



**CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE
MINAS GERAIS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
CURSO DE QUÍMICA TECNOLÓGICA**

**AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DO ELETRÓLITO
NA EFICIÊNCIA DO PROCESSO DE
ELETROCOAGULAÇÃO PARA REMOÇÃO DE ÍONS
DE METAIS PESADOS DE EFLUENTES**

Hortência Alves Nunes da Silva

**Belo Horizonte-MG
2014**



**CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE
MINAS GERAIS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
CURSO DE QUÍMICA TECNOLÓGICA**

**AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DO ELETRÓLITO
NA EFICIÊNCIA DO PROCESSO DE
ELETROCOAGULAÇÃO PARA REMOÇÃO DE ÍONS
DE METAIS PESADOS DE EFLUENTES**

Hortênci Alves Nunes da Silva

Monografia apresentada ao Curso de
Química Tecnológica do CEFET-MG como
parte das exigências da disciplina Trabalho
de Conclusão de Curso II (TCC II).

Banca Examinadora:

Prof. Dra. Ângela de Mello Ferreira(Orientadora)

Prof^a Dra. Clausymara Lara Sangiorge

Prof. Dra. Luzia Sergina de França Neta

**Belo Horizonte-MG
2014**

AGRADECIMENTOS

- A Deus, por minha vida e por sua presença constante ao meu lado.
- Aos meus pais, por serem meu exemplo de vida.
- Aos meus irmãos pelo apoio e força em todos os momentos.
- Ao Rafael pelo carinho e compreensão.
- À Izabela Caroline e Mayara Cele pela amizade.
- À Profa. Dra. Ângela Mello pelos ensinamentos, orientação e oportunidade.

LISTA DE ABREVIATURAS

CONAMA - Conselho Nacional Meio Ambiente

DRX - Difração de Raios-X

EC - Eletrocoagulação

FRX - Fluorescência de Raios-X

MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Distribuição de água no planeta.....	2
Figura 2 – Mecanismo dos processos eletrolíticos.....	7
Figura 3 – Diagrama de equilíbrio termodinâmico do metal ferro aquoso a 25°C.	8
Figura 4 – Esquema mostrando feixe incidente (Po) e a nova intensidade ser absorvido pela amostra (P).	13
Figura 5 – Diagrama de blocos de um espectrofotômetro de absorção atômico de feixe único.....	15
Figura 6 – Esquema da difração de Bragg.....	16
Figura 7 – Representação esquemática da Espectrometria de Fluorescência de Raios-X. (A) Efeito Fotoelétrico (hv: energia contida na radiação eletromagnética originada na fonte de excitação). (B) Emissão de Raios-X provenientes de transições eletrônicas subsequentes	18
Figura 8 – Representação esquemática dos componentes do Microscópio Eletrônico de Varredura.	20
Figura 9 – Volume de interação e origem de alguns sinais.	23
Figura 10 – Configuração do reator de Eletrocoagulação.....	25
Figura 11 – Alíquotas do experimento 1 (2 g/L de NaCl) da Eletrocoagulação.	27
Figura 12 – Alíquotas do experimento 2 (3 g/L de NaCl) da Eletrocoagulação.	27
Figura – 13 Efluente sintético durante a reação de Eletrocoagulação.	28
Figura 14 – Montagem do sistema de Eletrocoagulação.....	28
Figura 15 – Concentração de metais versus tempo de reação de eletrocoagulação no Experimento 1 (NaCl 2g/L).	30
Figura 16 – Concentração de metais versus tempo de reação de eletrocoagulação no Experimento 2 (NaCl 3 g/L).	31
Figura 17 – Difratoograma de Raios-X do precipitado da eletrocoagulação Experimento 1 (2 gL-1).....	32

Figura 18 – Difratoograma de Raios-X do precipitado da eletrocoagulação Experimento 2 (3 gL-1).....	33
Figura 19 – Microscopia Eletrônica de Varredura de precipitado do Experimento 1.	34
Figura 20 – Microscopia Eletrônica de Varredura de precipitado do Experimento 2.	35

LISTA DE TABELAS E QUADROS

Tabela 1: Relação das concentrações dos metais e massas das substâncias utilizadas na eletrocoagulação.	24
Tabela 2: Detalhes da análise por Espectrometria de absorção atômica.....	26
Tabela 3: Resultado da análise elementar de FRX para os experimentos.....	34

RESUMO

AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DO ELETRÓLITO NA EFICIÊNCIA DO PROCESSO DE ELETROCOAGULAÇÃO PARA REMOÇÃO DE ÍONS DE METAIS PESADOS DE EFLUENTES

SILVA, H. A. N.; FERREIRA, A. M.

As diversas atividades antrópicas tais como a agricultura, mineração, siderurgia, metalurgia, petroquímica e química além de consumir grande volume de água, geram efluentes líquidos contaminados com íons metálicos de cádmio, níquel, cromo, zinco e cobre dentre outros. Neste trabalho, o processo de eletrocoagulação foi estudado para remoção dos cátions dos metais de cobre e níquel e avaliação da influência do eletrólito. Para isso dois experimentos foram realizados nas mesmas condições variando somente na concentração do eletrólito. A eficiência do processo foi determinada pela análise por absorção atômica da solução contendo os cátions dos metais e pela caracterização dos resíduos sólidos gerados durante o processo. Ao final do experimento 1 utilizando-se eletrólito na concentração de 2 gL^{-1} obteve-se uma remoção correspondente a 90% para o níquel e 95% para o cobre. Os valores encontrados para os metais no experimento 1 indicam que o processo foi eficiente e atende a resolução CONAMA 430/2011 após o tempo de reação de 100 minutos. No experimento 2 obteve-se eficiência de 98% de eliminação de cobre e aproximadamente 100% para os íons níquel mantendo as mesmas condições do experimento 1 com exceção da concentração do eletrólito que variou para 3 gL^{-1} de cloreto de sódio. Nesse experimento a concentração do níquel nos 15 minutos iniciais de reação já estava abaixo do limite máximo do padrão de lançamento de efluentes da legislação CONAMA 430/2011 e a concentração do cobre com 30 minutos também já atendia a mesma legislação. O resultado evidencia que a remoção dos íons metálicos se deu de forma mais rápida no experimento 2 do que no experimento 1. Os resíduos formados durante a reação foram filtrados e secos, em seguida, caracterizados por Difractometria de Raios-X (DRX), Fluorescência de Raios-X (FRX) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) para avaliação da sua composição. A eletrocoagulação se mostrou uma técnica promissora e

eficiente para remoção de íons cobre e níquel presentes em efluentes industriais.

Palavras-chave: eletrocoagulação, metais pesados, efluente, caracterização.

Sumário

1 INTRODUÇÃO	2
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
2.1 Metal pesado	4
2.2 Eletrocoagulação	6
2.2.1 Definição	7
2.2.2 Vantagens e limitações da Eletrocoagulação.....	10
2.3.1 Espectroscopia de Absorção atômica.....	11
2.3.2 Difração de Raios-X (DRX).....	15
2.3.3 Espectrometria de Fluorescência de Raios-X (FRX).....	17
2.3.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	19
3 OBJETIVOS	23
4 MATERIAIS E MÉTODOS	24
4.1 Preparação do Efluente	24
4.2 Procedimento da Eletrocoagulação	24
4.3 Análise Química e Caracterização	25
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	26
5.1 Ensaio de Eletrocoagulação	26
5.2 Análise Química e Caracterização	32
6 CONCLUSÕES	35
ANEXO 1 - TABELA DE PADRÕES DE LANÇAMENTOS DE EFLUENTES – Fonte: Resolução CONAMA 430/2011	44

1 INTRODUÇÃO

A superfície da Terra é composta por 70% de água. Apesar disso a água, recurso não renovável, se tornou uma prioridade para as Nações Unidas no século XXI. (BANDEIRA, 2007) Do total da água presente no planeta, 97,5% é salgada sendo custoso o processo de dessalinização. O restante da água (2,5%) considerada doce encontra-se em geleiras, calotas polares ou regiões montanhosas e lençóis freáticos. O motivo da preocupação com a escassez de água é que apenas 0,3% estão acessíveis em rios, lagos e lençóis freáticos pouco profundos. (BANDEIRA, 2007). A Figura 1 apresenta a distribuição de água no planeta.

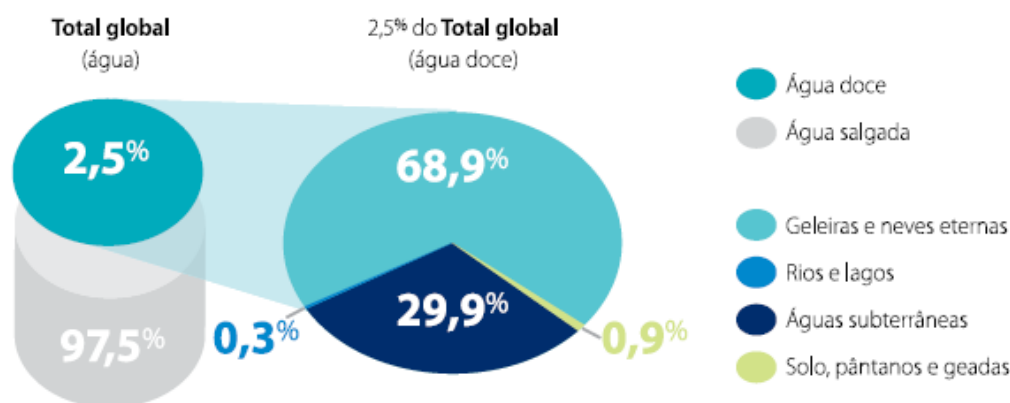


Figura 1 – Distribuição de água no planeta.

Fonte: Plano Nacional de Recursos Hídricos.

Ainda deve-se considerar que além da disponibilidade a qualidade da água precisa ser satisfatória para suprir as necessidades de um determinado conjunto de seres vivos (biota) (CASTRO, 2006). O consumo exacerbado da água devido o aumento populacional e a intensificação da atividade industrial pode acarretar uma grave crise mundial pela falta desse recurso se desde já não forem adotadas medidas de racionamento e melhor aproveitamento, inclusive tratamento de águas e de efluentes.

As diversas atividades antrópicas como a agricultura, mineração, siderurgia, metalurgia, petroquímica e química têm contribuído para a diminuição da disponibilidade de água potável pela contaminação de lagos e reservatórios por metais pesados através do despejo inadequado de

efluentes. Por definição, a expressão metal pesado é usada para designar os metais classificados como poluentes do meio ambiente (AKBAL *et al.* 2011). Os termos elementos-traços, metais traços ou constituintes traços talvez sejam mais corretos por levar em consideração que esses metais catiônicos ou aniônicos com alta densidade normalmente estejam presentes em baixas concentrações no meio ambiente.

O grande problema da alta concentração dos metais pesados em corpos d'água é a interferência que estes acarretam na capacidade autodepurativa das águas. A ação tóxica dos metais pesados sobre os microrganismos responsáveis pela recuperação das águas diminui a recuperação natural das águas. A morte desses microrganismos afeta a decomposição do corpo d'água provocando o aumento na demanda bioquímica de oxigênio, um processo denominado eutrofização (NOVAES *et al.* 2002).

Além disso, esses metais se ingeridos em altas concentrações são cumulativos e tóxicos acarretando o fenômeno da amplificação biológica. Nesse fenômeno os metais traços ficam retidos nos tecidos dos organismos e sua concentração é ampliada nos seres vivos integrantes da cadeia alimentar. O agravante é que os seres humanos estão no topo da cadeia e quando ingerem esses organismos contaminados podem sofrer por enfermidades como efeitos subletais, mudanças morfológicas, fisiológicas, bioquímicas, comportamentais e na reprodução (CRESPILHO *et al.* 2004)

Por essas razões, a política ambiental está cada vez mais rígida, onde se tem buscado padrões de concentração cada vez menores para os poluentes presentes nos efluentes, principalmente, quando se refere aos metais pesados. Dessa forma, a Resolução do Conama nº 430/2011 dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes em corpos hídricos inclusive os limites máximos de concentração dos metais pesados. Por isso, as indústrias brasileiras têm sido levadas a ajustar seus processos através da adoção de procedimentos buscando processos de tratamento de efluentes eficientes e de baixo custo (THEODORO, 2010).

O processo de tratamento está diretamente associado ao tipo de efluente gerado, ao controle operacional da indústria e às características da água utilizada no processo (HOLT *et al.* 1999). Há diferentes métodos para a remoção de metais pesados de efluentes quando eles estão presentes em

altas concentrações, tais como precipitação química, evaporação, extração por solvente, eletrodeposição, troca iônica e processos de separação por membrana. Porém, a identificação prática e o custo efetivo dos meios de remoção destes contaminantes em baixas concentrações são muito difíceis (CORDERO *et al.* 2004).

Entre os métodos destaca-se a eletrocoagulação por ser uma técnica versátil, de fácil operação e de baixo custo com reagentes químicos (CRESPILHO *et al.* 2004). Basicamente, a eletrocoagulação é um tratamento de mecanismos complexos operando sinergisticamente para remover poluentes da água. A eletrocoagulação é o processo onde se utiliza um ânodo de sacrifício que ao oxidar libera íons metálicos e no cátodo ocorre a redução da água com a formação de íons hidroxilas. Ou seja, a eletrocoagulação é produzida pela dissolução anódica do ferro ou alumínio e pela produção de hidróxido através da hidrólise da água no catodo, promovendo a adsorção dos contaminantes dissolvidos e também sua precipitação. Para que ocorra a reação de oxidação e redução através dos eletrodos metálicos é necessário utilizar uma corrente elétrica contínua, propiciando a formação de hidróxidos metálicos que promovem a remoção dos poluentes (HOLT *et al.* 1999).

Neste trabalho será dada ênfase à técnica de difração de Raios-X para a identificação das fases presentes no sólido resultante do processo de coagulação. A identificação destas nos permite avaliar e ou inferir sobre a estabilidade física e química desses resíduos e, por conseguinte, auxiliará na tomada de decisão quanto aos cuidados necessários para a disposição final ou reaproveitamento do mesmo.

Este trabalho apresenta um estudo de remoção de cobre e níquel por eletrocoagulação, bem como a caracterização por Difractometria de Raios-X (DRX) dos resíduos sólidos gerados durante o processo.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Metal pesado

A expressão metal pesado se refere a elementos nos sistemas aquáticos com potencial tóxico e capacidade poluidora (CASTRO, 2006). Os

termos "metais traços", "metais tóxicos" e "constituintes traços" também são utilizados como sinônimos na literatura, entretanto o termo mais preferido têm sido "elementos traço" por alguns serem encontrados naturalmente em baixas concentrações. (THEODORO, 2010) A IUPAC não reconhece tais termos uma vez que a palavra metal se relaciona ao elemento puro que possui propriedades físicas e químicas bem características, e não dos seus compostos, cujas propriedades físicas, químicas, ação biológicas e toxicológicas são muitas vezes diferentes (THEODORO, 2010).

Os metais pesados surgem nas águas naturais devido ao lançamento de efluentes de indústrias sem tratamento adequado nos cursos d'água após serem utilizados na linha de produção (THEODORO, 2010). As principais fontes desses efluentes são as indústrias de fundição, têxteis, curtumes, microeletrônica, fertilizantes, pesticidas, indústria da mineração, indústrias de couros, peles e produtos similares, indústrias do ferro e do aço, lavanderias e indústria de petróleo embora as águas naturais também possam conter metais tóxicos.

A ação tóxica dos metais pesados sobre os microrganismos responsáveis pela recuperação das águas diminui a recuperação natural das águas. A morte desses microrganismos afeta a decomposição do corpo d'água provocando o aumento na demanda bioquímica de oxigênio, um processo denominado eutrofização (NOVAES *et al.* 2002).

A eutrofização gera um desequilíbrio ecológico provocando a deteriorização do corpo receptor; odor pronunciado decorrente da decomposição anaeróbia; alteração de cor e turbidez da água; redução de teor de oxigênio dissolvido; modificação da biota bem como das condições de proliferação da mesma e da sobrevivência da fauna aquática superior; assoreamento de canais e de vias navegáveis podendo, até mesmo, levar a uma maior perda de água por evapotranspiração (AGUIAR *et al.* 2002).

Embora alguns desses cátions de metais pesados em pequenas concentrações sejam assimilados no ciclo metabólico de alguns organismos, se ingeridos em altas concentrações são cumulativos e tóxicos acarretando o fenômeno da amplificação biológica. Nesse fenômeno os metais traços ficam retidos nos tecidos dos organismos e sua concentração é ampliada nos seres vivos integrantes da cadeia alimentar. No organismo os

elementos traços podem combinar com grupos funcionais das enzimas prejudicando seu funcionamento normal ou se combinar com as membranas celulares afetando o transporte dos íons K^+ e Na^+ e das substâncias orgânicas. Efeitos subletais podem incluir mudanças morfológicas, fisiológicas, bioquímicas, comportamentais e na reprodução (CRESPILHO *et al.* 2004).

Os metais traços no ambiente aquático são separados nas fases solúveis como íons ou complexos solúveis inorgânicos e orgânicos, nos sedimentos em suspensão e de fundo ou incorporado na biota. A predominância de cada fase depende das condições como: pH, temperatura, força iônica, velocidade da correnteza, presença dos ligantes disponíveis e atividade biológica. A fase solúvel representa a principal fonte de metais biodisponíveis, favorecida em condições de pH baixo, baixas cargas de particulados e altas concentrações de matéria orgânica dissolvida (ELDER, 1988). A interconversão de metais traços como sedimentos em suspensão ou de fundo são favorecidos em elevados valores de pH e de matéria orgânica particulada (CASTRO, 2006).

Com o objetivo de prevenir o meio ambiente dos metais pesados e de outros contaminantes foram estabelecidas normas para o descarte de efluentes industriais obrigando empresas a adequarem seus resíduos a fim de atender a legislação vigente. No Brasil os resíduos podem ser despejados nos corpos d'água direta e indiretamente desde que atendam a Resolução CONAMA 430/2011 dispõe sobre condições, parâmetros, padrões e diretrizes para gestão do lançamento de efluentes em corpos de água receptores (BRASIL, 2011).

Há disponíveis diversos tratamentos de efluentes para serem utilizados pelas indústrias auxiliando-as a se adequarem as normas ambientais e, conseqüentemente, na proteção do meio ambiente. Dos diversos tratamentos existem os mais tradicionais, como a precipitação química e osmose inversa, até os mais os alternativos como é o caso da eletrocoagulação (BENHADJI *et al.* 2011).

2.2 Eletrocoagulação

2.2.1 Definição

A eletrocoagulação (EC) é uma tecnologia eletroquímica de tratamento de efluentes. (SHAFAEI, 2010) A eletrocoagulação é um tratamento de muitos mecanismos complexos operando sinergicamente para remover poluentes da água (HOLT *et al.* 1999) conforme **Figura 2**. O tratamento por eletrocoagulação envolve a dissolução dos metais do ânodo com formação simultânea de íon hidroxila e gás hidrogênio ocorrendo no cátodo. A corrente passa através do eletrodo, oxidando o metal (M) para tornar cátion (Mⁿ⁺). Simultaneamente, a água é reduzida a gás hidrogênio e íon hidroxila (OH⁻) (HANAY *et al.* 2010).

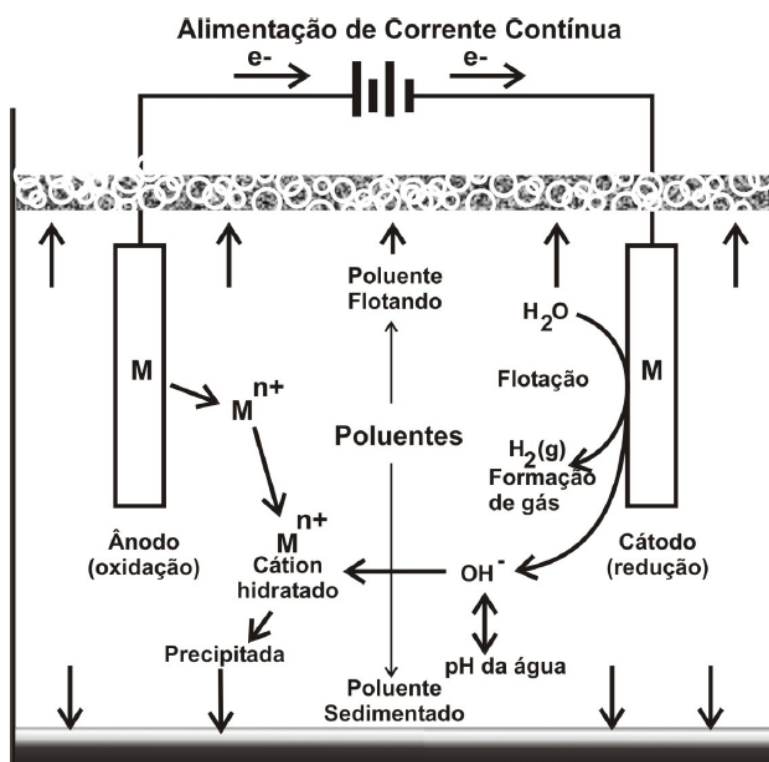
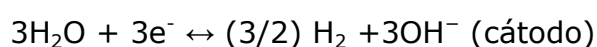
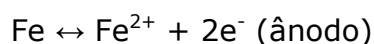


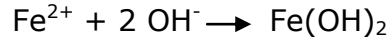
Figura 2 – Mecanismo dos processos eletrolíticos.
(Fonte: WIMMER, 2007)

No processo de eletrocoagulação, as principais reações que ocorrem nos eletrodos são:



A reação de eletrocoagulação introduz cátions do metal *in situ*, eletroquimicamente, usando ânodos de sacrifício (geralmente alumínio ou

ferro). Os cátions do metal Fe^{2+} (dependendo do eletrodo usado) reagem com a hidroxila para formar hidróxido. As hidroxilas formadas no cátodo auxiliam o aumento do pH da solução efluente e podem induzir a coprecipitação dos metais na forma de seus hidróxidos (HANAY *et al.* 2010).



A hidrólise do cátion na água forma hidróxidos dependendo do pH do meio aquoso. Os íons de Fe^{3+} vão formar espécies monoméricas ou poliméricas dependendo do pH do meio, conforme Figura 3 (THEODORO, 2010) Em condições ácidas as espécies $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ e $\text{Fe}(\text{OH})_3$ podem estar presentes (WIMMER, 2010).

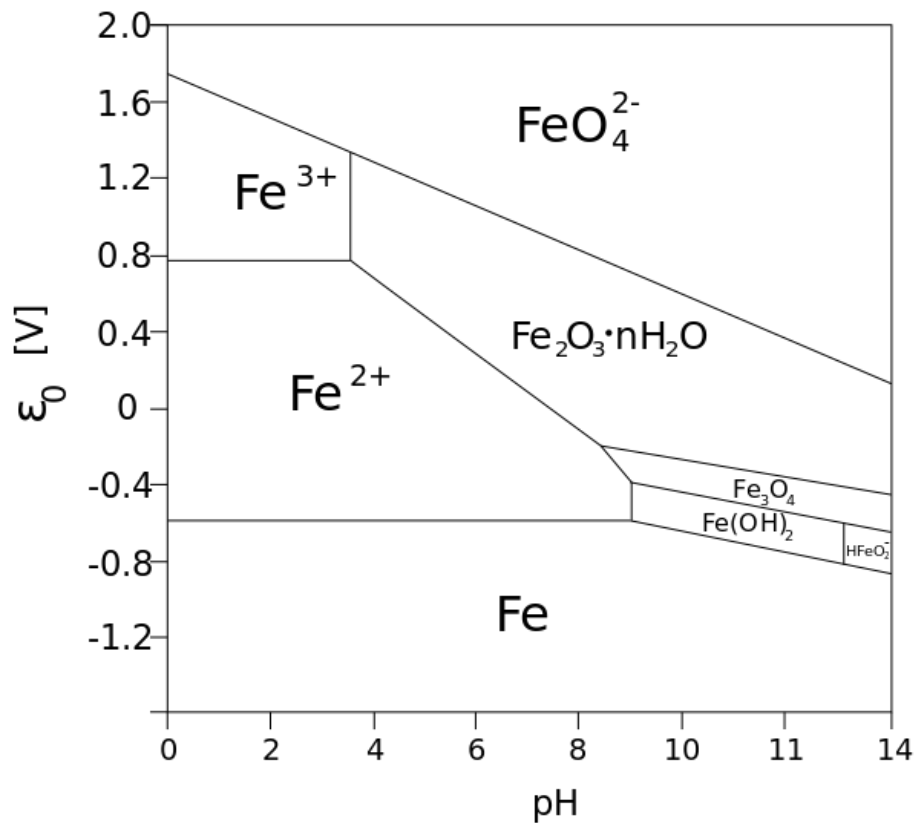
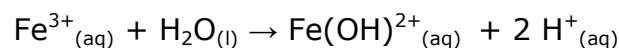
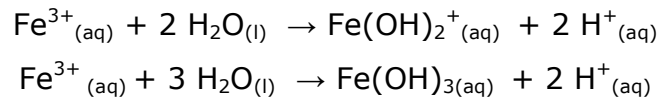


Figura 3 – Diagrama de equilíbrio termodinâmico do metal ferro aquoso a 25°C.

Fonte: WIMMER, 2007

As reações envolvidas são (WIMMER, 2007):





Os íons $\text{Fe}(\text{OH})_6^-$ e $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$ também são encontrados quando o meio é alcalino (WIMMER, 2007). Assim como acontece com os hidróxidos de alumínio, as espécies de hidróxido de ferro formadas ficam em solução em suspensão gelatinosa, dessa forma, removendo poluentes do efluente por complexação ou por atração eletrostática, seguida de coagulação. Alguns pesquisadores ressaltam a vantagem do uso do Fe, como agente coagulante no tratamento de água, por não apresentar efeitos tóxicos (CRESPILHO *et al.* 2004). Ao final da reação da eletrocoagulação, os flocos compostos por hidróxido de ferro e contaminante adsorvido são facilmente separados por sedimentação e filtração.

A eficiência da eletrocoagulação depende do pH, densidade de corrente, concentração dos metais (BENHADJI *et al.* 2011) e condutividade da solução. A condutividade na solução é ajustada pelo eletrólito. O eletrólito suporte em uma célula eletroquímica é muito importante. Na ausência de um eletrólito a resistência é elevada e não há condutividade, portanto, não há transferência eletrônica e o processo eletroquímico não acontece num processo denominado polarização por queda ôhmica (MERMA, 2008). Por outro lado, se houver uma grande quantidade de eletrólito a resistência da solução é baixa e a transferência eletrônica procede rapidamente (ORTEGA *et al.* 2010). Além disso o eletrólito em solução previne o fenômeno da passivação, processo no qual a corrosão dos eletrodos é inibida com a formação de uma camada fina de óxido nos eletrodos (SHAFAEI *et al.* 2010). Para alguns autores, o processo de passivação ocorre quando há oxigênio, íons ou moléculas adsorvidas na superfície metálica. Pela teoria da configuração eletrônica, na reação entre os átomos superficiais de um metal e o eletrólito, pode ocorrer uma variação na configuração eletrônica, principalmente no caso de metais de transição com sub níveis "d" incompletos. Essa variação pode ser feita pelo oxigênio e outras substâncias oxidantes adsorvidas na superfície e que retiram elétrons do referido sub nível "d", provocando passivação (LIMA, 2010).

A técnica da eletrocoagulação oferece menor custo-benefício e abrange uma larga faixa de poluentes de águas residuais e requer uma mínima adição de agentes químicos, porém, ainda não foram determinadas condições ótimas para o tratamento por eletrocoagulação.

2.2.2 Vantagens e limitações da Eletrocoagulação

Várias técnicas tem sido empregadas para o tratamento de efluentes contendo metais pesados tais como precipitação química, adsorção troca iônica e separação por membrana (AKBAL *et al.* 2011) Dentre as técnicas mencionadas, a eletrocoagulação é defendida por alguns pesquisadores como a mais interessante economicamente e ambientalmente (HANAY *et al.* 2011).

Segundo SHAF AEI *et al.* 2010 a eletrocoagulação é capaz de eliminar uma gama de poluentes de efluentes tais como sólidos suspensos, refratários, carregados com matéria orgânica, origem inorgânica, óleos e graxas e contendo metais pesados em solução.

A eletrocoagulação requer a utilização de equipamentos simples e de fácil operação (AKBAL *et al.* 2011) além de outras vantagens que reduzem o custo para serem aplicadas na indústria (THEODORO, 2010); (LIMA, 2010), tais como:

- Os flocos formados são estáveis, podendo ser removidos por filtração;
- Velocidade de sedimentação do floco elevada;
- Capacidade de tolerar grandes variações de vazão já que o sistema opera de forma contínua ou intermitente;
- Mínimo uso de substâncias químicas, evitando problemas de poluição secundária (MERMA, 2008);
- Curto tempo de tratamento;
- As bolhas de gás produzidas durante a eletrólise podem carrear o contaminante ao topo da solução, onde pode ser concentrado, coletado e removido mais facilmente;

- A técnica da eletrocoagulação pode ser usada convenientemente em áreas rurais onde a eletricidade não é disponível, desde que um painel de energia solar seja acoplado à unidade;

Algumas limitações acompanham processo da eletrocoagulação segundo (CRESPILO *et al.* 2004):

- O uso da eletricidade é custoso em algumas regiões;
- O desgaste do eletrodo requer periodicamente sua substituição;
- A formação de um óxido impermeável pode ser formado no cátodo diminuindo a eficiência da unidade de EC.
- A condutividade do efluente deve ser alta para isso deve ser ajustada.
- O hidróxido presente no floco formada pode solubilizar para isso é necessário monitoramento do pH.

2.2 Técnicas de Caracterização

2.3.1 Espectroscopia de Absorção atômica

Métodos baseados na interação da luz (radiação eletromagnética) com a matéria muito empregada na Química Analítica são denominados espectroscópicos. Esses métodos são capazes de medir a radiação absorvida ou a emitida por uma amostra. Em equipamentos que envolvem medida de absorção de radiação eletromagnética, tal radiação é originária de uma fonte de radiação primária, por átomos gasosos no estado fundamental (SKOOG *et al.* 2006).

A espectroscopia de absorção atômica (AAS- do inglês Atomic Absorption Spectrometry) teve origem nos testes de chama, em experimentos qualitativos, na identificação de íons. A evolução da técnica permite hoje a identificação e determinação quantitativa de elementos (metais e alguns não metais) em uma ampla variedade de amostras, como materiais biológicos (tecidos e fluidos), ambientais (solos, água), alimentos, geológicos, tecnológicos, etc (NOVAES, 2011). Normalmente os metais fazem parte da estrutura de sólidos ou complexos de substâncias orgânicas, desta forma é preciso que a amostra seja solubilizada para que o metal fique em solução e possa ser detectado pelo equipamento.

Considera-se, inicialmente, um átomo de certa amostra no estado fundamental. Quando esse átomo absorve um quantum de energia radiante passa do estado fundamental para o excitado. Esse processo é altamente instável e de curta duração. O átomo sofre relaxação e o elétron que estava excitado volta ao nível de energia mais estável liberando a energia adquirida na forma de luz (radiação) ou calor podendo ser igual ou não a energia absorvida inicialmente já que esta pode ser perdida parcialmente através dos subníveis. De acordo com a teoria quântica, os átomos são quantizados, ou seja, os elétrons assumem estados discretos de energia (valores fixos de energia) e só passam de um nível fundamental para o excitado se receberam a quantidade exata de energia (NOVAES, 2011).

A radiação eletromagnética envolvida na identificação de elementos é considerada onda eletromagnética. Essa aproximação permite calcular vários fenômenos ondulatórios e, paradoxalmente, a energia das partículas da luz. Assim, pode-se afirmar que a luz é um conjunto de partículas se deslocando no espaço (fótons) com comprimento de onda e frequência. A energia luminosa é proporcional a frequência e inversamente proporcional a distância entre as ondas, de acordo com a equação abaixo que representa a energia de uma partícula (fóton) (NOVAES, 2011).:

$$E = h\nu \text{ ou } E = hc/\lambda,$$

onde E é a energia, h a constante de Planck, ν a frequência, c a velocidade da luz e λ o comprimento de onda. A energia de um conjunto de fótons é dada pela equação abaixo, onde N seria o número de fótons:

$$E = N h \nu$$

Nos espectrômetros de absorção atômica, a luz não é medida diretamente uma vez que só seria possível se cada átomo tivesse um detector acoplado para saber se este absorveu ou não fóton. A luz que passa através da amostra que é medida. Um feixe P_0 incide pela amostra que contém os átomos capazes de absorver, após atravessar a região o feixe possui uma nova intensidade P, é menor que a P_0 , pois uma parte foi absorvida. P é então detectado. A concentração da amostra pode ser calculada somente se a intensidade de P_0 , a concentração dos átomos na

região, a distância percorrida pelo feixe de luz e o λ que incide fiquem constantes. Além dessas variáveis, a intensidade P do feixe também depende de que espécie são os átomos.

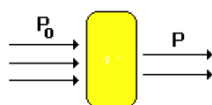


Figura 4 – Esquema mostrando feixe incidente (P_0) e a nova intensidade ser absorvido pela amostra (P).

Fonte: NOVAES, 2011.

Para garantir que P_0 seja o mesmo nas diferentes medições, mede-se a razão P/P_0 que é denominada transmitância (T). Essa razão independe da intensidade isolada de P ou P_0 . A medida de P_0 é feita com a região desprovida dos átomos que absorvem. A transmitância estabelece uma relação exponencial inversa com a concentração (NOVAES, 2011):

$$T = 10^{-kC}$$

Onde k é uma constante de proporcionalidade, que pode ser alterada pelas condições experimentais, e C é a concentração dos átomos no estado fundamental. A fim de evitar cálculos trabalhosos, utiliza-se o logaritmo do inverso da transmitância (T), denominado absorvância. Essa equação é conhecida por Lei de Lambert-Beer e mostra que a relação da absorvância com a concentração é diretamente proporcional (SKOOG *et al.* 2006):

$$A = \log 1/T$$

$$A = kC$$

A lei de Lambert-Beer possui um grande significado para a AAS, pois relaciona a concentração dos átomos no estado fundamental com a absorção monocromática. Outra forma de se escrever a Lei de Lambert-Beer é evidenciando as condições experimentais, tais como coeficiente de absorção do meio e espessura do volume de absorção e as intensidades de radiação incidente e transmitida (não absorvida) (SKOOG *et al.* 2006).

$$A = \log I_0/I = a b C$$

Onde A é a absorvância (unidade adimensional), I_0 é a intensidade da radiação incidente emitida pela fonte de luz, I a intensidade da radiação não absorvida, a é o coeficiente de absorção do meio ou absorvância, b é a espessura do volume de absorção e C a concentração dos átomos no estado fundamental.

Um espectrômetro de absorção atômica pode ser dividido em três partes principais: fonte de radiação, sistema atomizador e sistema de detecção (SKOOG *et al.* 2006).

A fonte de radiação é o instrumento que promove a excitação de elementos capazes de emitir radiação nas regiões visível e ultravioleta do espectro eletromagnético. Há três principais fontes de radiação na absorção atômica: Lâmpada de cátodo oco (HCL do inglês Hollow Cathode Lamp), Lâmpada de descarga sem eletrodos (EDL) e as Lâmpada de emissão contínua (xenônio). A HCL será tomada como exemplo. Essa lâmpada possui o metal que será analisado na constituição do cátodo, dessa forma, linhas estreitas de emissão de radiação são garantidas. O ar presente no interior da lâmpada é substituído por gases inertes como argônio ou neônio. Quando a corrente chega aos cátodos, elétrons gerados colidem com os átomos do gás de preenchimento e estes são acelerados contra o cátodo. A colisão provoca a retirada de alguns átomos do elemento que, por sua vez, irão colidir com outras espécies ganhando energia. Essa energia é emitida pela lâmpada e posteriormente será absorvida pela amostra (BORGES *et al.* 2005).

O atomizador é constituído de três partes, o nebulizador, a câmara de nebulização e o queimador. O nebulizador converte as partículas em gotículas extremamente pequenas, quanto menor o tamanho das gotículas melhor o resultado obtido. Na câmara de nebulização as partículas passam e as maiores são retidas pelos pequenos obstáculos dentro da câmara, chamados flow spoiler. No queimador ocorrem alguns processos como: a evaporação do solvente, a vaporização e a dissociação das moléculas constituintes que direcionam o átomo no caminho da radiação (SKOOG *et al.* 2006).

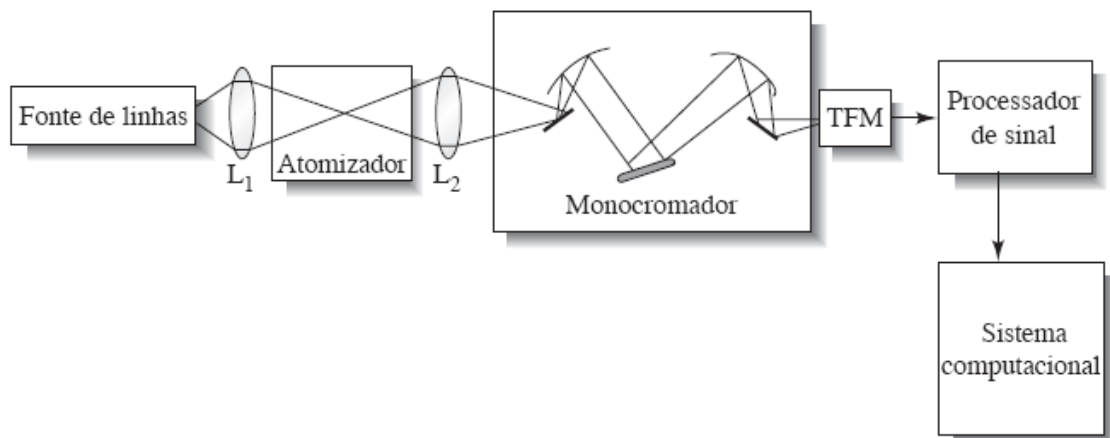


Figura 5 – Diagrama de blocos de um espectrofotômetro de absorção atômica de feixe único.

FONTE: (SKOOG *et al.* 2006)

Enfim, tem-se o sistema de detecção local onde é encontrado o monocromador responsável por isolar o comprimento de onda de interesse e o detector que transforma o sinal recebido em elétrico e a unidade em que serão registrados os resultados (NOVAES, 2011).

2.3.2 Difração de Raios-X (DRX)

A difração de Raios-X (DRX) é uma das técnicas mais empregadas na caracterização de materiais. A partir dessa técnica é possível realizar uma análise estrutural e microestrutural. A análise estrutural permite conhecer a estrutura cristalina de um material enquanto que a análise microestrutural a composição presente, fases, quantidades, inclusões, etc (PADILHA *et al.* 2004).

A técnica é baseada, principalmente, na periodicidade e no arranjo ordenado que os átomos do material adquirem a fim de minimizar a energia volumétrica. Esta repetição acontece na maior parte dos sólidos e pode ser observado também em sua forma externa, como é o caso do cloreto de sódio, topázio, dentre outros. Os sólidos com essa característica são denominados cristalinos e, por esse motivo diferem de líquidos, gases e

sólidos amorfos. A análise estrutural e microestrutural da difração de Raios-X não se aplica a sólidos amorfos, dessa forma, esta é mais relevante limitação da técnica (LIMA, 2006).

Os raios X que interagem com planos de átomos originando o fenômeno da difração (ALBERS *et al.* 2002). Quando isso ocorre, cada átomo do cristal é fonte esférica de emissão e por estarem regularmente espaçados podem sofrer interferências construtivas ou destrutivas se estiverem em fase ou defasadas entre si, respectivamente.

Para que haja interferências construtivas é necessário que a condição da Lei de Bragg aconteça (LIMA, 2006):

$$n\lambda = 2d\sin\theta,$$

onde $n = 1, 2, 3, \dots$ λ é comprimento de onda do raios-X em Angstrom (Å), d é distância interplanar, θ é o ângulo de incidência ou reflexão do feixe incidente.

Com a figura abaixo é possível observar a Lei de Bragg em nível de planos cristalinos:

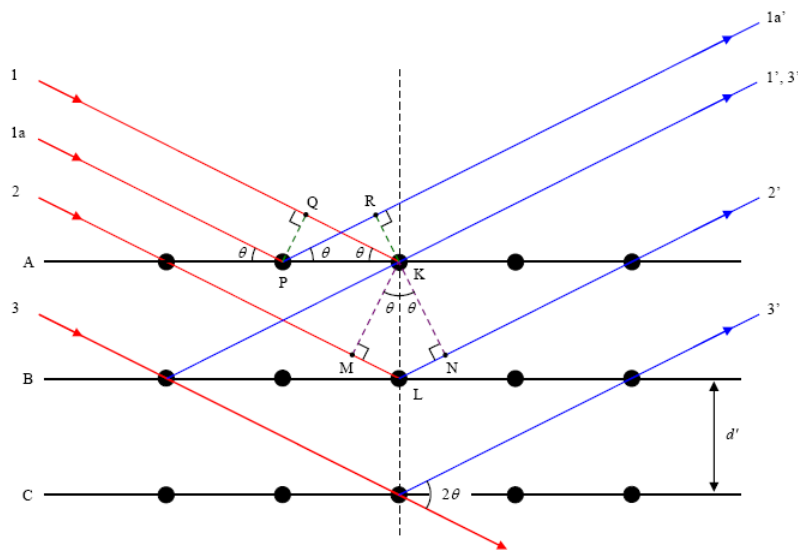


Figura 6 – Esquema da difração de Bragg

Fonte: PADILHA *et al.* 2004

A superposição de duas ondas, de uma forma geral, pode se dobrar a intensidade, se interferir e anular completamente. Esta situação é que define o espectro dos Raios-X da análise de uma estrutura cristalina (PADILHA *et al.* 2004). É importante notar que por ser impossível saber se

os átomos estão realmente na conformação esperada determinar como um átomo irá difratar um feixe de Raio X é um processo probabilístico.

Após a obtenção do difratograma do material, a identificação das fases presentes é feita comparando com um banco de dados de difração padrão mantido pelo Joint Committee on Powder Diffraction Standards.

Dentre as vantagens da técnica para a caracterização de fases, destacam-se: confiabilidade dos resultados, rapidez, simplicidade (amostra não necessita de grandes preparos), análise de mistura de sólidos, determinação de diagramas de fases, quantificação das fases (ALBERS *et al.* 2002).

2.3.3 Espectrometria de Fluorescência de Raios-X (FRX)

A espectrometria de Fluorescência de Raios-X (FRX) é uma técnica de caracterização química de materiais. Essa técnica não destrutiva permite a identificação de elementos presentes em uma amostra (análise qualitativa) e a determinação da concentração de cada elemento presente na amostra a partir da concentração de amostras padrão (análise quantitativa). Através do instrumento de FRX, é possível analisar vários tipos de amostras, sólidas, líquidas, em pó e gasosas desde que os elementos presentes possuam número atômico superior a 11 até o urânio ($Z=92$). Na maioria dos casos, as amostras a serem submetidas no equipamento de FRX não necessitam de preparação prévia, além de detectar simultaneamente diferentes elementos presentes na amostra (BELMONTE, 2005).

A técnica de FRX é baseada na medição das intensidades (número de raios X detectados por unidade de tempo) das radiações características dos elementos que são emitidas quando estes são excitados devidamente. Os raios-X emitidos por uma fonte de raios-X (tubo de raios-X, indução por partícula, radioisótopos naturais, luz síncrotron, etc), excitam átomos dos elementos constituintes da amostra podendo ejetar elétrons das camadas mais internas destes átomos. Dessa forma, são geradas vacâncias nas camadas internas dos átomos. Para a estabilização da forma excitada, elétrons das camadas eletrônicas mais externas preenchem as vacâncias das camadas de menor energia, liberando energia

referente a diferença entre os dois níveis (Figura 7). Como nesse processo há liberação de energia em forma de linhas espectrais que são características de cada elemento, a partir da radiação emitida é identificar diretamente o elemento em questão (ZAMORA *et al.* 2005).

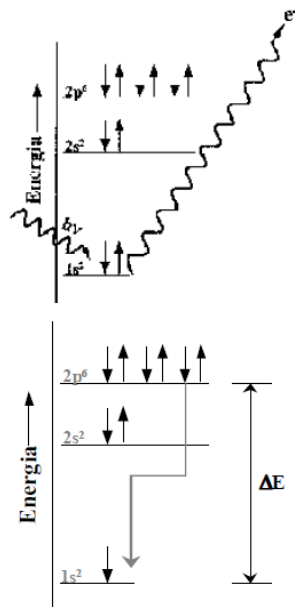


Figura 7 – Representação esquemática da Espectrometria de Fluorescência de Raios-X. (A) Efeito Fotoelétrico ($h\nu$: energia contida na radiação eletromagnética originada na fonte de excitação). (B) Emissão de Raios-X provenientes de transições eletrônicas subsequentes
Fonte: ZAMORA *et al.* 2001.

Há dois tipos de espectrometria de FRX, fluorescência de raios-X por dispersão de energia (ED-XRF, Energy Dispersive X-ray Fluorescence) e por dispersão de comprimento de onda (WD-XRF, Wavelength Dispersive X-Ray Fluorescence). Os do tipo WD-XRF podem ainda apresentar duas opções: sequencial (um elemento analisado de cada vez por um único sistema de detecção) ou simultâneo (vários canais de detecção presentes no sistema). Os equipamentos do tipo ED-XRD são utilizados em determinações quantitativas quando os limites de detecção e exatidão podem ser menos rígidos, ou quando o custo inicial é fator preponderante. Para análises rotineiras no qual o tempo e velocidade são pontos essenciais e o custo pode ser justificado o WD-XRF simultâneo é o mais indicado. Em análises

não rotineiras e a velocidade não é um ponto crítico, normalmente, o equipamento ideal é o WD-XRF sequencial.

2.3.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

O MEV é utilizado rotineiramente na análise da microestrutural de materiais sólidos. Esse aparelho fornece informações rápidas sobre a morfologia e a identificação de elementos químicos. Os aparelhos de MEVs surgiram no mercado em 1965 e, desde essa época se tornaram indispensáveis em diversas áreas do conhecimento e são bastante utilizados em biologia, odontologia, farmácia, engenharia, química, metalurgia, física, medicina e geologia (GALLETI, 2003).

A grande utilização do MEV se deve, principalmente, a sua alta resolução que varia de 2 nm a 5 nm, nos microscópios mais avançados. Há microscópios que operam em resoluções melhores que 1 nm. A vantagem do uso do MEV a outros microscópios usados na caracterização de sólidos é a sua alta resolução comparada ao Microscópio ótico que atinge o máximo de 0,5 nm e a preparação da amostra, mais fácil, do que no Microscópio Eletrônico de Transmissão que é, no geral, a pulverização.

Além dessas características, a grande profundidade de foco do aparelho que permite a aparência tridimensional da imagem e o exame em pequenos aumentos contribui para o amplo uso desta técnica (GALLETI, 2003).

Basicamente, o microscópio eletrônico de varredura utiliza um feixe de elétrons de pequeno diâmetro que faz uma varredura na superfície da amostra, ponto a ponto, linha por linha, como uma imagem no visor de televisão. O sinal é transmitido do detector a uma tela catódica cuja varredura está sincronizada com um feixe incidente. A imagem formada pelo MEV pode ser observada diretamente e ser salva no computador (DEDAVID *et al.* 2007).

Dentre os componentes do Microscópio eletrônico de varredura estão a coluna ótico-eletrônica que consiste do canhão de elétrons e do sistema de magnificação; a unidade de varredura; a câmara da amostra; o sistema de detectores e o sistema de visualização da imagem.

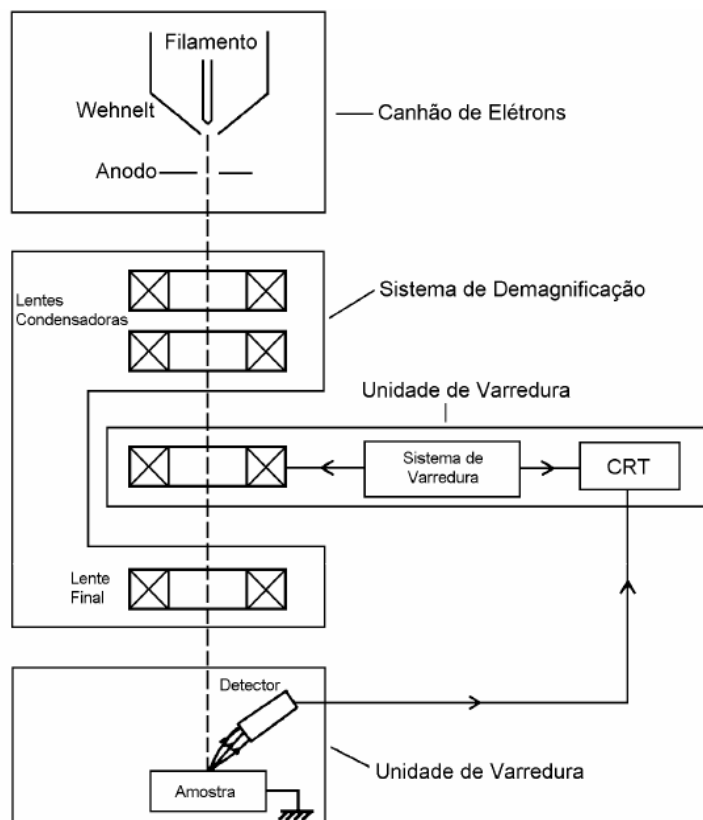


Figura 8 – Representação esquemática dos componentes do Microscópio Eletrônico de Varredura.

Fonte: DEDAVID et al. 2007.

O canhão de elétrons tem como função produzir o feixe de elétrons que será captado pelos detectores. O feixe de elétrons produzido deve possuir energia suficiente para produzir um bom sinal após incidir sobre a amostra. As lentes condensadoras ou sistema de demagnificação ajustam o feixe de elétrons primários já que o feixe produzido pelo canhão é muito grosseiro para produzir aumentos com boa resolução. Um conjunto de bobinas permite a deflexão dos elétrons primários no sentido horizontal e vertical sobre uma região da amostra e a correção do astigmatismo. Durante a emissão dos elétrons primários toda a coluna ótico-eletrônica deve estar sob vácuo para garantir o livre caminho dos elétrons (MALISKA,).

O sinal da imagem resulta da interação do feixe de elétrons com a superfície da amostra. O sinal que é recolhido pelo detector é usado para modular o brilho do monitor para possibilitar a observação. Na maioria dos instrumentos, o feixe de elétrons é produzido pelo um filamento de tungstênio aquecido acelerado pela alta tensão criada entre o filamento

(catodo) e o anodo. O feixe, então, interage com a amostra após ser focalizado sobre a amostra passando por três lentes eletromagnéticas com um spot de 4 nm produzindo fótons e elétrons que serão coletados e convertidos em um sinal de vídeo (DEDAVID *et al.* 2007).

Os fótons (radiação eletromagnética) e elétrons resultantes da interação do feixe eletrônico com a amostra devem retornar a superfície da amostra para que possam ser coletados pelos detectores (DEDAVID *et al.* 2007). Há diferentes tipos de detectores para diferentes energias de raios eletromagnéticos e partículas uma vez que o elétron perde energia quando passa através da amostra, três tipos básicos de elétrons são conhecidos, como é o caso de elétrons primários, secundários e retroespalhados sendo os dois últimos de maior interesse na formação da imagem.

Os elétrons primários são aqueles produzidos pelo equipamento ao serem acelerados por um forte campo elétrico e que compõem o feixe de elétrons incidente focalizados sobre a amostra. Conforme o feixe de elétrons primários perpassa pela amostra ele vai sofrendo modificações de acordo com a topografia da amostra. Os elétrons secundários são resultantes da interação elétron-átomo da amostra. Nestas colisões inelásticas os elétrons do feixe primário transferem energia para os elétrons da amostra que em se tratando de elétrons das últimas camadas (fracamente ligados ao núcleo) podem ser removidos do átomo e passarem a se movimentar através do material. Esses elétrons, portanto, tem baixa energia (<50eV) e um caminho livre de 2 nm a 20 nm, mas somente os que formam à superfície da amostra podem ser reemitidos e detectados. Os elétrons secundários formam imagens de alta resolução e fornecem dados sobre a topografia da amostra, sendo os picos brilhantes e os vales escuros (DEDAVID *et al.* 2007).

Os elétrons retroespalhados possuem energia entre 50 eV até o valor da energia do elétron primário. A maioria dos elétrons retroespalhados tem energia próxima a dos elétrons primários, pois estes sofreram espalhamento elástico, ou seja, não perderam energia cinética na interação com a amostra (interações com mudança de direção sem perda acentuada de energia e formam a maior parte dos sinais. Se somente esses elétrons retroespalhados fossem captados informações sobre profundidade seriam poucas em relação a profundidade de penetração do feixe. Outra origem de

elétron retroespalhados provém de interações mais profundas e abrangendo um diâmetro maior que o feixe primário. A imagem gerada por estes elétrons retroespalhados além de fornecer informações sobre profundidade da amostra revelam dados sobre a composição da amostra em função de diferentes números atômicos existentes (contraste em função do número atômico). Elementos da amostra que possuem maior número atômico retroespalham mais elétrons resultando em pontos mais brilhantes na imagem gerada. Assim, a imagem virtual gerada concede uma ideia da heterogeneidade da amostra.

O Microscópio eletrônico de Varredura pode ser utilizada em conjunto com o EDS ou também chamado EDX Energy dispersive X-ray detector, sigla do nome em inglês que significa detector de Raio-X de energia dispersiva. O EDS é adaptado a câmara da amostra de detectores de raios X permitindo a realização de análise química na amostra em observação. Ao incidir sobre a amostra, o feixe de elétrons excitam elétrons externos e íons constituintes. Quando retornam para sua posição inicial, os elétrons e íons liberam energia em comprimento de onda de Raios X e a energia associada a eles elétrons é medida por detectores instalados na câmara de vácuo do MEV. Como os raios-X são características de cada átomo, dessa forma, é possível determinar a composição da amostra na região submicrométrica de incidência do feixe de elétrons (MANNHEIMER, 2002).

Por consequência, o MEV é o equipamento ideal para estudar a topografia de objetos sólidos, mas fornece pouco ou nenhuma informação sobre a estrutura interna. Entretanto, se for utilizado em associação com o EDS pode fornecer dados sobre a composição interna (GALETTI, 2003).

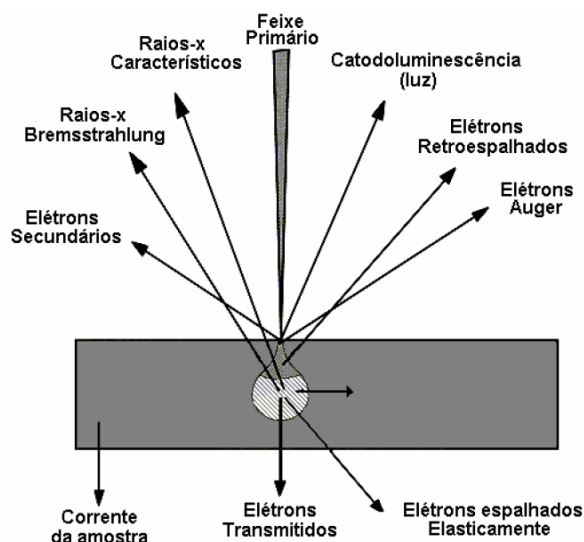


Figura 9 – Volume de interação e origem de alguns sinais.

Fonte: DEDAVID et al. 2007.

Há outros tipos de interação do feixe primário com a amostra mostrados na Figura, são eles os elétrons Auger, elétrons transmitidos e elétrons absorvidos. Os elétrons Auger são típicos de cada elemento e do tipo de ligação química. Por possuírem energia máxima de 2eV podem ser utilizados para análise elementar. Quando um átomo é ionizado pela ejeção de um elétron de uma camada interna, este átomo tende a se desexcitar pela transição de um elétron de uma camada intermediária para ocupar esta vacância. Esta transição pode produzir a emissão de um fóton de raio-X característico ou a emissão de outro elétron de uma camada mais externa que absorveu o fóton, os elétrons Auger. Os elétrons transmitidos sofrem espalhamento elástico e são responsáveis por formam a imagem na Microscopia Eletrônica de transmissão já os elétrons absorvidos perdem toda sua energia na amostra. Por esse motivo, geram uma corrente elétrica entre a amostra e o porta amostra que deve cuidadosamente aterrado para não causar danos na amostra (DEDAVID *et al.* 2007).

3 OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho é avaliar a influência da concentração do eletrólito na eficiência do método de eletrocoagulação na remoção dos íons de cobre e níquel de uma solução sintética (efluente) e na composição os

resíduos sólidos gerados durante o processo, em termos de sua composição química e das fases presentes.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Preparação do Efluente

Na preparação do efluente sintético contendo íons Cu^{2+} e Ni^{3+} foram utilizados os reagentes $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ e NaCl grau PA. A Tabela 1 apresenta a concentração de todas as substâncias utilizadas. O cloreto de sódio foi adicionado ao experimento em diferentes concentrações com a finalidade de aumentar a condutividade da solução e prevenir a passivação dos eletrodos de ferro (THAMANGO *et al.* 2010). A condutividade inicial do efluente de cada experimento foi medida. O pH dos processos de EC foram determinados utilizando-se um potenciômetro digital, CalCheck - Modelo HI 221, calibrado com soluções tampão de pH 4,0 e 7,0 a uma temperatura de 20°C.

Tabela 1– Relação das concentrações dos metais e massas das substâncias utilizadas na eletrocoagulação.

Substâncias	EXPERIMENTO 1	EXPERIMENTO 2
	Concentração (mgL^{-1})	Concentração (mgL^{-1})
Cu	12	12
Ni	20	20
NaCl	2000	3000

4.2 Procedimento da Eletrocoagulação

A célula de eletrocoagulação foi construída em um sistema composto por uma cuba com capacidade de 5 litros, um agitador magnético e uma fonte de corrente contínua (Figura 10).

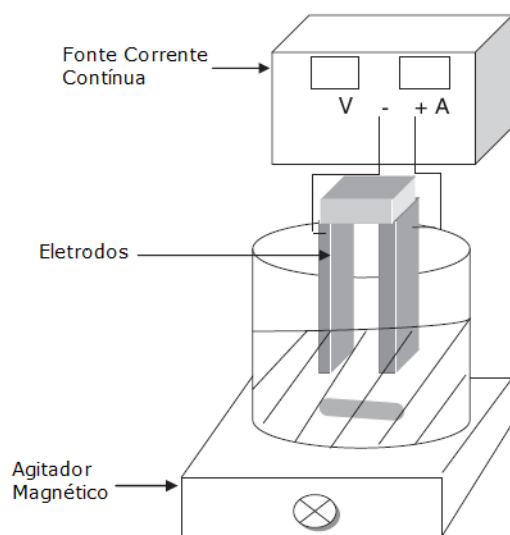


Figura 10 – Configuração do reator de Eletrocoagulação.

Fonte: BENHADJI *et al.* 2011

Foram utilizados dois eletrodos de ferro (um ânodo e um cátodo) com distância fixa de 15 mm entre eles de dimensões 14 cm de comprimento x 11 cm de largura x 4 mm de espessura. O processo foi conduzido com volume total do efluente de 4 litros e densidade de corrente de 5 mA/cm^2 . Os eletrodos, antes dos experimentos, foram lixados e depois lavados com água para retirar a camada de óxido de ferro. O tempo total de reação do experimento foi de 100 minutos, sendo que na primeira hora de reação, a cada 15 minutos, alíquotas de 20 mL de amostra foram coletadas. Após a primeira hora, as alíquotas foram coletadas a cada 20 minutos. Todas as amostras foram identificadas para posterior análise no espectrômetro de absorção atômica. O precipitado (resíduo sólido) gerado foi caracterizado por FRX e DRX.

4.3 Análise Química e Caracterização

A análise por Espectrometria de Absorção Atômica foi realizada no equipamento VARIAN SpectrAA 55B para determinar a concentração remanescente dos íons metálicos e a eficiência do experimento de eletrocoagulação. A Tabela 2 mostra os detalhes da análise de absorção atômica.

Tabela 2– Detalhes da análise por Espectrometria de absorção atômica.

Elemento	Comprimento de onda (nm)	Corrente (mA)	Energia (uet)	Concentração das soluções padrão para a curva de calibração (mg/L)				
				0,1	0,5	1,0	1,5	2,0
Ni	232	25	50	0,1	0,5	1,0	1,5	2,0
Cu	324	10	50	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0

Para realizar a análise por DRX, FRX e MEV, o precipitado foi seco em estufa a uma temperatura próxima de 60°C, por 3 horas, pulverizadas e analisadas nos equipamentos.

As análises de difração de Raios-X (DRX) pelo método do pó foram executadas no equipamento Shimadzu 7000 nas seguintes condições de operação: Radiação Cu K α (35 KV/ 40 mA), velocidade do goniômetro 0,02° 2 θ por passo, com tempo de contagem de 0,6 segundo por passo e coletados de 10° a 80° 2 θ . A interpretação qualitativa do espectro foi efetuada por comparação com padrões contidos no banco de dados PDF02 (ICDD, 2003).

A determinação semi-quantitativa das amostras por FRX, executadas no equipamento Shimadzu EDX-720, foi realizada em termos elementares.

Análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) da superfície do pó foram realizadas após recobrimento com ouro para evitar acúmulo de carga estática. As análises foram realizadas em equipamento Shimadzu SSX-550 acoplado a EDS Superscan, detector de SiLi e resolução de 150 eV.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Ensaio de Eletrocoagulação

A análise visual das alíquotas coletadas durante o experimento mostradas nas Figuras 11 e 12 revelam que ocorre aumento da massa do precipitado com o tempo de reação do tratamento. Além disso, é possível observar que o resíduo se sedimenta facilmente após sua coleta.

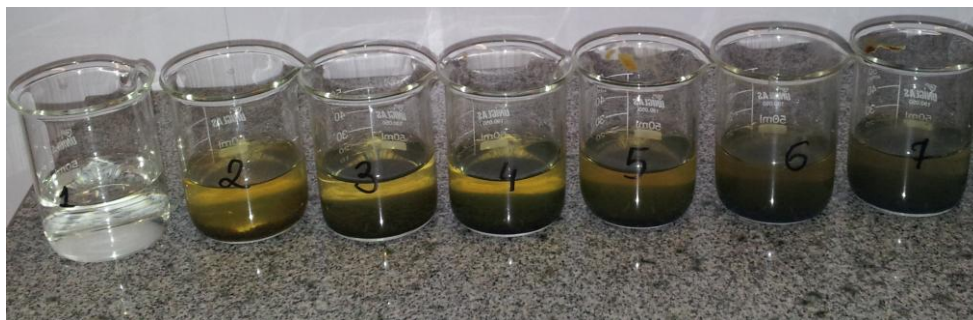


Figura 11 – Alíquotas do experimento 1 (2000 mg/L de NaCl) da Eletrocoagulação.



Figura 12 – Alíquotas do experimento 2 (3000 mg/L de NaCl) da Eletrocoagulação.

A Figura 13 mostra as bolhas formadas durante o processo devido ao desprendimento de gás hidrogênio na área catódica.



Figura – 13 Efluente sintético durante a reação de Eletrocoagulação.

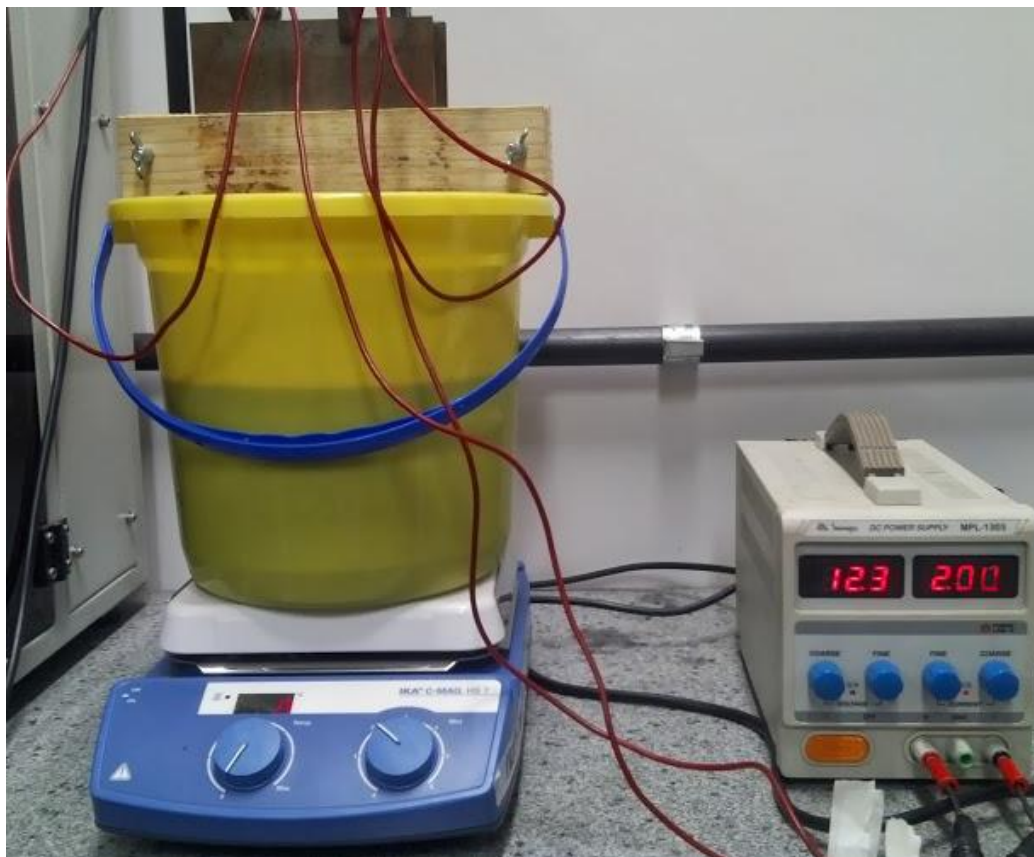


Figura 14 – Montagem do sistema de Eletrocoagulação.

A montagem do sistema de Eletrocoagulação é apresentada na Figura 14. Os resultados dos processos de eletrocoagulação estão apresentados na Figura 15 e na Figura 16. No experimento 1 o cloreto de sódio na concentração 2 gL^{-1} como eletrólito produziu uma condutividade inicial de $3,05 \text{ mS/cm}$ no efluente. O pH de valor inicial 5 obteve pequeno incremento de 5,19 a partir de 30 minutos de reação e em 45 minutos atingiu seu valor máximo de pH 6. Esse aumento era esperado uma vez que as hidroxilas produzidas no catodo aumentam o pH induzindo a coprecipitação dos cátions metálicos na forma de seus hidróxidos (HANAY *et al.* 2011). A partir da análise da Figura 15 é possível observar que aproximadamente 10 minutos de reação foi capaz de diminuir a concentração para 25% de níquel total e 41% de cobre total na solução. Entre os primeiros 10 e 25 minutos não ocorreram significativos decréscimos da concentração dos cátions metálicos. No entanto a concentração dos metais no efluente voltou a cair no tempo de 40 minutos. Isso pode ter relação com o pH que aumentou significativamente somente no tempo de 45 minutos evidenciando a ocorrência da precipitação dos metais. A concentração final dos íons de níquel ao término da reação foi de $1,89 \text{ mgL}^{-1}$ enquanto aos íons de cobre foi de $0,58 \text{ mgL}^{-1}$ correspondendo a uma remoção de 90% e 95%, respectivamente. Os valores encontrados para os metais indicam que o processo foi eficiente e atende a resolução CONAMA 430/2011 que estabelece o padrão para o lançamento de efluentes uma vez que as concentrações estão abaixo do limite máximo estabelecido para estes metais – 1 mgL^{-1} para o cobre e 2 mgL^{-1} para o níquel.

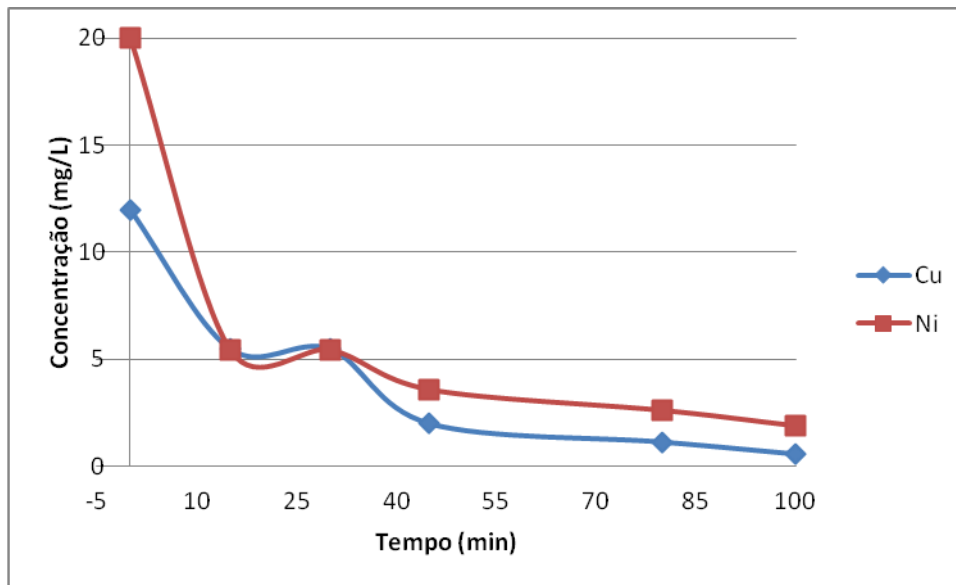


Figura 15 – Concentração de metais versus tempo de reação de eletrocoagulação no Experimento 1 (NaCl 2g/L).

No experimento 2 a adição de 3 gL^{-1} de cloreto de sódio como eletrólito na solução forneceu uma condutividade inicial $5,11 \text{ mS/cm}$. O pH de valor inicial 5 começou a aumentar a partir de 15 minutos de reação e atingir seu valor máximo de 6 ao final de 100 minutos de reação. A análise da Figura 16 mostra que os 15 minutos iniciais foram suficientes para diminuir a 9,35% da concentração de níquel total e a 8,25% de cobre total. Nesse momento, o níquel que se encontra na concentração de $1,87 \text{ mgL}^{-1}$ já está abaixo do limite máximo do padrão de lançamento de efluentes atendendo, dessa forma, a legislação CONAMA 430/2011. O cobre consegue atender a legislação quando atinge a concentração em solução de $0,58 \text{ mgL}^{-1}$ nos 30 minutos iniciais. Ao final da reação o cobre obteve uma remoção de 98% para os íons cobre e, 100% para os íons níquel evidenciando que a remoção dos íons metálicos se deu de forma mais rápida do que no experimento 1.

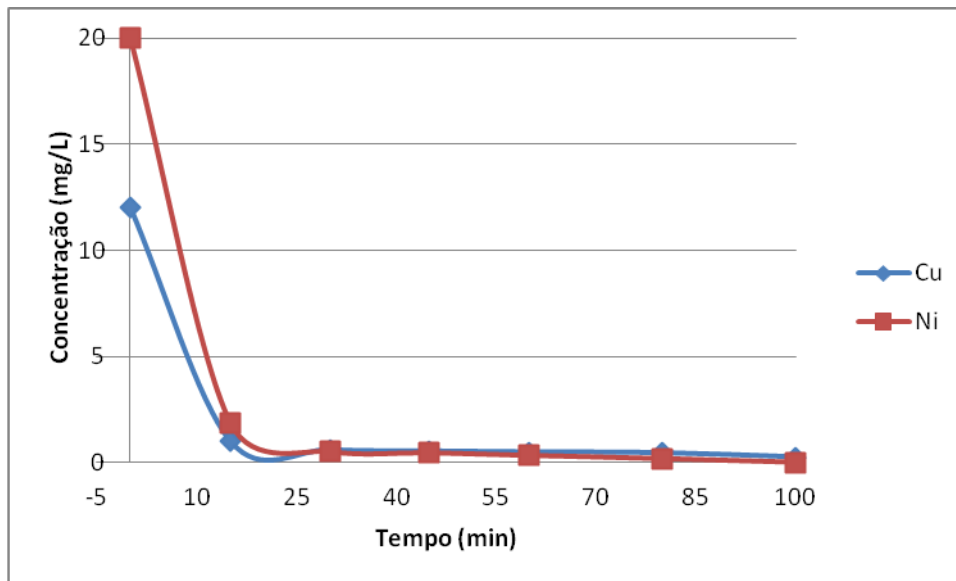


Figura 16 – Concentração de metais versus tempo de reação de eletrocoagulação no Experimento 2 (NaCl 3 g/L).

O experimento 2 foi mais eficiente e eficaz, provavelmente, devido a concentração do eletrólito. O eletrólito é muito importante para a célula eletroquímica (ORTEGA *et al.* 2010) e a condutividade correspondente pode ou não fazer com o processo de eletrocoagulação ocorra. Segundo alguns autores (SHAFAEI *et al.* 2010) as condutividades ideais estão entre 2,5–7 mS/cm pela adição cloreto de sódio para a remoção de íons de manganês. No experimento 1 a presença de eletrólito na concentração de 2 gL⁻¹ (condutividade de 3,05 mS/cm) em solução não foi suficiente para que ocorresse a transferência de elétrons de forma a vencer a resistência da solução de forma tão eficaz quanto no experimento 2 (MERMA *et al.* 2008) com eletrólito na concentração de 3 gL⁻¹. Isso acontece porque sempre existe, por menos que seja, uma resistência a passagem de corrente elétrica para qualquer eletrólito (MERMA, 2008). O resultado apresentado está de acordo com alguns autores que indicaram que para outros tipos de efluentes a concentração de cloreto de sódio no qual ocorre a maior remoção é a de 3 gL⁻¹ (WIMMER, 2007).

5.2 Análise Química e Caracterização

Os resultados de DRX estão apresentados nas Figuras 17 e 18. Pode-se observar que os precipitados obtidos em ambos os experimentos possuem reflexões idênticas. A partir da análise dos difratogramas dos resíduos de eletrocoagulação é possível inferir que possuem boa cristalinidade e apresentam como fases principais os seguintes compostos γ - Fe_2O_3 - maghemita (SANTOS, 2000), CuFe_2O_4 - cuproespinélio (COSTA, 2010) e NiFe_2O_4 - trevorita (TORQUATO et al 2006).

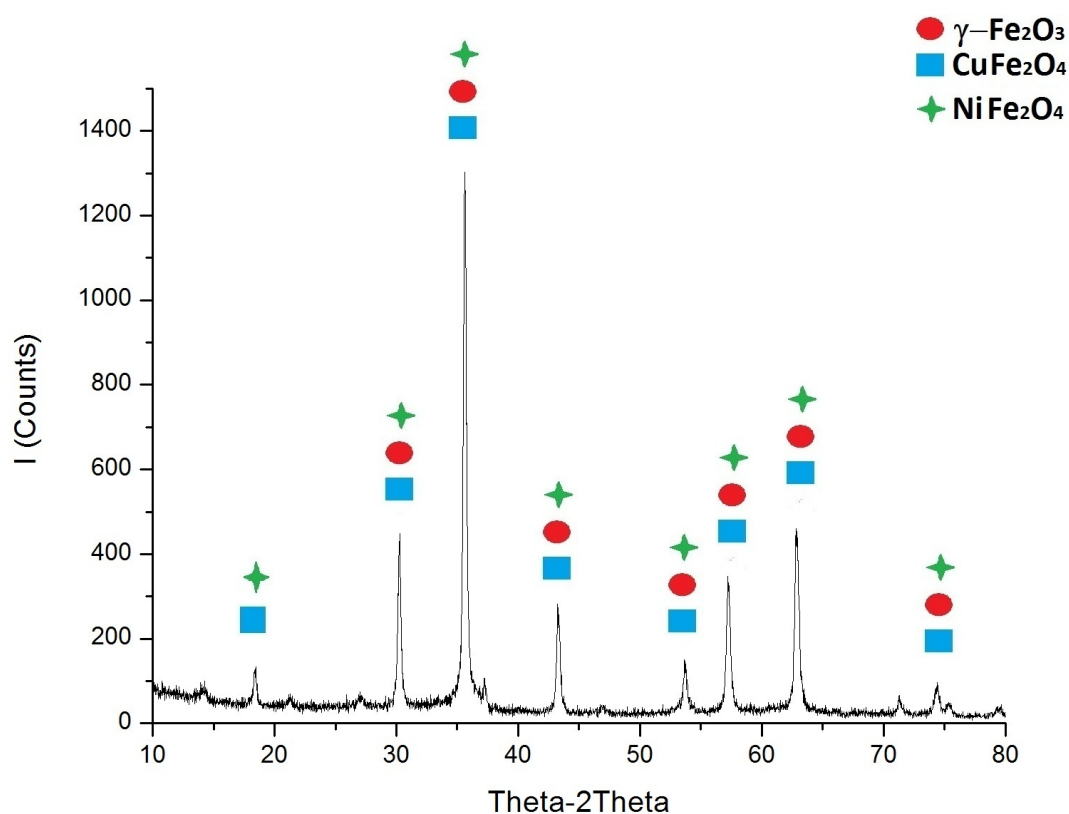


Figura 17 – Difratograma de Raios-X do precipitado da eletrocoagulação Experimento 1 (2 g/L-1).

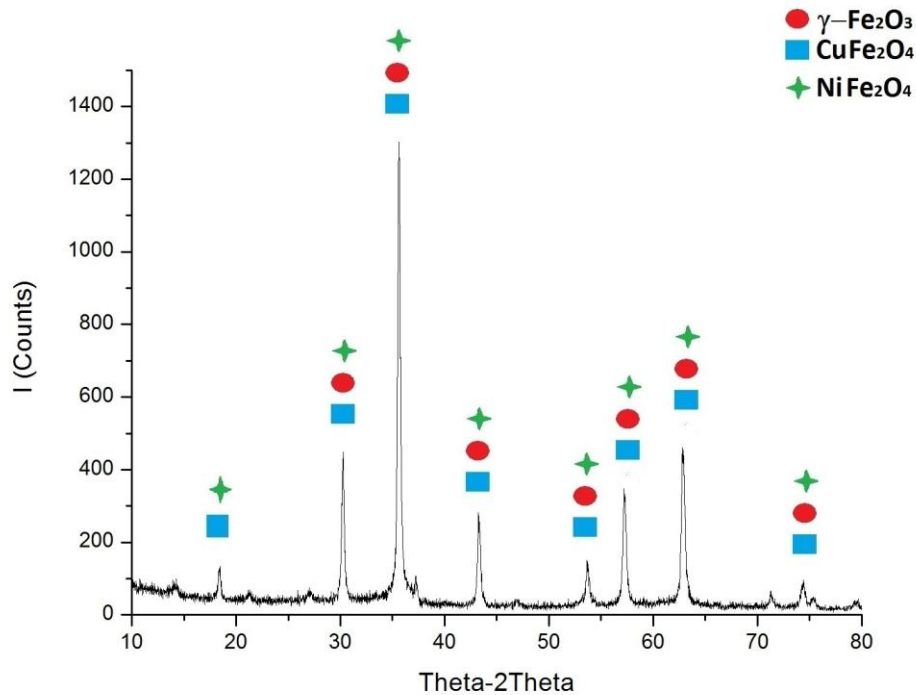


Figura 18 – Difratoograma de Raios-X do precipitado da eletrocoagulação Experimento 2 (3 gL-1).

Esses compostos apresentam estrutura espinel, razão pela qual os principais picos de difração desses óxidos são próximos entre si, o que dificulta a distinção entre eles pela técnica de DRX (JUNIOR, 2009). No entanto, o pico em 2θ igual a $18,3$ com espaçamento basal de $4,8\text{\AA}$ (Figura 17) sugere a presença das seguintes fases cuproespinélio (CuFe_2O_4) e trevorita (NiFe_2O_4), uma vez que esse é o único pico que não é característico da fase maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$). A identificação dessas fases é uma indicação de que o mecanismo de eliminação desses íons do efluente neste processo se dá pela sua co-precipitação com os íons ferro gerados na área anódica formando um composto cristalino.

Vale ressaltar que as fases encontradas cuproespinélio, trevorita e maghemita no resíduo da eletrocoagulação possuem propriedades magnéticas (AHRENS, 1995). Essa característica é positiva, pois permite que o processo de eletrocoagulação possa ser aplicado em larga escala industrial, uma vez que ao final do tratamento o precipitado, contendo os íons metálicos, pode ser facilmente removido por separação magnética.

O resultado de FRX para os experimentos que se encontram na Tabela 3 demonstram que o precipitado contém os metais pesados

utilizados no preparo do efluente. Isso corrobora com os resultados encontrados no processo de eletrocoagulação e na análise de DRX. É importante salientar que a análise realizada é semi-quantitativa, pois nem sempre as intensidades medidas em FRX são proporcionais às concentrações das espécies presentes em uma amostra.

Tabela 3– Resultado da análise elementar de FRX para os experimentos.

Experimento	Fe	Ni	Cu	Zn	Outros elementos
1	89,54%	3,83%	2,11%	3,99%	0,627 %
2	96,36%	1,19%	0,318%	1,032%	1,098 %

As análises de microscopia eletrônica de varredura das superfícies do precipitado estão nas Figuras 19 e 20. Observa-se na Figura 19 que o resíduo é mais poroso e heterogêneo apresentando maior variedade de agregados pequenos e grandes que o precipitado da Figura 20. Isso mostra que os resíduos do processo de Eletrocoagulação com eletrólito 3gL^{-1} são mais estáveis que do experimento com eletrólito menos concentrado.

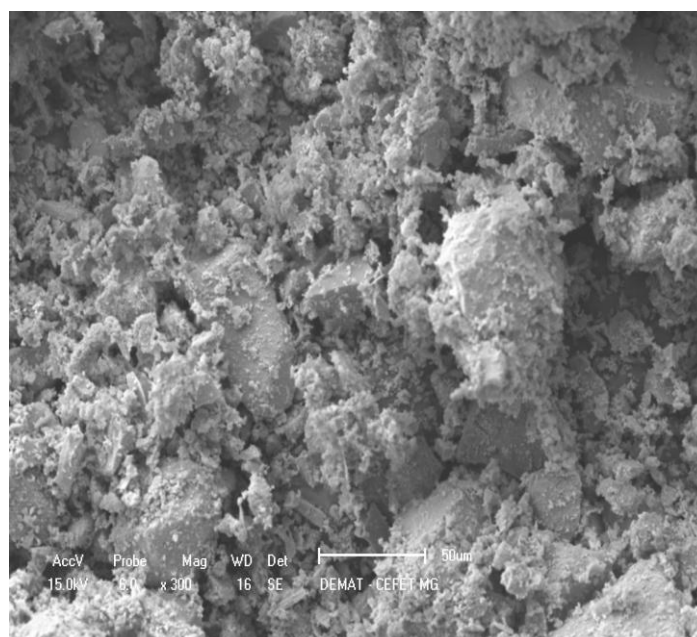


Figura 19 – Microscopia Eletrônica de Varredura aumento de 50 vezes do precipitado do Experimento 1

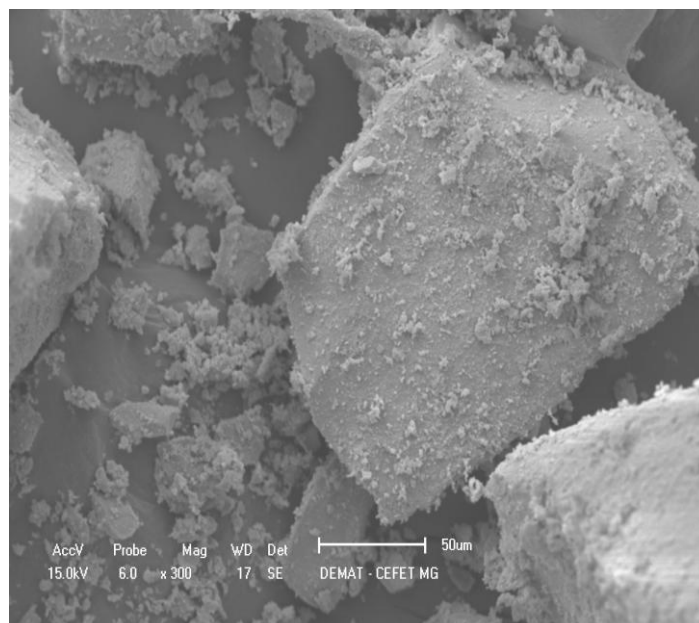


Figura 20 – Microscopia Eletrônica de Varredura aumento de 50 vezes do precipitado do Experimento 2.

6 CONCLUSÕES

A eletrocoagulação se mostrou uma técnica promissora no tratamento de efluentes contendo cobre e níquel, uma vez que nos processos houve a remoção de mais de 90 % de cobre e de níquel em 100 minutos de processo utilizando o cloreto de sódio como eletrólito. Observou-se que o uso do cloreto de sódio na concentração de 3 gL^{-1} como eletrólito possibilitou uma remoção mais rápida e eficiente dos íons metálicos quando comparado com os resultados obtidos para a 2 gL^{-1} na eletrocoagulação.

A caracterização por DRX do resíduo evidencia que níquel e o cobre precipitaram na forma de CuFe_2O_4 e NiFe_2O_4 e que os íons ferro provenientes do eletrodo precipitam na forma de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (maghemita) (BEZERRA *et al.* 2010). Todas estas fases possuem propriedades magnéticas, fato que mostra o potencial promissor da aplicação da eletrocoagulação na indústria, uma vez que ao final do tratamento, o precipitado contendo os íons metálicos, pode ser facilmente removido por separação magnética, evitando assim, os difíceis processos de filtração de finos.

Este estudo será muito importante para avaliação da estabilidade física e química desse material. São raros os trabalhos da literatura que

ênfatizam a caracterização desses resíduos. Nos trabalhos futuros será correlacionada a estabilidade desse material com a sua composição mineralógica. Esta avaliação permitirá a avaliação do risco da ressolubilização via lixiviação natural desse material nos aterros ou valas onde o mesmo, normalmente é disposto.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGUIAR, M. R. M. P.; NOVAES, A. C.; GUARINO, A. W. S. **Remoção de metais pesados de efluentes industriais por aluminossilicatos.** v. 25, n.6B, p. 1145-1154, 2002.

AHRENS, T. J. **Rock Physics & Phase Relations: A Handbook of Physical Constants.** Washington: AGU, 1995.

AKBAL, F.; CAMCI, S. Copper, chromium and nickel removal from metal plating wastewater by electrocoagulation. **Desalination.** v. 269, Issues 1-3, p. 214-222, 2011.

ALBERS, A. P. F.; MELCHIADES, F. G.; MACHADO, R.; BALDO, J. B.; BOSCHI, A. O. Um método simples de caracterização de argilominerais por difração de raios X. **Cerâmica.** v.48, p. 34-37, 2002.

BANDEIRA, L. F. M. **Remoção de metal pesado de efluentes aquosos através da combinação dos processos de osmose inversa e adsorção.** 2007. Disponível em: <http://teses.ufrj.br/COPPE_M/LuizFernandoMartinsBandeira.pdf>. Acesso em: 10 nov. 2013.

BELMONTE, E. P. **Espectrometria por Fluorescência de Raios-X por reflexão total: um estudo simulado utilizando o método de monte Carlo.** 2005. Disponível em: <<http://www.con.ufrj.br/MSc%20Dissertacoes/Eduardo%20Belmonte/Tese%20Completa%20%28M.Sc.%20Eduardo%20dos%20Passos%20Belmonte%29.pdf>>. Acesso em: 10 set. 2013.

BENHADJI , A.; AHMED, M. T.; MAACHI, R. Electrocoagulation and effect of cathode materials on the removal of pollutants from tannery wastewater of Rouïba. **Desalination.** v. 277, p. 128-134, 2011.

BEZERRA, D. C.; FERNANDES, P. C.; SILVA, T. R.G; ARAÚJO, E. M.; COSTA, A. F. M. Síntese de Ferrita NiFe₂O₄ e sua Incorporação em Compósitos de Poliamida 6. *Polímeros*, v. 20, n. especial, p. 389-394, 2010.

BORBA, F. H. **Aplicação dos processos foto - fenton e eletrocoagulação no tratamento de efluentes de curtume.** 2010. Disponível em: <http://projetos.unioeste.br/pos/media/File/eng_quimica/Fernando.pdf>. Acesso em: 02 nov. 2013.

Borges, D. L. G.; Curtius, A. J.; Welz, B.; Heitmann, U. Fundamentos da Espectrometria de absorção atômica de ALTA resolução com fonte contínua. **Revista Analytica.** Agosto/Setembro 2005. Disponível em: <http://www.revistaanalytica.com.br/ed_anteriores/18/art02.pdf>. Acesso em: 10 out. 2005.

CASTRO, S. V. **Efeitos de metais pesados presentes na água sobre a estrutura das comunidades bentônicas do alto do rio das velhas-MG.** 2006. Disponível em: <www.smarh.eng.ufmg.br/defesas/220M.PDF>. Acesso em: 20 nov. 2013.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE – CONAMA. **Resolução Nº 357, de 17 de março de 2005:** Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf>>. Acesso em 18 set. 2013.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE – CONAMA. **Resolução Nº 430, de 13 de maio de 2011:** Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução nº 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente-CONAMA. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646>>. Acesso em 18 set. 2013.

COSTA, A. C. F. M.; VIEIRA, D. A.; LULA, R. T.; GAMA, B. B. Barros, L.; SANTOS, P. T.A.; JESUS, A. A.; ANDRADE, H. M. C. Catalisadores ZnFe₂O₄ e NiFe₂O₄ Preparados por Reação de Combustão para Reação de Deslocamento do Gás de Vapor D'água (WGS). **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, 1 de agosto de 2006. Disponível em: www.dema.ufcg.edu.br/revista. Acesso em: 08 mar. 2013.

COSTA, A. F. Síntese e caracterização de espinélios a base de Cu, Fe e Cr para pigmentos cerâmicos. 2010. Disponível em: <http://bdtd.ufrn.br/tde_arquivos/25/TDE-2011-07-27T005048Z-540/Publico/AseneteFC_DISSERT.pdf>. Acesso em: 10 dez. 2013.

CRESPILHO, F. N.; SANTANA, C. G.; REZENDE, M. O. O. Tratamento de efluente da indústria de processamento de coco utilizando eletroflotação. **Química Nova**. v. 27, n. 3, p. 387-392, 2004.

DAMASCENO, S.; CAMPOS, J. R. **Avaliação da Remoção de metais pesados em estações de tratamento de esgotos por processo de lodos ativados**. In: **CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL**, 19., 1997, Fóz do Iguaçu. Anais...Fóz do Iguaçu: Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental, 1997. Disponível em: <<http://www.bvsde.paho.org/bvsacd/abes97/estacion.pdf>>. Acesso em: 27 out. 2013.

DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. **Microscopia Eletrônica de Varredura**. Porto Alegre: EDIPUCRS, 2007.

Hanay, O.; Hasar, H.; Effect of anions on removing Cu²⁺, Mn²⁺ and Zn²⁺ in electrocoagulation process using aluminum electrodes. **Journal of Hazardous Materials**. v.189, p. 572-576, 2011.

HOLT P.; BARTON G.; CYNTHIA M. Eletrocoagulation as a Wastewater treatment. In: ANNUAL AUSTRALIAN ENVIRONMENTAL ENGINEERING RESEARCH EVENT, 3, 1999, Castlemaine, Australia. **Anais...** Castlemaine:

Department of Chemical Engineering, 1999. Disponível em: <http://kremesti.com/water/chemical_and_biological_reference/Electrocoagulation%20PH_GP_CM_1999.pdf>. Acesso em: 01 nov. 2013.

JUNIOR, M. A. S. **Obtenção e caracterização de nanopartículas magnéticas inseridas em materiais carbonosos porosos a partir da decomposição do pentacarbonil ferro.** 2009. Disponível em: www.cce.ufes.br/jair/web/Tese_MiguelASchettinoJr.pdf. Acesso em: 08 dez. 2013.

LIMA, C. M. R. **Aplicabilidade da Eletrocoagulação, Eletrocoagulação seguida de fenton e eletrofenton no tratamento de lixiviado de aterro sanitário.** 2010. Disponível em: <http://portais4.ufes.br/posgrad/teses/tese_4458_CLAUDIA%20MARIA%20ORUSSO%20DE%20LIMA.pdf>. Acesso em: 07 nov. 2013.

LIMA, S. C. **Estudo da técnica de Difração de Raios-X.** 2006. Disponível em: <<http://www.lume.ufrgs.br/bitstream/handle/10183/22680/000739960.pdf?sequence=1>>. Acesso em: 02 out. 2013.

MAHVIA, A. H.; EBRAHIMIA, S. J. A.; MESDAGHINIAA, A.; GHARIBIA H.; SOWLATA, M. H. Performance evaluation of a continuous bipolar electrocoagulation/electrooxidation–electroflotation (ECEO–EF) reactor designed for simultaneous removal of ammonia and phosphate from wastewater effluent. **Journal of Hazardous Materials.** v. 192, p. 1267–1274, 2011.

MERMA, A. G. **Eletrocoagulação aplicada a meios aquosos contendo óleo.** 2008. Disponível em: < http://www.maxwell.lambda.ele.puc-rio.br/Busca_etds.php?strSecao=resultado&nrSeq=12209@1>. Acesso em: 21 nov. 2013.

MEUNIER, N.; DROGUI, P.; MONTANÉ, C., HAUSLER R.; MERCIER G.; BLAIS, J. Comparison between electrocoagulation and chemical precipitation

for metals removal from acidic soil leachate. **Journal of Hazardous Materials**. v. b137, p. 581-590, 2006.

NAGATA, N.; BUENO, M. I. M. S.; ZAMORA, P. G. P. **Métodos matemáticos para correção de interferências espectrais e efeitos interelementos na análise quantitativa por fluorescência de Raios-X**. 2001. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/qn/v24n4/a15v24n4.pdf>>. Acesso em: 10 set. 2013.

NOVAES, C. G. **Aplicação de técnicas quimiométricas na otimização de métodos usando a espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado e espectrometria de absorção atômica com chama visando a análise de amostras ambientais**. 2011. Disponível em: <<http://www.repositorio.ufba.br:8080/ri/bitstream/ri/10024/1/Tese%20Cleber.pdf>>. Acesso em: 07 set. 2013.

ORTEGA, M. H.; PONZIAK T.; DÍAZ B.; RODRIGO M. A.; MORALES G. R.; BILYEU, B. Use of a combined electrocoagulation–ozone process as a pre-treatment for industrial wastewater. **Desalination**. v. 250, p. 144-149, 2010.

PADILHA, F. A.; FILHO, A. F. **Técnicas de Análise Microestrutural**. Brasil: HEMUS, 2004.

PARGA, J. R.; COCKE, D. L.; VALENZUELA, J. L.; GOMES, J. A.; KESMEZ, M.; IRWIN, G.; MORENO, G.; WEIR, M. Arsenic removal via electrocoagulation from heavy metal contaminated groundwater in La Comarca Lagunera México. **Journal of Hazardous Materials**. v.124, Issues 1-3, p. 247-254, 2005.

PARGA, J. R.; VAZQUEZ, V.; MORENO, H. Thermodynamic Studies of the Arsenic Adsorption on Iron Species Generated by Electrocoagulation. **Journal of Hazardous Materials**. v.2009, p. 1-9, 2009.

SCHIMIDT, F.; BUENO, M. I. M. S.; EINZWEILER, J. Determinação de alguns metais em solos por Espectroscopia de Fluorescência de Raios-X de Energia Dispersiva com modelagem por Redes Neurais. In: Congresso Brasileiro de Redes Neurais, IV, 1999, São José dos Campos. **Anais...** São José dos Campos: ITA, 1999. Disponível em: <http://www.ele.ita.br/cnrn/artigos-4cbrn/4cbrn_094.pdf>. Acesso em: 07 nov. 2013.

SHAFAEI, A.; REZAYEE, M.; ARAMI, M.; NIKAZAR, M. Removal of Mn²⁺ ions from synthetic wastewater by electrocoagulation process. **Desalination**. v. 260, p. 23–28, 2010.

SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, J. F.; CROUCH, S, R. **Fundamentos de Química Analítica**. 8^o Ed. São Paulo: CENGAGE Learning, 2006.

TCHAMANGO, S.; NANSEU-NJIKI, C. P.; NGAMENI, E.; HADJIEV, D.; DARCHEN, A. Treatment of dairy effluents by electrocoagulation using aluminium electrodes. **Science of the Total Environment**. v. 408, p. 947–952, 2010.

THEODORO S. P. **Utilização da Eletrocoagulação no Tratamento de Efluentes da Indústria Galvânica**. Toledo. 2010. Disponível em: <projetos.unioeste.br/pos/media/File/eng_quimica/Paulo.pdf>. Acesso em: 21 nov. 2013.

TONINI, G. A. **Remoção de íons cobre de soluções aquosas por eletrodeposição e eletrocoagulação usando reator de leito fluidizado**. 2011. Disponível em: <<http://latea.deq.ufscar.br/publicacoes.html>>. Acesso em: 11 nov. 2013.

VALERO, D.; ORTIZ, J. M; GARCÍA, V.; EXPÓSITO, E.; MONTIEL, V.; ALDAZ, A. Electrocoagulation of wastewater from almond industry. **Chemosphere**. v. 84, p. 1290-1285, 2011.

WAN, W.; PEPPING, T. J.; BANERJI, T.; CHAUDHARI, S.; GIAMMAR, D. E. Effects of water chemistry on arsenic removal from drinking water by electrocoagulation. **Water Research**. v. 45, issue 1, p. 384-392, 2011.

WIMMER, A. C. S. **Aplicação do processo eletrolítico no tratamento de efluentes de uma indústria petroquímica**. 2007. Disponível em: <www2.dbd.puc-rio.br/pergamum/.../0511120_07_pretextual.pdf>. Acesso em: 20 nov. 2013.

ZODI, S.; POTIER O.; LAPICQUEF.; LECLERC, J. Treatment of the industrial wastewaters by electrocoagulation: Optimization of coupled electrochemical and sedimentation processes. **Desalination**. v. 261, p. 186-190, 2010.

ANEXO 1 - TABELA DE PADRÕES DE LANÇAMENTOS DE EFLUENTES – Fonte: Resolução CONAMA 430/2011

PARÂMETROS INORGÂNICOS	VALORES MÁXIMOS
Arsênio total	0,5 mg/L As
Bário tota	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
Níquel total	2,0 mg/L Ni
Nitrogênio amoniacal total	20,0 mg/L N
Prata total	0,1 mg/L Ag
Selênio total	0,30 mg/L Se
Sulfeto	1,0 mg/L S
Zinco total	5,0 mg/L Zn
PARÂMETROS INORGÂNICOS	VALORES MÁXIMOS
Benzeno	1,2 mg/L
Clorofórmio	1,0 mg/L

Dicloroetano (somatório de 1,1 + 1,2cis + 1,2 trans)	1,0 mg/L
Estireno	0,07 mg/L
Etilbenzeno	0,84 mg/L
Fenóis totais (substâncias que reagem com 4- aminoantipirina)	0,5 mg/L
Tetracloroeto de carbono	1,0 mg/L
Tricloroetano	1,0 mg/L
Tolueno	1,2 mg/L
Xileno	1,6 mg/L