uma opção preferível para o reuso de água em contraste com a água negra (esgotos sanitários) devido ao seu baixo nível de contaminação. A água cinza pode ser reutilizada no local ou nas proximidades, para diminuir a necessidade de um novo sistema de abastecimento de água, reduzir a pegada de energia e carbono dos serviços de água e atender a uma ampla gama de necessidades sociais e econômicas. Em particular, a reutilização da água cinza pode ajudar a diminuir a demanda por água consumível de custo elevado e de alta qualidade (SADASHIVA et al. 2018).

A água de cozinha e a água da lavanderia, muitas vezes não são incluídas nas águas cinzas devido à presença de óleos e graxas presentes nessa matriz, o que pode diminuir a eficiência das várias técnicas de tratamento químico, físico e biológico (AJIT, 2016).

Em relação a legislação no Brasil sobre a contaminação de águas cinza, não existe informação quanto à detecção e degradação de contaminantes emergentes. A Resolução CONAMA n.º 357 (CONAMA, 2012) que estabelece padrões de classificação de corpos de água, e ainda a Resolução CONAMA n.º 430 que determina padrões de lançamento de efluentes, não apresentam informações sobre a aplicação de seus parâmetros para as águas cinza e não dispõem de valores limites sobre os contaminantes emergentes. No item 7.5 do APÊNDICE é apresentada uma tabela com o padrão de lançamento de efluentes de algumas substâncias (CONAMA 430).

1.3 Surfactantes.

Os surfactantes são moléculas orgânicas que contêm grupos hidrofóbicos e grupos hidrofílicos (suas cabeças). Os surfactantes são usados para diminuir a tensão superficial entre dois líquidos ou entre um sólido e um líquido, o que os torna adequados como detergentes, agentes umectantes, emulsificantes, agentes espumantes e dispersantes. A parte hidrofóbica é geralmente igual a 10 a 20 átomos de carbono. Esta parte pode ser alifática, aromática ou uma combinação de ambas. Os aglomerados hidrofílicos podem ser não iônicos, aniônicos, catiônicos ou zwitteriônicos. Os surfactantes são amplamente utilizados em detergentes, xampus, detergentes, cosméticos, pesticidas e outras formulações de produtos de consumo (KRISHNAN et al. 2016).

Os surfactantes estão entre os mais versáteis reagentes da indústria química e encontram-se incorporados em vários produtos como: óleo de motores de automóveis, fármacos, detergentes, lamas de perfuração para prospecção de petróleo e agentes de flotação para beneficiamento mineral (ROSEN, 2004).

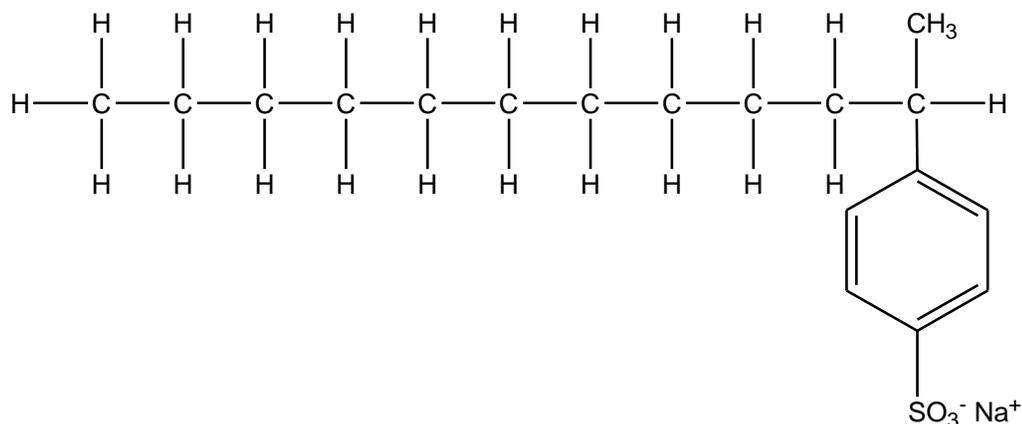
A utilização de detergentes vem crescendo muito ao longo dos anos e os tratamentos convencionais não conseguem atender essa forte carga de surfactantes, aumentando a quantidade de espumas nas ETEs e nos rios. As espumas formadas apresentam problemas sérios nessas estações, pois há uma forte dispersão dos outros poluentes, prejudicando a eficiência do tratamento. (PENTEADO et al. 2006).

Os surfactantes estão aumentando gradualmente o seu uso. As autoridades reguladoras estão fixando restrições para a quantidade de surfactantes presentes nas fontes de água em alguns países. Assim, é fundamental avaliar e identificar métodos de tratamento eficazes para a remoção destes poluentes orgânicos das águas residuais. Existem várias tecnologias que têm sido estudadas e empregadas para tratar efluentes contendo surfactantes, para eliminá-los completamente dos efluentes. Uma vez que os surfactantes são liberados em águas residuais, eles são tratados biologicamente. No entanto, os surfactantes são resistentes à maioria dos métodos convencionais de tratamento físico-químico. Como resultado, a toxicidade e a perseverança ambiental desses surfactantes são preocupações emergentes (KRISHNAN et al. 2016).

O sulfonato de alquilbenzeno linear (LAS) foi introduzido pela primeira vez em 1960 como um composto biodegradável para substituir produtos químicos não biodegradáveis em detergentes. LAS é a principal fonte antropogênica de compostos orgânicos em lodo em estações de tratamento

de águas residuais municipais (BELTRAN et al. 2000). O linear alquilbenzeno sulfonato de sódio (LAS), conforme apresentado na Figura 2.

Figura 2: Estrutura molecular: Linear alquilbenzeno sulfonato de sódio (LAS). (Fonte: o autor).



O LAS é um surfactante biodegradável, pois conforme PENTEADO 2016, podem apresentar eficiências de níveis de remoção aproximadamente de 99%, em sistemas de tratamentos convencionais. (PENTEADO et al. 2006).

Apesar dos surfactantes serem biodegradáveis, com uma grande quantidade gerada e lançada nas estações de tratamento, ocorre a formação de espumas, dificultando a eficiência de remoção de contaminantes com a tecnologia convencional de tratamento de efluentes. Os surfactantes são reagentes de desempenho. Desta forma, são empregados com uma finalidade específica em determinado processo ou produto, diferente de outros reagentes químicos orgânicos, cuja aplicação visa produzir outras substâncias de interesse (ROSEN, 2004).

Os surfactantes são amplamente utilizados em todos os cuidados pessoais e produtos domésticos. Conforme a natureza do grupo hidrofílico, os surfactantes são caracterizados e classificados como aniônicos, catiônicos, anfotéricos e não-iônicos. Na classe aniônica, a porção da superfície ativa da molécula exibe carga negativa (IM et al. 2008).

Os anfotéricos são menos utilizados no mercado por causa do custo elevado sendo normalmente compatíveis as outras classes (aniônicos e catiônicos). Têm duas cargas, negativa e

positiva, na molécula, suas propriedades de organização com as moléculas aniônicas e catiônicas, modificam suas propriedades, reduzindo, por exemplo, a irritabilidade ocular (DALTIM, 2011).

O aumento do tamanho da cadeia do LAS provoca um aumento da toxicidade. Estudos ecotoxicológicos com bioindicador *Daphnia magna* indicaram que os homólogos de cadeias maiores têm o maior potencial toxicológico. Assim, foram encontrados valores de LC₅₀ (concentração letal para 50% dos indivíduos expostos) iguais a 13,9 mg L⁻¹ para o homólogo com dez átomos de carbono e 1,22 mg L⁻¹ para o homólogo com quatorze átomos de carbono (PENTEADO et al. 2006).

1.3.1 Surfactantes aniônicos.

Os surfactantes aniônicos representam a classe de surfactantes mais empregada em aplicações de limpeza (BAZEL et al. 2006). A extremidade negativamente carregada é repelida de muitas superfícies, cujas cargas tendem a ser levemente negativas. Assim esses compostos também dispõem da habilidade de emulsionar sujeiras engorduradas em soluções de lavagem, bem como levantar sujeiras de superfícies.

Em 1940, surgiu o Alquilbenzeno Sulfonato (ABS) - tensoativo aniônico sintético fundamental - desenvolvido a partir do Benzeno e Tetrâmero de Propileno, os quais são derivados do petróleo (PENTEADO et al. 2006; SAOUTER, et al. 2001). A melhor performance do ABS em relação ao sabão repercutiu em um sucesso no mercado de detergentes, traduzido em um consumo mundial em larga escala.

Porém, seu uso pode ser inadequado em aplicações onde a espuma é um problema (FARN, 2006). Uma alternativa tecnológica para substituição dos sistemas convencionais são os processos oxidativos e eletroquímicos avançados, que são capazes de reduzir a formação de espumas, remoção de surfactantes com maior eficiência.

1.4 Processos Oxidativos e Eletroquímicos Avançados.

Os tratamentos das águas residuais cinzentas é um tema de muito interesse devido à criticidade dos impactos que são causados quando ocorre um gerenciamento inadequado dos mesmos. Assim, tem-se notado uma tendência de aumento por parte das empresas em buscar

alternativas que levem a soluções cada vez mais eficazes no que diz respeito ao destino dos contaminantes gerados nos seus processos de produção.

Os POAs são processos baseados na formação de radicais hidroxila (HO^{\bullet}). Devido à sua alta reatividade, menor apenas do que o elemento flúor, o radical HO^{\bullet} pode reagir com uma grande variedade de classes de compostos promovendo a sua total mineralização, gerando compostos inócuos comumente encontrados na natureza, tais como oxigênio (O_2), dióxido de carbono (CO_2), água (H_2O) e ácidos minerais, como HCl , no caso do contaminante ser um organoclorado, ou outras moléculas simples não tóxicas (LEGRINI et al. 1993).

Os POAs apresentam diversas vantagens, dentre elas estão listados a seguir (PIGNATELLO et al. 2006):

- Combinação com outros processos para tratamento dos efluentes, apresentando impacto econômico positivo para viabilizar o sistema;
- Apresentam forte poder oxidante no meio reacional;
- Há possibilidade de mineralizar uma grande parte dos compostos emergentes;
- Degradação dos compostos utilizados como oxidantes em produtos ou intermediários de menor impacto ao meio ambiente;
- Temperatura ambiente e baixas pressões de operação.

Esses processos oxidativos apresentam grande potencial redox para degradação e mineralização dos compostos orgânicos conforme a Tabela 1. São processos limpos e não seletivos, podendo degradar inúmeros compostos, independentemente da presença de outros.

Além disso, podem ser usados para destruir compostos orgânicos tanto em fase aquosa, como em fase gasosa ou adsorvidos numa matriz sólida.

Na Tabela 1 são apresentados algumas espécies e os seus respectivos potenciais de redução em ordem decrescente de potencial.

Tabela 1: Potencial redox de alguns oxidantes.

Espécies	Potencial de redox (V)
Flúor	3,03
Radical hidroxila	2,80
Oxigênio atômico	2,42
Ozônio	2,07
Peróxido de hidrogênio	1,78
Radical Hidroperoxila	1,70
Permanganato	1,68
Dióxido de Cloro	1,57
Ácido hipocloroso	1,49
Cloro	1,36
Bromo	1,09
Iodo	0,54

Fonte: JARDIM et al., 2001

O sistema eletroquímico, temos na superfície do ânodo uma capacidade em favorecer a produção de radicais ($M(HO^{\bullet})$), a partir da reação de oxidação da água (Eq. (1)). A sequência seguinte demonstra a interação dos radicais $M(HO^{\bullet})$ com o composto orgânico (R) a ser degradado (Eq. (2)). Em contrapartida, as reações (3) e (4) que podem ocorrer no ânodo são mecanismos de produção de gás oxigênio. Com base nessas reações na superfície do ânodo é chamado de oxidação anódica (OA) (SILVA, 2020).

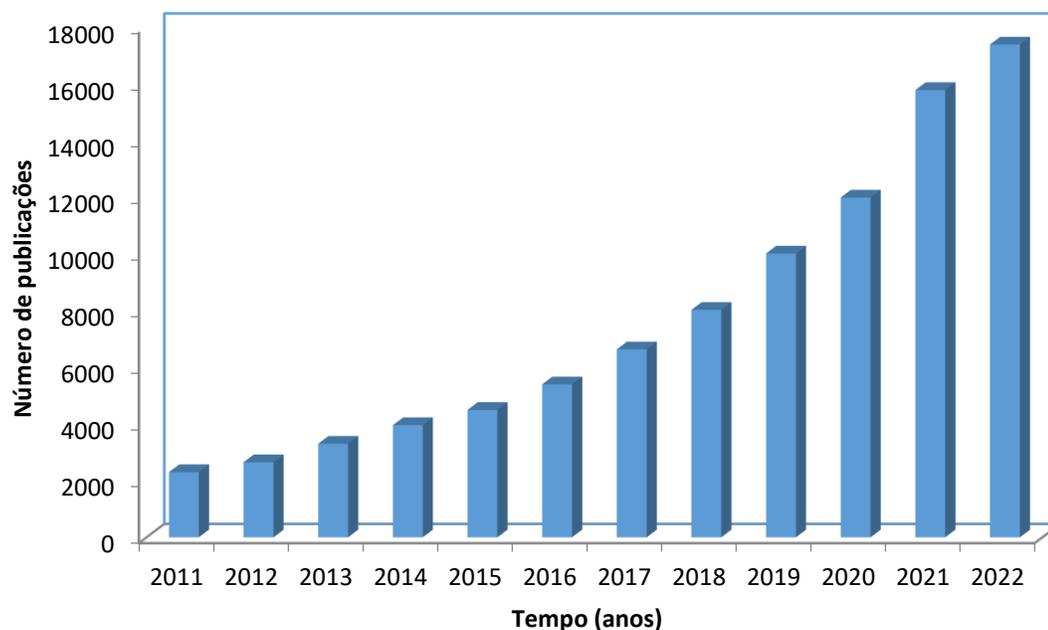


Sires e Brillas (2012) descreveram as principais vantagens e desvantagens dos PEOAs: as principais vantagens dos processos eletroquímicos são a operação em modo contínuo, tratamento de grande volumes, alta eficiência de degradação da matéria orgânica, eletrogeração catódica de H_2O_2 . Já as desvantagens são a vida útil do eletrodo e o acúmulo de impurezas na superfície do metal, eletrodos de alto custo, possibilidade de produção de intermediários halogenados, ajuste de pH próximo a 3, para reação Fenton.

Os processos eletroquímicos avançados (PEOAs), atualmente, apresentam uma grande relevância nas pesquisas envolvendo tratamento de efluentes, isso é demonstrado pelos números

de publicações referentes a este processo. A Figura 3 apresenta a evolução nas publicações ao longo dos anos.

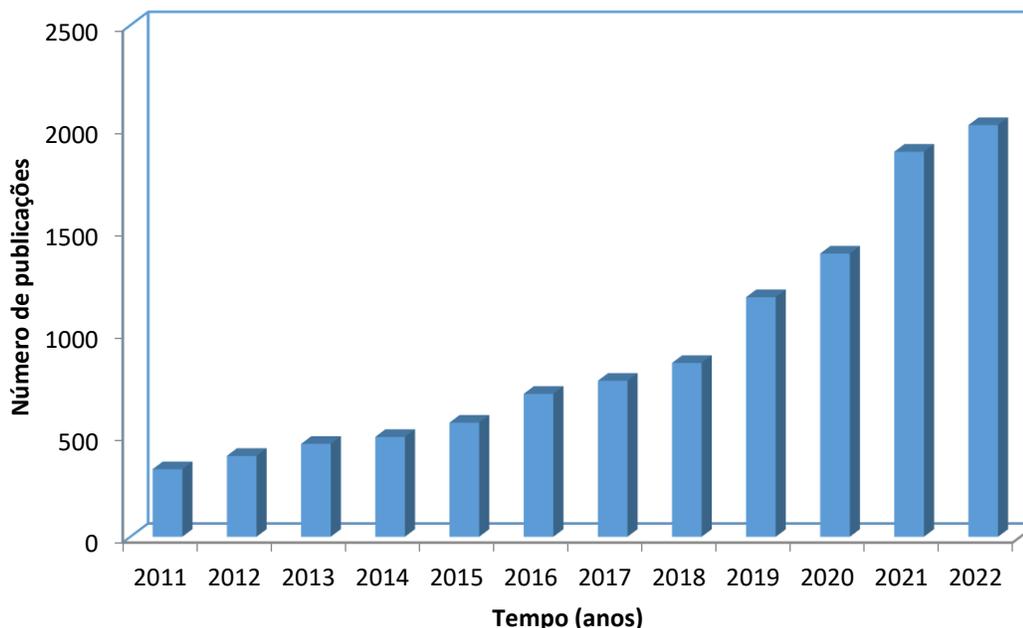
Figura 3: Número de publicações sobre os processos eletroquímicos avançados (PEOAs) (fonte: <http://www.sciencedirect.com/>, palavra-chave: “electrochemical advanced oxidation processes”), Data de pesquisa: 12/09/2022.



Pesquisa na área de PEOAs demonstra um crescimento que pode ser observado em 2021 que alcançou a marca de 16.772 publicações.

A Figura 4 apresenta o número de publicações em função dos anos referente a aplicação dos PEOAs envolvendo a matriz de água cinza.

Figura 4: Número de publicações sobre os processos eletroquímicos avançados (PEOAs) com a matriz de água cinza (fonte: <http://www.sciencedirect.com/>, palavra-chave: “electrochemical oxidation grey water degradation”), data de pesquisa: 12/09/2022.



Podemos observar na Figura 4 um aumento gradativo do número de publicações em função do tempo envolvendo PEOAs com águas cinzas.

A Tabela 2 é apresentado os tipos de processos oxidativos avançados estudados até o momento e as suas aplicações potenciais que incluem diversos tipos de tratamento de efluentes industriais e hospitalares, remoção de patógenos, lodo biológico dentre outros.

Tabela 2: Tipos de Processos oxidativos avançados.

Sistemas homogêneos		Sistemas heterogêneos	
Com irradiação	Sem irradiação	Com irradiação	Sem irradiação
H ₂ O ₂ /UV	O ₃ /HO [•]	TiO ₂ /H ₂ O ₂ /UV	Eletro-Fenton
Ultrassom	H ₂ O ₂ /O ₃	TiO ₂ /O ₂ /UV	
H ₂ O ₂ /Ultrassom	H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ (Fenton)	Foto Eletro-Fenton	
Feixe de elétrons			
O ₃ /UV			
H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ /UV (Foto-Fenton)			

Fonte: MACHULEK JR et al. 2013.

1.4.1 Processos oxidação anódica.

O processo de oxidação anódica é um dos processos de oxidação avançada mais utilizados, pois se baseia na utilização dos ânodos com elevado sobrepotencial de evolução de oxigênio que favorecem a geração de radicais HO• adsorvidos (química ou fisicamente) na superfície do eletrodo (MARSELLI et al, 2003).

O H₂O₂ é importante nesse processo para também auxiliar na degradação dos componentes tóxicos e uma outra rota de formação dos HO• é através do uso de H₂O₂, um dos mais poderosos agentes oxidantes, com potencial de 1,8 V.

O H₂O₂ é gerado a partir da redução catódica. Os sais podem já compor a matriz efluente ou, alternativamente, podem ser adicionados externamente. Na presença desses processos de oxidação indireta, a oxidação anódica é geralmente chamada de oxidação mediada (MOREIRA et al. 2017).

Existem trabalhos em que este oxidante é gerado no próprio meio, como é o caso de QIANG et al (2002), que geraram este oxidante eletroquimicamente a partir do oxigênio dissolvido em soluções ácidas. Os resultados indicaram que a autodecomposição significativa de H₂O₂ ocorre apenas em pH alto (>9) e temperaturas elevadas (acima de 231°C). Os resultados também indicam que as condições ideais para a geração de H₂O₂ são o potencial catódico de 0,5 V com eletrodo de calomelano saturado (SCE), taxa de fluxo de massa de oxigênio de $8,2 \times 10^{-2} \text{ mol min}^{-1}$ e pH 2.

Na oxidação anódica, a eletricidade é usada como uma fonte de energia limpa (gerada através de fontes renováveis e sem emissão de poluentes) para a degradação de poluentes orgânicos (CUI et al. 2009).

Na Oxidação anódica, os poluentes podem ser removidos por eletrólise, onde os estes trocam elétrons diretamente com a superfície do ânodo sem envolvimento de outras substâncias, ou eletrólise indireta, onde os poluentes orgânicos não trocam elétrons diretamente com a superfície do ânodo, mas sim pela mediação de algumas espécies eletroativas ali regeneradas, que atuam como intermediárias no fluxo de elétrons entre o eletrodo e os compostos orgânicos. A eletrólise indireta pode ser um processo reversível ou irreversível, e o reagente redox pode ser eletrogerado por processo anódico ou catódico. A seleção do processo depende da natureza e estrutura do material do eletrodo, das condições experimentais e da composição do eletrólito (PANIZZA et al. 2009).

Na oxidação indireta, os compostos orgânicos são oxidados por intermédio de espécies oxidantes geradas continuamente no ânodo, podendo esta reação ocorrer na mediação da superfície do ânodo, como acontece com o radical HO[•], ou no seio da solução, como acontece com o hipoclorito.

Em eletrodos “ativos”, em que os estados de oxidação mais altos estão disponíveis na superfície do eletrodo, o radical HO[•] adsorvido podem interagir com o ânodo, formando os chamados “óxidos superior”, conforme equações abaixo:



Em eletrodos “não ativos”, onde a formação de um “óxido superior” é excluída, os radicais HO[•], chamados de “oxigênio ativo” fisicamente absorvidos, podem auxiliar na oxidação não seletiva de compostos orgânicos, o que pode resultar em combustão completa para CO₂:



1.4.2 Eletrodos.

Os diferentes materiais anódicos podem ser classificados segundo o grau de oxidação que promovem ao longo do tratamento, podendo resultar em oxidação branda e, portanto, parcial da matéria orgânica (pouca ou nenhuma conversão a CO₂), como os eletrodos ADEs[®] (anodo dimensionalmente estável) e os metais nobres. Outros materiais, como o diamante dopado com boro (BDD) e o dióxido de chumbo na fase beta (β-PbO₂), favorecem a oxidação severa, ou seja, a mineralização quase completa dos compostos orgânicos (conversão total a CO₂, H₂O e íons inorgânicos). A atividade anódica depende do valor do sobrepotencial de evolução do oxigênio para o material usado como ânodo, na Tabela 3 (RODRIGUES, 2014).

Tabela 3 – Potencial anódico de diferentes eletrodos.

Material anódico	Potencial (V)
Pt	1,6
IrO ₂	1,6
Grafite	1,7
SnO ₂	1,9
PbO ₂	1,9
BDD	2,3

Fonte: RODRIGUES, 2014

Os eletrodos de BDD, podem ser dopados com diferentes concentrações de átomos de boro. As técnicas eletroquímicas usada para a oxidação de vários tipos de componentes tóxicos teve um importante desenvolvimento com o surgimento dos eletrodos de BDD (PANIZZA et al, 2009).

1.4.3 Processos Foto eletro-Fenton e eletro-Fenton.

No processo eletro-Fenton a degradação do componente tóxico ocorre através da formação de um agente oxidante *in-situ*, capaz de migrar da superfície do eletrodo e reagir na solução. Os radicais HO[•] são formados na reação de Fenton, eletroquimicamente a partir de reagente da mistura de H₂O₂ e íons ferrosos (reagente Fenton) em meio homogêneo (ARAÚJO et al. 2016).

O mecanismo geralmente aceito do processo de Fenton é iniciado pela formação do radical HO[•] de acordo com a clássica reação de Fenton e como ela ocorre em meio ácido ela pode ser descrita abaixo (BRILLAS; SIREN; OTURAN, 2012):



A técnica torna-se eficiente se a solução está no pH ótimo de 2,8-3,0, em que pode ser propagada pelo comportamento catalítico do par Fe³⁺/Fe²⁺. No entanto, apenas uma pequena quantidade catalítica de Fe²⁺ é necessária, porque este íon é regenerado nas reações abaixo. Além disso há produção de H₂O₂ *in situ* devido à redução de dois elétrons de oxigênio na reação.



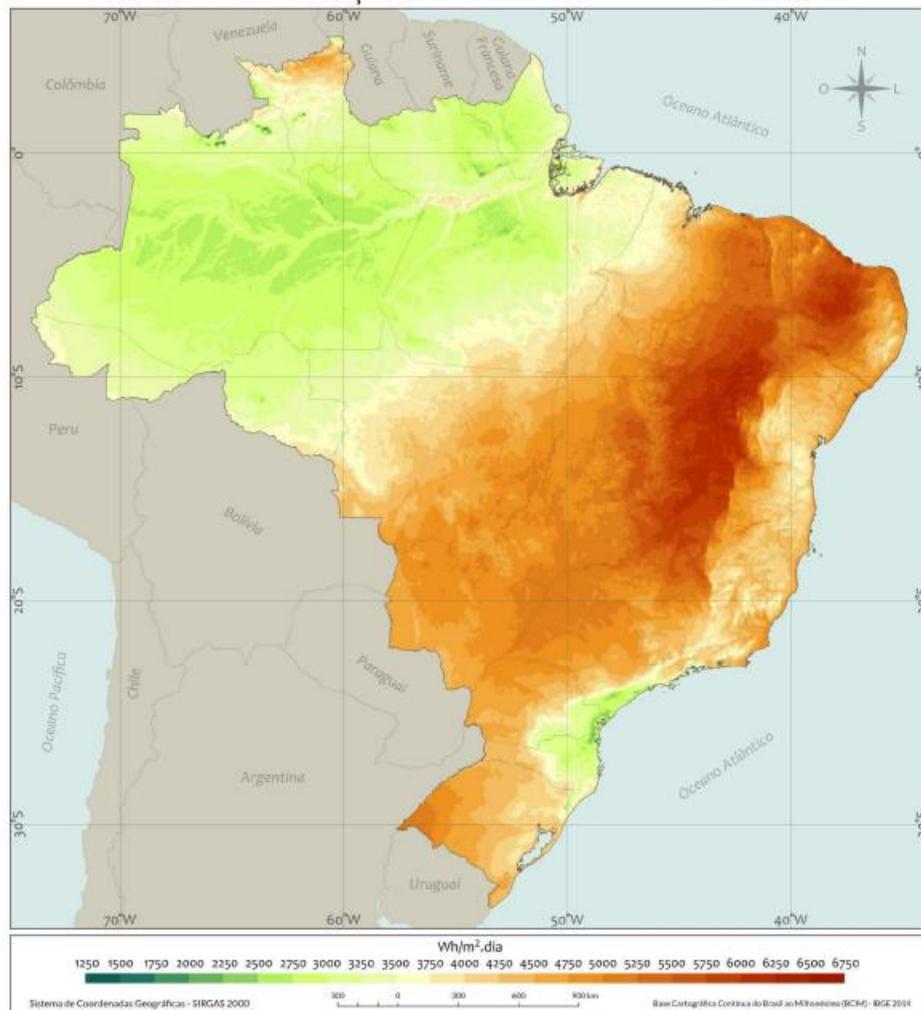
A ação dos fótons no processo foto-Fenton é bastante complexa. Os radicais hidroxila são produzidos a partir da reação de Fenton, mas a desvantagem é o grande acúmulo de espécies de Fe^{3+} desacelerando o tratamento. Esse efeito é evitado a partir da fotólise redutora de $[\text{Fe}(\text{OH})]^{2+}$ de acordo com a reação 12, regenerando assim o Fe^{2+} que catalisa a reação de Fenton e produzindo radical HO^\bullet (SIREs; BRILLAS, 2012).



1.4.4 Reator e radiação solar em POAs.

O Brasil é o país que mais recebe irradiação solar em todo o mundo. Por estar localizado próximo à linha do Equador, o país recebe alta incidência de sol durante todo o dia, com pouca variação ao longo das estações do ano, em função das características de translação do planeta. O país recebe, durante todo o ano, mais de 3 mil horas de brilho do sol, correspondendo a uma incidência solar diária que pode ir de 4.500 a 6.300 Wh m^{-2} . A Figura 5 apresenta a média anual de irradiação direta no Brasil, mostrando que a região centro e nordeste apresenta se destaca com níveis acima de 4.000 $\text{Wh (m}^{-2}.\text{dia}^{-1})$ (Atlas Brasileiro de Energia Solar, 2017, Disponível em: http://labren.ccst.inpe.br/atlas_2017.html. Acesso em 16 outubro 2022.).

Figura 5: Total diário de irradiação direta normal no Brasil -média anual (Fonte: Atlas Brasileiro de Energia Solar, 2017).



Os métodos que utilizam radiação solar, se torna bastante atrativo para países localizados em regiões com luz solar abundante, que é o caso de muitos países em desenvolvimento. Além disso, a capacidade dos POAs de remover patógenos e poluentes químicos pode ajudar ainda mais a melhorar a eficiência econômica do tratamento de água/esgoto, combinando desinfecção e remoção de poluentes, dois processos tradicionalmente separados em uma etapa de tratamento. A irradiação solar nos processos oxidativos avançados é uma alternativa eficiente e de baixo custo nesses processos (TSYDENOVA et al. 2015).

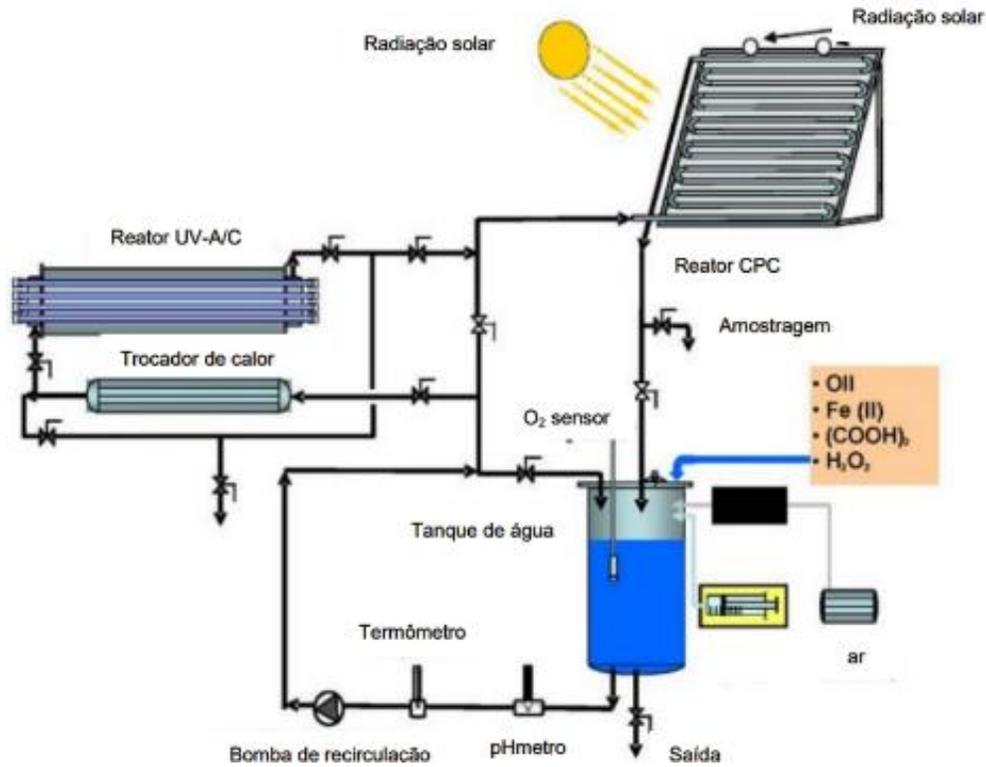
A irradiação UV é fundamental nesses processos e aumenta a eficiência de degradação, entretanto. Outro ponto importante relacionado a esse assunto e pode ser utilizado nos processos

POAs é a fonte artificial. As lâmpadas utilizadas tem uma vida útil, que pode variar em função de vários fatores, como por exemplo: o composto que está sendo tratado, pois, dependendo da sua natureza ele pode atacar a superfície da lâmpada; da forma como o reator é operado (em batelada ou com alimentação contínua), pois a vida útil da lâmpada diminui à medida em que ela é ligada e desligada. A radiação ultravioleta pertence ao espectro eletromagnético e está situada na faixa de 40 a 400 nm de comprimento de onda, entre os raios-X e a luz visível, que pode ser dividida em (Sobotka, 1993):

- UV vácuo - 40 a 200 nm;
- UV C - 200 a 280 nm;
- UV B - 280 a 315 nm;
- UV A - 315 a 400 nm;

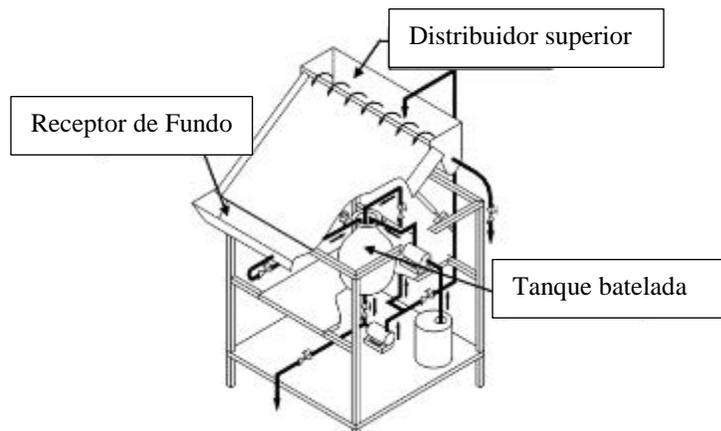
Muitas pesquisas envolvendo radiação solar e reatores solares estão em grande crescimento na comunidade científica. E na área de processos oxidativos avançados são utilizadas também as mais diversas configurações de reatores com variadas técnicas de oxidação avançada. MONTEAGUDO et al. (2010), Figura 6, testou um reator coletor parabólico composto (CPC) solar em conjunto com um reator UV-A/C numa planta piloto para degradar o corante laranja II (corante azoico, insolúvel em água).

Figura 6: Reator solar piloto CPC e UV-A/C para degradação de corante. (Fonte: Adaptado de: MONTEAGUDO et al. 2010).



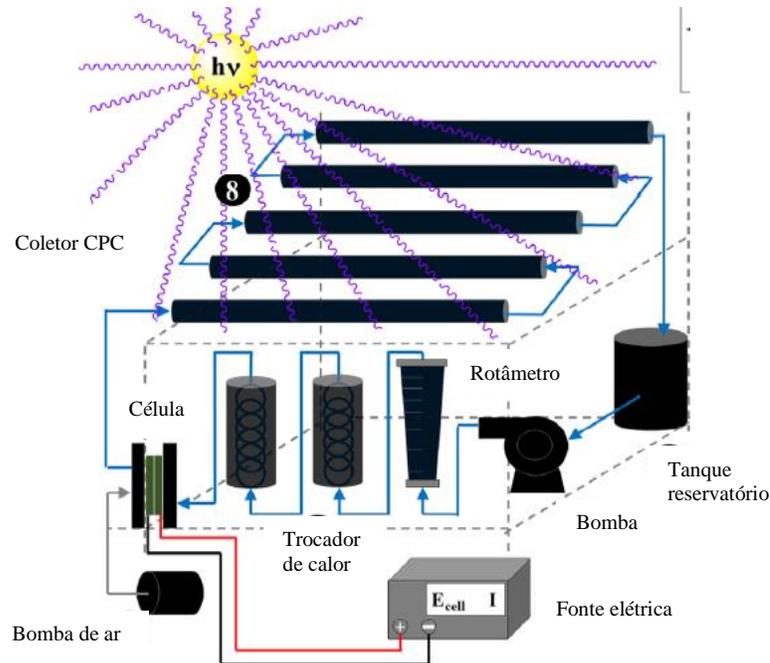
Na plataforma de Almería na Espanha GERNJAK et al. (2003) testou um reator solar de filme inclinado (FFR – Falling Film Reactor) no tratamento de água contaminada com poluentes fenólicos.

Figura 7: Reator solar FFR (Fonte: Adaptado de GERNJAK et al. 2003).



Já para o estudo dessa tese foi utilizado um reator solar tipo CPC, (em operação no LP6) está sendo adaptado para utilização eletroquímica, em reações com efluentes (SANTOS, 2017).

Figura 8: Esquema do reator solar utilizado em operação no LP6 (Fonte: Autor).



A planta piloto consiste em um sistema fotocatalítico com coletores parabólicos compostos (CPC), que são captadores estáticos com uma superfície refletora que envolve parte do reator cilíndrico.

A capacidade de tratamento utilizando energia solar está diretamente dependente do fluxo energético e sua aplicação está geralmente na faixa de dezenas a centenas de m^3 por dia (GÁLVEZ et al. 2001). Isto aplicado à degradação de compostos tóxicos em águas em países em desenvolvimento com climas ensolarados facilita o acesso à água potável para uma população que não tem acesso aos sistemas de tratamento de água alternativos (no caso, nosso sistema de tratamento convencional de água).

Na Tabela 4 apresenta uma descrição dos estudos envolvendo aplicação de reatores solares, no tratamento de diferentes compostos.

Tabela 4 – Descrição dos estudos envolvendo aplicação de reatores solares.

Descrição	Autores
Utilizaram um reator eletrolítico tipo filtro prensa com um anodo de BDD e um catodo de difusão de O ₂ com membrana de carbono-PTFE (ambos com áreas geométricas iguais a 20 cm ²) acoplado a um fotoreator solar para a degradação de 2,5 L de soluções contendo o-cresol, p-cresol. O fotoreator solar possuía um volume irradiado igual a 600 mL, e era mantido em uma inclinação de 30° para melhor captar os raios solares.	FLOX et al. 2007.
Para o processo FEFS, a solução contendo o corante era forçada a circular por um fotoreator exposto a radiação solar. Já o volume exposto do foto-reator (o qual era mantido com inclinação de 30°) a radiação solar era de 600 mL, com uma radiação média durante os experimentos igual a 19 W m ⁻² .	RUIZ et al. 2011.
Estudaram a mineralização completa do corante ácido amarelo 42 em uma planta piloto, constituída por uma célula de filtro, que contém um elétrodo de diamante dopado com boro e um cátodo de difusão de ar, acoplado com um fotorreator solar de 8 litros.	ESPINOZA, et al. 2016.
Escalonaram em um reator solar dimensionado para um reator tipo CPC com volume irradiado de 20 L e utilizando uma carga de TiO ₂ de 0,2 g L ⁻¹ obtenção de uma degradação completa do inseticida em 100 min; no entanto, foram necessários até 500 minutos de reação para obter maior mineralização.	García et al. 2007.
Degradaram uma solução de carbaril que foi tratado por foto-Fenton em um reator coletor parabólico composto (CPC, área irradiada 3,1m ² , volume irradiado 22 L) com radiação solar constante de 30 W m ⁻² , concentração inicial de 20 mg L ⁻¹ e concentração de Fe ²⁺ 100 mg L ⁻¹ de H ₂ O ₂ a pH 2,7. eu	Ballesteros et al. 2008.

1.5 O₃/H₂O₂.

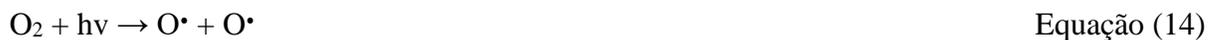
O ozônio é comumente realizado no tratamento e desinfecção de águas desde o início do século XX. Dentre as várias motivações para seu emprego neste tipo de aplicação pode destacar duas: é um forte agente oxidante e não é uma fonte intrínseca de poluição. A primeira propriedade

permite que o ozônio possa oxidar uma série de compostos inorgânicos e orgânicos (FREIRE et al. 2007).

O ozônio é um dos mais poderosos agentes oxidantes que pode ser utilizado em escala para aplicações em tratamento de água. Esse método vem sendo adotado por diversos países em milhares de sistemas de tratamento (SCHIAVON et al. 2014).

Nesse processo existem algumas limitações como baixa solubilidade do ozônio, que diminui a transferência de massa da fase gasosa para a líquida, levando a uma baixa razão entre concentração de ozônio/quantidade de matéria degradada necessitando assim de um rígido controle de temperatura a fim de evitar o decaimento da degradação, por fim observa-se o elevado custo de implementação dos sistemas de ozonização (NOGUEIRA, 2014).

Um dos métodos de geração para formação do ozônio é a passagem de ar ou oxigênio puro entre dois eletrodos, os quais são submetidos a uma elevada diferença de potencial, tendo como efeito uma descarga elétrica, denominado efeito corona. O oxigênio recebe a descarga elétrica e dissocia-se em oxigênio atômico, que se liga à outra molécula de oxigênio molecular por meio das equações abaixo (NOLASCO, 2014).



A ozonização faz a remoção completa de contaminantes da água através das reações diretas de ozônio (O_3) e o radical HO^\bullet , mecanismo direto e indireto de ozonização consecutivamente. A variação do pH costuma ser a abordagem mais simples para se obter a geração de radicais hidroxila a partir do ozônio. Geralmente, sob condições ácidas ($\text{pH} < 4$) o mecanismo direto (reação de ozonólise) predomina, acima de pH 10 ele se torna predominantemente indireto (reações radicalares). Para efluentes com pH ao redor de 7, ambos mecanismos podem estar presentes e outros fatores (como tipo do composto alvo e presença de metais de transição) contribuirão para definir a extensão de cada um deles. Assim, os processos de desinfecção ocorrem principalmente pela atuação do O_3 , os processos de oxidação de compostos com ozônio acontecem com a colaboração dos dois oxidantes: O_3 e HO^\bullet (MACHULEK JR et al. 2013; AUGUGLIARO et al. 2006;).



Equação (16)

O POA $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ é um dos processos mais estudados e implementados para o tratamento de efluentes. O ozônio é decomposto muito rapidamente na presença de H_2O_2 e os contaminantes sensíveis as reações com radicais hidroxila podem ser degradados no sistema $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ de forma mais eficaz (IKEHATA; LI, 2018; LITTER, 2005).

No processo, o H_2O_2 inicia a decomposição do O_3 por transferência eletrônica através de uma reação que pode ser entendida como a ativação do H_2O_2 pelo ozônio:

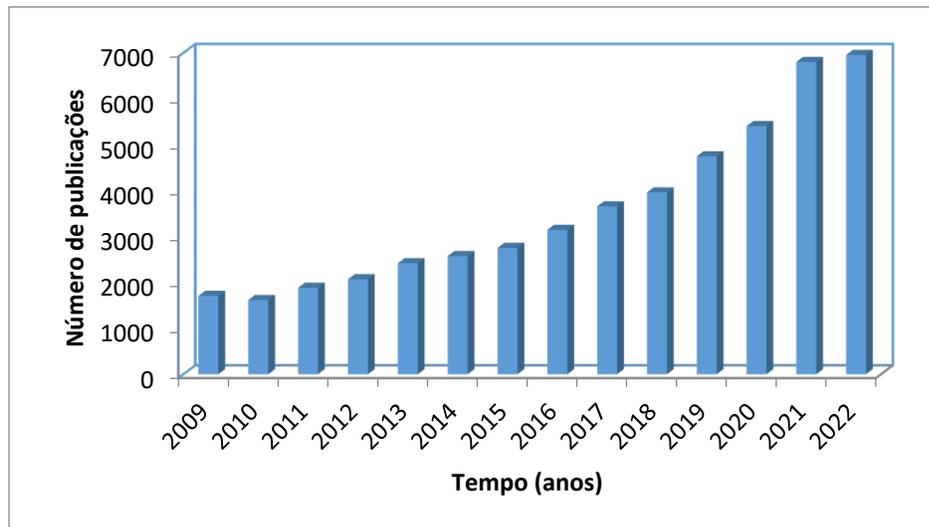


Equação (17)

Ao acelerar a velocidade de decomposição do ozônio, aumenta-se a concentração de HO^\bullet . Em consequência, a taxa de oxidação também aumenta. Uma estratégia para elevar a degradação dos compostos orgânicos e produzir mais radicais HO^\bullet é a adição de H_2O_2 . A este POA modificado é dado o nome de Peroxona.

Nesses últimos anos os processos oxidativos avançados baseado em ozonização vem se destacando nas pesquisas, com tendência de aumento ao longo dos anos, conforme verificamos na Figura 9.

Figura 9: Número de publicações sobre o processo de ozonização (fonte: <http://www.sciencedirect.com/>, palavra-chave: “ozonation degradation”), Data de pesquisa: 12/09/2022.



1.6 Ecotoxicidade aguda.

Em ambos os processos, eletroquímicos ou com a utilização de ozônio, os objetivos são verificar a degradação e mineralização dos produtos obtidos ao final do processo, mas é de suma importância aplicar testes de toxicidade aguda para avaliar o grau de toxicidade, se não houve nenhum intermediário gerado que talvez seja mais agressivo ambientalmente do que a matriz inicial.

Devido à complexidade e à variabilidade apresentada pelos compostos orgânicos e inorgânicos que podem estar presentes num efluente ou no meio hídrico, e como os resultados das análises químicas por si só não retratam o impacto ambiental causado pelos poluentes, pois não demonstram os efeitos sobre o ecossistema, são envolvidos os ensaios de toxicidade, os quais utilizam organismos vivos como indicadores de efeitos tóxicos (WILLIAMS et al. 2002).

Os objetivos dos testes de toxicidade de efluentes é estimar a concentração de “segurança” ou “sem efeito” dessas mesmas substâncias, sendo definida como a concentração que permite o desenvolvimento normal das comunidades aquáticas nos meios naturais. Os pontos finais considerados nos testes para determinar os efeitos adversos dos tóxicos incluem morte e sobrevivência, diminuição da taxa de reprodução e crescimento, mobilidade, taxa de respiração, entre outros. Visto não ser exequível a detecção e/ou medição de todos estes efeitos toxicológicos as observações dos testes estão limitadas a apenas alguns efeitos, como a mortalidade, crescimento e reprodução (EPA, 2002). Na Tabela 5, estão apresentadas as formas mais usuais de descrição dos resultados dos ensaios de toxicidade usadas internacionalmente.

Tabela 5: Medidas padrão de toxicidade de efluentes e substâncias tóxicas.

Medida	Símbolo	Definição
Concentração letal 50	CL ₅₀	Concentração que causa a mortandade de 50% da população de organismos
Concentração efetiva 50	CE ₅₀	Concentração que causa 50% de redução no parâmetro letal observado
Concentração sem efeito observável	CSEO	Concentração na qual a toxicidade já não é estatisticamente significativa
Concentração efetiva mínima	CEM	Menor concentração onde um efeito tóxico estatisticamente significativo é encontrado

Fonte: EPA, 2002

A mortalidade é um dos indicadores utilizados para avaliar a resposta dos organismos à toxicidade aguda provocada por um composto ou um efluente. Deste modo, os testes de ecotoxicidade aguda são ensaios de curta duração que proporcionam rápidas respostas na estimativa dos efeitos tóxicos letais de produtos químicos sobre organismos aquáticos. A mortalidade aguda é facilmente observável e amplamente usada nas primeiras avaliações realizadas a compostos tóxicos puros e efluentes complexos (EPA, 2002).

Existem testes de toxicidade que podem ser agudos ou crônicos, isso se refere ao tempo de duração e ao efeito. Para toxicidade aguda, o efeito avaliado relaciona-se com as taxas de mortalidade, de imobilização ou de inibição do crescimento e quanto mais baixo for este valor, mais elevada é a toxicidade da amostra, o que muitas vezes conduz a interpretações errôneas dos resultados obtidos. Na Tabela 6 observamos algumas das normas brasileiras vigentes sobre ensaios ecotoxicológicos.

Tabela 6: Normas brasileiras de ecotoxicologia aquática.

Agência	Norma	Descrição
ABNT	NBR 15469:2015	Ecotoxicologia aquática – Coleta, preservação e preparo de amostras
ABNT	NBR 16530:2016	Ecotoxicologia aquática - Toxicidade aguda – Método de ensaio com <i>Artemia sp</i> (Crustacea, Brachiopoda)
ABNT	NBR 12713:2016	Ecotoxicologia aquática - Toxicidade aguda – Método de ensaio com <i>Daphnia spp</i> (Crustacea, Cladocera)
ABNT	NBR 13373:2016	Ecotoxicologia aquática - Toxicidade Crônica – Método de ensaio com <i>Ceriodaphnia spp.</i> (Crustacea, Cladocera)
ABNT	NBR 15088:2016	Ecotoxicologia aquática – Toxicidade Aguda – Método de ensaio com peixes
ABNT	NBR 15499:2007	Ecotoxicologia Aquática – Toxicidade Crônica de Curta Duração – Método de ensaio com peixes
ABNT	NBR 12648:2011	Ecotoxicologia Aquática – Método de ensaio com algas (Chlorophyceae)
ABNT	NBR 15470:2013	Ecotoxicologia Aquática – Toxicidade em sedimento – Método de ensaio com <i>Hyalella spp</i> (Amphipoda)
ABNT	NBR 15308:2011	Ecotoxicologia Aquática – Método de ensaio com misídeos (Crustácea)
CETESB	L5.227:2001	Teste de toxicidade com a bactéria luminescente <i>Vibrio fischeri</i> – Método de ensaio
CETESB	L5.228:2001	Teste de toxicidade aguda utilizando <i>Spirillum volutans</i> – Método de ensaio

Fonte: SILVA et al, 2015.

1.7 Microcrustáceo *Artemia salina*.

Artemia salina é um microcrustáceo da ordem Anostraca (sem carapaça) que vive em lagos de água salgada e salinas de todo o mundo e sobrevive em ambientes com baixos níveis de oxigenação. Este crustáceo apresenta uma grande adaptação às variações de salinidade. Os Náuplios da *Artemia salina* são utilizados internacionalmente em testes de toxicidade por apresentarem características vantajosas para este tipo de testes: os organismos adultos têm um grande potencial reprodutivo; são de fácil aquisição no mercado e manutenção em laboratório; os cistos (ovos) são de fácil eclosão e os testes apresentam boa reprodutibilidade (Silva, 2002).

Figura 10: Náuplios de *Artemias Salinas* (Fonte: <http://www.artemiasalinadorn.com.br/sobre-artemia.php>. Data de acesso: 04/12/2021).



1.8 Planejamento experimental.

O planejamento experimental inclui uma série de ferramentas estatísticas usadas para classificar e quantificar sistematicamente as relações de causa e efeito entre variáveis e saídas no processo ou fenômeno estudado, podendo encontrar as configurações e condições sob as quais o processo é otimizado (JANKOVIC et al. 2021).

Dentre os diversos tipos de planejamento experimental, os sistemas de planejamento fatorial destacam-se, pois permitem avaliar simultaneamente o efeito de um grande número de variáveis, a partir de um número reduzido de ensaios experimentais, quando comparados aos processos univariados (CUNICO, et al. 2008).

Nos experimentos de processos oxidativos avançado, o planejamento fatorial é muito importante, pois existem muitas variáveis e interações nestes processos e a sua otimização com a redução de experimentos e adição do ponto central é possível obter informações cruciais para maximização do processo.

Para avaliação dos experimentos, o planejamento experimental é uma excelente técnica para correlacionar estatisticamente diversas variáveis em um sistema. Dentre os diversos tipos de planejamento experimental, os sistemas de planejamento fatorial destacam-se, pois permitem avaliar simultaneamente o efeito de um grande número de variáveis, a partir de um número reduzido de ensaios experimentais quando comparados aos processos univariados (CUNICO, et al. 2008). Além disso, o ponto central permite a redução de experimentos devido a triplicata.

O planejamento fatorial é classificado de acordo com o número de níveis dos fatores de controle, sendo o planejamento fatorial 2^k geralmente o mais utilizado. O uso desse planejamento implica em k fatores de controle com 2 níveis cada, sendo $2^k = N$, o número de experimentos a serem construídos para a definição.

Os níveis dos fatores podem ser inferiores ou superiores, ou -1 e +1, ou simplesmente - e o sinal +. A ordem padrão garante que todas as colunas da matriz sejam ortogonais entre si sendo possível calcular todos os efeitos causados pelos fatores de controle nas respostas do estudo. Além da visualização da análise de efeitos dos fatores individuais, o planejamento fatorial possui propriedades que permitem a análise de mais de um fator ao mesmo tempo, ou seja, permitem a identificação e análise dos efeitos das interações importantes (DEVOR et al. 1992).

2. OBJETIVOS.

O objetivo geral desse trabalho foi avaliar a remoção de contaminantes e surfactantes presentes em água cinza clara empregando Processos Oxidativos Avançado e Processos Eletroquímicos de Oxidação Avançada.

2.1 Objetivos específicos.

São englobados os seguintes objetivos específicos:

- Utilização de processos eletroquímicos avançados para avaliar a degradação da água cinza clara, utilizando eletrodo de BDD no ânodo. No cátodo é utilizado

um eletrodo de politetrafluoretileno (PTFE). A partir do planejamento experimental fatorial 2^3 , no processo OA-H₂O₂, com o objetivo de obter a melhor eficiência do processo através da degradação, mineralização e relacioná-los com teste de toxicidade aguda com os valores CL₅₀;

- Utilização do processo Fotoeletro-Fenton com eletrodo de platina no ânodo e um eletrodo de PTFE no cátodo, utilizando planejamento experimental fatorial 2^3 ;
- Adaptação de um reator solar para uso fotoeletroquímico para posterior aplicação e avaliação da eficiência de remoção de surfactantes em água cinza clara avaliando a degradação, mineralização e ecotoxicidade.
- Avaliar com uso do planejamento experimental fatorial para o processo de O₃/H₂O₂, com dois níveis e quatro fatores (2^4) para obter a melhor eficiência no processo. E a amostra do processo otimizado foi realizado o teste de toxicidade aguda por *Artemia salina*.

3. METODOLOGIA.

3.1 Reagentes.

- Azul de Metileno C₁₆H₁₈ClN₃S·3H₂O P.A., (Dinâmica, teor base seca 97%);
- Ácido dodecilbenzeno sulfônico, (Aldrich, 70%).
- Clorofórmio P.A., (Merck, 99,5%);
- Álcool Etilico P.A, (Dinâmica, 95 – 99,4%);
- Água deionizada milli-Q® 0,05 µ/cm;
- Ácido Sulfúrico P.A., (Vetec, 95 – 99%);
- Fenolftaleína, (Merck, 25g);
- Tetraborato de Sódio Decahidratado, (Merck, 99,5% - 100%);
- Hidróxido de Sódio P.A., (Vetec, 99%);
- Metavanadato de amônia (Vetec, 99%);
- Peróxido de hidrogênio (Vetec, 30%);
- Sal marinho sintético (comercial) - composição: cloreto, magnésio, sódio, potássio, cálcio, bicarbonato e manganês.

- Iodeto de Potássio (Dinâmica, 99,9%);
- Tiosulfato de sódio 5 H₂O P.A (Synth, 99,99%);
- Catalase (Aldrich, 10.000 a 50.000 unidade (mg proteína)⁻¹).

3.2 Equipamentos.

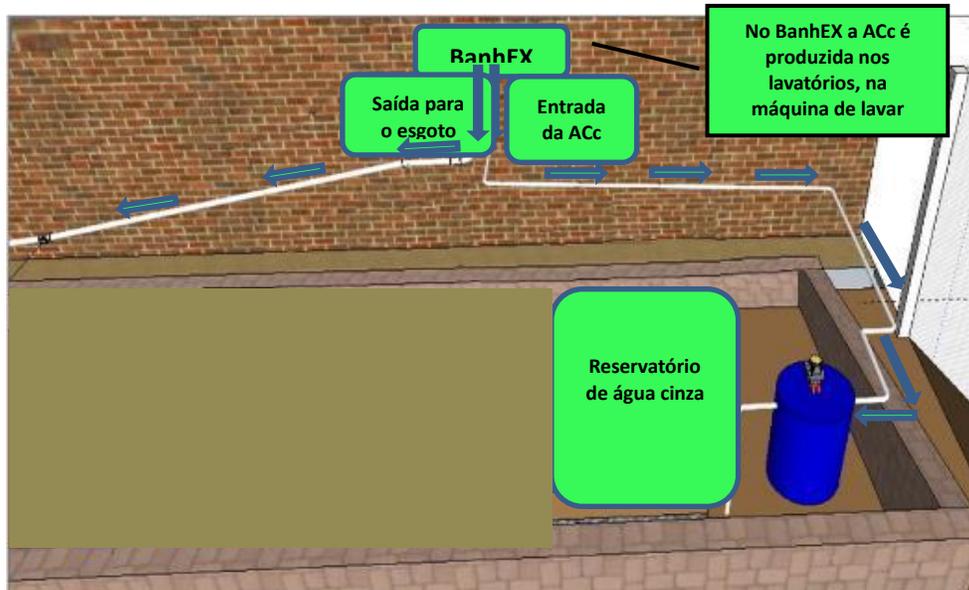
- Agitador magnético (HP-3000S, Analítica);
- Medidor de carbono orgânico total – Shimadzu® TOC-V SSM-5000/;
- Espectrofotômetro UV-Vis (T70/T80, Instruments Ltd.);
- Agitador Vortex QL -901, Biomixer;
- Micropipetas htl Labmate monocanal, 1.000-10.000 µL, Kasvi monocanal, 100-1.000 µL;
- pHmetro TecnoPON mPa210;
- Bomba à vácuo Primatec;
- Luxímetro AK310 (Akso);
- Ozonizador O&L10 RM-S02;
- Fonte elétrica Instrutherm FA-300;
- Eletrodo BDD (BDD/Si NeoCoat®-Electrodes). Características: substrato de silício policristalino p-dopado (100m Ohm cm) gravado na superfície; Revestimento do BDD: p-dopado, poli-cristalino, 3 µm de espessura, com 700-800 dopagem de boro em ppm; 100x100 mm quadrado monopolar / poli-Si 1 mm.
- Eletrodo de difusão de ar de carbono-PTFE, com corpo em PVC e a tela de PTFE (E-TEK, Somerset, NJ, USA). Características: 88,9 µm de espessura e área de 3 cm².
- Eletrodo de platina com área de 3 cm² fornecido pela empresa SEMPSA (99%).

3.3 Efluente utilizado (Água cinza clara).

A água cinza clara (ACc) utilizada nos experimentos é composta pela mistura resultante de água de uma máquina de lavar roupa utilizando apenas sabão em pó (surfactantes aniônicos). Esta água foi coletada no reservatório da unidade experimental BanhEX na UFMS e foi armazenada em

galão de 5 litros e refrigerada a 4°C. No item 7.2 do APÊNDICE é apresentado os resultados das caracterizações físico-química da água cinza. Os esquemas e as coletas do efluente são mostrados conforme apresentado na Figura 11.

Figura 11: a) Esquema de coleta de água cinza: Banhex; b) Reservatórios de coleta; (Fonte: autor).



a)



b)

Para os experimentos, a água cinza foi enriquecida com o reagente ácido dodecilbenzeno sulfônico para ajustar as concentrações de surfactante nos ensaios.

3.4 Experimentos eletroquímico, fotoeletroquímico e ozônio.

Para os experimentos eletroquímicos a metodologia foi baseada em estudos já realizados pelo grupo de Fotoquímica e Eletroquímica Aplicada e descrita por GUEFLI et al. 2019. Os processos eletroquímicos foram realizados em um reator de célula de vidro cilíndrica aberta e não dividida de 150 mL de capacidade com uma camisa dupla para a circulação de água termostática externa mantendo uma temperatura de $25 \pm 2^\circ\text{C}$.

O ânodo utilizado foi o eletrodo de filme fino BDD comercial adquirido da empresa NeoCoat (La- Chaux-de-Fonds, Suíça), o qual foi sintetizado pela técnica de deposição química a vapor de filamento quente em placas de Si (100) de cristal único p ($0,1 \Omega \text{ cm}$, Siltronix).

A área do eletrodo utilizado em todos os experimentos foi de 3 cm^2 . A distância entre esses eletrodos foi de 1 cm. No cátodo foi usado o eletrodo de difusão de ar de carbono-PTFE, corpo de PVC e a tela de carbono adquirido da empresa E-TEK (Somerset, NJ, USA).

Como eletrólito foi usado o Na_2SO_4 com concentração igual a $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ em 100 mL de solução contendo de ACC e fluxo de ar 1 mL min^{-1} introduzidos no cátodo. Para os processos eletro-Fenton e fotoeletro-Fenton foram adicionadas quantidades pré-determinadas de FeSO_4 .

A corrente elétrica foi mantida constante com intensidades apresentadas em miliampères (mA), utilizando uma fonte elétrica (Instrutherm FA-300). O nível da variável densidade de corrente (j), é gerada por uma fonte elétrica. Para experimentos realizados no processo FEF, uma lâmpada de fluorescência de luz negra (Philips TL/4W/08, $\lambda_{\text{max}} = 360 \text{ nm}$) foi utilizada. Foi também utilizado um reator solar piloto e adaptado uma célula eletroquímica tipo filtro prensa.

No processo $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ se baseou em um reator de vidro de 1000 mL e um Ozonizador O&L 10 RM-S02 montado no interior da capela exautora do LP-06, utilizando oxigênio 99%.

3.4.1 Oxidação anódica com eletrogeração de H_2O_2 .

OA- H_2O_2 foi utilizado um reator eletroquímico de bancada com volume de 150 ml de capacidade (cuba eletrolítica) encamisado com dupla circulação de água termostática

externa mantendo uma temperatura de $25 \pm 2^\circ\text{C}$., em conjunto com eletrodo de BDD no ânodo, adquirido da empresa NeoCoat (La- Chaux-de-Fonds, Suíça), e no cátodo politetraflúoretileno (PTFE), adquirido da empresa E-TEK (Somerset, NJ, USA) em conjunto com um corpo em PVC. A área do eletrodo de BDD foi 3 cm^2 e a distância entre os eletrodos de 1 cm, com volume de amostra de 100 mL, concentração de eletrólito (Na_2SO_4) de $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ e uma vazão de ar de 2 ml min^{-1} . O pH foi controlado durante todo o processo. Na Figura 12, é apresentado o reator eletroquímico.

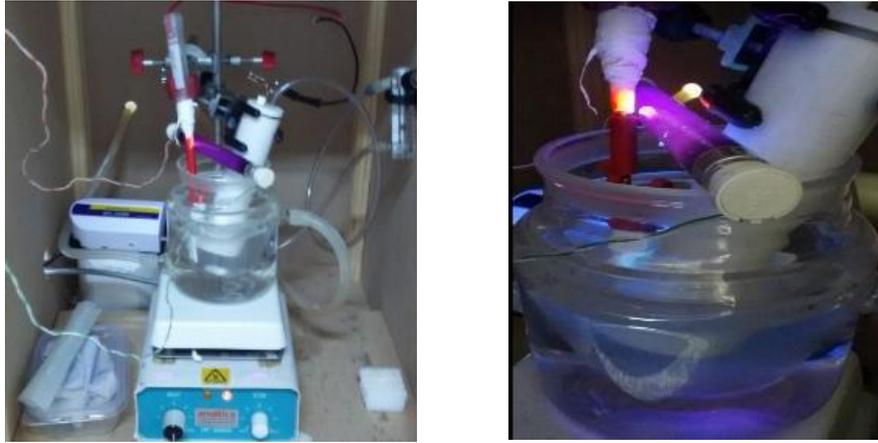
Figura 12: Sistema eletroquímico de bancada – Oxidação Anódica (Fonte: autor).



3.4.2 Fotoeletro-Fenton: FEF.

Outro processo utilizado foi o Fotoeletro-Fenton, usando o reator eletroquímico, em conjunto com eletrodo de Pt (platina) no ânodo e no cátodo sendo utilizado feltro de carbono (PTFE). A área do eletrodo de platina foi ajustada para 3 cm^2 , concentração de eletrólito (Na_2SO_4) de $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ e uma vazão de ar de 2 ml min^{-1} . Uma lâmpada fluorescente TL/4W/08 - 360nm foi utilizada no topo da célula aberta a 6 cm acima da solução. A intensidade de fótons incidente de $2,92 \times 10^{19} \text{ fótons s}^{-1}$ foram determinadas por actinometria de ferrioxalato de potássio padrão (MACHULEK et al. 2007). Na Figura 13, é apresentado o reator eletroquímico, sendo demonstrado um experimento realizado por esse processo.

Figura 13: Sistema eletroquímico de bancada – Fotoeletro-Fenton (Fonte: autor).



3.4.3 Fotoeletro-Fenton solar: FEFS.

Um reator solar (em operação no LP6) foi adaptado para utilização nos experimentos de fotoeletro-fenton solar, em reações com efluentes. Um esquema de planta pré-piloto foi adaptado para o estudo de degradação de água cinza clara utilizando processos eletroquímicos.

O reator solar constituído de espelhos parabólicos compostos (CPC), adaptado para 3 refletores parabólicos em chapa de alumínio, com conexões em PVC e estrutura de apoio em alumínio estruturado 30 x 30 mm. O reator, já otimizado, está sobre uma mesa orientada para o Leste com uma inclinação de 15° (para o máximo aproveitamento solar em Campo Grande – MS, Brasil 20°30'20,6''S e 54°37'02,1''W, no gramado lateral ao LP6 no Instituto de Química da UFMS). A inclinação do CPC está relacionada diretamente ao grau de latitude da localização do reator. Esta inclinação deve ser igual ao ângulo da latitude para obtenção de 70% da radiação solar total anual (GÁLVEZ, 2001).

O sistema é composto por um reservatório de 10L e uma bomba (Dancor, CP-4R, ¼ cv M) de recirculação e um medidor de fluxo (1200L h⁻¹). Os coletores solares são constituídos por tubos de borosilicato, paralelos e dispostos horizontalmente. Cada tubo possui 900 mm de comprimento, 1,4 mm de espessura e 32 mm de diâmetro nominal, conectados em série por junções de policloreto de vinila (PVC).

Os tubos são posicionados sobre os coletores de alumínio polido de alta refletividade. Os coletores possuem semi-ângulo de recepção de 90°, separação óptica 1,4mm, fator de

concentração 1,0, volume total irradiado 20L. A temperatura da solução foi mantida constante com inserção de gelo gel artificial no tanque de armazenagem. Na Figura 14 é apresentada a imagem do reator solar parabólico que foi utilizado.

Figura 14: Reator solar eletroquímico – Fotoeletro-Fenton solar (Fonte: autor).



Os experimentos foram feitos em triplicata, em dia ensolarado, sem nuvens com radiação natural durante o horário de sol mais intenso do verão brasileiro (mês de fevereiro), com duração total de 4 horas.

3.4.4 Montagem da célula eletroquímica.

Foi montada uma célula eletroquímica e adaptada no reator solar, contendo o eletrodo de platina no ânodo e PTFE (carbono) no cátodo, acoplados em um mesmo compartimento, conforme Figura 15. Inicialmente foi feito o dimensionamento da célula se baseando em trabalhos como GARCIA-SEGURA et al. 2011 e optou-se por um eletrodo de platina dentre outros, pois esse material é usado há muito tempo como materiais de eletrodo, por causa de sua boa condutividade e estabilidade química mesmo em altos potenciais.

Figura 15: Célula eletroquímica tipo filtro prensa (Fonte: autor).



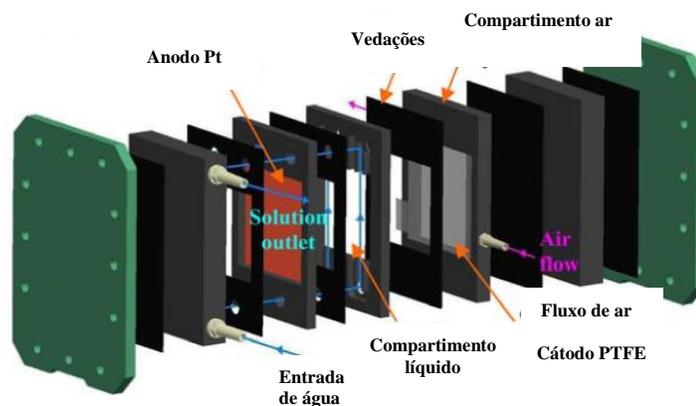
O Eletrodo tipo filtro prensa tem as seguintes características:

- ✓ Eletrodo de ânodo de platina com área do eletrodo de 20 cm² e espessura 3 μm;
- ✓ Cátodo: Carbono PTFE com 88,9 μm espessura e área de 20 cm²;
- ✓ Distância de 1 cm entre eletrodos.

O eletrodo tipo filtro prensa foi montado com duas chapas nas extremidade com rosca e parafusos para fechar o sistema, foi adicionado um compartimento líquido por onde ocorre o fluxo da água cinza, e o compartimento de entrada de ar, e em cada lado desse compartimento, temos os dois eletrodos, uma chapa de platina como anodo e de outro lado o cátodo de PTFE.

Após a montagem de cada parte interna, as duas chapas das extremidades são compactadas e rosqueadas no sistema. Na Figura 16 está sendo apresentado um esquema da célula eletroquímica tipo filtro prensa com uma visão aberta da sua estrutura interna.

Figura 16: Célula eletroquímica tipo filtro prensa com sua estrutura aberta internamente. (Fonte: Adaptado de: GARCIA-SEGURA et al. 2011).



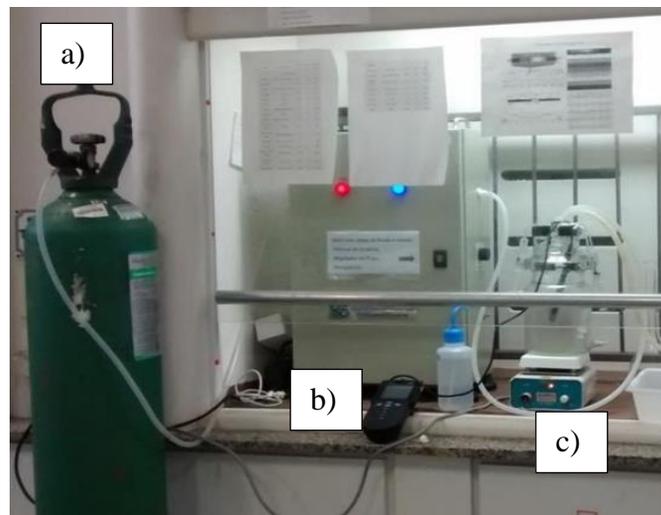
O consumo de energia por unidade de matéria orgânica consumida foi estimado conforme Equação 18 (LANZALACO et al, 2017).

$$EC_{TOC} = \frac{(E_{Cell.I.t})}{V_S(\Delta TOC)} \quad \text{Equação (18)}$$

3.4.5 O₃/H₂O₂.

Para os experimentos pelo processo de O₃/H₂O₂ foi utilizado o Ozonizador O&L 10 RM-S02 montado no interior da capela. Um regulador de fluxo foi acoplado no cilindro de oxigênio medicinal (topo do cilindro) para inserir na entrada do ozonizador através de uma mangueira. Uma segunda mangueira como uma de suas extremidades fixada na saída do equipamento. Na outra extremidade, uma mangueira de menor diâmetro acoplada a uma pedra porosa para difusão do ozônio. Um reator de vidro encamisado de 1000 ml foi utilizado para o processo de degradação, conforme apresentado na Figura 17.

Figura 17: a) Cilindro de gás oxigênio medicinal 99,99% de pureza; b) Gerador de ozônio; c) reator com agitação magnética. (Fonte: autor)



3.4.6 Planejamento de experimentos fatorial.

As avaliações dos experimentos foram inseridas e executadas no software Minitab versão 19 e Statistica 14 (TIBCO Software Inc). Para OA-H₂O₂. Foi utilizado o planejamento fatorial 2³, utilizou-se um polinômio de primeira ordem e as equações foram desenvolvidas para descrever a interação entre as variáveis dependentes e independentes.

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i X_i + \sum_{1 \leq i < j}^k \beta_{ij} X_i X_j \quad \text{Equação (19)}$$

Na qual k denota o número de variáveis independentes (= 3), Y representa a variável dependente (% degradação, % mineralização), β_0 é uma constante e β_i e β_{ij} denotam os coeficientes de regressão linear e o termo de interação $X_i X_j$ (são os níveis experimentais codificados das variáveis independentes), respectivamente. No experimento OA-H₂O₂, foram avaliadas as variáveis independentes densidade de corrente (X_J), tempo (X_t), e concentração de surfactantes [SA] ($X_{[SA]}$), com as respostas avaliadas: degradação ($Y_{\%Deg}$) e mineralização ($Y_{\%Min}$). O planejamento fatorial desenvolvido foi 2³ com triplicata no ponto central conforme a Tabela 7.

Tabela 7: Planejamento experimental 2³ com ponto central desenvolvido para o processo OA-H₂O₂.

Experimentos	Fatores (variáveis independentes)		
	[SA] (mg L ⁻¹)	[J] (mA cm ⁻²)	Tempo (minuto)
1	80	32,5	10
2	40	32,5	120
3	40	77,5	10
4	40	77,5	120
5	60	55	65
6	80	32,5	120
7	40	32,5	10
8	80	77,5	10
9	80	77,5	120
10	60	55	65
11	60	55	65

No item 7.6 do APÊNDICE são apresentadas as tabelas com as variáveis codificadas.

No experimento FEF, foram avaliadas as variáveis independentes densidade de corrente (X_J), tempo (X_t), e concentração de ferro [SA] ($X_{[Fe]}$), com as respostas avaliadas: degradação ($Y_{\%Deg}$) e mineralização ($Y_{\%Min}$). Já a concentração de surfactante foi mantida fixa para todos esses experimentos em 40 mg L^{-1} com pH 3. O planejamento fatorial desenvolvido foi 2^3 com triplicata no ponto central conforme a Tabela 8.

Tabela 8: Planejamento experimental 2^3 com ponto central desenvolvido para o processo FEF.

Experimentos	Fatores (variáveis independentes)		
	[Fe ²⁺] (mg L ⁻¹)	[J] (mA cm ⁻²)	Tempo (minuto)
1	5	77,5	120
2	25	32,5	120
3	5	77,5	10
4	5	32,5	10
5	5	32,5	120
6	15	55	65
7	25	77,5	10
8	15	55	65
9	25	32,5	10
10	25	77,5	120
11	15	55	65

Para o planejamento experimental O_3/H_2O_2 foi utilizado para avaliar simultaneamente o efeito das variáveis, a partir de um número reduzido de ensaios experimentais, quando comparados aos processos univariados (CUNICO, et al 2008). No experimento de O_3/H_2O_2 , foram avaliadas as variáveis independentes como: concentração do ozônio (X_{O_3}), tempo (X_t), concentração de H_2O_2 ($X_{[H_2O_2]}$) e pH (X_{pH}) com as seguintes respostas avaliadas: degradação ($Y_{\%Deg}$) e mineralização ($Y_{\%Min}$). O planejamento fatorial desenvolvido foi 2^4 com triplicata no ponto central conforme a Tabela 9.

Tabela 9: Planejamento experimental 2⁴ com ponto central desenvolvido para o processo de O₃/H₂O₂.

Experimentos	Fatores (variáveis independentes)			
	[O ₃] (mg L ⁻¹)	[H ₂ O ₂] (mg L ⁻¹)	pH	Tempo (minuto)
1	16	10	4	10
2	16	10	12	10
3	44	10	4	10
4	44	10	12	10
5	16	50	4	10
6	16	50	12	10
7	44	50	4	10
8	44	50	12	10
9	16	10	4	60
10	16	10	12	60
11	44	10	4	60
12	44	10	12	60
13	16	50	4	60
14	16	50	12	60
15	44	50	4	60
16	44	50	12	60
17	30	30	8	35
18	30	30	8	35
19	30	30	8	35

3.5 Procedimentos analíticos.

Nesse item será descrito os procedimentos analíticos utilizados em conjunto com os processos de tratamento realizados.

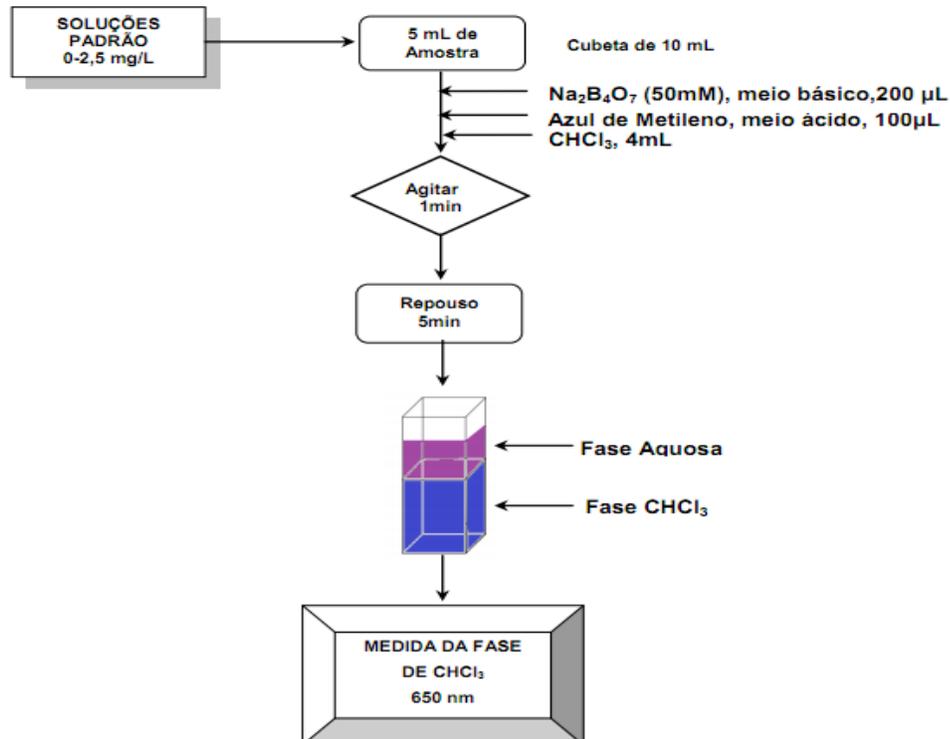
3.5.1 Determinação surfactantes.

O método tradicional para determinação dos surfactantes aniônicos é feito por espectrofotometria, empregando o azul de metileno, porém é um método longo e utiliza grandes quantidades de clorofórmio.

Existem métodos simplificados que reduzem a quantidade de reagentes, por empregar certa quantidade de adsorvente ou reduzir volume amostra e reagentes utilizados (JURADO et al. 2006).

Um método desenvolvido por JURADO et al. (2006) tem a proposta de utilizar o método de espectrofotometria de azul de metileno, eliminando o processo de filtração. O esquema do método desenvolvido por JURADO et al. (2006) é apresentado na Figura 18. Estas medidas foram efetuadas no comprimento de onda com maior absorção do surfactante, $\lambda = 652 \text{ nm}$ (JURADO et al. 2006).

Figura 18: Representação esquemática do método simplificado proposto por JURADO et al, 2016. (Fonte: autor)



Foram preparadas as seguintes soluções:

- Solução de hidróxido de sódio com concentração de 10 M;
- Solução de ácido sulfúrico a 0,5M;
- Uma solução de fenolftaleína alcoólica a 1%;
- Uma solução estoque de LAS de 1 g L^{-1} . Em um béquer de 50 mL foi adicionada certa

quantidade do LAS padrão, o ácido dodecilbenzeno sulfônico 70%;

- Uma solução padrão de LAS 10 mg L⁻¹;
- Solução de tetraborato de sódio decahidratado, 50mM com pH 10;
- Solução de azul de metileno 3,13mM.

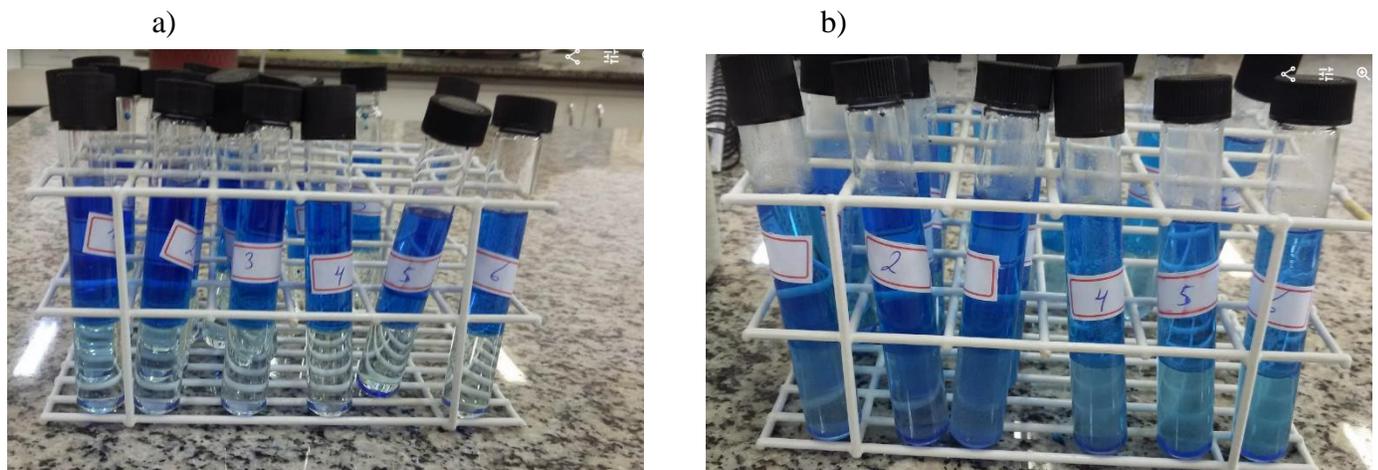
Foi feita uma curva de calibração do LAS.

Deste modo, foram realizadas as diluições em triplicata da solução padrão de LAS com uma concentração de 10 mg L⁻¹, para obter pontos com concentrações conhecidas - em um intervalo de 0-2,5 mg L⁻¹ necessários à montagem da curva.

Foram utilizados tubos de ensaio que foram devidamente identificados, conforme a concentração e o número correspondente à triplicata. A quantidade de LAS foi adicionada ao respectivo tubo de ensaio, através da micropipeta htl Labmate. Em seguida, foram colocadas 2 gotas de solução de Fenolftaleína 1% (m/V), com auxílio da pipeta Pasteur. Feito isso, utilizando a micropipeta Kasvi foram adicionadas 200 µL de Solução Tampão de Na₂B₄O₇·10H₂O.

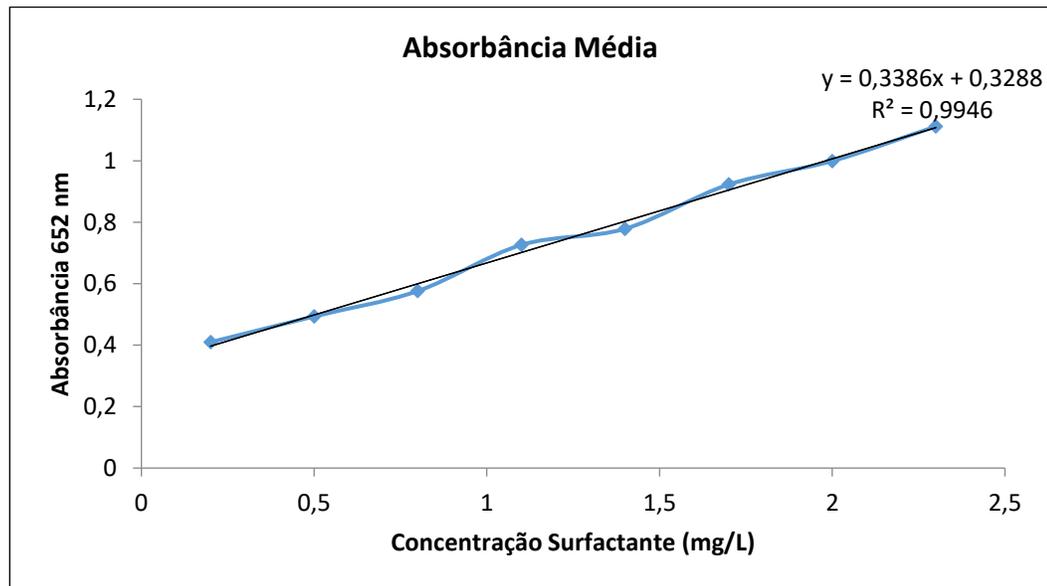
Depois, empregando a mesma micropipeta, com ponteira diferente, foram acrescentados 100 µL de Solução de Azul de Metileno 3,13 mM (Figura 37). Uma última adição de 4 mL de Clorofórmio foi realizada, por meio da micropipeta htl Labmate, em seguidas com as misturas feitas, foram agitadas em um agitador Vortex conforme a Figura 19.

Figura 19: Tubos de ensaios com as soluções padrões de LAS, a) antes da agitação b) depois da agitação.



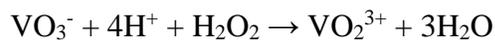
As alíquotas foram coletas e inseridas no espectrofotômetro para medição da absorbância em 650 nm. As medidas foram realizadas utilizando cubetas de quartzo de 1,0 cm de caminho ótico e com auxílio de micropipeta (1 mL) para as diluições. Para o acompanhamento da concentração do surfactante utilizou-se uma curva de calibração em um intervalo de 0 a 2,5 mg L⁻¹ conforme a Figura 20. Curva analítica: Abs = 0,3386 [SA] + 0,3288, R = 0,9946.

Figura 20: Curva padrão de concentração de surfactantes (LAS).



3.5.2 Determinação de H₂O₂ residual.

É importante a determinação de H₂O₂ durante o processo para certificar se está sendo gerado o H₂O₂ no meio reacional. Também, antes de realizar os experimentos de toxicidade, deve ser utilizado catalase para remoção desse H₂O₂ para não ocorrer mortandade dos organismos alvos, como por exemplo, *Artemia salina*, com isso novamente deve ser feita esta medição para verificar se ocorreu a total remoção. Essa determinação foi realizada empregando o método de metavanadato de amônio (NH₄VO₃), em que ocorre a reação do NH₄VO₃ com H₂O₂ em meio ácido. A Equação 20 demonstra a reação envolvida.



Equação (20)

A metodologia é baseada na adição de metavanadato de amônio $0,06 \text{ mol L}^{-1}$ em $0,360 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 . Em seguida, a concentração de H_2O_2 foi determinada por espectrofotometria, com a formação de um cátion, peroxovanádio, de coloração vermelho-alaranjado no comprimento de onda $452,5 \text{ nm}$ (NOGUEIRA et al. 2005).

Para essa determinação foi adicionado 2 mL de amostra e 3 mL de metavanadato de amônio e completado o volume com água destilada para 10 mL . A absorvância foi medida no espectrofotômetro UV-Vis. Assim, a curva de calibração obtida obedecendo à lei de Beer na faixa de $0,2 - 2,0 \cdot 10^3 \text{ mg L}^{-1}$, sendo a curva analítica: $\text{Abs} = 0,09338 [\text{H}_2\text{O}_2] + 0,05872$, $R = 0,99971$.

3.5.3 Determinação do carbono orgânico total (NPOC).

É considerada a soma de todos os carbonos ligados às espécies orgânicas dissolvidas ou não. Assim, através da conversão dessas moléculas a CO_2 e posteriormente a quantificação deste CO_2 , é possível obter informações relativas à mineralização dos compostos orgânicos presentes. O método NPOC consiste na determinação direta de carbono orgânico total (COT) desconsiderando a concentração de carbono inorgânico (CI). A determinação do NPOC ocorre com a acidificação da amostra transformando o CI em CO_2 em solução. Em seguida, o NPOC (amostra sem CI) é injetada no forno que a partir de uma combustão catalítica por platina a 680°C é transformada em NPOC na forma de CO_2 gasoso. A quantificação ocorre por detector de absorção infravermelho não dispersivo (NDIR). A quantidade de COT foi determinada utilizando um analisador de carbono orgânico total da Shimadzu VCSN, MODELO SSM – 5000. Os resultados obtidos foram a partir da seguinte curva analítica: $\text{Área} = 2,35 \cdot [\text{NPOC}]$, $R = 0,9999$.

3.5.4 Actinometria química.

O fluxo de fótons emitido pela lâmpada foi medido com base na metodologia proposta por BRAUN et al., 1991. No item 7.4 do APÊNDICE é apresentado mais informações teóricas sobre Actinometria química. Para este procedimento, foi utilizado uma solução complexante de 1,10-fenantrolina $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ em meio de tampão de acetato de sódio $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ (MACHULEK et al., 2007; BRAUN et al., 1991). Em seguida, foram adicionados 10 mL desta solução em tubos revestidos com papel alumínio para evitar reações fotoquímicas provenientes do ambiente (MACHULEK et al., 2007).

A próxima etapa foi a preparação de uma solução de ferrioxalato de potássio $0,15 \text{ mol L}^{-1}$ (100 mL) e transferido para o sistema eletroquímico (Figura 13). Um agitador magnético foi utilizado para agitação da solução. Depois de ligada a lâmpada foram coletadas amostras em intervalos de 0, 15, 30 e 60 segundos durante 10 minutos.

Os volumes coletados (0,10 mL) foram adicionados nos tubos contendo a solução complexante, que ficaram em repouso em ambiente escuro durante 1 hora. Após este período, foi medido a absorvância do complexo formado, tris(1,10-fenantrolina)- Fe^{2+} ($[\text{Fe}(\text{fen})_3]^{2+}$) em 510 nm.

3.5.5 Teste de toxicidade aguda com *Artemia salina*.

Foi avaliada a toxicidade dos produtos gerados dos tratamentos eletroquímicos e também da água cinza clara bruta. O método que foi utilizado é com larvas de *Artemia salina* obtidas após a eclosão dos ovos em água do mar sintético (32 g L^{-1}) com aeração durante 48 h sob iluminação. Estes ensaios foram realizados em triplicata. As larvas de *Artemia salina* mortas foram contadas seguindo a literatura (MESARIĆ et al. 2015). Para fazer isso, as larvas do microcrustáceo *Artemia salina* têm sido amplamente utilizados porque são fáceis de manusear e mostram uma resposta de toxicidade aguda a poluentes persistentes (MARKOVIĆ et al. 2015).

Os testes de ecotoxicidade foram realizados com *Artemia salinas* (NBR 16530, 2016). Estas foram cultivadas no Laboratório de Pesquisa LP6, no Instituto de Química (INQUI) da UFMS, os quais foram utilizados nos ensaios de toxicidade aguda. Os ensaios duraram 48 horas sem renovação da amostra (sistema estático), sendo registrada a letalidade. As concentrações de amostra utilizadas para os testes foram: 70, 50, 25, 12,5, 6,25%. Utilizou-se 10mL de volume de solução-teste e 5 organismos por réplica (SILVA, 2020).

Por fim, foram utilizados os valores de LC_{50} (concentração letal que provoca uma mortalidade de um organismo de teste em 50%) pelo modelo de probabilidade Spearman-Kärber utilizando o programa Minitab versão 19. O experimento de toxicidade aguda com *Artemia salina* está apresentada na Figura 21. O H_2O_2 residual foi retirado da solução para realização dos testes, adicionando gotas de uma solução de catalase (1 mg mL^{-1}).

Figura 21: Processo de eclosão dos ovos da *Artemia salina*. (Fonte: autor)



Para cálculo de unidade tóxica foi utilizada referência de PERSOONE et al. (2003) conforme a equação 21.

$$U_{TA} = \left(\frac{1}{CL_{50}} \right) 100 \quad \text{Equação (21)}$$

A classificação de toxicidade para as unidades tóxicas encontradas (LC_{50}) nos testes foram analisados segundo o sistema de classes apresentado por PERSOONE *et al.* (2003) sendo: Classe I – não há toxicidade aguda, valores $< 0,4$ UT; Classe II – baixa toxicidade aguda, valores $0,4 < UT < 1$; Classe III – toxicidade aguda, valores $1 < UT < 10$; Classe IV – alta toxicidade aguda, valores $10 < UT < 100$; Classe V – muito alta toxicidade aguda, valores de $UT > 100$.

3.5.6 Iodometria.

A iodometria é um método volumétrico indireto, em que um excesso de íons iodeto são adicionados à uma solução contendo o agente oxidante, que reagirá produzindo uma quantidade equivalente de iodo que será titulado com uma solução padronizada de tiosulfato de sódio. O método adotado para a análise de ozônio foi o descrito por Eaton et al. (1995), sendo constituído pela lavagem do gás rico em ozônio pela solução de KI 2%, e sua determinação é feita por meio da titulação com uma solução padronizada de tiosulfato de sódio, $S_2O_3^{2-}$ (BERK, 2016). A Figura 15 (a) e (b) mostram o comportamento da solução de KI antes e após a determinação quantitativa da massa de ozônio em corrente gasosa consiste na liberação do iodo da solução de iodeto de potássio,

conforme descrição do experimento do autor.

Dessa forma, o teste foi realizado com três níveis do planejamento fatorial (+1; 0; -1) sendo:

- Nível +1:

Foi utilizado duas amostras 10 mL da reação do experimento com $\text{pH} = 4$, $[\text{O}_3] = 16 \text{ mg L}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 10 \text{ mg L}^{-1}$;

- Nível 0:

Foi utilizado duas amostras 5 mL da reação do experimento com $\text{pH} = 8$, $[\text{O}_3] = 30 \text{ mg L}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 30 \text{ mg L}^{-1}$;

- Nível -1:

Foi utilizado duas amostras 5 mL da reação do experimento com $\text{pH} = 12$, $[\text{O}_3] = 44 \text{ mg L}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 50 \text{ mg L}^{-1}$.

que foram colocados no ozonizador, em que o ozônio da alimentação foi conduzido por uma mangueira de silicone plástico com um elemento poroso difusor de bolhas, com o objetivo de melhorar a transferência de massa da fase gasosa para a fase líquida. O ozônio remanescente foi encaminhado para uma solução de iodeto de potássio (KIO_3) $0,0167 \text{ mol L}^{-1}$, previamente seca em estufa a 120°C por no mínimo uma hora, através de outra mangueira de silicone e borbulhado no fundo, a solução serve para lavar o gás. O esquema pode ser visto na Figura 22.

É feito o preparo da solução de amido - a qual deve ser preparada no mesmo dia da reação, pois podem haver problemas com a decomposição do amido por ações bacterianas ou pelos produtos da decomposição por consumir o iodo - onde 1g do amido solúvel (1%) é diluído em um becker com 100 mL de água destilada que está sendo aquecida por uma chapa de aquecimento, de modo até obter uma solução clara. É deixado que a solução esfrie até chegar à temperatura ambiente.

A solução de iodeto de potássio que passou pelo borbulhamento com ozônio é titulado com tiosulfato de sódio, $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, sob agitação constante até que a cor castanha do iodo quase desaparecesse. Então foi adicionado, um valor em específico para cada amostra, solução de amido e misturado lentamente até que a cor da solução mudasse de azul para incolor.

Figura 22 - Esquema do ozônio remanescente sendo transferido para a solução de KI. (Fonte: autor).



A reação presente na determinação de ozônio pelo iodeto de potássio na Figura 22 é descrita pela equação a seguir:



A reação de oxidação de iodeto de potássio pelo ozônio, consiste na liberação do elemento ativo, nesse caso o oxigênio atômico, pela molécula de ozônio, se revertendo em oxigênio molecular. Para o cálculo do ozônio residual utilizou-se a equação 23:

$$M_1 \cdot V_1 = M_2 \cdot V_2 \quad \text{Equação (23)}$$

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.

4.1 Ensaio iniciais eletroquímicos e com aplicação de ozônio.

Foram realizados três experimentos eletroquímicos, utilizando a matriz da água cinza para avaliação do melhor método para prosseguir com o planejamento experimental e otimizar os parâmetros.

As condições operacionais foram delimitadas com os seguintes parâmetros: densidade de corrente fixado em 30 mA cm^{-2} , a concentração de surfactantes fixa em 40 mg L^{-1} e o pH controlado em 3. Para os processos eletro-Fenton e Fotoeletro-Fenton foi adicionado uma concentração de $[\text{Fe}^{2+}] = 15 \text{ mg L}^{-1}$. Os resultados de degradação e mineralização podem ser verificados na Figura 23 e 24.

Figura 23: Gráfico de degradação comparativo dos processos oxidativos avançados utilizando água cinza – testes iniciais.

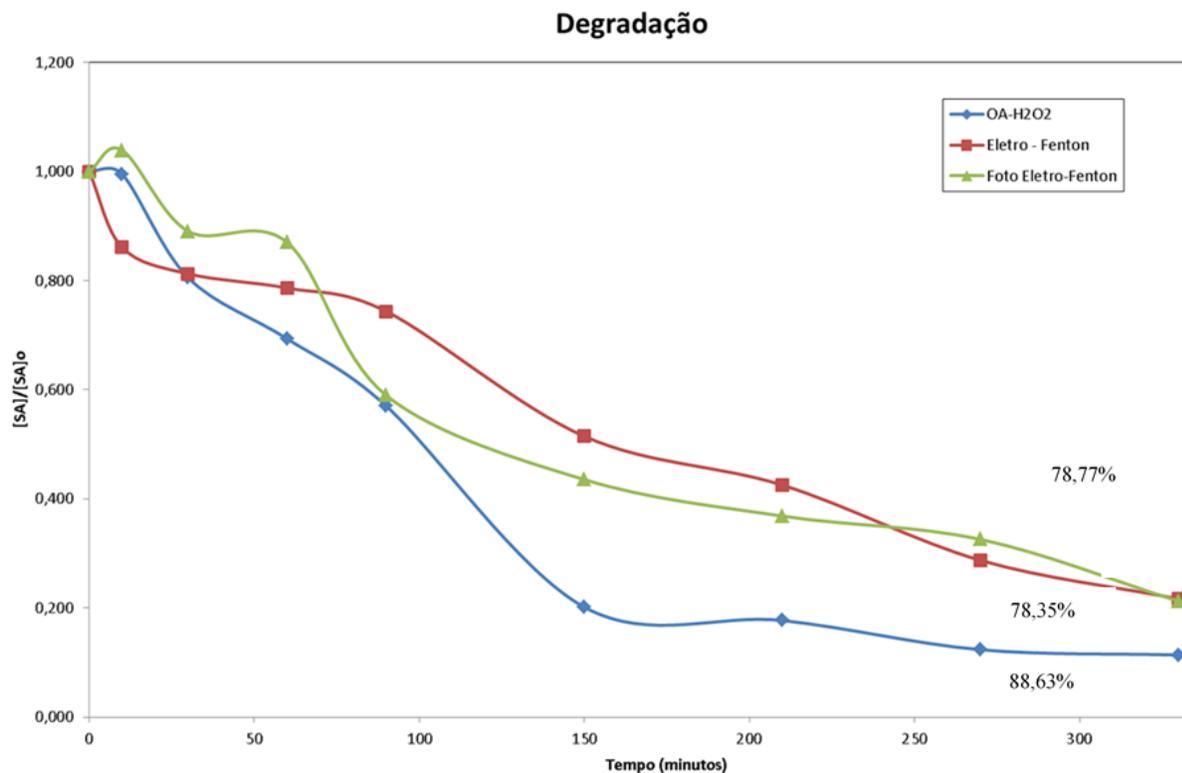
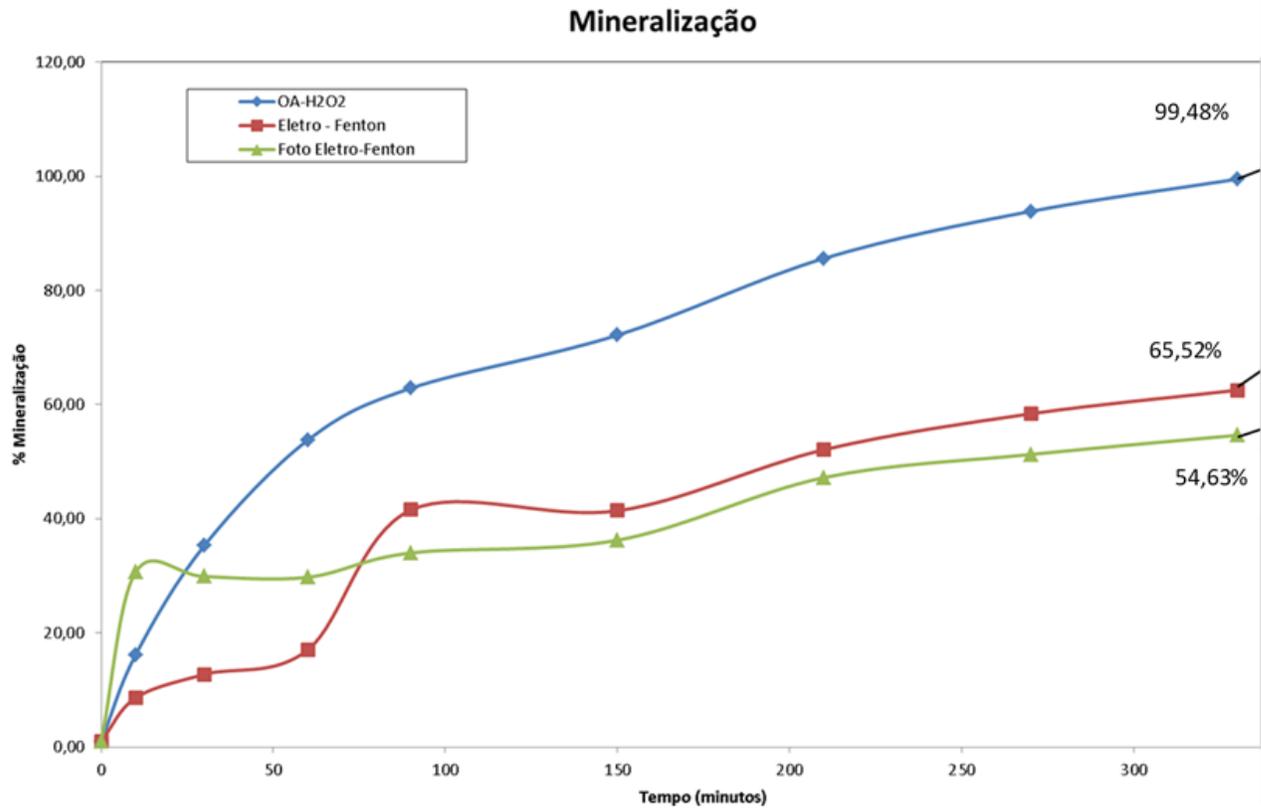


Figura 24: Gráfico de mineralização comparativo dos processos oxidativos avançados utilizando água cinza – testes iniciais.



Para degradação, os resultados obtidos tiveram um excelente decaimento para todas as curvas, mas para o método OA-H₂O₂, apresentou um melhor comportamento, com 88,53% de degradação em 320 minutos de processo.

Na mineralização dos compostos, no mesmo método obteve 99,48%. Assim, a oxidação anódica com eletrogeração de peróxido de hidrogênio foi escolhida para o planejamento experimental com água cinza.

Para o processo de ozonização foram realizados dois testes iniciais: um ensaio com a adição de H₂O₂ e outro ensaio sem essa adição conforme as Figuras 25 e 26.

Figura 25: Gráfico de mineralização da água cinza no processo de ozonização – testes iniciais.

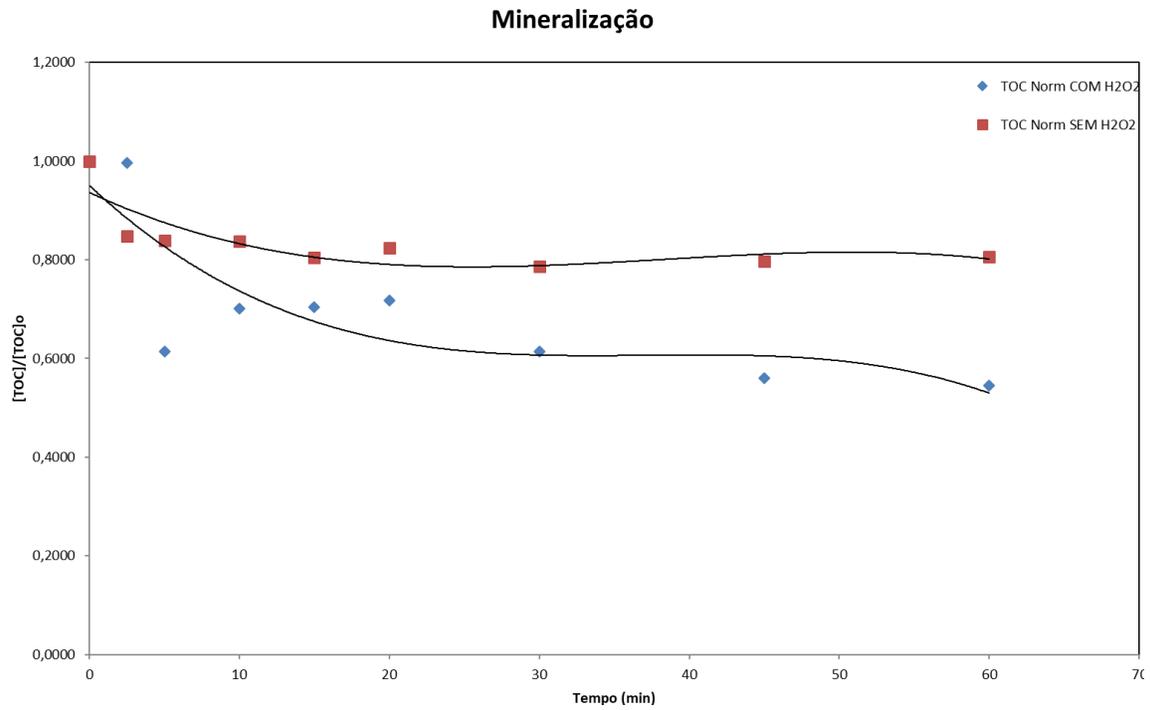
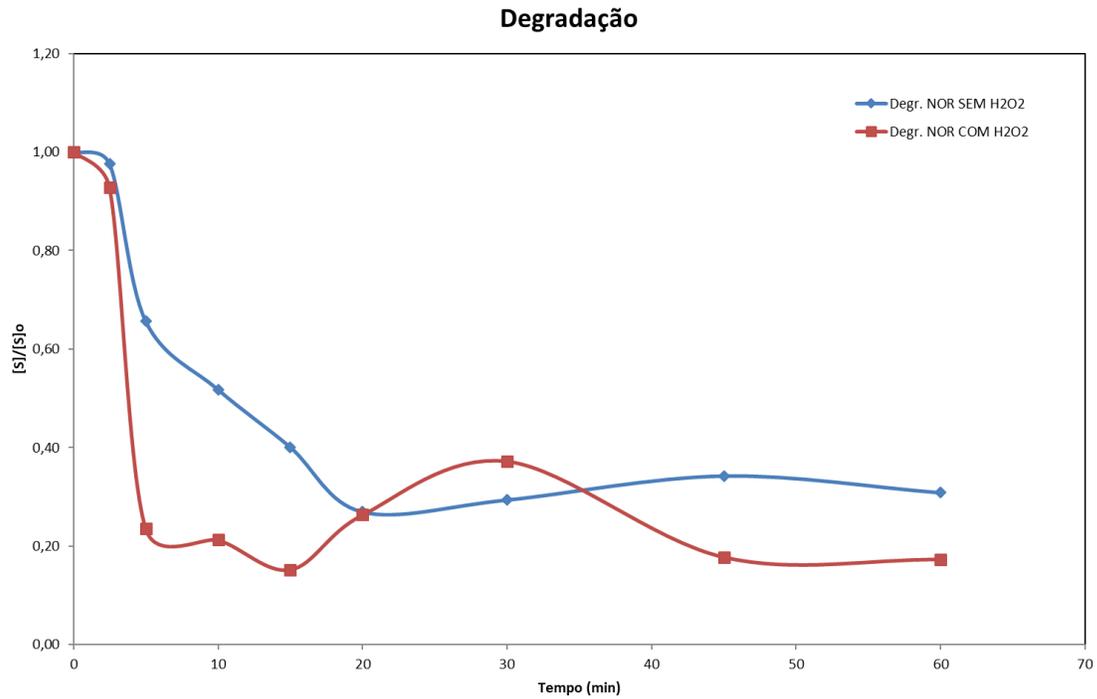


Figura 26: Gráfico de degradação da água cinza no processo de ozonização – testes iniciais.



Ambos os resultados, degradação e mineralização, com adição de H₂O₂, houve melhor desempenho durante um processo de 60 minutos.

4.2 Planejamento experimental fatorial 2³: OA-H₂O₂.

O planejamento experimental fatorial foi utilizado para avaliar o efeito das variáveis (fatores) nas respostas mineralização e degradação dos surfactantes e matéria orgânica presentes na água cinza.

4.2.1 Análise de regressão e avaliação dos resíduos do modelo estatístico do processo OA-H₂O₂.

A Tabela 10 apresenta as respostas observadas nos experimentos e previstas pelos modelos de degradação e mineralização com 95% de limite de confiança obtida para os 11 experimentos planejados.

Os resultados do modelo e os coeficientes de regressão linear $R^2 = 99,98\%$ e $R^2_{adj} = 99,89\%$ para degradação e $R^2 = 99,97\%$ e $R^2_{adj} = 99,87\%$ para mineralização, apresentaram um bom ajuste linear, com baixo erro experimental. O valor do coeficiente do R^2_{adj} superior a 95% sugere que menos de 5% das variações totais não podem ser explicadas pelo modelo matemático (THIRUGNANASAMBANDHAM et al. 2015).

A variável tempo apresentou resultados mais significativos nas respostas (degradação e mineralização) e todas as variáveis avaliadas apresentaram efeito positivo na resposta, isto é, mostraram uma maior porcentagem de degradação na substância analisada.

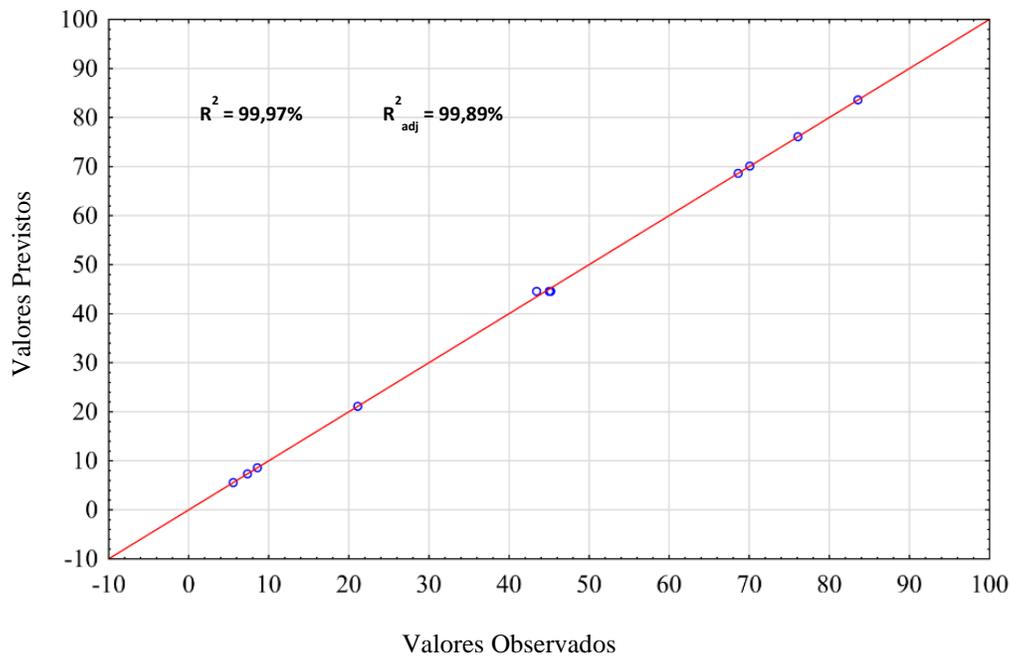
Tabela 10: Valores observados e previstos para as porcentagens de degradação e mineralização de surfactantes para o tratamento OA-H₂O₂ de 100 mL da solução de água cinza em Na₂SO₄ 0,050 M utilizando diferentes combinações do planejamento experimental projetado.

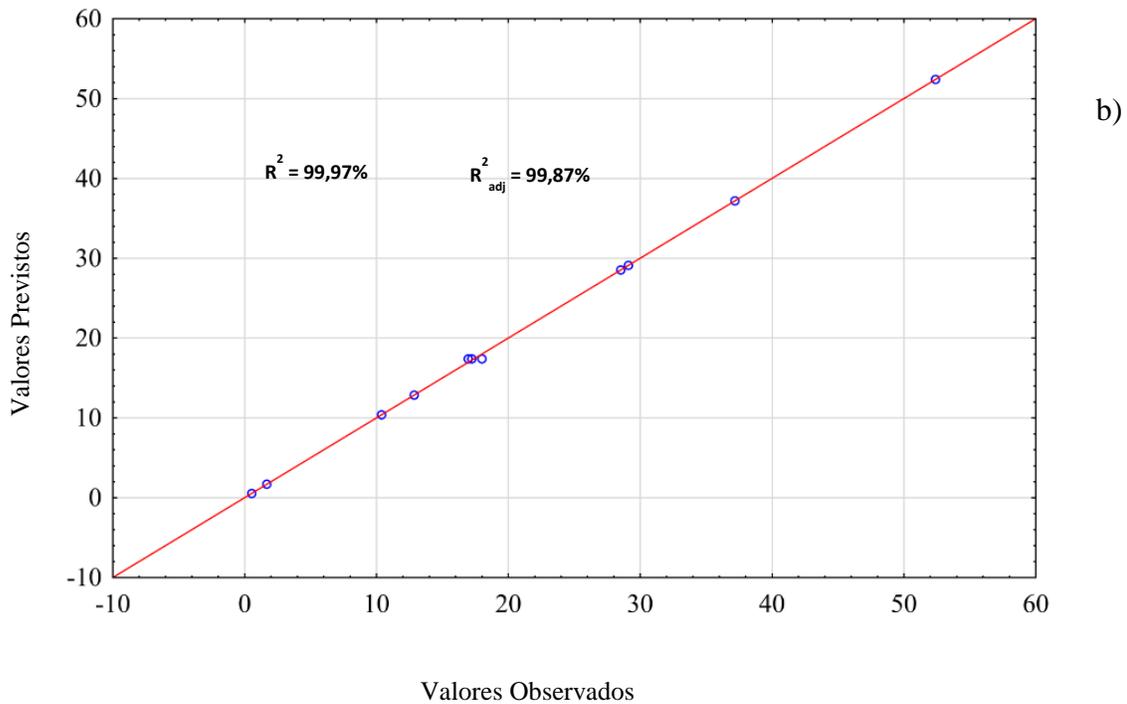
Exp.	[SA](mg L ⁻¹)	[J] (mA cm ⁻²)	Tempo (min)	% Degradação		% Mineralização	
				Observado	Previsto	Observado	Previsto
1	80	32,5	10	8,58	8,58	12,86	12,86
2	40	32,5	120	76,09	76,09	29,11	29,11

3	40	77,5	10	5,56	5,56	0,54	0,54
4	40	77,5	120	70,09	70,09	28,54	28,54
5	60	55	65	45,02	44,56	17,23	17,4
6	80	32,5	120	68,62	68,62	52,40	52,4
7	40	32,5	10	7,34	7,34	10,39	10,39
8	80	77,5	10	21,11	21,11	1,69	1,69
9	80	77,5	120	83,59	83,59	37,18	37,18
10	60	55	65	45,21	44,56	16,96	17,4
11	60	55	65	43,45	44,56	18,01	17,4

Nas Figuras 27 a) e 27 b) os pontos são os resíduos, enquanto que a linha são os valores esperados pelo modelo. Quando os resíduos estiverem próximos a linha, o erro experimental será menor.

Figura 27: Gráficos residuais para as respostas de porcentagem do processo de OA-H₂O₂: (a) degradação da água cinza (b) mineralização da água cinza.





Nas Figuras 27 a) e 27 b) apresentam um comportamento linear com baixo erro experimental, pois os pontos estão próximos da linha do modelo estatístico. O erro (resíduos) têm uma baixa contribuição, isso nos mostra que o conjunto de dados está satisfatório em nível de confiança de 95%.

Nas Tabelas 11 e 12 são apresentados os resultados da análise de variância (ANOVA), uma ótima ferramenta importante que permite identificar a influência de cada variável independente estudada e suas interações. A soma dos quadrados (SQ) mede a influência da variável correspondente na variação da resposta valores obtidos na tabela de planejamento fatorial, os graus de liberdade (GL), correspondem ao número de colunas de respostas obtidas, e a média dos quadrados (QM) está relacionada à razão entre SQ e GL. O F-valor corresponde à razão entre SQ e SQ residual (erro) gerado a partir do modelo de previsão (aqui 0,9331 para $Y_{\%Deg}$ e 0,2973 para $Y_{\%Min}$), enquanto o valor-p é obtido como uma função estatística do valor-F considerando os graus de liberdade dos valores de QM e o erro (SQ). Valores F altos e valores p baixos (inferiores a 0,05) evidenciam que o modelo estatístico é significativo com um nível de probabilidade de 95%. Um p-valor menor que 0,05 pode ser interpretado como tendo menos de 5% de probabilidade da hipótese nula de influência da variável, ou sinergismo entre as variáveis na degradação e mineralização respostas verdadeiras (KUSHWAHA et al. 2010).

Tabela 11: Análise de variância (ANOVA) da degradação de água cinza do processo de OA-H₂O₂.

$Y_{\%Deg}$					
Fator	SQ	GL	QM	F-valor	p-valor
Curvatr.	8,1903	1	8,1903	8,7775	0,09754
(1) X[SA]	65,094	1	65,094	69,761	0,01403
(2) Xj	48,610	1	48,610	52,095	0,01866
(3) Xt	8179,2	1	8179,2	8765,6	0,00011
1 * 2	155,58	1	155,58	166,74	0,00594
1 * 3	14,472	1	14,472	15,510	0,05884
2 * 3	0,39605	1	0,39605	0,42444	0,58159
1*2*3	5,5444	1	5,5444	5,9420	0,13503
Erro	1,8662	2	0,93310		
Total SQ	8478,9	10			

Tabela 12: Análise de variância (ANOVA) da mineralização de água cinza do processo de OA-H₂O₂.

$Y_{\%Min}$					
Fator	SQ	GL	QM	F-valor	p-valor
Curvatr.	38,281	1	38,281	128,76	0,00768
(1) X[SA]	157,97	1	157,97	531,37	0,00188
(2) Xj	169,37	1	169,37	569,70	0,00175
(3) Xt	1852,9	1	1852,9	6232,4	0,00016
1 * 2	31,880	1	31,880	107,23	0,00920
1 * 3	100,18	1	100,18	336,97	0,00295
2 * 3	3,4191	1	3,419	11,500	0,07704
1*2*3	22,211	1	22,211	74,710	0,01312
Erro	0,59460	2	0,29730		
Total SQ	2376,8	10			

4.2.2 Porcentagem de degradação e mineralização da água cinza: OA-H₂O₂.

Na Figura 28 a) e 28 b) apresentado o gráfico para os resultados de mineralização e degradação da água cinza com 95% de confiança. Para degradação, houve interação entre as variáveis densidade de corrente (J) e concentração de surfactante. Para a mineralização, as variáveis estatisticamente significativas foram: tempo, densidade de corrente (J), concentração de surfactante e a interação significativa foi entre as variáveis tempo e concentração de surfactante. No item 7.3 do APÊNDICE também apresenta gráficos mostrando as interações significativas dos processos.

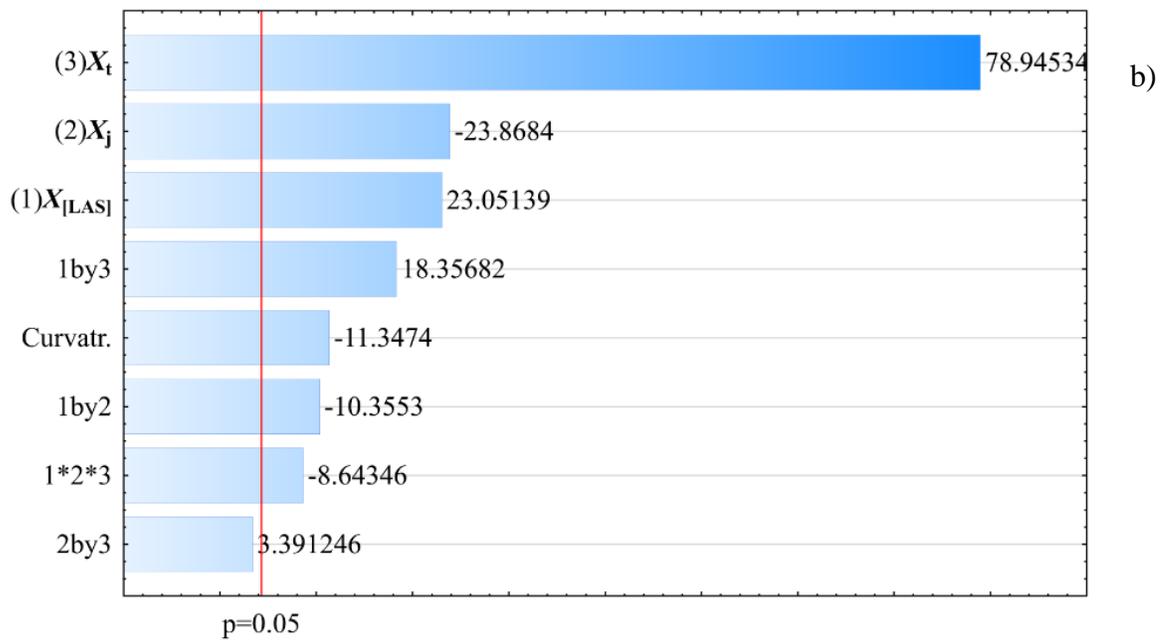
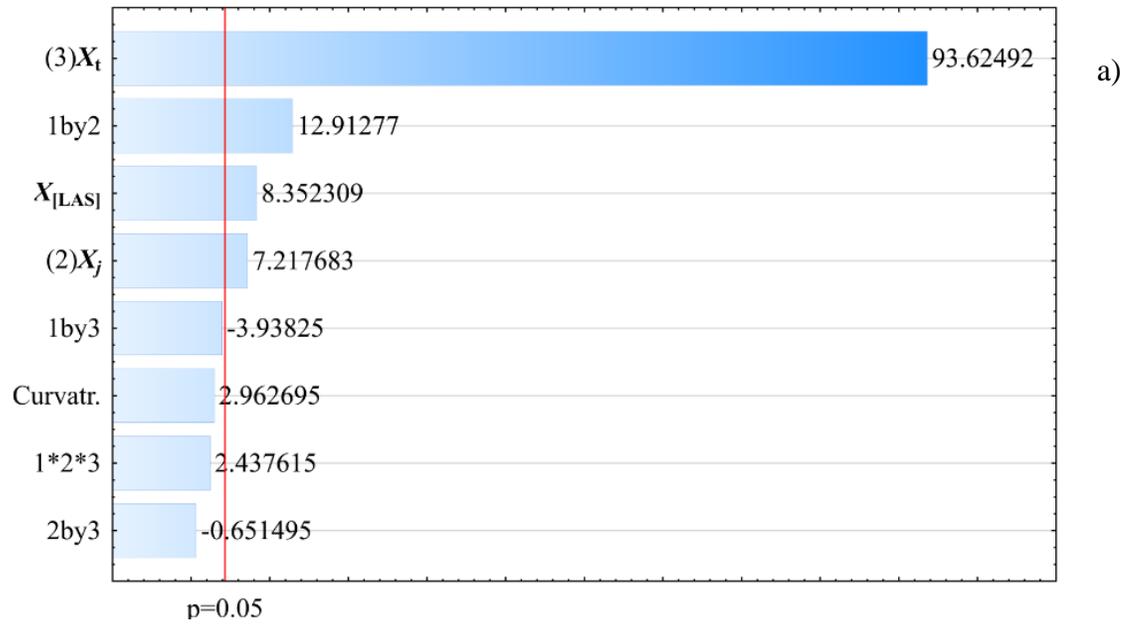
Todas as variáveis avaliadas, exceto a densidade de corrente, tiveram efeito positivo nas respostas. O efeito negativo da variável de densidade de corrente na resposta de mineralização pode ser justificado pela extensão gradualmente maior em que algumas reações faradaicas laterais ocorrem (significando reações menos produtivas para produção do radical HO•) na superfície do ânodo BDD, inibindo assim a formação de HO•.

Além disso, o acúmulo em excesso de H₂O₂ no cátodo pode ser prejudicial, uma vez que ocorre a reação na superfície do ânodo diretamente ou através do radical HO•, produzindo o radical hidroperoxila mais fraco (HO₂•) conforme a Equação 24. De modo geral, isso, reduz a taxa de oxidação da matéria orgânica presente na ACc (GHANBARI et al. 2019).



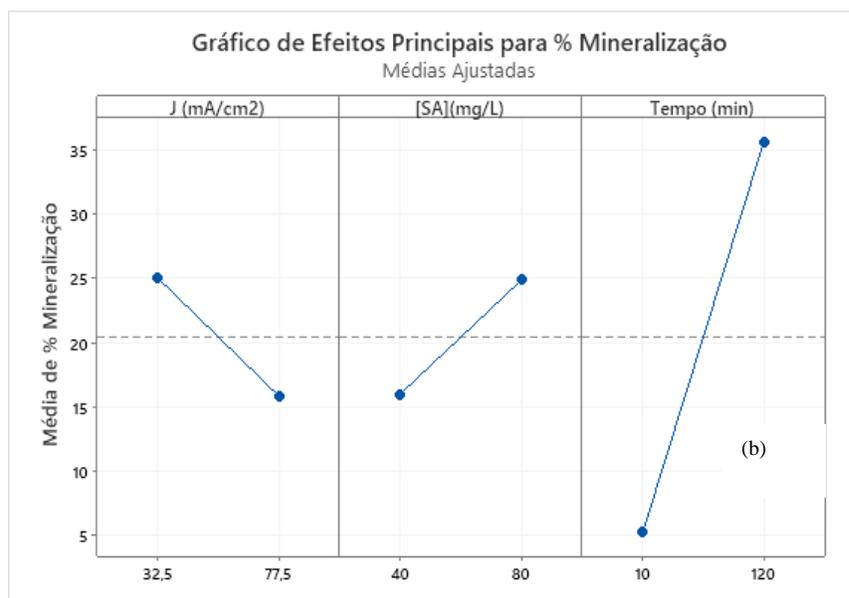
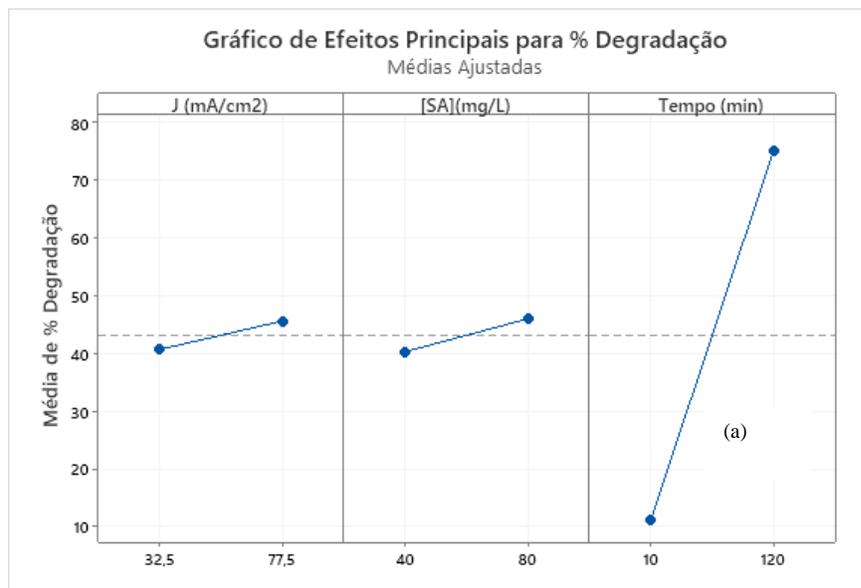
Na Figura 28, em que os gráficos de Pareto denotam a influência das variáveis independentes e suas interações com as respostas. Neste caso é considerado influente, conforme relatado em outros estudos que assumem o tempo de reação como variável independente de um modelo de fator estatístico (THIRUGNANASAMBANDHAM et al. 2015).

Figura 28: a) Gráfico de Pareto para degradação da água cinza. (b) Gráfico de Pareto para mineralização da água cinza.



Na Figura 29 é mostrado os efeitos dos fatores e níveis nas respostas degradação e mineralização, sendo que a variável tempo apresenta um grande efeito em ambas as respostas. Como o processo de oxidação anódica não é espontâneo, o aumento do tempo de degradação influencia na remoção do surfactante.

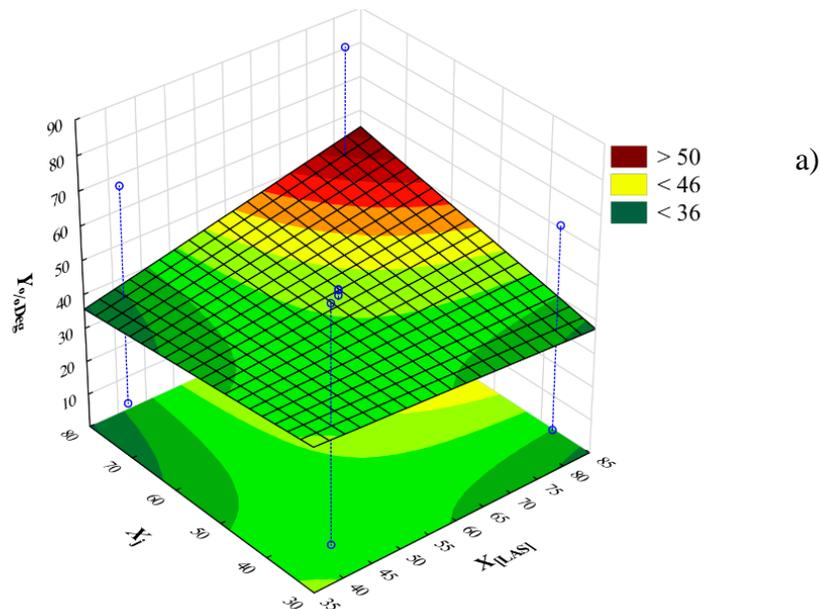
Figura 29: Gráfico de efeitos sobre a resposta de degradação da água cinza. (b) Gráfico de efeitos para mineralização da água cinza.

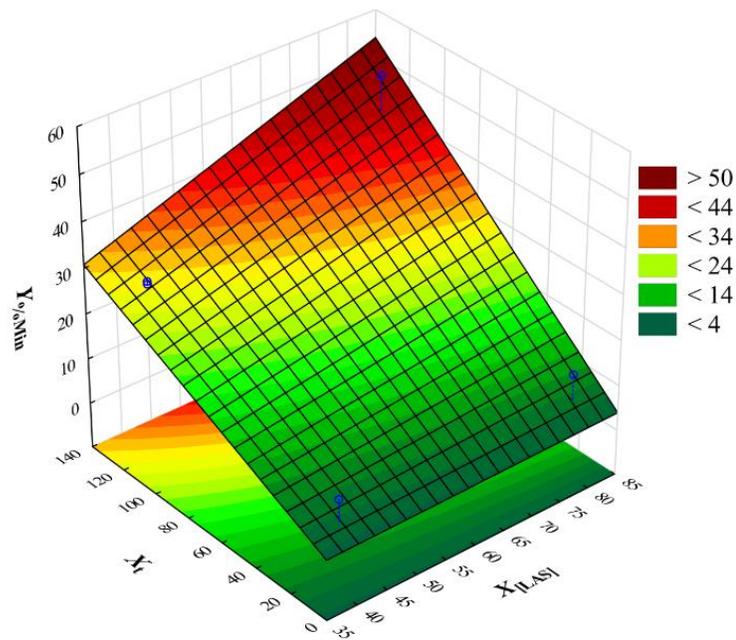


Na Figura 30 são mostradas as superfícies de resposta para degradação e mineralização das interações entre os fatores significativos. Sendo que para mineralização, no tempo de 120 min a concentração de surfactante $[SA] = 80 \text{ mg L}^{-1}$ e densidade de corrente $[J] = 32,5 \text{ mA cm}^{-2}$ apresentou a melhor resposta de 52,40%, já para degradação no tempo de 120 min, com a concentração de surfactante $[SA] = 40 \text{ mg L}^{-1}$ e densidade de corrente $[J] = 32,5 \text{ mA cm}^{-2}$ apresentou a melhor resposta em 76,09%.

Em relação ao sinergismo entre as variáveis independentes observadas no tratamento via OA-H₂O₂, tanto para degradação quanto para mineralização, os resultados de superfície de resposta foram calculados em $X_t = 65 \text{ min}$, revelando que a melhor resposta de degradação do LAS é obtida nos maiores valores das variáveis correlacionadas. No caso de $Y_{\% \text{ Min}}$, a superfície de resposta foi calculada em $X_j = 55 \text{ mA cm}^{-2}$, demonstrando também que as melhores respostas foram encontradas à medida que as variáveis correlacionadas aumentaram seus valores com um máximo de 80 mg L^{-1} de LAS.

Figura 30: Gráfico de superfície de resposta das interações significativas para degradação da água cinza. (b) Gráfico de superfície de resposta das interações significativas para mineralização da água cinza.





Com concentrações maiores de surfactante, ocorre uma maior degradação desses componentes, já não tem muita variação na degradação com densidades de corrente diferentes. Em relação aos modelos matemáticos do sistema, os sinais dos coeficientes de regressão estimados respondem pelo efeito dos fatores no processo. Os coeficientes positivos demonstram uma degradação maior com o aumento do dado valor da variável dentro da faixa testada. Os fatores de interação X_iX_j causam uma influência sinérgica ou antagônica se forem acompanhadas por coeficientes positivos ou negativos, respectivamente; O modelo gerado é apresentado pela Equações (25) e (26):

$$Y_{\%Deg} = 9,9644 - 0,19665X_{[SA]} - 0,33557X_j + 0,00761X_{[SA]}X_j - 0,00307 \times 65X_{[SA]} - 0,00220 \times 65X_j + 0,00003X_{[SA]}X_j \times 65 + 50,415 \quad \text{Equação (25)}$$

$$Y_{\%Min} = 15,755 + 0,01638X_{[SA]} - 0,16754.X_t + 0,00006 \times 55X_{[SA]} + 0,00692X_{[SA]}X_t + 0,00457 \times 55X_t - 0,00007X_{[SA]} \times 55X_t - 12,937 \quad \text{Equação (26)}$$

Ambas as equações apresentaram efeitos sinérgicos entres as variáveis de interação, favorecendo o processo de degradação e mineralização quando os dois fatores estão agrupados ([SA] e J para degradação e [SA] e t). Já a densidade de corrente apresentou efeito antagônico para os dois modelos.

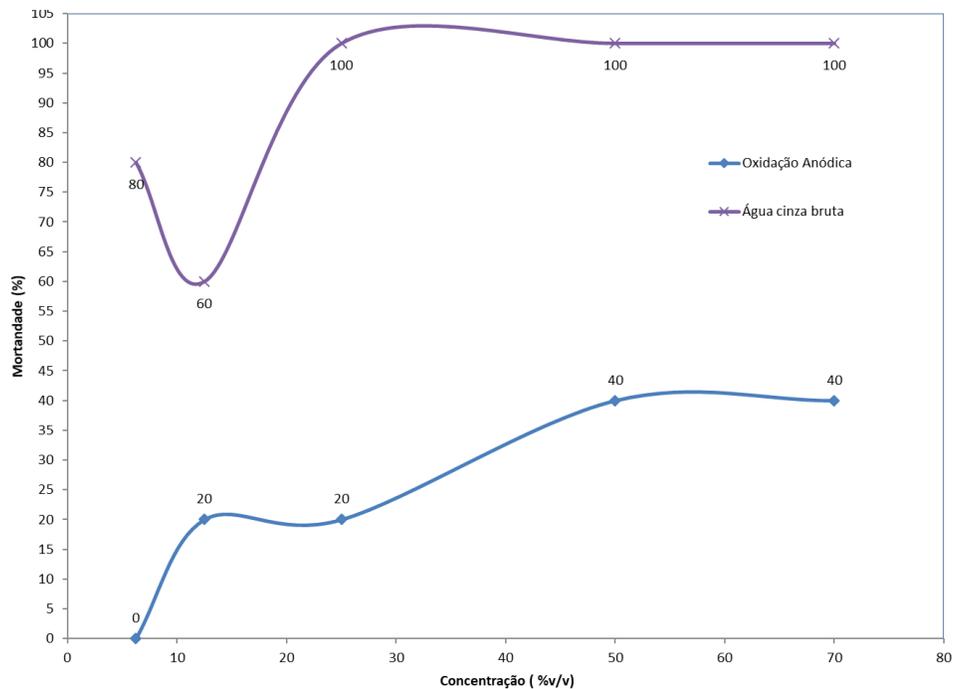
4.2.3 Toxicidade aguda para *Artemia salina*.

Foi avaliada a toxicidade dos produtos gerados do melhor tratamento eletroquímico e também da água cinza bruta.

Por fim, foram utilizados os valores de LC_{50} (concentração letal que provoca uma mortalidade de um organismo de teste em 50%) pelo modelo de probabilidade Spearman-Kärber utilizando o programa Minitab versão 19.

Foi utilizado uma solução de catalase para remover o H_2O_2 residual. A Figura 31 é apresentada a avaliação da toxicidade aguda dos melhores resultados da amostra degradada (mineralização 52,40% e degradação 76,09%), experimento 2 e 6 (média) em comparação com a água cinza clara bruta sem tratamento.

Figura 31: Avaliação da toxicidade aguda por *Artemia salina* das amostras: água cinza clara bruta antes e após o tratamento por OA- H_2O_2 .



As amostras dos melhores experimentos da Oxidação Anódica, apresentaram baixa toxicidade em todas as diluições, todas ficaram abaixo de 50% de mortalidade, já a amostra de água cinza bruta houve grande mortalidade acima dos 50% em todas as diluições e nas amostras tratadas. Os cálculos através do software Minitab versão 19 foi encontrada a LC_{50} e segundo o método de PERSOONE et al., (2003), foi feita a unidade tóxica e verificada a classe de toxicidade, conforme Tabela 13.

Tabela 13: Classificação da toxicidade aguda para *Artemia salina* para amostra água cinza bruta e água tratada.

Amostras	CL_{50}	UT	Classe
Água cinza bruta	4,01	24,90	IV
Oxidação Anódica	86,70	1,15	III

Apesar de apresentar baixos níveis de mortalidade, as soluções analisadas tratadas apresentaram toxicidade aguda, classe III, segundo a metodologia apresentada.

4.3 Planejamento experimental fatorial 2³: Fotoeletro-Fenton (FEF).

4.3.1 Análise de regressão e avaliação dos resíduos do modelo estatístico do processo FEF.

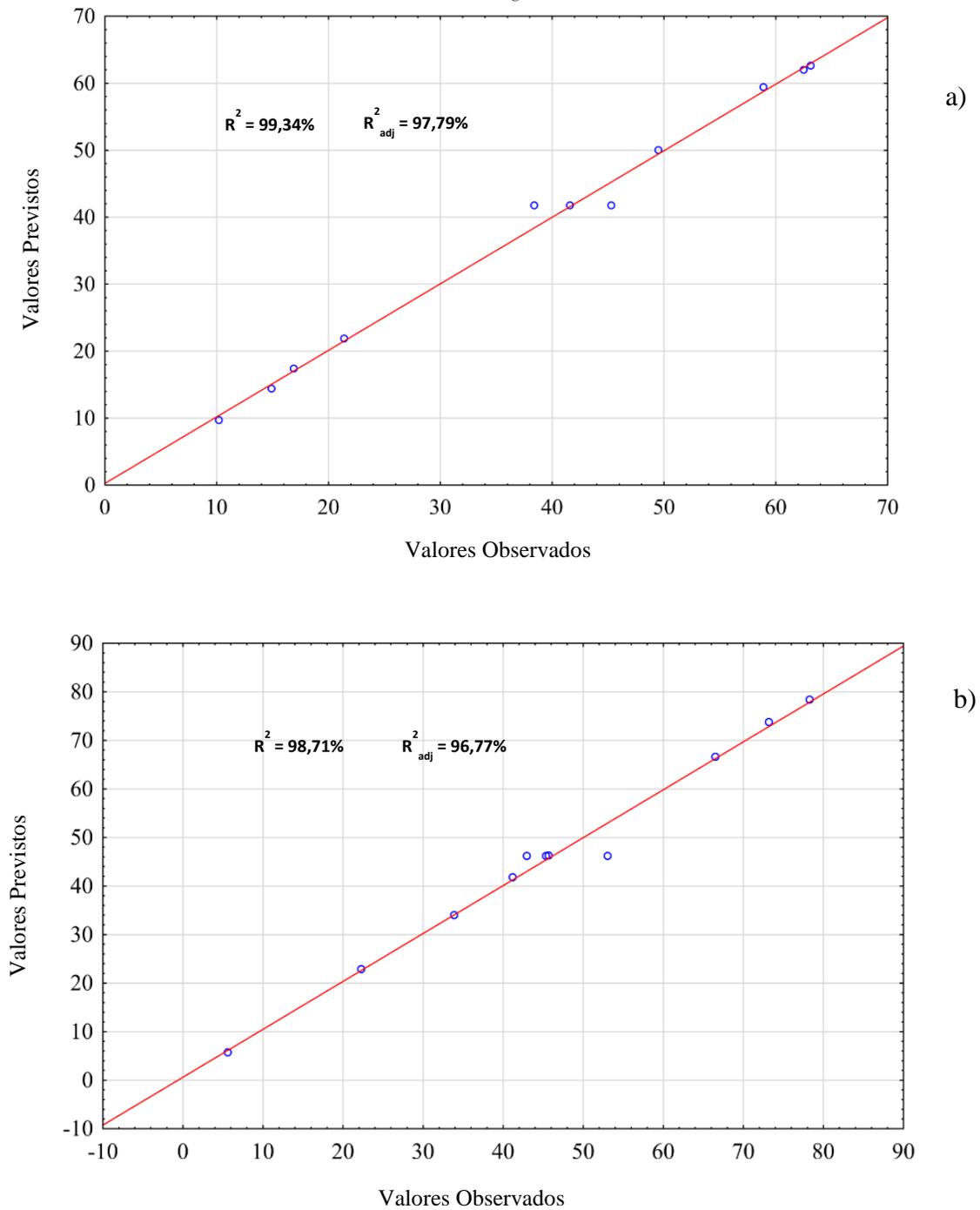
Na Tabela 14 é apresentada as respostas observadas nos experimentos e previstas pelos modelos de degradação e mineralização com 95% de limite de confiança obtida para os 11 experimentos planejados. Na Figura 32 são apresentadas as respostas de mineralização e degradação dos experimentos em comparação com os resultados do modelo e os coeficientes de regressão linear $R^2 = 0,9938$ e $R^2_{adj} = 0,9779$ para degradação e $R^2 = 0,9871$ e $R^2_{adj} = 0,9677$ para mineralização revelando uma grande robustez no modelo polinomial, bem como um baixo erro experimental. A variável tempo apresentou um maior efeito nas respostas (degradação e mineralização) e todas as variáveis avaliadas apresentaram efeito positivo na resposta.

Tabela 14: Valores observados e previstos para as porcentagens de degradação e mineralização de surfactantes para o tratamento FEF de 100 mL da solução de água cinza em Na_2SO_4 0,050 M utilizando diferentes combinações do planejamento experimental projetado.

Exp.	[Fe ²⁺](mg L ⁻¹)	[J] (mA cm ⁻²)	Tempo (min)	% Degradação		% Mineralização	
				Observado	Previsto	Observado	Previsto
1	5	77,5	120	63,12	62,62	78,28	78,04
2	25	32,5	120	62,50	61,99	66,50	66,26
3	5	77,5	10	16,90	17,40	45,69	45,93
4	5	32,5	10	14,91	14,41	33,88	33,64
5	5	32,5	120	58,90	59,40	73,18	73,42
6	15	55	65	41,60	41,76	53,05	47,12
7	25	77,5	10	10,20	9,70	5,61	5,39
8	15	55	65	38,40	41,76	42,96	47,12
9	25	32,5	10	21,40	21,90	41,19	41,43
10	25	77,5	120	49,51	50,01	22,28	22,52
11	15	55	65	45,29	41,76	45,35	47,12

Nas Figuras 32 a) e 32 b) estão apresentados os gráficos residuais, valores esperados pelo modelo em relação aos resíduos. O uso do tratamento FEF revelou resultados de degradação e mineralização com comportamento linear com baixo erro experimental, mostrando um baixo erro experimental com 95% de confiança.

Figura 32: Gráficos residuais para as respostas de porcentagem do processo FEF: (a) degradação da água cinza (b) mineralização da água cinza.



Nas Tabela 15 e 16 são apresentados os resultados da análise de variância (ANOVA), para o processo FEF. Novamente foi verificado valores F altos e valores p baixos (inferiores a 0,05) que evidenciam um bom comportamento estatístico e significativo com um nível de probabilidade de 95%.

Tabela 15: Análise de variância (ANOVA) da degradação de água cinza do processo de FEF.

Y%Deg					
Fator	SQ	GL	QM	F-valor	p-valor
Curvatr	45,833	1	45,833	5,3302	0,10415
(1) X[Fe ²⁺]	13,056	1	13,056	1,5184	0,30563
(2) Xj	40,410	1	40,410	4,6995	0,11870
(3) Xt	3638,9	1	3638,9	423,19	0,00025
1 * 2	115,52	1	115,52	13,434	0,03511
1 * 3	12,005	1	12,005	1,3961	0,32250
2 * 3	0,0242	1	0,02420	0,00281	0,96103
Erro	25,796	3	8,5987		
Total SQ	3891,5	10			

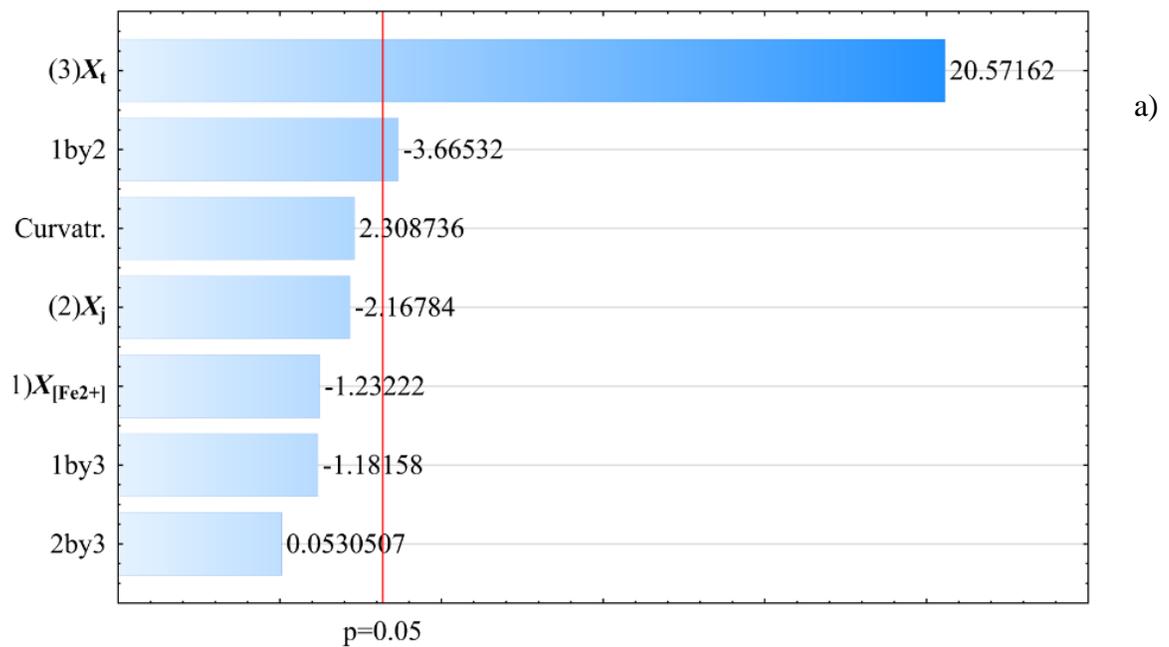
Tabela 16: Análise de variância (ANOVA) da mineralização de água cinza do processo de FEF.

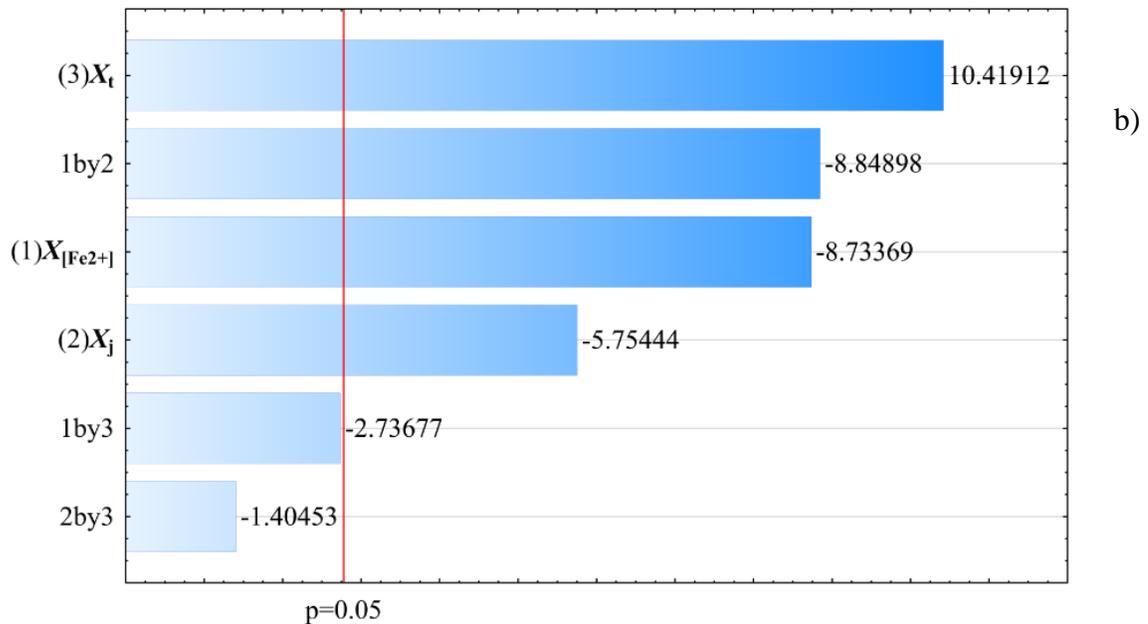
Y%Min					
Fator	SQ	GL	QM	F-valor	p-valor
(1) X[Fe ²⁺]	1138,8	1	1138,8	76,277	0,00095
(2) Xj	494,39	1	494,39	33,114	0,00452
(3) Xt	1620,8	1	1620,8	108,56	0,00048
1 * 2	1169,1	1	1169,1	78,304	0,00090
1 * 3	111,82	1	111,82	7,4899	0,05208
2 * 3	29,453	1	29,453	1,9727	0,23285
Erro	59,721	4	14,930		
Total SQ	4624,1	10			

4.3.2 Porcentagem de degradação e mineralização da água cinza: FEF.

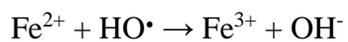
Na Figura 33 a) e 33 b) são mostrados os gráficos para os resultados de mineralização e degradação da água cinza com 95% de confiança. Em ambos os gráficos, a variação tempo apresenta um maior efeito nas respostas. Para degradação, houve interação entre as variáveis densidade de corrente (J) e concentração de ferro (II). Para a mineralização as variáveis estatisticamente significativas foram: tempo, densidade de corrente (J), concentração de ferro (II) e a interação entre densidade de corrente e concentração de ferro (II).

Figura 33: Gráfico de Pareto para degradação da água cinza. (b) Gráfico de Pareto para mineralização da água cinza.



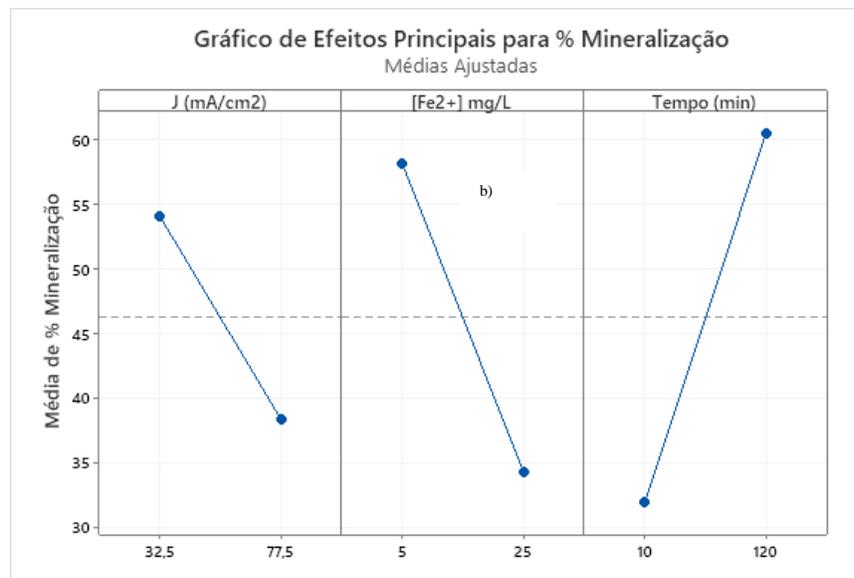
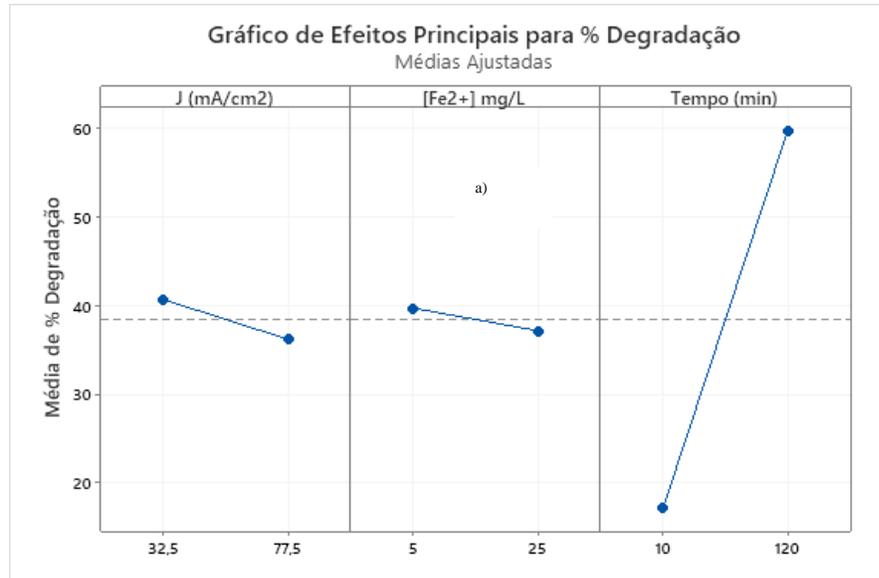


Na Figura 34 é mostrado os efeitos dos fatores e níveis nas respostas degradação e mineralização, sendo que a variável tempo apresenta um maior impacto nas duas respostas, mas na mineralização houve um maior efeito nos resultados da resposta com a variação dos fatores. Pois quanto maior for o tempo desse processo, mais radicais HO[•] serão produzidos e maiores taxas de concentrações de ferro II serão regeneradas. No entanto altas concentrações de Fe²⁺ em sistema de Fenton podem reduzir a quantidade de radical HO[•] disponível no meio reacional conforme a reação 27 (CORDEIRO et al. 2018):



Equação (27)

Figura 34: a) Gráfico dos efeitos sobre a resposta de degradação da água cinza. (b) Gráfico dos efeitos para mineralização da água cinza.

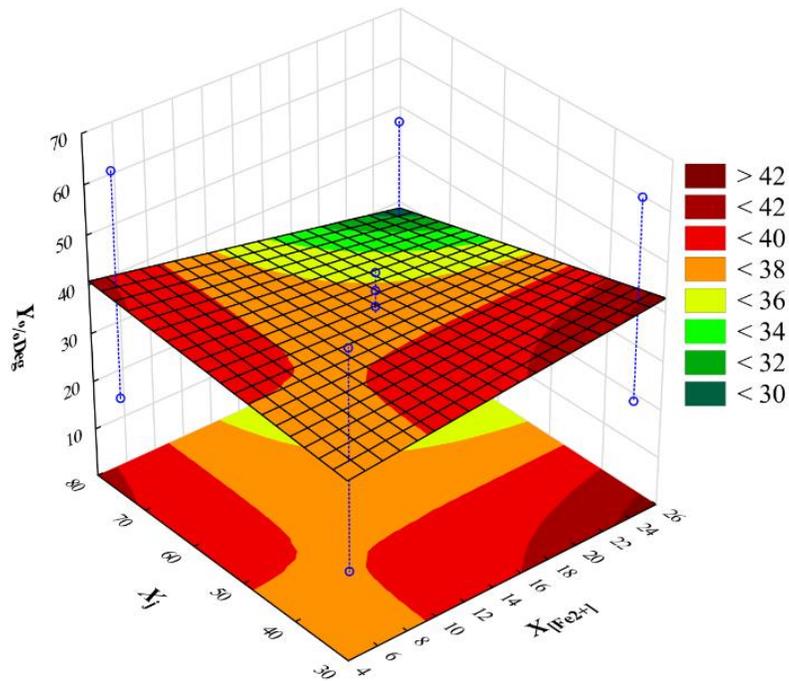


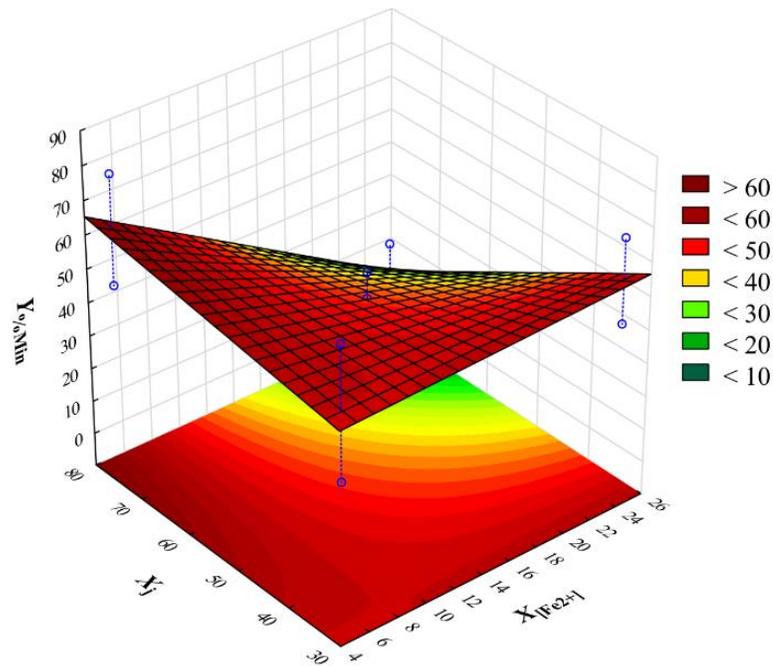
As superfícies de resposta para as interações mais significativas entre as variáveis de planejamento fatorial do processo FEF no tratamento da água cinza, considerando $X_t = 65$ min, são mostradas na Figura 35. Em um tempo de eletrólise de 120 min, usando $[Fe^{2+}] = 5$ mg L⁻¹ e densidade de corrente $j = 77,5$ mA cm², as melhores respostas para degradação sendo 63,12% e

78,28% respectivamente. De forma ambígua, a superfície de resposta da Figura 35 sugere que uma diminuição em X_j levaria a uma maior taxa de degradação do LAS, considerando que a faixa de concentração ótima está entre 14 e 22 mg L^{-1} para a variável $X_{[\text{Fe}^{2+}]}$.

Uma superfície de resposta distinta é observada para mineralização na Figura 35 b), sendo que os melhores índices de mineralização da água cinza são obtidos nos maiores valores de X_j e nos menores valores de $X_{[\text{Fe}^{2+}]}$. Esses melhores resultados obtidos em baixa corrente densidade são consistentes com as relatadas por outros autores em sistemas de tratamento semelhantes (GUELF I et al., 2019).

Figura 35: (a). Gráfico de superfície de resposta das interações significativas para degradação da água cinza. (b) Gráfico de superfície de resposta das interações significativas para mineralização da água cinza.





Com o aumento da concentração de ferro reduziu a taxa de remoção de surfactantes, esse efeito negativo pode ser explicado pelo aumento da taxa de reação dos resíduos que ocorre entre os radicais HO^{\bullet} e o excesso dos íons ferrosos formados na reação (PANIZZA, et al., 2013).

Em relação aos modelos matemáticos do sistema, os sinais dos coeficientes de regressão estimados respondem pelo efeito dos fatores: concentração de ferro II e densidade de corrente no processo. O modelo gerado está apresentado pela Equações (28) e (29):

$$Y_{\%Deg} = 3,4389 + 0,94591X_{[Fe^{2+}]} + 0,15055X_j - 0,01689X_{[Fe^{2+}]}X_j - 0,00223 \times 65X_{[Fe^{2+}]} + 0,00004 \times 65X_j + 27,218 \quad \text{Equação (28)}$$

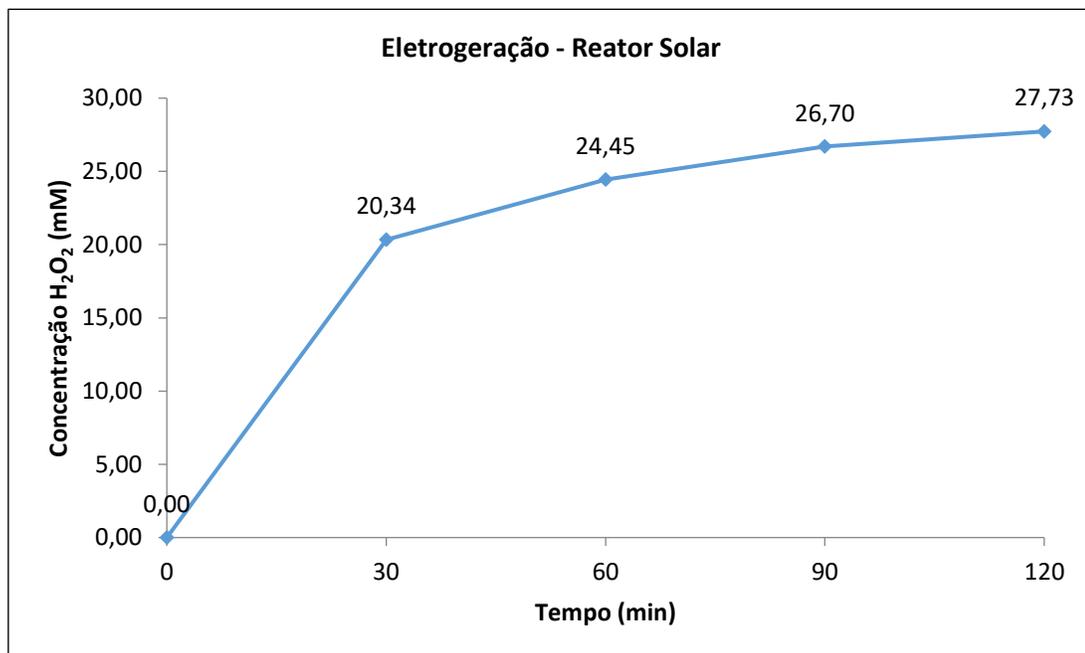
$$Y_{\%Min} = 9,9744 + 2,2037X_{[Fe^{2+}]} + 0,55731X_j - 0,05373X_{[Fe^{2+}]}X_j - 0,00680 \times 65X_{[Fe^{2+}]} - 0,00155 \times 65X_j + 28,992 \quad \text{Equação (29)}$$

Ambas as equações apresentaram efeitos antagônicos entre as variáveis sinérgicas, não favorecendo as respostas avaliadas, quando os dois fatores estão agrupados. No entanto, todas as variáveis individuais mostraram aumento proporcional a eficiência de degradação e mineralização.

4.3.3 Porcentagem de degradação e mineralização da água cinza no sistema Fotoeletro-Fenton solar (FEFS).

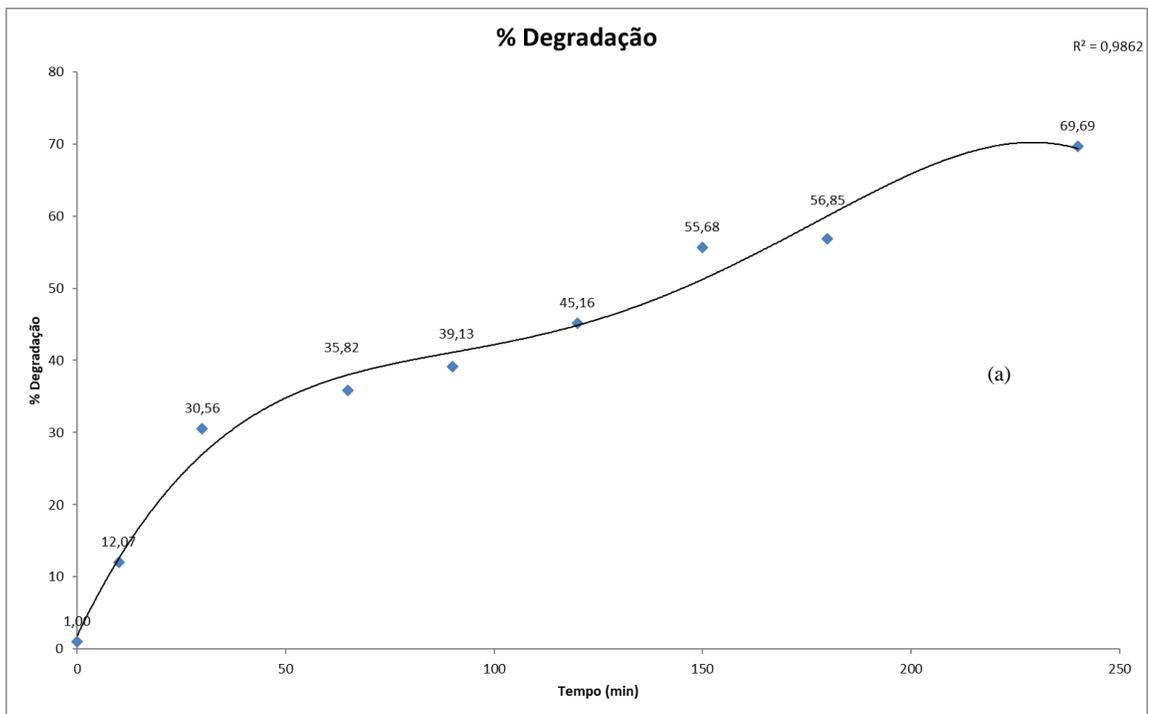
As melhores condições otimizadas da reação Fotoeletro-Fenton (tempo de 120 min e concentração de ferro (II) $[\text{Fe}^{2+}] = 5 \text{ mg L}^{-1}$ e densidade de corrente $[\text{J}] = 77,5 \text{ mA cm}^{-2}$) apresentaram as melhores respostas para degradação e mineralização, sendo 63,12% e 78,28% respectivamente. Foram utilizadas em um reator solar piloto com eletrodo tipo filtro prensa, sendo o ânodo com platina e o cátodo com PTFE. Inicialmente, foi realizado teste de eletrogeração de H_2O_2 no reator solar para avaliar a operação da célula montada, conforme a Figura 36.

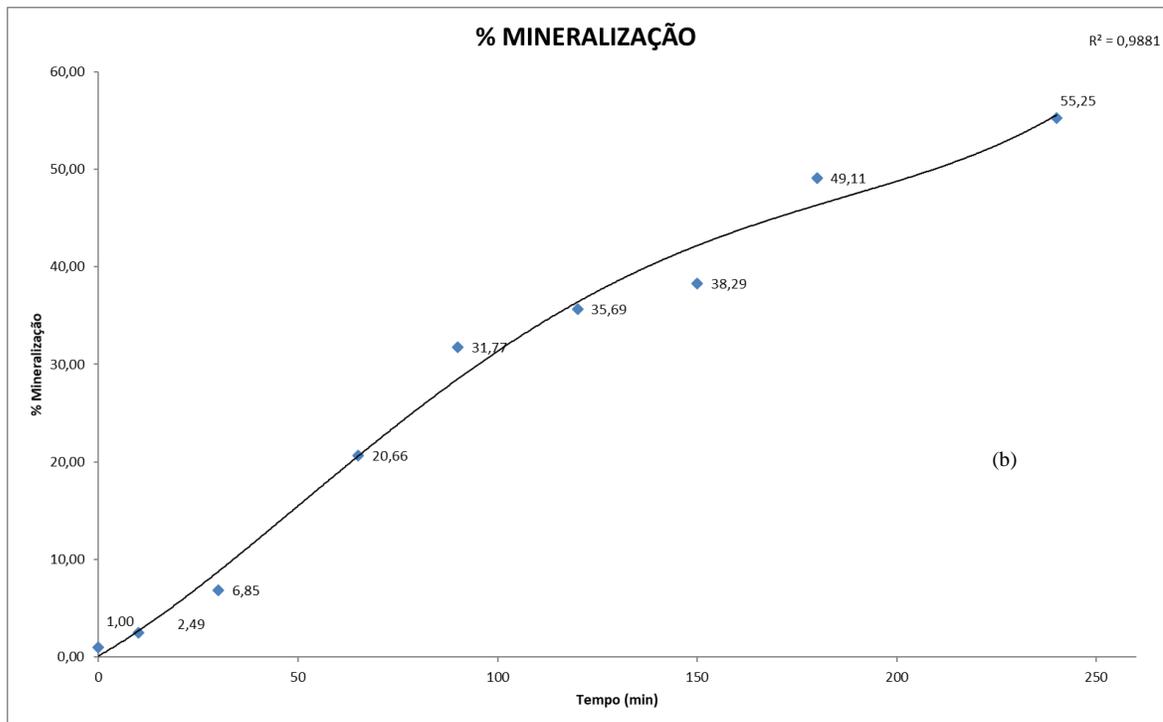
Figura 36: Eletrogeração de H_2O_2 (triplicata) na célula eletrolítica no reator solar piloto.



A intensidade solar média medida foi de $37,4 \text{ W m}^{-2}$ durante a realização dos experimentos. Na Figura 37 estão demonstrados os gráficos de degradação e mineralização utilizando a técnica FEFS.

Figura 37: (a). Porcentagem de degradação de água cinza no processo Fotoeletro-Fenton solar. (b) Porcentagem de mineralização de água cinza no processo Fotoeletro-Fenton solar.





Os resultados apresentados na Figura 37, demonstraram perfis satisfatórios de com aproximadamente 70% de remoção de LAS, e 55% de mineralização após 240 minutos de tratamento. Esses resultados são muito promissores para tratar água cinza e atingir taxas de remoção próximas aos obtidos em escala de bancada, mostrando que o planejamento fatorial é uma ferramenta útil para otimizar esses experimentos baseados para tratar águas residuais reais.

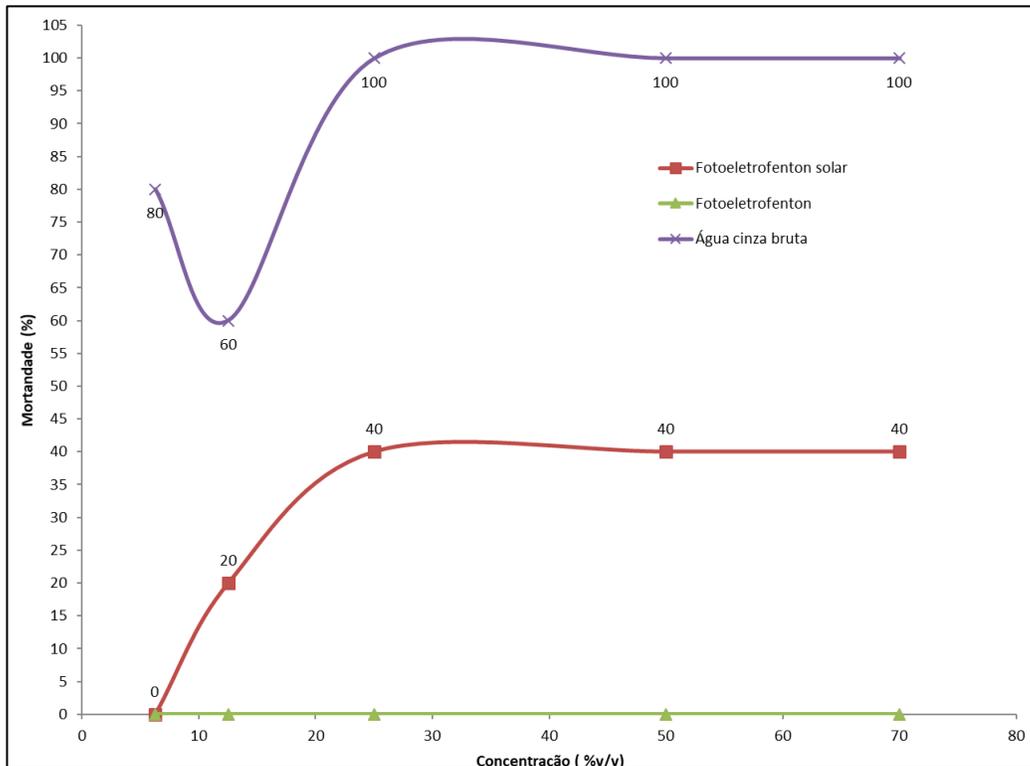
Já o consumo médio estimado, método utilizado por LANZALACO et al., (2017) foi de $0,32 \text{ kWh (kg TOC)}^{-1}$, que pode ser interpretado como a energia necessária para remover 1 m^3 de efluente contendo até 1000 mg L^{-1} de TOC. Este baixo valor é indicativo de viabilidade do processo, comparado com dados da literatura.

4.3.4 Toxicidade aguda para *Artemia salina*.

Foi avaliada a toxicidade dos produtos gerados dos tratamentos eletroquímicos e também da água cinza bruta. Por fim, foram utilizados os valores de LC_{50} (concentração letal que provoca uma mortalidade de um organismo de teste em 50%) pelo modelo de probabilidade Spearman-Kärber utilizando o programa Minitab versão 19. Foi utilizado uma solução de catalase para remover o

H₂O₂ residual. A Figura 38 é apresentado a avaliação da toxicidade aguda dos melhores resultados das amostras degradadas.

Figura 38: Avaliação da toxicidade aguda por *Artemia salina* das amostras: das amostras: água cinza clara bruta, Fotoeletro-Fenton solar e Fotoeletro-Fenton.



As amostras dos melhores experimentos do Fotoeletro-Fenton, foram totalmente atóxicas nas três diluições, já a amostra de água cinza bruta houve grande mortalidade, acima dos 50% em todas as diluições e nas amostras tratadas, todas ficaram abaixo de 50% de mortalidade. Através dos cálculos através do software Minitab versão 19 foi calculado a LC₅₀ e segundo o método de PERSOONE et al., (2003), foi calculado a unidade tóxica e verificado a classe de toxicidade, conforme Tabela 17.

Tabela 17: Classificação da toxicidade aguda para *Artemia salina* para amostra água cinza bruta e água tratada.

Amostras	CL ₅₀	UT	Classe
Água cinza bruta	4,01	24,90	IV
Fotoeletro-Fenton	atóxico	atóxico	I
Fotoeletro-Fenton solar	73,87	1,35	III

A classificação de toxicidade para as unidades tóxicas encontradas (LC₅₀) nos testes foram analisados segundo o sistema de classes apresentado por PERSOONE et al. (2003) sendo: Os resultados para FEF se apresentou classe III, apresentando toxidade aguda e já para FEFS se apresentou atóxico.

4.4 Planejamento experimental fatorial 2⁴: O₃/H₂O₂.

4.4.1 Análise de regressão e avaliação dos resíduos do modelo estatístico do processo de O₃/H₂O₂.

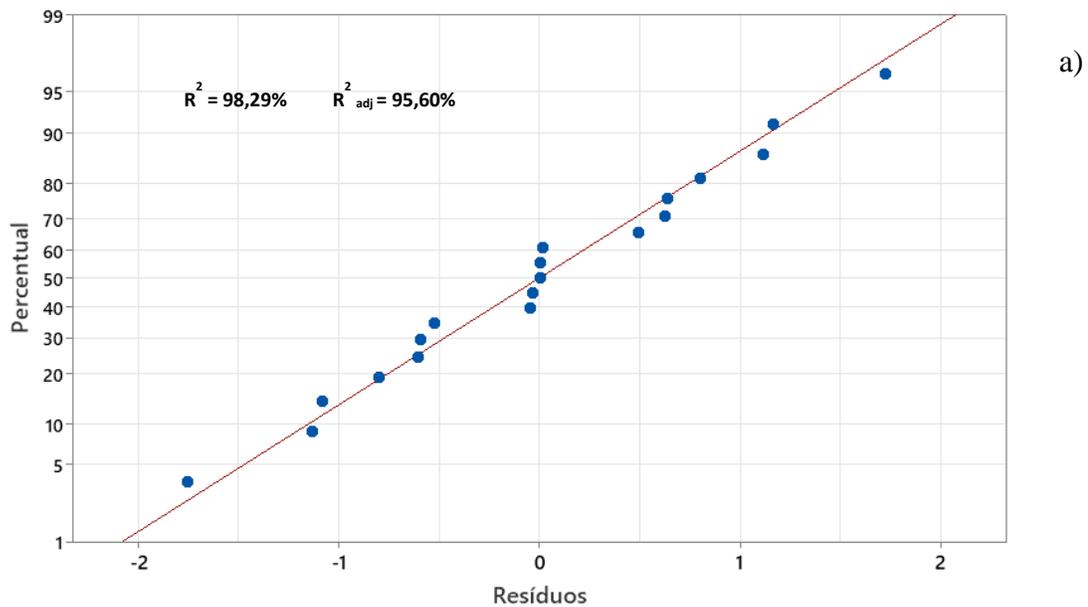
Na Tabela 18 é apresentado as respostas observadas nos experimentos e previstas pelos modelos de degradação e mineralização com 95% de limite de confiança obtida para os 19 experimentos planejados. Já na Figura 39 apresenta as respostas de mineralização e degradação dos experimentos em comparação com os resultados do modelo e os coeficientes de regressão linear $R^2 = 98,29\%$ e $R^2_{adj} = 95,60\%$ para degradação e $R^2 = 98,76\%$ e $R^2_{adj} = 96,80\%$ para mineralização apresentando um comportamento linear, com baixo erro experimental. A variável tempo apresentou uma maior amplitude nas respostas (degradação e mineralização).

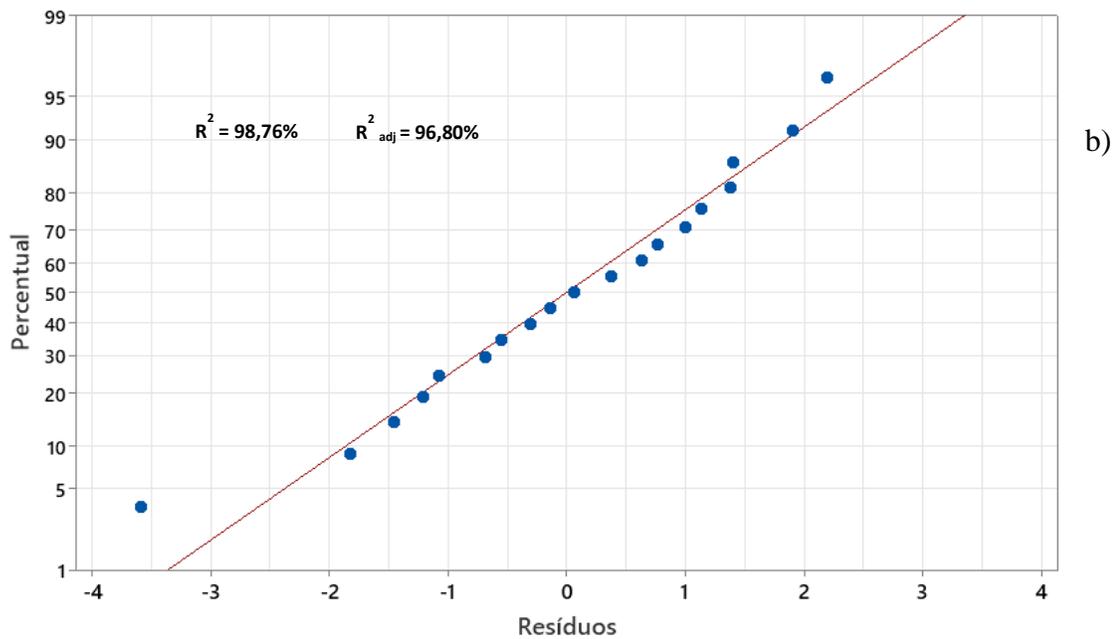
Tabela 18: Valores observados e previstos para as porcentagens de degradação e mineralização de surfactantes para o tratamento através de O₃/H₂O₂ da solução de água cinza utilizando diferentes combinações do planejamento experimental projetado.

Experimentos	[O ₃] (mg L ⁻¹)	[H ₂ O ₂] (mg L ⁻¹)	pH	Tempo (min)	% Degradação		% Mineralização	
					Observado	Previsto	Observado	Previsto
1	16	10	4	10	71,12	70,4950	45,83	45,2019
2	16	10	12	10	68,23	69,9825	20,74	19,6069
3	44	10	4	10	66,67	67,2625	28,49	28,4244

4	44	10	12	10	72,50	70,7800	16,65	18,4769
5	16	50	4	10	70,30	70,2850	45,65	46,7219
6	16	50	12	10	66,30	65,1875	20,13	20,8194
7	44	50	4	10	68,20	68,2475	20,24	19,8619
8	44	50	12	10	66,10	67,1800	10,99	9,6069
9	16	10	4	60	79,20	78,7100	51,57	52,1244
10	16	10	12	60	81,60	80,9625	25,31	26,5169
11	44	10	4	60	76,00	76,5225	49,34	49,4794
12	44	10	12	60	82,20	82,8050	41,42	39,5194
13	16	50	4	60	78,80	79,9300	53,73	52,7319
14	16	50	12	60	77,60	77,5975	27,58	26,8169
15	44	50	4	60	80,10	78,9375	39,70	40,0044
16	44	50	12	60	80,60	80,6350	28,28	29,7369
17	30	30	8	35	62,40	63,2000	26,39	24,9900
18	30	30	8	35	63,20	63,2000	21,40	24,9900
19	30	30	8	35	64,00	63,2000	27,18	24,9900

Figura 39: Gráficos residuais para as respostas de percentagem de: (a) degradação da água cinza (b) mineralização da água cinza.





Nas Figuras 39 a) e 39 b) mostram boa correlação com baixo erro estatístico em relação aos dados experimentais e ao modelo calculado pelo programa, com nível de confiança de 95%.

Nas Tabelas 19 e 20 são apresentados os resultados da análise de variância (ANOVA), para o processo O_3/H_2O_2 . Valores F altos e valores p baixos (inferiores a 0,05) confirmam que o modelo utilizado é significativo com um nível de confiança de 95%. Para degradação as interações sinérgicas foram pH e concentração de ozônio e pH e concentração de peróxido apresentaram p valores abaixo de 0,05. Já para mineralização foram pH e concentração de ozônio e este com a concentração de H_2O_2 .

Tabela 19: Análise de variância (ANOVA) da degradação de água cinza do processo O_3/H_2O_2 .

Fonte	GL	SQ (Aj.)	QM (Aj.)	Valor F	Valor-P
Modelo	11	826,045	75,095	36,57	0,000
Linear	4	476,696	119,174	58,04	0,000
pH	1	1,404	1,404	0,68	0,436
$[O_3]$ (mg/L)	1	0,038	0,038	0,02	0,896
$[H_2O_2]$ (mg/L)	1	5,664	5,664	2,76	0,141
Tempo (min)	1	469,589	469,589	228,70	0,000
Interações de 2 fatores	6	49,473	8,246	4,02	0,046
pH* $[O_3]$ (mg/L)	1	16,241	16,241	7,91	0,026
pH* $[H_2O_2]$ (mg/L)	1	21,022	21,022	10,24	0,015
pH*Tempo (min)	1	7,645	7,645	3,72	0,095
$[O_3]$ (mg/L)* $[H_2O_2]$ (mg/L)	1	1,428	1,428	0,70	0,432
$[O_3]$ (mg/L)*Tempo (min)	1	1,092	1,092	0,53	0,490
$[H_2O_2]$ (mg/L)*Tempo (min)	1	2,045	2,045	1,00	0,352

Curvatura	1	299,876	299,876	146,05	0,000
Erro	7	14,373	2,053		
Falta de ajuste	5	13,093	2,619	4,09	0,208
Erro Puro	2	1,280	0,640		
Total	18	840,418			

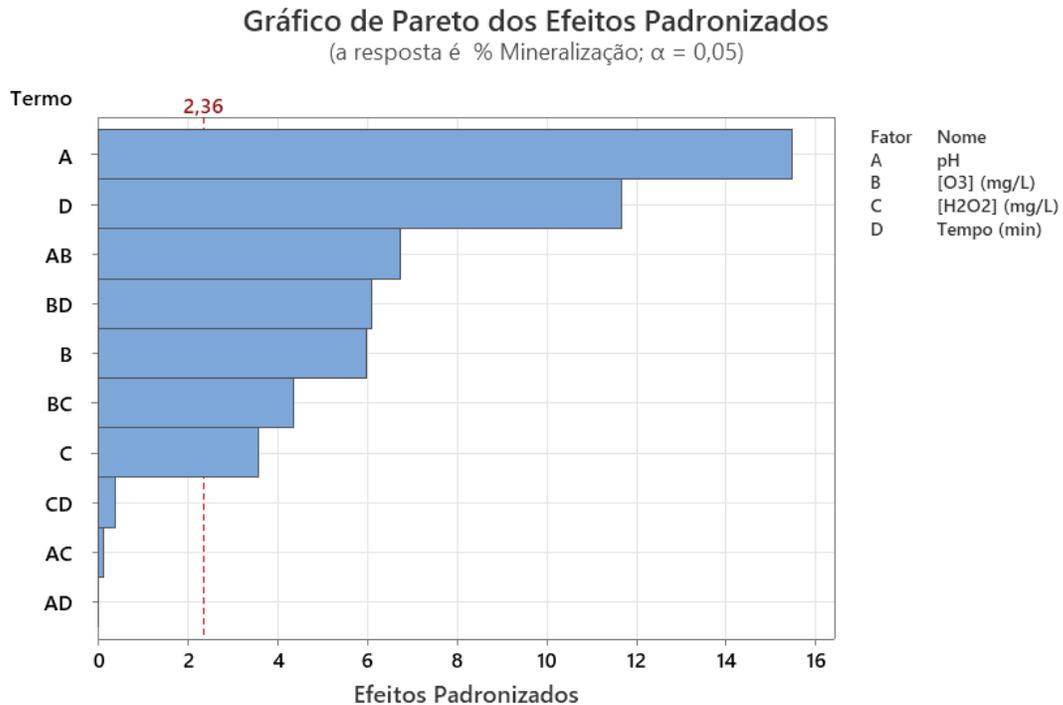
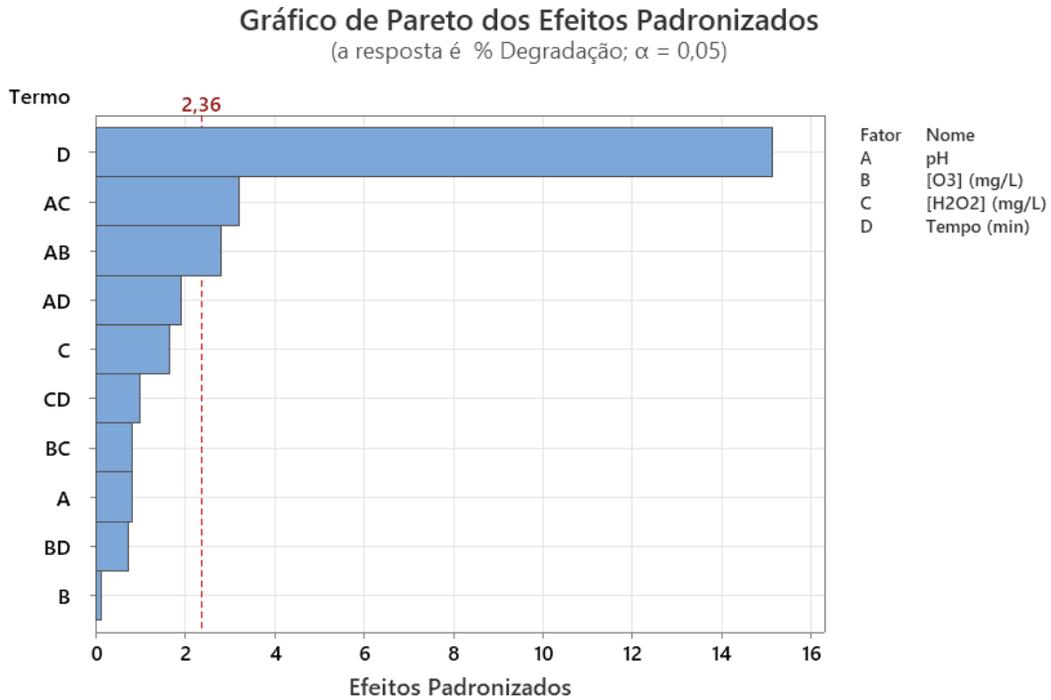
Tabela 20: Análise de variância (ANOVA) da mineralização de água cinza do processo O₃/H₂O₂.

Fonte	GL	SQ (Aj.)	QM (Aj.)	Valor F	Valor-P
Modelo	11	2981,61	271,06	50,55	0,000
Linear	4	2278,26	569,56	106,22	0,000
pH	1	1286,12	1286,12	239,86	0,000
[O ₃] (mg/L)	1	192,03	192,03	35,81	0,001
[H ₂ O ₂] (mg/L)	1	68,27	68,27	12,73	0,009
Tempo (min)	1	731,84	731,84	136,49	0,000
Interações de 2 fatores	6	547,16	91,19	17,01	0,001
pH*[O ₃] (mg/L)	1	244,84	244,84	45,66	0,000
pH*[H ₂ O ₂] (mg/L)	1	0,09	0,09	0,02	0,898
pH*Tempo (min)	1	0,00	0,00	0,00	0,996
[O ₃] (mg/L)*[H ₂ O ₂] (mg/L)	1	101,66	101,66	18,96	0,003
[O ₃] (mg/L)*Tempo (min)	1	199,73	199,73	37,25	0,000
[H ₂ O ₂] (mg/L)*Tempo (min)	1	0,83	0,83	0,16	0,705
Curvatura	1	156,20	156,20	29,13	0,001
Erro	7	37,53	5,36		
Falta de ajuste	5	17,89	3,58	0,36	0,843
Erro Puro	2	19,64	9,82		
Total	18	3019,14			

4.4.2 Porcentagem de degradação e mineralização da água cinza para O₃/H₂O₂.

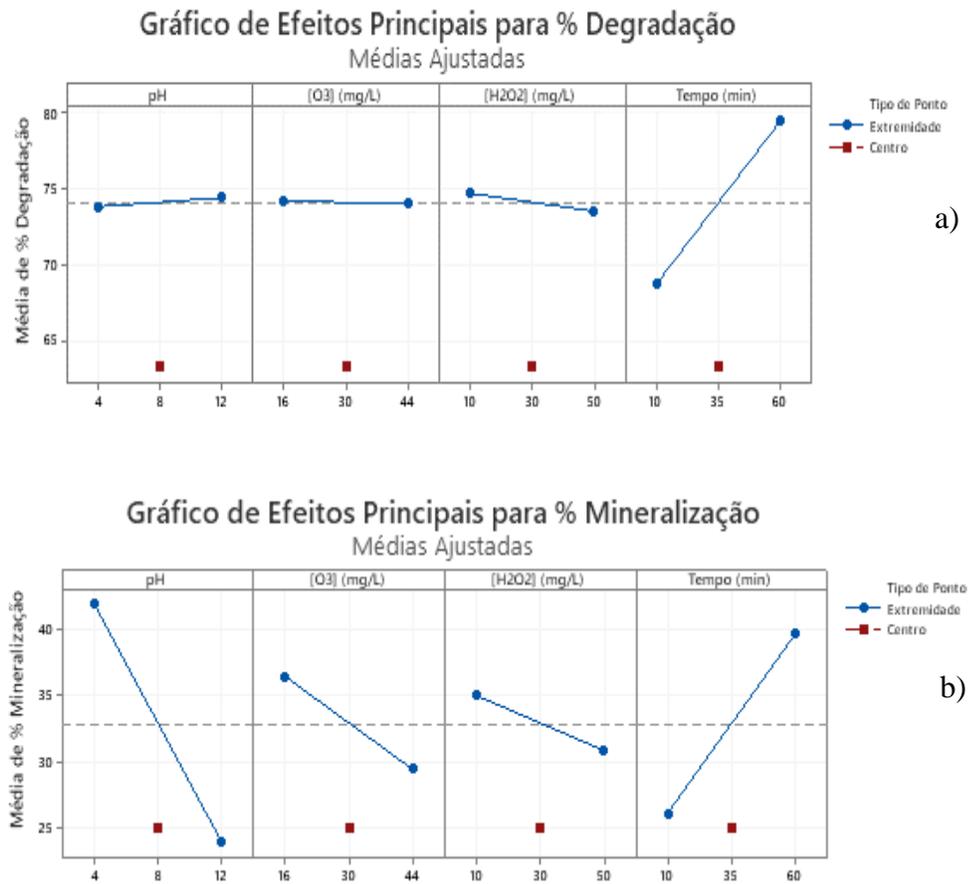
Na Figura 40 é apresentado o gráfico de Pareto para os resultados de mineralização e degradação da água cinza com 95% de confiança. Para mineralização, Figura 40 b), as variáveis tempo, pH, concentração de ozônio foram estatisticamente significativas e, além delas, a interação entre as variáveis pH e concentração de ozônio bem como a concentração de ozônio e a concentração de H₂O₂ também. Para degradação, Figura 40 a), somente a variável tempo foi significativa, já as interações significativas foram pH e concentração de ozônio e pH e a concentração de H₂O₂.

Figura 40: Gráfico de Pareto para degradação da água cinza. (b) Gráfico de Pareto para mineralização da água cinza.



Na Figura 41 é apresentado os efeitos dos fatores e níveis nas respostas degradação e mineralização, sendo que a variável tempo apresenta um grande efeito positivo na variável resposta. Resultados encontrado em ARSLAN et al. 2018, corrobora com esses resultados, a medida que o tempo de reação aumenta e o pH também, ocorre um aumento da remoção de LAS.

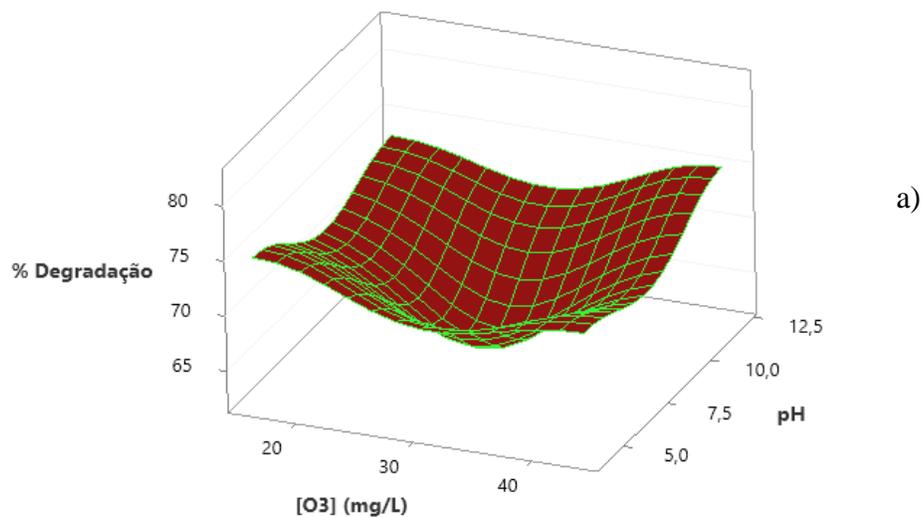
Figura 41: a) Gráfico de efeitos sobre a resposta de degradação da água cinza. (b) Gráfico de efeitos para mineralização da água cinza.

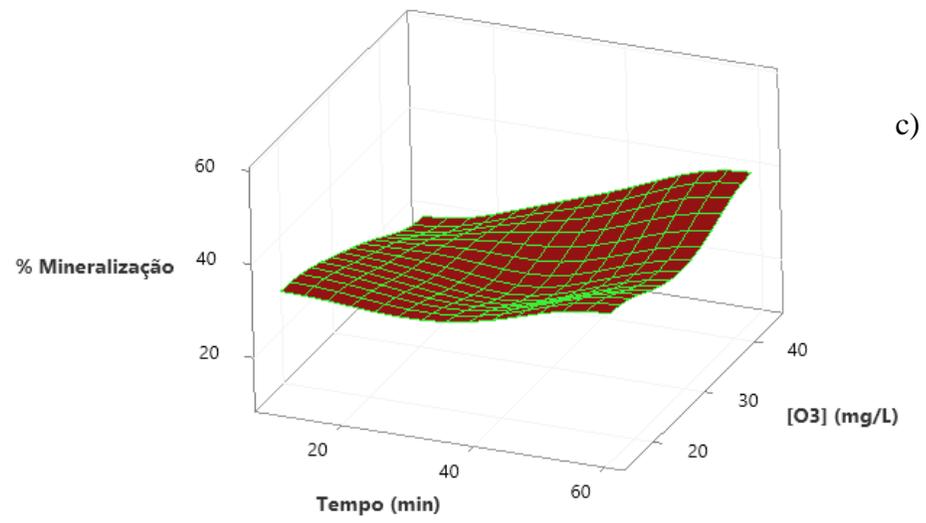
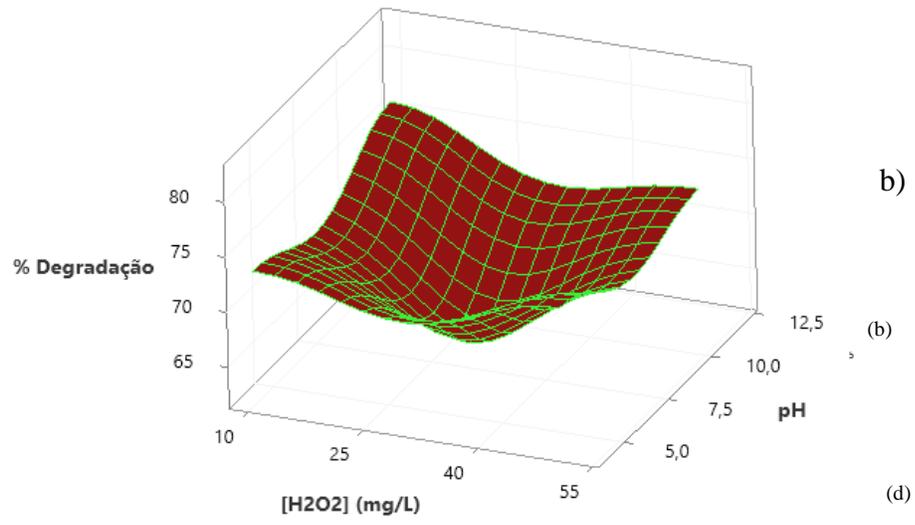


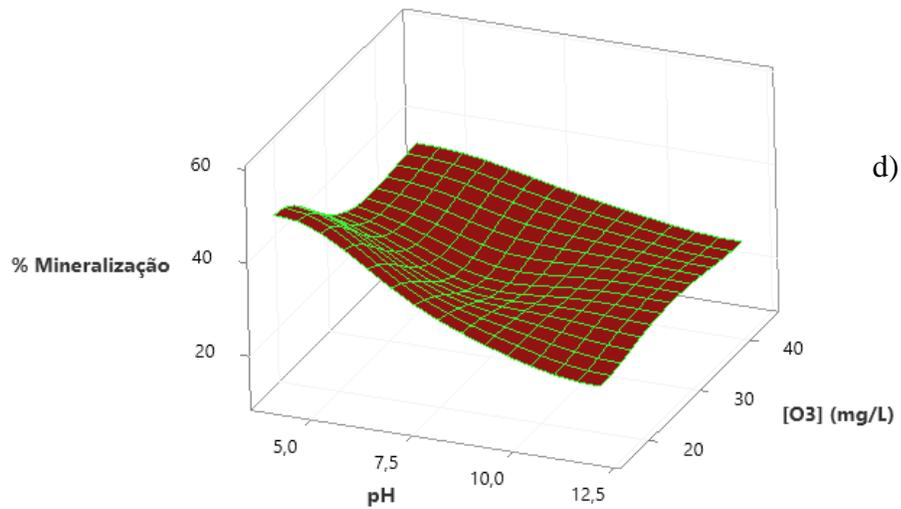
Na Figura 42 são apresentadas as superfícies de resposta para degradação e mineralização das interações entre os fatores significativos. O melhor resultado para mineralização foi o experimento 5, com concentração de ozônio de 16 mg L^{-1} , 50 mg L^{-1} de concentração de H_2O_2 , com pH 4 e tempo de 10 minutos alcançou a taxa de 53,73% de mineralização. Já para a degradação, o melhor experimento foi 4, com concentração de ozônio de 44 mg L^{-1} , 10 mg L^{-1} de concentração de H_2O_2 , pH 12 alcançando após 10 minutos, 82,20% de degradação dos surfactantes aniônicos.

Foram encontrados resultados baixos de mineralização no tratamento de ozônio, conforme MAHMOUD et al. 2007, o ozônio é o reagente clássico usado em reações orgânicas para quebrar ligações duplas carbono-carbono, assim, a oxidação direta de compostos orgânicos por ozônio é uma reação seletiva e que muitas vezes apresenta constantes cinéticas relativamente lentas, com valores típicos entre 10^{-1} e 10^3 L mol⁻¹ s⁻¹, dependendo das espécies envolvidas, sendo que as reações de ozonólise direta não costumam promover a oxidação completa dos compostos orgânicos até CO₂ e H₂O.

Figura 42: (a) e (b). Gráfico de superfície de resposta das interações significativas para degradação da água cinza. (b) e (d) Gráfico de superfície de resposta das interações significativas para mineralização da água cinza.







O modelo gerado está apresentado pelas Equações (30) e Eq. (31):

$$Y_{\%Degr} = 72,22 - 0,278X_{pH} - 0,2055X_{O_3} + 0,0278X_{H_2O_2} + 0,1176X_{Tempo} + 0,0179X_{pH} \cdot X_{O_3} - 0,0143X_{pH}X_{H_2O_2} + 0,00691X_{pH}X_{Tempo} + 0,00107X_{O_3}X_{H_2O_2} + 0,0007X_{O_3}X_{Tempo} \quad \text{Equação (30)}$$

$$Y_{\%Min} = 70,38 - 4,307X_{pH} - 0,890X_{O_3} + 0,1904X_{H_2O_2} - 0,0184X_{Tempo} + 0,0699X_{pH}X_{O_3} - 0,0009X_{pH}X_{H_2O_2} + 0,00003X_{pH}X_{Tempo} - 0,009X_{O_3}X_{H_2O_2} + 0,01009X_{O_3}X_{Tempo} \quad \text{Equação (31)}$$

Para mineralização, o resultado da resposta com pH mais ácido se mostrou mais eficiente com uma faixa de 20 a 40 mg L⁻¹ de concentração de ozônio. Salientar que a combinação de O₃/H₂O₂ é muito satisfatório pois a formação dos radicais HO[•] é muito mais rápida do que a decomposição do próprio ozônio (ALROUSAN et al., 2020).

Para a equação de degradação e mineralização houve efeitos sinérgicos para as variáveis pH e concentração de ozônio e essa com a variável tempo, favorecendo o processo de degradação. Já algumas variáveis individuais apresentaram efeitos antagônicos: pH e concentração de ozônio.

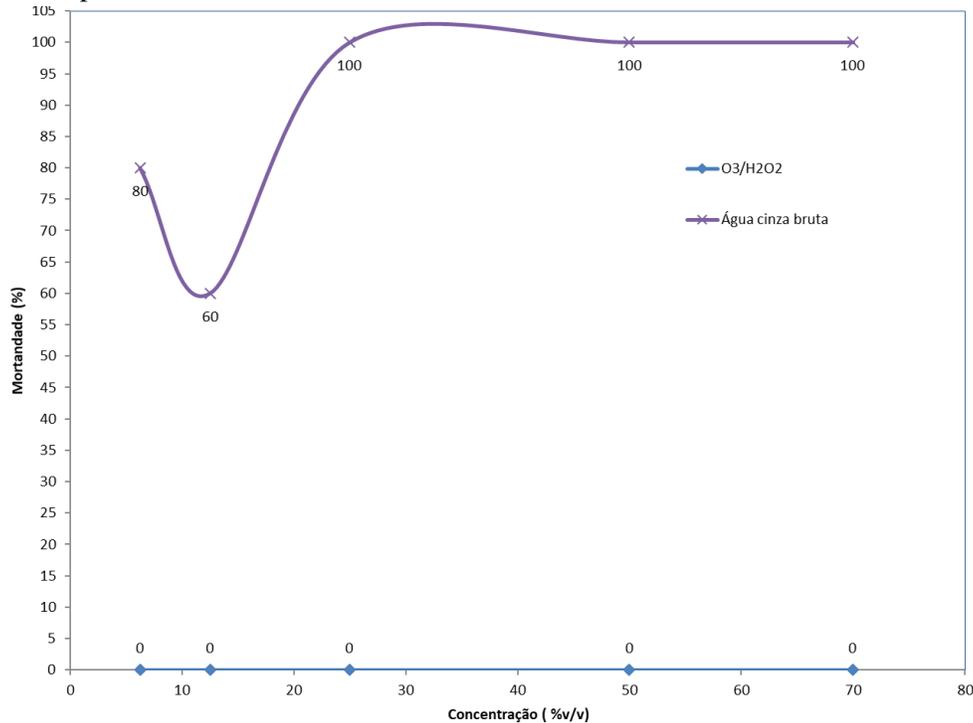
O ozônio consumido durante o processo, foi medido pelo método da iodometria alcançando resultado de 99,47% do ozônio aplicado o experimento no nível +1 (experimento 1). Já para o experimento no nível 0, a porcentagem consumida foi de 99,52%. Para o nível -1 (experimento 8),

o ozônio consumido foi de 99,64%, isso mostra que o processo foi adequado em relação ao ozônio injetado e ao consumido pela reação. No item 7.1 do APÊNDICE está descrito as equações e dados dos cálculos para os três níveis avaliados.

4.4.3 Toxicidade aguda para *Artemia salina* para O₃/H₂O₂.

Para os experimentos com O₃/H₂O₂, foi avaliada a toxicidade aguda dos produtos gerados dos melhores resultados de degradação e mineralização do tratamento aplicado com ozônio: mineralização foi o experimento 5, com concentração de ozônio de 16 mg L⁻¹, 50 mg L⁻¹ de concentração de H₂O₂, com pH 4 e tempo de 10 minutos e para degradação, o melhor experimento foi o 4, com concentração de ozônio de 44 mg L⁻¹, 10 mg L⁻¹. Na Figura 43 é apresentado a avaliação da toxicidade aguda dessas amostras degradadas.

Figura 43: Avaliação da toxicidade aguda por *Artemia salina* das amostras: das amostras: água cinza clara bruta, no processo da O₃/H₂O₂.



As amostras dos melhores experimentos do O₃/H₂O₂, não apresentaram toxicidade aguda em todas as diluições, não apresentando mortalidade das espécies em solução, já a amostra de água cinza bruta houve grande mortalidade acima dos 50% em todas as diluições e nas amostras tratadas.

Através do software Minitab versão 19 foi encontrada a LC_{50} e segundo o método de PERSOONE et al., (2003), foi calculado a unidade tóxica e verificado a classe de toxicidade, conforme Tabela 21.

Tabela 21: Classificação da toxicidade aguda para *Artemia salina* para amostra água cinza bruta e água tratada no processo de O_3/H_2O_2 .

Amostras	LC_{50}	UT	Classe
Água cinza bruta	4,01	24,90	IV
Ozonização degradação	atóxico	atóxico	I
Ozonização mineralização	atóxico	atóxico	I

De acordo com o método de PERSOONE et al., (2003), a água cinza bruta apresentou um comportamento com alta toxicidade aguda e já para as amostras da ozonização se mostraram atóxicas.

5. CONCLUSÕES.

5.1 Conclusões gerais.

Para o processo OA- H_2O_2 apresentou resultados satisfatórios, principalmente utilizando planejamento experimental fatorial para o tratamento de dados desses experimentos. O efeito sinérgico das variáveis concentração de surfactante e densidade de corrente apresentou impactos positivos nos resultados.

Os resultados otimizados para os experimentos com tempo de 120 min, as variáveis $[SA] = 80 \text{ mg L}^{-1}$ e $[J] = 32,5 \text{ mA cm}^{-2}$ apresentaram a melhor resposta para mineralização e para degradação com $[SA] = 40 \text{ mg L}^{-1}$ e $[J] = 32,5 \text{ mA cm}^{-2}$, alcançando 52,40% e 76,09% respectivamente. A água cinza bruta apresentou alta toxicidade em ensaios com *Artemia salina* que foi reduzida após o tratamento por OA- H_2O_2 em todas as diluições, alcançando resultados abaixo de 50% de mortalidade das espécies avaliadas.

Já para o processo Fotoeletro-Fenton o planejamento experimental fatorial obteve bons resultados de mineralização e degradação. O efeito sinérgico das variáveis concentração de ferro II e densidade de corrente não apresentou impactos significativos nos resultados.

Os melhores resultados dos experimentos para o processo Fotoeletro-Fenton foram para o tempo de 120 min, as variáveis $[\text{Fe}^{2+}] = 5 \text{ mg L}^{-1}$ e $[J] = 77,5 \text{ mA cm}^{-2}$ alcançando 63,1% e 78,3% de degradação e mineralização respectivamente. A melhor configuração dos ensaios de bancada foi ajustada para a aplicação no reator solar e, após 240 min de eletrólise, atingiu 69,7% de degradação e 55,3% de mineralização; A água cinza bruta apresentou alta toxicidade em ensaios com *Artemia salina* que foi reduzida após o tratamento por FEFS e até eliminada após FEF. A adequação do reator em processo eletroquímico foi satisfatória, a planta solar apresentou condições satisfatórias de mineralização e degradação da água cinza, chegando a resultados muito próximos a processos FEF de bancada. A escala piloto mostrou ser promissora com excelentes resultados com eletrodo de platina.

A remoção de surfactantes pelo processo de $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ foi satisfatória, o modelo matemático obtido estava de acordo com os dados experimentais com valores elevados de R^2 em nível de probabilidade de 5% no intervalo estudado.

Os efeitos sinérgicos das variáveis apresentaram impactos significativos nos resultados. As interações entre pH e concentração de ozônio e este com o tempo apresentaram resultados positivo para a degradação e mineralização, principalmente com o ozônio e tempo.

A água cinza bruta apresentou alta toxicidade em ensaios com *Artemia salina* que foi eliminada para o tratamento da ozonização em todas as diluições não apresentando mortalidade das espécies avaliadas. Os resultados do processo $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ apresentaram ótimas perspectivas para o tratamento de efluentes e remoção de surfactantes.

Os resultados alcançados demonstraram que os processos eletroquímicos avançados e o processo $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ investigados podem ser utilizados como tecnologias alternativas promissoras para o tratamento de água cinza clara.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.

AJIT, K. A Review on Grey Water Treatment and Reuse. *International Research Journal of Engineering and Technology*, v.3, 2016.

ALMEIDA, J.S.M.; ROCHA, N.R.A.; FRANCO JR., M.R. Tratamento de água cinza para Redução da Contaminação de Corpos D'Água. III Congresso Internacional de Meio Ambiente Subterrâneo. São Paulo, 2013.

ALROUSAN, D.M.A.; DUNLOP, P.S.M. Evaluation of ozone-based oxidation and solar advanced oxidation treatment of greywater. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v.8, 2020.

ANA, Agência Nacional de Águas. Disponível em: http://arquivos.ana.gov.br/institucional/sge/CEDOC/Catalogo/2007/GEOBrasilResumoExecutivo_Portugues.pdf. Acesso em dezembro 2018.

ANGLADA, A.; URTIAGA, A.; ORTIZ, I. “Contributions of electrochemical oxidation to wastewater treatment: fundamentals and review of applications”. *J. Chem. Technol. Biot.*, 84, 1747-1755 (2009).

AMAT, M. ANA.; ARQUES, A.; MIRANDA, MIGUEL.; SEGUÍ, S. Photo-Fenton reaction for the abatement of commercial surfactants in a solar pilot plant. *Solar Energy*, v. 559-566, 2004.

ARAÚJO, K., S.; ANTONELLI, R.; GAYDECZKA, B.; GRANATO, A. C.; MALPASS, G., R., P. Processos oxidativos avançados: uma revisão de fundamentos e aplicações no tratamento de águas residuais urbanas e efluentes industriais. *Revista Ambiental Água*. V.11 n. 2, 2016.

ARSLAN, A.; TOPKAYA, E.; BINGOL, D.; VELI, S. Removal of anionic surfactant sodium dodecyl sulfate from aqueous solutions by O₃/UV/H₂O₂ advanced oxidation process: Process optimization with response surface methodology approach. *Sustainable Environment Research*. v. 28, p. 65 – 71, 2018.

ATLAS BRASILEIRO DE ENERGIA SOLAR. 2.ed. 2017. Disponível em: http://labren.ccst.inpe.br/atlas_2017.html. Acesso em 16 outubro 2022.

AUGUGLIARO, V. et al. The combination of heterogeneous photocatalysis with chemical and physical operations: A tool for improving the photoprocess performance. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, v. 7, n. 4, p. 127–144, 2006.

BARRETO, M. L. Mineração e desenvolvimento sustentável: desafios para o Brasil. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2001. 215p.

BALLESTEROS-MARTÍN, M.M., SÁNCHEZ-PÉREZ, J.A., ACIEN-FERNANDEZ, F.G., CASAS-LOPEZ, J.L., GARCIA-RIPOLL, A.M., ARQUES, A., OLLER, I., MALATO-RODRIGUEZ, S. Combined photoFenton and biological oxidation for pesticide degradation: effect of photo-treated intermediates on biodegradation kinetics. *Chemosphere*, 70(8), 1476-83, 2008.

BAZEL, Y.R.; ANTAL, I.P., LAVRA, V.M., KORMOSH, Z. A. Methods for the Determination of Anionic Surfactants. *Journal of Analytical Chemistry*, 2014, Vol.69, No 3, PP.211-236. FARN, R.J. *Chemistry and Technology of Surfactants*. Blackwell Publishing, 2006.

BELTRAN, F. J.; GARCIA-ARAYA, J. F.; ÁLVAREZ, P.M. Sodium Dodecylbenzenesulfonate Removal from Water and Wastewater. 1. Kinetics of Decomposition by Ozonation. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 39, p. 2214 – 2220, 2000.

BERK, Z. Osmosis: Reverse. *Encyclopedia of Agricultural, Food, and Biological Engineering, Second Edition*, p. 1160–1165, 2016.

BRAUN, A.M. MAURETTE, M.T; OLIVEIROS, E. *Photochemical Technology Chischester*, John Wiley, New York, 1991.

BRILLAS, E.; SIRÉS, I.; OTURAN, M. A. Electro-Fenton process and related electrochemical technologies based on Fenton's reaction chemistry. *Chemical Reviews*, v.109, n.12, p.6570-6631, 2012.

BUTTON, S. T. Metodologia para planejamento experimental e análise de resultados. 2005. <http://www.fem.unicamp.br/~sergio1/pos-graduacao/IM317/im317.htm>. Acessado em setembro de 2021.

CUNICO, M. W. M.; CUNICO, M. M.; MIGUEL, O. G.; ZAWADZKI, Z. F.; PERALTA-ZAMORA, P.; VOLPATO, N. Planejamento fatorial: uma ferramenta estatística valiosa para a definição de parâmetros experimentais empregados na pesquisa científica. *Visão Acadêmica*, Curitiba, v.9, n.1, 2008.

CONAMA, Resoluções vigentes publicadas entre setembro 1984 a janeiro 2012. Ministério do Meio Ambiente. Brasília, 2012.

CORDEIRO, A. C. S.; SILVA, D. M. Removal of natural organic matter in water for human consumption by homogeneous Fenton process. *Systems & Management*, v.13, p. 311-320, 2018.

Cui, Y.; Li, X.; Chen, G. (2009). "Electrochemical degradation of bisphenol A on different anodes". *Water Res.*, 43, 1968-1973.

CHEN, G. "Electrochemical technologies in wastewater treatment". *Separation and Purification Technology Journal*, v.38, p.11-41, 2004.

DALTIN, D. Tensoativos – química, propriedades e aplicações. Blucher, 2011.

DEVOR, R.E.; CHANG, T.; SUTHERLAND, J.W. Statistical quality design and control – Contemporary concepts and methods. 1. ed., Nova Jersey: Prentice Hall, p. 809, 1992.

EPA (UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY) – "Short-term Methods for estimating the Chronic Toxicity of Effluents and Receiving Waters to Freshwater

Organisms” – Fourth Edition, 2002

ERIKSSON, E.; AUFFARTH, K.; HENZE, M.; LEDIN, A. Characteristics of grey wastewater. *Urban Water*, v. 4, 85-104, 2002.

ESPINOZA, C. et al. Mineralization of the textile dye acid yellow 42 by solar photoelectro-Fenton in a lab-pilot plant. *Journal of Hazardous Materials*, v. 319, p. 24-33, 2016.

FERREIRA, E. S. B.; FERREIRA, R. S. B.; LUNA, C. B. B.; ARAÚJO, E. M.; LIRA, H. L. Hollow fiber membranes of several materials and their applications. *Research, Society and Development*, v. 10 n. 1, 2021.

FLOX, C.; CABOT, P. L.; CENTELLAS, F.; GARRIDO, J. A.; RODRÍGUEZ, R. M.; ARIAS, C. & BRILLAS, E. “Solar photoelectro-Fenton degradation of cresols using a flow reactor with a boron-doped diamond anode”. *Appl. Catal. B: Environ.*, 75:17, 2007.

FREIRE, R.; MAHMOUD, A. Métodos emergentes para aumentar a eficiência do ozônio no tratamento de águas contaminadas. *Química Nova*, v. 30, n. 1, p. 198-205, 2007.

GÁLVEZ, J. B.; RODRÍGUEZ, S. M.; GASCA, C. A. E.; ERICK, R.; GELOVER, S. Purificación de aguas por fotocatalisis heterogénea: estado del arte In: BLESA, M. A. Ed., *Eliminación de Contaminantes por Fotocatalisis Heterogénea*, La Plata, Argentina por Gráfica, 51-76, 2001.

GHANBARI, F., MARTÍNEZ-HUITLE, C.A. Electrochemical advanced oxidation processes coupled with peroxymonosulfate for the treatment of real washing machine effluent: a comparative study. *Journal Electroanalytical Chemistry*. 847, 113182, 2019

GARCIA-SEGURA, S.; ALMEIDA, L. C.; BOCCHI, N.; BRILLAS, E. Solar photoelectro-Fenton degradation of the herbicide 4-chloro-2-methylphenoxyacetic acid optimized by response surface Methodology. *Journal of Hazardous Materials*, v.194, p. 109-118, 2011.

GARCÍA-RIPOLL, A., AMAT, A.M., ARQUES, A., VICENTE, R., LOPÉZ, M.F., OLLER, I., MALDONADO, M.I., GERNJAK, W. (2007). Increased biodegradability of Ultracid in aqueous solutions with solar TiO₂ photocatalysis. *Chemosphere*, 68(2), 293-300.

GHUNMI, L. A.; ZEEMAN, G.; LIER, J. Grey Water Treatment Systems: A Review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, p. 657-698, 2011.

GOZZI, F.; MACHULEK Jr., A.; FERREIRA, V.; OSUGI, M. E.; SANTOS, A. P. F.; NOGUEIRA, J. A.; DANTAS, R.F.; ESPLUGAS, S.; OLIVEIRA, S. C. Investigation of chlorimuron-ethyl degradation by Fenton, photo-Fenton and ozonation processes. *Chemical Engineering Journal*, v. 210, p. 444-450, 2012.

GUELFY, D.R., BRILLAS, E., GOZZI, F., MACHULEK JR, A., DE OLIVEIRA, S.C., SIRÉS, I., 2019. Influence of electrolysis conditions on the treatment of herbicide bentazon using artificial UVA radiation and sunlight. Identification of oxidation products. *Journal Environment Management*, 231, 213–221, 2019.

IKEHATA, K.; LI, Y. Ozone-Based Processes. Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment: *Emerging Green Chemical Technology*, p. 115–134, 2018.

IM, S.; H.; JEONG, Y., H.; RYOO, J. J. Simultaneous analysis of anionic, amphoteric, nonionic and cationic surfactant mixtures in shampoo and hair conditioner by RP-HPLC/ELSD and LC/MS. *Analytica chimica acta*, v. 619, p. 129 – 136, 2008.

KAMIL, S. A.; ALABDLY, H. A.; JAAFAR, M. S. A comparative Study for Grey Water Using Ozonation and Ultrasonic Irradiation Processes. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 2020.

KANAKARAJU, D.; GLASS, B.D.; OELGEMOLLER, M. Advanced oxidation process-mediated removal of pharmaceuticals from water: A review. *Journal of Environmental Management*, v. 219, p. 189–207, 2018.

KRISHNAN, S.; CHANDRAN, K.; SINNATHAMBI, C. M. Wastewater Treatment Technologies Used for the Removal of Different Surfactants: A Comparative Review. *International Journal of Applied Chemistry*, v.12, p. 727-739, 2016.

KUHN, H. J.; BRASLAVSKY, S. E.; SCHMIDT, R. Organic and Biomolecular Chemistry Division Subcommittee on Photochemistry. *Pure and Applied Chemistry*, v.76, p. 2105-2146, 2004.

JANKOVIC, A.; CHAUDHARY, G.; GOIA, F. Designing the design of experiments (DOE) – An investigation on the influence of different factorial designs on the characterization of complex systems. *Energy & Buildings*, v.250, 2021.

JARDIM, W.F.; LITTER, M.I.; DOMENÉCH, X. Eliminación de contaminantes por fotocatalisis heterogénea. *Rede Cyted*, V.2016, p. 3-26, 200.

JURADO, E.; FERNÁNDEZ-SERRANO, J.; NÚNES-OLEA, J.; LUZÓN, G.; LECHUGA, M. Simplified spectrophotometric method using methylene blue for determining anionic surfactants: Applications to the study of primary biodegradation in aerobic screening tests. *Chemosphere*, v. 65, p. 278-285, 2006.

KUSHWAHA, J.P., SRIVASTAVA, V.C., MALL, I.D. Organics removal from dairy wastewater by electrochemical treatment and residue disposal. *Separation. Purification. Technology*. 76 (2), 198–205, 2010

LANZALACO, S., SIRTES, I., SABATINO, M.A., DISPENZA, C., SCIALDONE, O., GALIA, A. Synthesis of polymer nanogels by electro-Fenton process: investigation of the effect of main operation parameters. *Electrochimica. Acta* 246, 812–822, 2017.

LEE, K.; JEPSON, W. Drivers and barriers to urban water reuse: A systematic review. *Water Security*, v.11, 2020.

LEGRINI, O.; OLIVEROS E.; BRAUN A. M. Photochemical processes for water treatment.

Chemical Reviews, p. 671-698, 1993.

LI, F.; WICHMANN, K.; OTTERPOHL, R. Review of the technological approaches for grey water treatment and reuses. *Science of the Total Environment*, n. 407 p. 3439 – 3449, 2009.

LITTER, M. I. Introduction to Photochemical Advanced Oxidation Processes for Water Treatment. *The Handbook of Environmental Chemistry*, v. 2, July, p. 325–366, 2005.

MACHULEK, Jr, A.; OLIVEIRA, S. C.; OSUGI, M. E.; FERREIRA, V. S.; QUINA, F. H.; DANTAS, R. F.; OLIVEIRA, S. L.; CASAGRANDE, G. A.; ANAISSI, F. J.; SILVA, V. O.; CAVALCANTE, R. P.; GOZZI, F.; RAMOS, D.D.; ROSA, A. P. P.; SANTOS, A. P. F.; CASTRO, D. C.; NOGUEIRA, J. A. Application of different advanced oxidation processes for the degradation of organic pollutants. In: M .N. RASHED, ed. *Organic Pollutants – Monitoring, Risk and Treatment*. Rijeka: InTech, 2013. pp. 141-166.

MACHULEK, J.A.; MORAES, J.E.F.; VAUTIER-GIONGO, C.; SILVERIO, C.A.; FRIEDRIC, L.C.; NASCIMENTO, C.A.O., GONZALEZ, M.C.; QUINA, F.H. Abatement of the Inhibitory Effect of Chloride Anions on the Photo-Fenton Process. *Environmental Science and Technology*, v. 41, p. 8459–8463, 2007.

MARKOVIĆ, M.; JOVIĆ, M.; STANKOVIĆ, D.; KOVAČEVIĆ, V.; ROGLIĆ, G.; GOJGIĆ-CVIJOVIĆ, G.; MANOJLOVIĆ, D. Application of non-thermal plasma reactor and Fenton reaction for degradation of ibuprofen. *Science of the Total Environment*, v. 505, p. 1148–1155, 2015.

MARSELLI, B., GARCIA-GOMES, J., MICHAUD, P. A., RODRIGO, M. A., COMNINELLIS, C., “Electrogeneration of hydroxyl radicals on boron-doped diamond electrodes”. *Journal of the Electrochemical Society*, 150, p. 79-83, 2003.

MARTÍNEZ-HUITLE, C.; BRILLAS, E.. “Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods: A general review”. *Appl. Catal. B*, 87, 105-145, 2009.

MESARIĆ, T.; GAMBARDELLA, C.; MILIVOJEVIĆ, T.; FAIMALI, M.; DROBNE, D.; FALUGI, C.; MAKOVEĆ, D.; JEMEC, A.; SEPČIĆ, K. High surface adsorption properties of carbon-based nanomaterials are responsible for mortality, swimming inhibition, and biochemical responses in *Artemia salina* larvae. *Aquatic Toxicology*, v. 163, p. 121-129, 2015.

MONTEIRO, V.R.C. Wetlands Construídos Empregados no Tratamento Descentralizado de Águas Cinzas Residencial e de Escritório. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2014.

MOREIRA, F.C.; BOAVENTURA, R.A.R.; BRILLAS, E.; VILAR, V.J.P. Electrochemical advanced oxidation processes: A review on their application to synthetic and real wastewaters. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 202, p. 217–261, 2017.

MUTHURAMAN, G.; MOON, I. “A review on electrochemically assisted-scrubbing process for environmental harmful pollutant’s destruction”. *Journal Ind. Eng. Chem.*, v.18, p. 1540-1550, 2012.

NOGUEIRA, M. R. C. Síntese, caracterização e atividade catalítica de nanopartículas de óxidos de ferro para a ozonização de sulfametoxazol. 2014. 135 f. Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Florianópolis, 2014.

NOGUEIRA R. F. P.; OLIVEIRA, M. C.; PATERLINI, W. C. Simple and fast spectrophotometric determination of H₂O₂ in photo-Fenton reactions using metavanadate. *Talanta*, v 66, p. 86-91, 2005.

NOLASCO, F.R. Desenvolvimento e estudo de um sistema para tratamento de fenol e poluentes orgânicos emergentes (POE) por processos oxidativos avançados (POA) utilizando ozônio, peróxido de hidrogênio e radiação ultravioleta. 2014. 130 f. Tese (Doutorado em Química) - Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2014.

OTURAN M. A. & BRILLAS E. Electrochemical Advanced Oxidation Processes (EAOPs) for Environmental Applications. *Portugalia e Electrochimica Acta*, v. 25, p. 1–18, 2007.

PANIZZA, M.; CERISOLA, G. “Direct and mediated anodic oxidation of organic pollutants”; *Chem. Rev.*, 109, 6541–6569, 2009.

PANIZZA, M.; BARBUCCI, A; DELUCCHI, M.; CARPANESE, M.P.; GIULIANO, A.; CATALDO-HERNÁNDEZ, M.; CERISOLA, G. “Electro-Fenton degradation of anionic surfactants”; *Separation and Purification Technology.*, 118, 394–398, 2013.

PENTEADO, J.C.P.; SEOUD, A. E.; CARVALHO, L.R.F.. Alquilbenzeno Sulfonato Linear: Uma Abordagem Ambiental e Analítica. *Quim. Nova*, Vol, 29, No. 5, pp. 1038-1046, 2006.

PERSOONE, G. et al. A practical and user-friendly toxicity classification system with microbiotests for natural waters and wastewaters. *Environmental Toxicology*, v. 18, n. 6, p. 395–402, 2003.

PIGNATELLO, J. J.; OLIVEROS, S. E.; MACKAY, A. Advanced oxidation processes of organic contaminant destruction based of the Fenton reaction and related chemistry. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, v. 36, p. 1-84, 2006.

POZA-NOGUEIRAS, V.; ROSALES, E.; PAZOS, M.; SANROMÁN, M.A. Current advances and trends in electro-Fenton process using heterogeneous catalysts - A review. *Chemosphere*, v. 201, p. 399–416, 2018.

QIANG, Z.; CHANG, J.-H.; HUANG, C.-P. Electrochemical generation of hydrogen peroxide from dissolved oxygen in acidic solutions. *Water Research.*, v. 36, p. 85 – 94, 2002.

RODRIGUES, A.S.F. Oxidação anódica de ácidos aminonaftaleno-sulfônicos com ânodos de BDD

e de Ti/Pt/PbO₂, Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em Química Industrial apresentado na Universidade da Beira Interior Ciências, 2014.

ROSEN, M.J. Surfactants and Interfacial Phenomena, 3rd Ed. John Wiley&Sons, 2004.

RUIZ, E. J.; ARIAS, C.; BRILLAS, E.; HERNÁNDEZ-RAMÍREZ, A. & PERALTAHERNÁNDEZ, J. M. “Mineralization of acid yellow 36 azo dye by electro-Fenton and solar photoelectro-Fenton processes with a boron-doped diamond anode”. *Chemosphere*, 82:495, 2011.

SANTOS, A.P.F.; Estudo da Fotodegradação do ácido húmico por reação tipo Foto-Fenton para tratamento de lixiviado originado de aterro sanitário. *Tese de doutorado em Química* – Instituto de Química – Universidade Federal do Mato Grosso do Sul, Campo Grande, 2017.

SANTOS, V.; MORÃO, A.; PACHECO, M., CIRÍACO, L.; LOPES, A. “Electrochemical degradation of azo dyes on BDD: Effect of chemical structure and operating conditions on the combustion efficiency”. *J. Environ. Eng. Manage.*, 18, 193-204, 2008.

SADASHIVA M. B. M.; PARAMESHWARAMURTHY, P.M. Design and development of grey water reuse system. *International Journal of Advance Research, Ideas and Innovations in Technology*, v. 4, p. 266- 272.

SCHIAVON, G. J.; ANDRADE, C. M.; JORGE, L. M. M.; PARAÍSO, P. Projeto e análise de um sistema gerador de ozônio para remoção de cor de efluente têxtil. *Revista Ciência e Tecnologia*, v. 16, n. 28-29, jan. 2014.

SIQUEIRA JM.; BOMM MD.; PEREIRA NFG.; GARCEZ WS.; BOAVENTURA MAD. Estudo Fitoquímico de *Unonopsis lindmanii* –Annonaceae, biomonitorado pelo ensaio de toxicidade sobre a *Artemia salina* Leach. *Revista Química Nova* 21(5). (1998).

SILVA, D.C.V.R. DA; POMPÊO, M. & PAIVA, T.C.B. DE. A Ecotoxicologia no Contexto Atual no Brasil. Universidade de São Paulo, São Paulo, Brasil. *Ecologia de Reservatórios e Interfaces*, Capítulo 22, 2015.

SILVA, A. CRISTINA – “Tratamento do Percolado de um Aterro Sanitário e Avaliação da Toxicidade do Efluente Bruto e Tratado” – Dissertação de Mestrado em Eng^a Civil, Univ. Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2002.

SILVA, L. M.; “Aplicação do planejamento experimental no estudo da degradação do metabólito 4-aminoantipirina em água e em efluente secundário de esgoto doméstico por Processos Eletroquímicos de Oxidação Avançada” - Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química – Nível de Doutorado – da Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, 2020.

SIRÉS, I.; BRILLAS, E.; OTURAN, M.A.; RODRIGO, M.A.; PANIZZA, M. Electrochemical advanced oxidation processes: today and tomorrow: A review. *Environmental Science and Pollution Research*, v. 21, p. 8336–8367, 2014.

SIRES, I.; BRILLAS, E. Remediation of water pollution caused by pharmaceutical residues based on electrochemical separation and degradation technologies: A review. *Environmental International*, v. 40, 212-229, 2012.

SOBOTKA, J. The efficiency of water treatment and disinfections by means of ultraviolet radiation. *Water. Science. Technology*, v. 27, n. 3-4, p. 343-346, 1993.

SUMATHI, S., KUMAR, L. A., SUREKHA, P. Solar PV and Wind Energy Conversion Systems: an Introduction to Theory, Modeling with MATLAB/SIMULINK, and the Role of Soft Computing Techniques. *New York: Springer*, 2015.

TEODORO, A.; BONCZ, M.A.; MACHULEK JR., A.; PAULO, P.L. Disinfection of Greywater Pre-treated by Constructed Wetlands Using Photo-Fenton: Influence of pH on the decay of *Pseudomonas aeruginosa*. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, p.958-962, 2014.

THIRUGNANASAMBANDHAM, K., SIVAKUMAR, V., Optimization of treatment of grey wastewater using Electro-Fenton technique—modeling and validation. *Process Safety Environment Protection*. 95, 60–68, 2015.

TSYDENOVA, O.; BATOEV, V.; BATOEVA, A. Solar-Enhanced Advanced Oxidation Processes for Water Treatment: Simultaneous Removal of Pathogens and Chemical Pollutants. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, v.12, p. 9542-9561, 2015.

WHO Guidelines for Drinking-Water Quality [electronic resource]: 4th ed. Geneva, Switzerland, World Health Organization; (2011).

WILLIAMS, PHILLIP L. et al – “Principles of Toxicology Environmental and Industrial Application” – New York, John Wiley e Sons, 2002.

WINWARD G.P., AVERY L M., WILLIAMS, R.F., PIDOU, M., JEFFREY, P., STEPHENSON, T., JEFFERSON, B. A study of the microbial quality of grey water and an evaluation of treatment technologies for reuse. *Ecological engineering*, v.32, p.187-197, 2008.

ZIMMERMAN, H. E.; PASTERIS, R. J. Type A zwitterions and cyclohexadienone photochemical rearrangements. Mechanistic and exploratory organic photochemistry. *Journal of the American Chemical Society*, v.45, n°24, p.1138–1140, 1965.

ZIPF, M. S.; PINHEIRO, I. G.; CONEGERO, M. G. Simplified greywater treatment systems: Slow filters of sand and slate waste followed by granular activated carbon. *Journal of Environmental Management*, v. 176, p.119-127, jul. 2016.

7 APÊNDICE.

7.1 Iodometria no processo de O₃/H₂O₂.

Nível +1

Foram utilizadas duas amostras de 10 mL da reação do experimento com pH = 4, [O₃] = 16 mg L⁻¹, [H₂O₂] = 10 mg L⁻¹. Foi adicionado 0,3 mL e 0,4 mL de solução de tiosulfato, respectivamente em cada amostra. Em seguida foi feito o cálculo do ozônio residual, utilizando o valor médio de 0,35 mL:

$$M_1 \cdot V_1 = M_2 \cdot V_2 \quad \text{Equação (32)}$$

Para voltar ao número real, multiplica-se por 24. Este resultado é o valor do ozônio residual - sobressalente, que subtraído do valor aplicado no experimento mostra a porcentagem consumida.

O ozônio consumido foi 99,47% do ozônio aplicado.

- Nível 0

Foi utilizado duas amostras 5 mL da reação do experimento com pH = 8, [O₃] = 30 mg L⁻¹, [H₂O₂] = 30 mg L⁻¹. Foi adicionado 0,3 mL e 0,3 mL de solução de tiosulfato, respectivamente em cada amostra. Em seguida foi feito o cálculo do ozônio residual, utilizando o valor médio de 0,30 mL:

Para voltar ao número real, multiplica-se por 24. Este resultado é o valor do ozônio residual - sobressalente, que subtraído do valor aplicado no experimento mostra a porcentagem consumida.

O ozônio consumido foi 99,52% do ozônio aplicado.

- Nível -1

Foi utilizado duas amostras, sendo uma com 5 mL da reação do experimento com pH = 12, [O₃] = 44 mg L⁻¹, [H₂O₂] = 50 mg L⁻¹. Foi adicionado 0,35 mL e 0,4 mL de solução de tiosulfato,

respectivamente em cada amostra. Em seguida foi feito o cálculo do ozônio residual, utilizando o valor médio de 0,375 mL:

Para voltar ao número real, multiplica-se por 24. Este resultado é o valor do ozônio residual - sobressalente, que subtraído do valor aplicado no experimento mostra a porcentagem consumida.

O ozônio consumido foi 99,64% do ozônio aplicado.

7.2 Ensaios laboratoriais da água cinza.

Tabela 22: Parâmetros físico-químicos da água cinza.

Parâmetros	Medidas
pH	6,7-7,6
Condutividade ($\mu\text{S cm}^{-1}$)	162,5-390
Turbidez (NTU)	57,8-78,6
DQO (mg L^{-1})	283-352
DBO _(5,20) (mg L^{-1})	270-280
NPOC (mg L^{-1})	80,8-100,6
Cloro ($\text{mg Cl}^{-1} \text{ L}^{-1}$)	20-30
NH ₃ -N (mg L^{-1})	0,5-3,1
NO ₃ ⁻ (mg L^{-1})	0,1-2,1
Total nitrogênio (mg L^{-1})	0,6-5,2
Total sólidos (mg L^{-1})	113-451
Sólidos dissolvidos (mg L^{-1})	17-68
Fe (mg L^{-1})	<0,05-0,20
PO ₄ ³⁻ (mg L^{-1})	50-68
Al (mg L^{-1})	0,100-3,550
Ba (mg L^{-1})	< 1
Ca (mg L^{-1})	15-17
Zn (mg L^{-1})	0,37-1,60
Mn (mg L^{-1})	0,061
Ni (mg L^{-1})	<0,025

Hg (mg L ⁻¹)	<0,0003
Cr (mg L ⁻¹)	<0,05
Cd (mg L ⁻¹)	<0,006
Pb (mg L ⁻¹)	<0,063

7.3 Gráficos das variáveis significativas dos processos (ANOVA).

Figura 44: Gráfico dos efeitos padronizados na degradação da água cinza para o processo de OA-H₂O₂ com confiança de 95%.

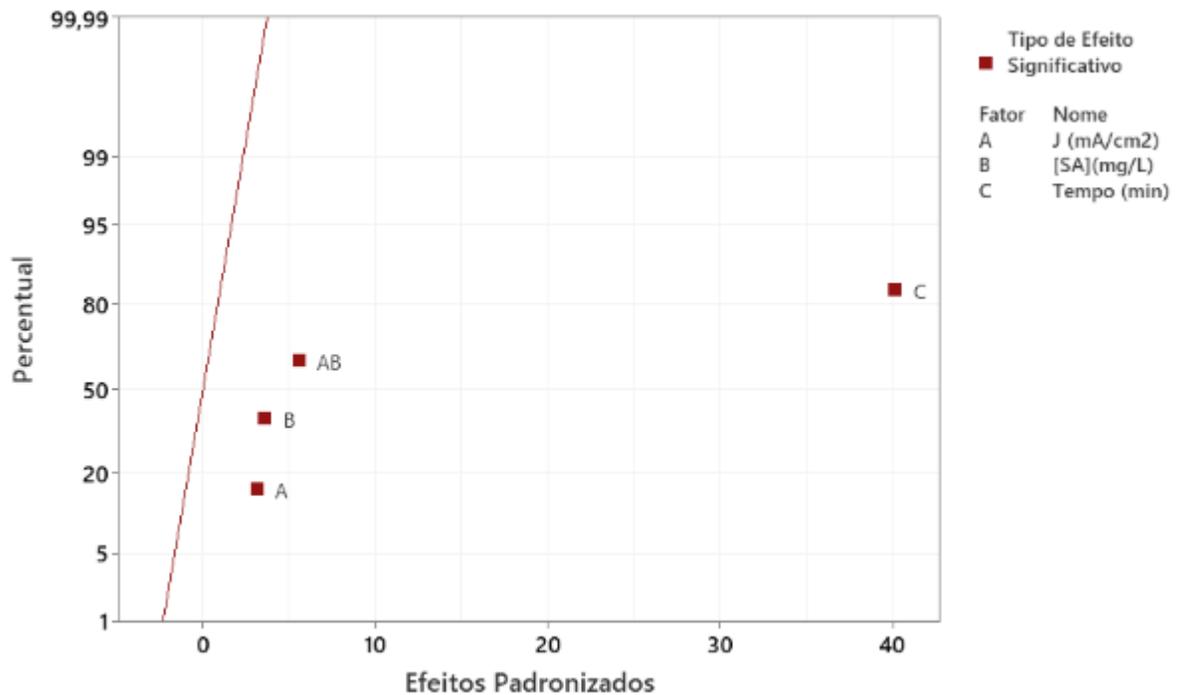


Figura 45: Gráfico dos efeitos padronizados na mineralização da água cinza para o processo de OA-H₂O₂ com confiança de 95%.

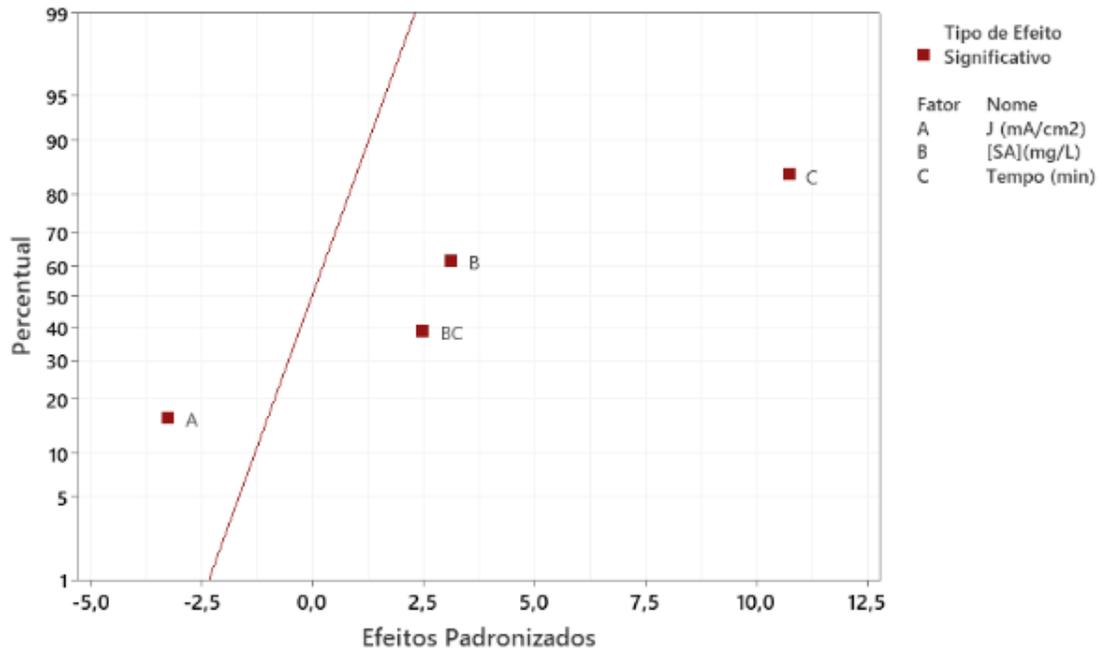


Figura 46: Gráfico dos efeitos padronizados na degradação da água cinza para o processo de FEF com confiança de 95%.

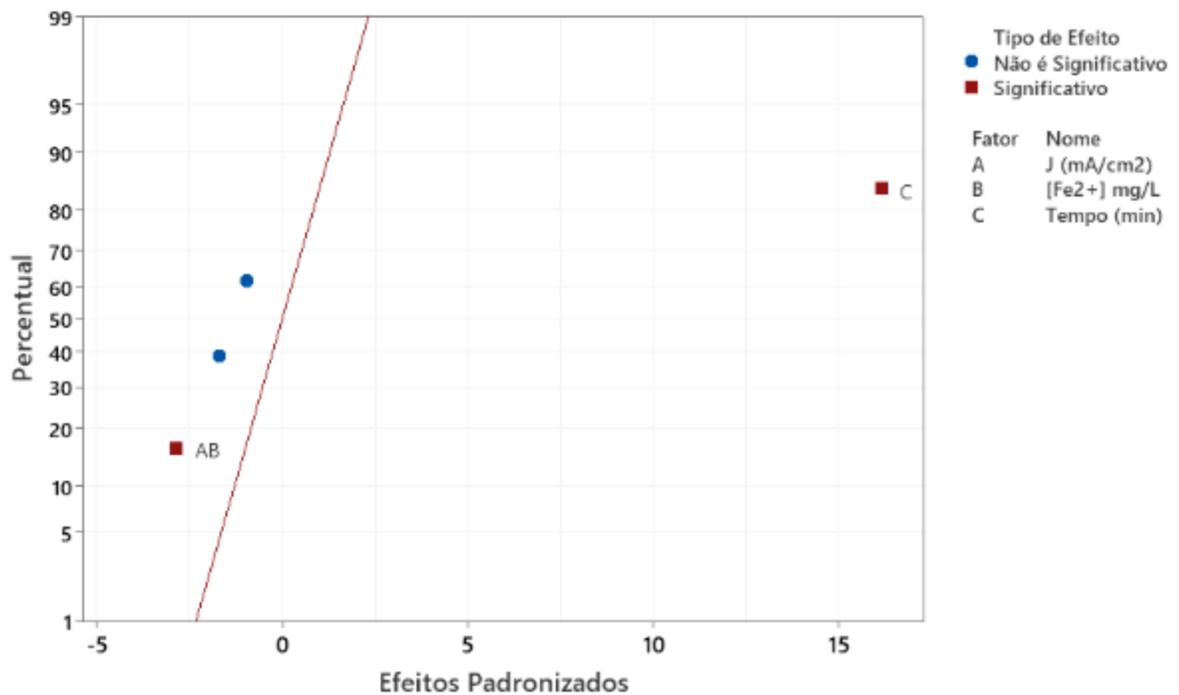


Figura 47: Gráfico dos efeitos padronizados na mineralização da água cinza para o processo de FEF com confiança de 95%.

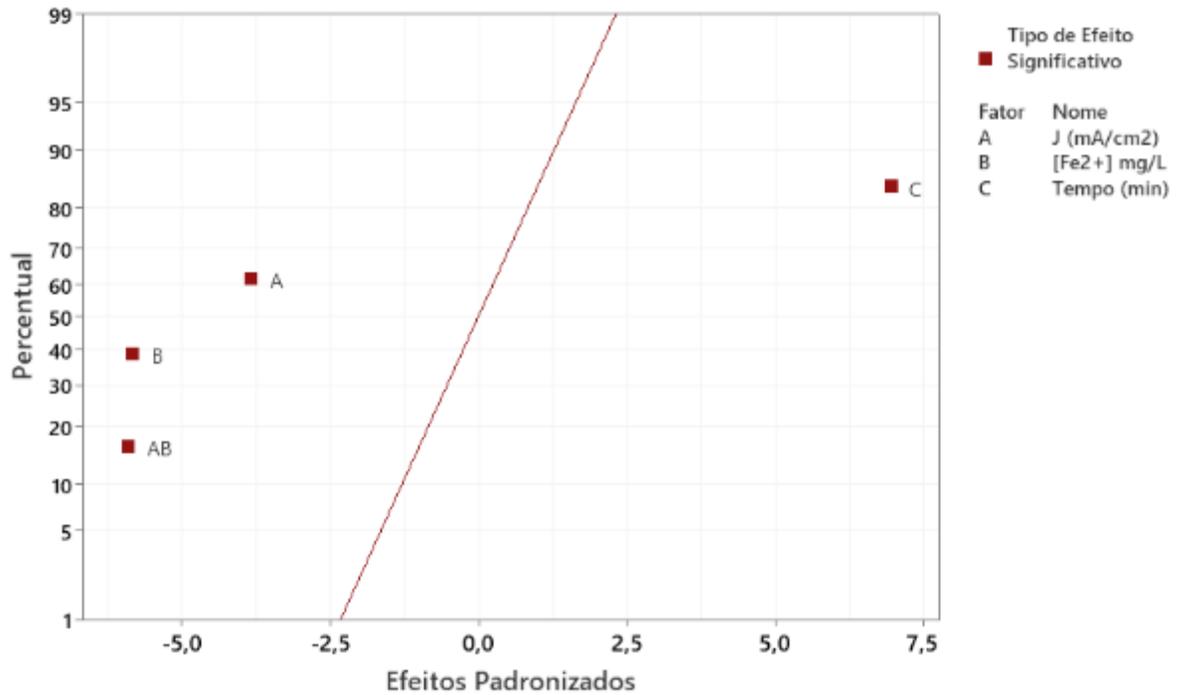


Figura 48: Gráfico dos efeitos padronizados na degradação da água cinza para o processo O_3/H_2O_2 com confiança de 95%.

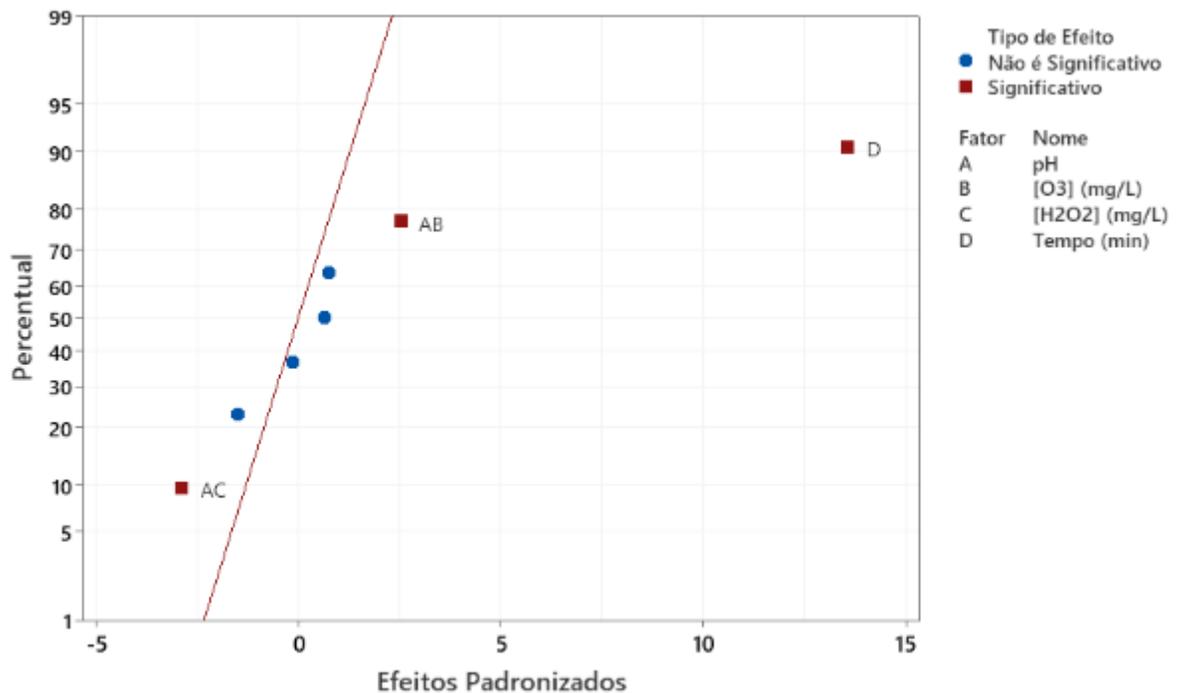
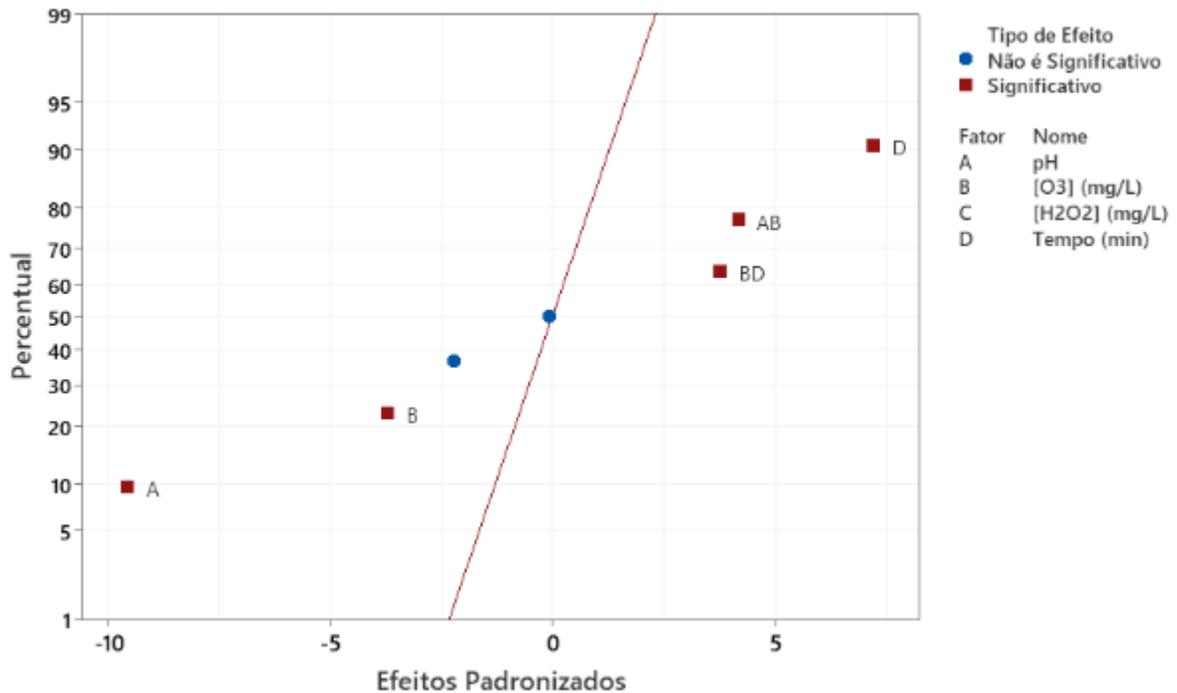


Figura 49: Gráfico dos efeitos padronizados na mineralização da água cinza para o processo da O_3/H_2O_2 com confiança de 95%.



7.4 Actinometria química.

Segundo Kuhn (2004), a actinometria química, nos diz que a conversão fotoquímica está diretamente relacionada ao número de fótons que são absorvidos durante uma reação química, pois a ação química da luz resulta em uma mudança química reversível ou irreversível no momento de destruição ou acúmulo de moléculas durante a ocorrência de reações químicas.

A actinometria química, tradicionalmente tem sido empregada por volta de muitos anos, aproximadamente 70 anos na fotoquímica como um simples e preciso método para mediação da radiação (ZIMMERMAN, 1965). Devido ao atual progresso no desenvolvimento de detectores de radiação, semicondutores e equipamentos eletrônicos com uma leitura direta, rápida e precisa, esse processo tem se tornado cada vez mais popular entre fotoquímicos para a medição de radiação. Estes dispositivos são muitas vezes preferidos para a actinometria, devido terem um desempenho fácil, rápido e preciso para geometria simples (ZIMMERMAN, 1965).

A utilização do ferrioxalato de potássio na actinometria química é descrito na literatura que mede incidência de fótons pela lâmpada usada nos ensaios de degradação. Este método demonstra um rendimento quântico ($\Phi_{Ac\lambda}$) aproximadamente igual a 1,24 para UV-Vis de 250 a 500 nm

(MACHULEK et al., 2007; BRAUN et al., 1991).

É considerada a actinometria mais confiável e prática para UV-Vis até 510 nm, na qual foi proposta pela primeira vez por Hatchard & Park no ano de 1956. Sob a excitação de luz, o ferrioxalato de potássio decompõe-se de acordo com a fotólise.

A concentração de Fe^{2+} formada no intervalo de tempo de irradiação foi determinada por espectroscopia UV-vis, a partir da medida da absorbância do complexo formado pelo íon Fe^{2+} e 1,10-fenantrolina (complexo tris(1,10-fenantrolina)- Fe^{2+} , $[\text{Fe}(\text{fen})_3]^{2+}$) em 510 nm. Esse método analítico é sensível, pois o coeficiente de absorção molar do complexo Fe(II)-fenantrolina é igual a $11.000 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ (MACHULEK et al., 2007; BRAUN et al., 1991).

7.5 Resolução CONAMA.

Para águas cinza, na Resolução CONAMA não há muita informação quanto à detecção e degradação de contaminantes emergentes, confirmando a necessidade de estudos específicos com esse tipo de efluente. As legislações vigentes, como a Portaria do Ministério da Saúde n.º 2.914 (BRASIL, 2011) que foi criada para controlar e vigiar a qualidade da água para consumo, a Resolução CONAMA n.º 357 (BRASIL, 2005) que estabelece padrões de classificação de corpos de água, e ainda a Resolução CONAMA n.º 430 (BRASIL, 2011) que determina padrões de lançamento de efluentes, não apresentam informações sobre a aplicação de seus parâmetros para as águas cinza e não dispõem de valores limites sobre os contaminantes emergentes.

Tabela 23: Padrão de lançamento de efluentes de algumas substâncias (CONAMA 430).

Parâmetros inorgânicos	Valores máximos
Arsênio total	0,5 mg/Las
Bário total	5,0 mg/L Ba
Boro total (Não se aplica para o lançamento em águas salinas)	5,0 mg/L B
Cádmio total	0,2 mg/L Cd

Chumbo total	0,5 mg/L Pb
Cianeto total	1,0 mg/L CN
Cianeto livre (destilável por ácidos fracos)	0,2 mg/L CN
Cobre dissolvido	1,0 mg/L Cu
Cromo hexavalente	0,1 mg/L Cr ⁺⁶
Cromo trivalente	1,0 mg/L Cr ⁺³
Estanho total	4,0 mg/L Sn
Ferro dissolvido	15,0 mg/L Fe
Fluoreto total	10,0 mg/L F
Manganês dissolvido	1,0 mg/L Mn
Mercúrio total	0,01 mg/L Hg

7.6 Variáveis codificadas dos processos analisados.

Tabela 24: Planejamento experimental 2³ com ponto central OA-H₂O₂ - Variáveis codificadas.

Experimentos	[SA] (mg L ⁻¹)	[J] (mA cm ⁻²)	tempo (minuto)
1	1	-1	-1
2	-1	-1	1
3	-1	1	-1
4	-1	1	1
5	0	0	0

6	1	-1	1
7	-1	-1	-1
8	1	1	-1
9	1	1	1
10	0	0	0
11	0	0	0

Tabela 25: Planejamento experimental 2^3 com ponto central Fotoeletro-Fenton - Variáveis codificadas.

Experimentos	[Fe ²⁺] (mg L ⁻¹)	[J] (mA cm ⁻²)	tempo (minuto)
1	-1	1	1
2	1	-1	1
3	-1	1	-1
4	-1	-1	-1
5	-1	-1	1
6	0	0	0
7	1	1	-1
8	0	0	0
9	1	-1	-1
10	1	1	1
11	0	0	0