



PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO, PESQUISA E EXTENSÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM AVALIAÇÃO DE IMPACTOS AMBIENTAIS

ANA CAROLINA FAVERO

**TRATAMENTO DE EFLUENTE GALVÂNICO ATRAVÉS DE PROCESSO
COMBINADO DE PRECIPITAÇÃO QUÍMICA E OZONIZAÇÃO: RECUPERAÇÃO,
PURIFICAÇÃO E REAPROVEITAMENTO DE NÍQUEL**

CANOAS, 2020

ANA CAROLINA FAVERO

**TRATAMENTO DE EFLUENTE GALVÂNICO ATRAVÉS DE PROCESSO
COMBINADO DE PRECIPITAÇÃO QUÍMICA E OZONIZAÇÃO: RECUPERAÇÃO,
PURIFICAÇÃO E REAPROVEITAMENTO DE NÍQUEL**

Dissertação apresentada à banca examinadora do Programa de Pós-Graduação em Avaliação de Impactos Ambientais da Universidade La Salle (UNILASALLE), como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Avaliação de Impactos Ambientais.

Orientação: Prof^ª. Dra. Fernanda Siqueira Souza

Coorientação: Prof^ª. Dra. Janice Botelho Souza Hamm

CANOAS, 2020

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

F273t Favero, Ana Carolina.

Tratamento de efluente galvânico através de processo combinado de precipitação química e ozonização [manuscrito] : recuperação, purificação e reaproveitamento de níquel / Ana Carolina Favero – 2020.

114 f.; 30 cm.

Dissertação (Mestrado em Avaliação de Impactos Ambientais) – Universidade La Salle, Canoas, 2020.

“Orientação: Prof^a. Dra. Fernanda Siqueira Souza.”

“Coorientação: Prof^a Dra. Janice Botelho Souza Hamm.”

1. Galvanoplastia. 2. Efluente de banho de niquelagem. 3. Recuperação de níquel. 4. Ozonização. 5. Precipitação química. I. Souza, Fernanda Siqueira. II. Hamm, Janice Botelho Souza. III. Título.

CDU:504.06

AGRADECIMENTOS

A Deus, pelo dom da vida e pelas oportunidades que tem concedido a mim.

À minha família, pela compreensão, amor e apoio durante o período em que estive envolvida com o mestrado. Um agradecimento especial a meu pai (por todos os conselhos e incentivo) e a meu irmão (pela amizade, companheirismo e auxílio em todas as atividades de laboratório e pelas sugestões nas discussões referentes à pesquisa).

À Prof^a. Dra. Fernanda Siqueira Souza e à Prof^a. Dra. Janice Botelho Souza Hamm pelos ensinamentos, atenção, apoio e incentivo durante o desenvolvimento da dissertação e nas demais pesquisas que realizamos durante o curso.

Ao Prof. Dr. Silvio Roberto Taffarel, pelas sugestões e auxílio no início deste estudo.

À Gabriela, por ter disponibilizado a amostra de efluente galvânico analisada.

À Cindlyeli e Maiara pelo apoio e atenção disponibilizada durante o período em que estivemos trabalhando no Laboratório de Química da Universidade La Salle.

À amiga Marcia B. Rodrigues, pela doação de diversos recipientes para acondicionar os resíduos gerados a partir das análises realizadas nessa pesquisa.

À Daniela Coelho da Silva (Laboratório de Análises de Solos) e à Patricia Hubner (Central Analítica do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS) por terem se prontificado a realizar as análises de ICP-OES e DRX, respectivamente.

Aos professores e funcionários do curso de Mestrado em Avaliação de Impactos Ambientais.

Aos membros da banca examinadora.

À CAPES, pelo auxílio financeiro concedido (Código Financeiro 001).

A todos os que direta ou indiretamente colaboraram para a realização deste estudo.

RESUMO

Efluentes galvânicos oriundos de banhos de niquelagem caracterizam-se pela elevada carga poluidora e presença de ampla gama de metais pesados e outros contaminantes. O principal metal pesado utilizado nesse processo é o níquel, considerado de alto valor agregado devido às suas muitas aplicações na indústria. Nesse contexto, o presente estudo teve como objetivo avaliar os processos combinados de ozonização e precipitação química no tratamento de um efluente galvânico gerado por uma indústria metal-mecânica, visando a recuperação, purificação e reaproveitamento do níquel. Para atingir o objetivo proposto, foram realizados ensaios de ozonização para determinação do O_3 gerado e consumido (potências de 40, 60, 80 e 100%, pelo período total de 1 hora, com retirada de amostras após 1, 2, 3, 4, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55 e 60 minutos de reação) e do tempo de ozonização ideal (na potência ótima identificada). As variações de pH e E_H das amostras ozonizadas foram monitoradas, para compreensão dos mecanismos de reação envolvidos na remoção dos contaminantes via O_3 . O efeito de diferentes concentrações de níquel na remoção de metais pesados através da ozonização foi avaliado por meio do enriquecimento de duas amostras de efluente com 0,82 e 10,86 $g.L^{-1}$ de Ni. A identificação da faixa de pH ideal de precipitação do níquel no efluente ozonizado foi realizada em pH 7,00 a 12,00, seguida pela análise das amostras sólidas obtidas na faixa ideal. A eficiência dos tratamentos foi avaliada através da caracterização do efluente tratado e da comparação com os limites máximos previstos nas Resoluções CONAMA nº 430/2011 e CONSEMA/RS nº 355/2017, para lançamento de efluentes industriais nos corpos d'água. Na etapa final do estudo foi avaliada a viabilidade de produção de sulfato de níquel (II) ($NiSO_4$) a partir do níquel recuperado ao final dos tratamentos propostos. Os resultados experimentais obtidos evidenciam que o tratamento de ozonização realizado por 30 minutos na potência 40% (com consumo de O_3 na faixa de 1,28 a 7,09 $mg.min^{-1}$) foi efetivo na remoção da maioria dos metais e outros contaminantes. Eficiências de remoção de metais contaminantes ligeiramente superiores foram identificadas na amostra ozonizada e enriquecida com 0,82 $g.L^{-1}$ de Ni. A faixa de pH 9,00 a 12,00 foi a ideal para precipitação do níquel, com a obtenção de $1,67 \pm 0,03$ a $1,72 \pm 0,00$ g de precipitado, formado por $Ni(OH)_2$ com traços de $Ni_2P_2O_6.12H_2O$. A caracterização do efluente tratado (pH 12,00) evidenciou a eficiência dos tratamentos propostos na remoção de metais pesados e outros elementos químicos contidos no efluente galvânico, atendendo aos padrões estabelecidos nas legislações vigentes. A produção de sulfato de níquel (II) a partir do níquel recuperado mostrou ser viável, sendo possível obter um precipitado de elevado grau de pureza, indexado à ficha

cristalográfica COD 9009372. Os resultados obtidos indicam que os processos combinados de ozonização e precipitação química são alternativas promissoras para o tratamento de efluentes galvânicos. Além desse aspecto, a recuperação, purificação e reaproveitamento do níquel minimiza o volume de lodo tóxico gerado, reduzindo o impacto ambiental associado à atividade galvânica.

Palavras-chave: Galvanoplastia. Efluente de banho de niquelagem. Recuperação de níquel. Ozonização. Precipitação química.

ABSTRACT

Electroplating effluents from nickel plating baths are characterized by high pollution load and the presence of a wide range of heavy metals and other contaminants. Nickel is the main heavy metal used in this process, and is considered a high added value metal due to its many industrial applications. In this context, the present study aimed to evaluate the combined processes of ozonation and chemical precipitation in the treatment of a galvanic effluent generated by a metal-mechanical industry, attempting nickel recovery, purification and reuse. To achieve this purpose, ozonation tests were carried out to determine O_3 generated and consumed (potencies of 40, 60, 80 and 100%, for a period of 1 hour, with sample removals after 1, 2, 3, 4, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55 and 60 minutes of reaction) and the ideal ozonation time (in the optimum potency identified). pH and E_H variations of the ozonized samples were monitored to understand the reaction mechanisms involved in contaminants removal via O_3 . The effect of different nickel concentrations on heavy metals removal through ozonation was also assessed by enriching two effluent samples with 0.82 and 10.86 $g.L^{-1}$ of Ni. Identification of the ideal pH range for nickel precipitation was carried out at pH 7.00 to 12.00, followed by the analysis of solid samples obtained in the ideal range. Treatments efficiency was evaluated by treated effluent characterization and comparison with the maximum limits establish in CONAMA n° 430/2011 and CONSEMA/RS n° 355/2017 resolutions for discharging industrial effluents into water bodies. In the final stage of the study, the feasibility of producing nickel (II) sulfate ($NiSO_4$) from nickel recovered at the end of the proposed treatments was evaluated. Experimental results show that the ozonation treatment performed for 30 minutes at a potency of 40% (with O_3 consumption in the range of 1.28 to 7.09 $mg.min^{-1}$) was effective in removing most metals and other contaminants. Slightly higher contaminant removal efficiencies were identified in the ozonized sample enriched with 0.82 $g.L^{-1}$ of Ni. pH range 9.00 to 12.00 was ideal for nickel precipitation, obtaining 1.67 ± 0.03 to 1.72 ± 0.00 g of precipitate, formed by $Ni(OH)_2$ with traces of $Ni_2P_2O_6.12H_2O$. Treated effluent characterization (at pH 12.00) evidenced the efficiency of proposed treatments in heavy metals and other chemical elements removal from galvanic effluent, meeting the standards established in the current legislation. The production of nickel (II) sulfate ($NiSO_4$) from recovered nickel proved to be viable, being possible to obtain a high degree of purity precipitate, indexed to the COD 9009372 crystallographic card. The results obtained indicate that the combined processes of ozonation and chemical precipitation are promising alternatives for the treatment of galvanic effluents. Moreover, nickel recovery,

purification and reuse minimizes the volume of toxic sludge generated, reducing the environmental impact associated with galvanic activity.

Keywords: Electroplating. Nickel plating bath wastewater. Nickel recovery. Ozonation. Chemical precipitation.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Distribuição do consumo mundial de níquel no ano de 2018.....	20
Figura 2 - Minerais pirrotita (à esquerda) e garnierita (à direita), fontes de níquel	22
Figura 3 - Fluxograma das etapas genéricas de um processo de galvanoplastia.....	24
Figura 4 - Esquema de um tanque eletrolítico	26
Figura 5 - Relação entre as concentrações de metais dissolvidos no efluente e os valores de pH de precipitação de cada metal, sob a forma de hidróxidos	34
Figura 6 - Esquema do efeito corona na geração de ozônio (O ₃).....	40
Figura 7 - Etapas que norteiam os procedimentos experimentais empregados nesse estudo...	45
Figura 8 - Sistema de ozonização utilizado nos ensaios, composto por concentrador de O ₂ (A), ozonizador (B), coluna de contato ozônio/líquido (C) e frasco lavador (D)	47
Figura 9 - Titulação das amostras ozonizadas de iodeto de potássio (KI) com solução padrão de tiosulfato de sódio (Na ₂ S ₂ O ₃) 0,005 N. (A) Amostra de KI ozonizada e acidificada; (B) Após titulação com solução de Na ₂ S ₂ O ₃ 0,005 N; (C) Ao final da titulação com Na ₂ S ₂ O ₃ 0,005 N	50
Figura 10 - Sistema de filtração a vácuo com membrana filtrante de acetato de celulose, utilizado para a remoção dos precipitados das amostras ozonizadas	52
Figura 11 - Reação química entre a dimetilglioxima (C ₄ H ₈ N ₂ O ₂) e íon de Ni ²⁺ , formando como produto principal o dimetilglioximato de níquel (II) (Ni(C ₄ H ₇ O ₂ N ₂) ₂)	53
Figura 12 - Sistema empregado nos ensaios de precipitação do Ni nas diferentes faixas de pH	56
Figura 13 - Ozônio gerado pelo sistema em função do tempo de reação, considerando-se potências de 40 a 100%	65
Figura 14 - Consumo de ozônio no tratamento do efluente galvânico bruto, em função do tempo de reação e considerando-se potências de 40 a 100%	67
Figura 15 - Teores médios de níquel obtidos após as análises gravimétricas das amostras de efluente ozonizado por 60 minutos, considerando potências aplicadas de 40 a 100% (A); Gráfico ampliado (B).....	68
Figura 16 - Aspecto das amostras de efluente bruto submetidas ao tratamento via ozonização (antes da filtração), considerando tempos de reação de 1 a 60 minutos.....	69
Figura 17 - Etapas da produção de dimetilglioximato de níquel (II). (A) Aquecimento inicial da amostra acidificada; (B) Formação do precipitado Ni(C ₄ H ₇ O ₂ N ₂) ₂ ; (C) Aquecimento do	

sistema para a completa precipitação do níquel; (D) Aspecto do precipitado após 1 hora de repouso; (E) Precipitado após secagem.....	70
Figura 18 - Evolução dos teores médios de níquel das amostras de efluente ozonizado pelo período de 1 a 60 minutos	71
Figura 19 - Comparativo da evolução dos valores de pH das amostras de efluente ozonizado e filtrado (antes da determinação gravimétrica) e dos teores médios de níquel obtidos após a análise.....	71
Figura 20 - Diagrama Pourbaix do sistema Ni-H ₂ O (E _H -pH a 298,15 K, 1,00 bar e [Ni ²⁺] = 2,79x10 ⁻⁴ mol.kg ⁻¹)	72
Figura 21 - Evolução do pH e dos potenciais de oxidação-redução (em V) das amostras ozonizadas em função do tempo de reação (antes da filtração)	74
Figura 22 - Diagramas logarítmicos dos principais metais presentes no efluente galvanico (298,15 K e 1,00 bar). (A) [Al ³⁺] = 4,17x10 ⁻⁴ mol.kg ⁻¹ , [Cr ³⁺] = 1,99x10 ⁻⁵ mol.kg ⁻¹ , [Fe ³⁺] = 6,11x10 ⁻⁴ mol.kg ⁻¹ , [Ni ²⁺] = 5,95x10 ⁻³ mol.kg ⁻¹ ; (B) [Cu ²⁺] = 4,56x10 ⁻⁶ mol.kg ⁻¹ , [Mn ²⁺] = 1,28x10 ⁻⁵ mol.kg ⁻¹ e [Zn ²⁺] = 3,06x10 ⁻⁶ mol.kg ⁻¹	75
Figura 23 - Diagramas Pourbaix (E _H -pH a 298,15 K e 1,00 bar) dos sistemas Metal-H ₂ O e a relação pH x E _H observada no efluente bruto (em vermelho) e ozonizado (em azul). (A) [Al ³⁺] = 4,17x10 ⁻⁴ mol.kg ⁻¹ ; (B) [Cr ³⁺] = 1,99x10 ⁻⁵ mol.kg ⁻¹ ; (C) [Fe ³⁺] = 6,11x10 ⁻⁴ mol.kg ⁻¹ ; (D) [Ni ²⁺] = 5,95x10 ⁻³ mol.kg ⁻¹	76
Figura 24 - Diagramas Pourbaix (E _H -pH a 298,15 K e 1,00 bar) dos sistemas Metal-H ₂ O e a relação pH x E _H observada no efluente bruto (em vermelho) e ozonizado (em azul). (A) [Cu ²⁺] = 4,56x10 ⁻⁶ mol.kg ⁻¹ ; (B) [Mn ²⁺] = 1,28x10 ⁻⁵ mol.kg ⁻¹ ; (C) [Zn ²⁺] = 3,06x10 ⁻⁶ mol.kg ⁻¹	77
Figura 25 - Percentuais de remoção obtidos para os metais presentes nas amostras de efluente enriquecido, após a ozonização nas condições ideais identificadas *	80
Figura 26 - Aspecto dos precipitados obtidos após a ozonização das amostras de efluente enriquecido com 0,82 e 10,86 g.L ⁻¹ de Ni, nas condições experimentais ideais.....	82
Figura 27 - Difractogramas das amostras sólidas obtidas após a ozonização do efluente enriquecido com (A) 0,82 g.L ⁻¹ e (B) 10,86 g.L ⁻¹ de Ni	83
Figura 28 - Aspecto das amostras de efluente antes e após os ensaios de precipitação do níquel (pH 7,00 a 12,00) e da amostra sólida obtida no pH ideal de precipitação	85
Figura 29 - Massas médias de precipitado obtidas após os ensaios	85
Figura 30 - Difractogramas relativos às amostras de precipitado de níquel obtidas em pH 9,00 (A) e 12,00 (B)	87

Figura 31 - Aspecto da amostra de efluente nas diferentes fases do estudo. Efluente bruto (à esquerda); efluente ozonizado e enriquecido com 10,86 g.L ⁻¹ de níquel (centro); efluente tratado, após ensaio de precipitação em pH 12,00 (à direita).....	91
Figura 32 - Precipitados relacionados a calcinação da amostra de Ni(OH) ₂ /Ni ₂ P ₂ O ₆ .12H ₂ O convertida em NiO (A); no ensaio de produção de NiSO ₄ antes da secagem (B); e no ensaio de produção de NiSO ₄ após a secagem (C)	91
Figura 33 - Difratoograma obtido para a amostra de Ni(OH) ₂ e Ni ₂ P ₂ O ₆ .12H ₂ O calcinado	92
Figura 34 - Difratoograma obtido para a amostra referente ao produto de reação entre o NiO produzido e H ₂ SO ₄ 98%	93
Figura 35 - Difratoograma do NiSO ₄ .H ₂ O puro	94

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Propriedades dos principais sais de níquel usados no processo de eletrodeposição	27
Quadro 2 - Relação entre alguns banhos de niquelagem, sais de níquel utilizados e aplicações dentro do processo galvânico	28
Quadro 3 - Composição e condições operacionais dos banhos de Watts típicos	28
Quadro 4 - Principais agentes precipitantes usados na precipitação do níquel, eficiências na remoção desse metal e vantagens/desvantagens no uso dos agentes precipitantes	35
Quadro 5 - Vantagens e limitações dos Processos Oxidativos Avançados	38

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Propriedades periódicas e físicas do níquel.....	23
Tabela 2 - Concentrações máximas de metais pesados previstas nas Resoluções CONAMA n° 430/2011 e CONSEMA/RS n° 355/2017, para lançamento de efluentes nos corpos d'água ...	31
Tabela 3 - Principais oxidantes utilizados no tratamento de efluentes.....	36
Tabela 4 - Propriedades físico-químicas do ozônio.....	39
Tabela 5 - Cinéticas de oxidação de alguns compostos inorgânicos.....	42
Tabela 6 - Exemplos de estudos que avaliaram a eficiência do processo de ozonização na remoção de metais de fontes diversas.....	44
Tabela 7 - Características físico-químicas do efluente galvânico bruto.....	62
Tabela 8 - Composição do efluente galvânico bruto e comparativo das concentrações limite previstas nas Resoluções CONAMA n° 430/11 e CONSEMA n° 355/17.....	63
Tabela 9 - Comparativo da geração máxima de ozônio obtida experimentalmente com os valores previstos no manual do ozonizador (considerando uma vazão de O ₂ de 5 L.min ⁻¹)....	66
Tabela 10 - Concentrações de metais (exceto níquel) nas amostras de efluente enriquecido com 0,82 e 10,86 g.L ⁻¹ de níquel, após a ozonização nas condições ideais identificadas.....	79
Tabela 11 - Concentrações de níquel nas amostras de efluente enriquecido e ozonizado (nas condições ideais identificadas) e percentuais de perda observados ([Ni] ₀ = 1171,68 e 11212,96 mg.L ⁻¹)*	81
Tabela 12 - Valores de pH ótimo para a precipitação do níquel (utilizando NaOH como agente precipitante), similares aos obtidos no presente estudo.....	86
Tabela 13 - Caracterização do efluente tratado, com relação aos parâmetros físico-químicos avaliados e comparativo com os resultados obtidos para o efluente bruto.....	88
Tabela 14 - Caracterização do efluente tratado (com relação a presença de níquel e outros metais/elementos químicos), comparativo com os limites máximos previstos nas legislações vigentes e com os resultados obtidos na caracterização do efluente bruto.....	90
Tabela 15 - Concentrações e percentuais de remoção dos outros elementos químicos identificados nas amostras de efluente enriquecido com 0,82 e 10,86 g.L ⁻¹ de níquel, após a ozonização nas condições ideais identificadas	114

LISTA DE SIGLAS

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas
APHA - *American Public Health Association*
BCB - Banco Central do Brasil
CAPES - Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior
CETESB - Companhia Ambiental do Estado de São Paulo
COD - *Crystallography Open Database*
CONSEMA - Conselho Estadual do Meio Ambiente
CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente
COT - Carbono Orgânico Total
CRQ - Conselho Regional de Química IV Região
DBO - Demanda Bioquímica de Oxigênio
DMG - Dimetilglioxima
DQO - Demanda Química de Oxigênio
DRX - Difração de Raios X
 E_H - Potencial de oxidação-redução em relação ao EPH
EPA - *Environmental Protection Agency of U.S.*
EPH - Eletrodo Padrão de Hidrogênio
ICP-OES - Espectrometria de Emissão Óptica por Plasma Acoplado Indutivamente
INSG - *International Nickel Study Group*
MAPA - Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento
NBR - Norma Brasileira
NCBI - *National Center for Biotechnology Information*
NRCAN - *Natural Resources Canada*
ORP - Potencial de Oxidação-Redução
pH - Potencial hidrogeniônico
POA - Processo Oxidativo Avançado
SDT - Sólidos Dissolvidos Totais
SST - Sólidos Suspensos Totais
UFRGS - Universidade Federal do Rio Grande do Sul
UV - Radiação Ultravioleta

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	15
1.1 Problema	17
1.2 Objetivos	18
1.2.1 <i>Objetivo geral</i>	18
1.2.2 <i>Objetivos específicos</i>	18
1.3 Justificativa	19
2 REFERENCIAL TEÓRICO	22
2.1 Níquel	22
2.2 Galvanoplastia	23
2.2.1 <i>Etapas do processo galvânico</i>	24
2.2.2 <i>Efluentes líquidos galvânicos</i>	30
2.3 Tratamentos de efluentes galvânicos contendo níquel	32
2.3.1 <i>Processos convencionais de tratamento</i>	32
2.4 Reações de oxidação e redução no tratamento de efluentes	36
2.4.1 <i>Tratamentos empregando Processos Oxidativos Avançados (POAs)</i>	37
3 METODOLOGIA	45
3.1 Efluente	46
3.2 Etapa 1: Caracterização do efluente bruto	46
3.3 Etapa 2: Estudo do processo de ozonização na purificação do níquel	46
3.3.1 <i>Sistema de ozonização utilizado nas análises</i>	47
3.3.2 <i>Determinação da geração, perda e consumo de ozônio</i>	48
3.3.3 <i>Ensaio para determinação da potência ideal do ozonizador</i>	51
3.3.4 <i>Ozonização do efluente bruto para determinação do tempo ideal de reação e monitoramento do pH e E_H das amostras ozonizadas</i>	51
3.3.5 <i>Determinação gravimétrica do teor de níquel nas amostras de efluente ozonizado</i>	52
3.3.6 <i>Avaliação do efeito da concentração de níquel na remoção de metais contaminantes via ozonização</i>	55
3.3.7 <i>Caracterização dos precipitados obtidos nas condições experimentais ideais</i>	55
3.4 Etapa 3: Estudo da precipitação de níquel em diferentes valores de pH	55
3.4.1 <i>Ensaio de precipitação do níquel em faixa de pH estabelecido</i>	56
3.5 Etapa 4: Caracterização do efluente tratado	57
3.5.1 <i>Comparativo dos resultados obtidos com a legislação nacional e estadual vigente</i>	57

3.6 Etapa 5: Produção de sulfato de níquel (II) (NiSO₄)	57
3.6.1 Calcinação do precipitado obtido na etapa 3 para produção de óxido de níquel.....	58
3.6.2 Ensaio para produção de sulfato de níquel (II) (NiSO ₄).....	58
3.7 Métodos analíticos empregados em diferentes etapas do estudo	58
3.7.1 pH	58
3.7.2 Potencial de oxidação-redução	59
3.7.3 Turbidez.....	59
3.7.4 Condutividade.....	60
3.7.5 Determinação da presença e concentração de metais pesados por ICP-OES	60
3.7.6 Análises das amostras sólidas via DRX	60
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	62
4.1 Etapa 1. Caracterização do efluente bruto	62
4.2 Etapa 2. Estudo do processo de ozonização na purificação do níquel	64
4.2.1 Determinação do ozônio gerado, consumido e perdido durante o tratamento.....	64
4.2.2 Determinação da potência ideal do ozonizador.....	68
4.2.3 Ozonização preliminar do efluente bruto para determinação do tempo ideal de reação	69
4.2.4 Monitoramento do pH e dos potenciais de oxidação-redução (E _H) das amostras de efluente ozonizado	73
4.2.5 Efeito da concentração de níquel na remoção de metais contaminantes via ozonização	78
4.2.6 Caracterização dos precipitados obtidos nas condições experimentais ideais	82
4.3 Etapa 3. Estudo da precipitação do níquel em diferentes valores de pH	84
4.4 Etapa 4. Caracterização do efluente tratado	88
4.5 Etapa 5. Produção de sulfato de níquel (II) (NiSO₄)	91
5 CONCLUSÕES	95
5.1 Sugestões para trabalhos futuros	96
REFERÊNCIAS	98
APÊNDICE A - Concentrações e percentuais de remoção dos outros elementos químicos identificados nas amostras de efluente enriquecido com 0,82 e 10,86 g.L ⁻¹ de níquel, após a ozonização nas condições ideais identificadas	114

1 INTRODUÇÃO

A utilização de recursos hídricos é um tema de grande relevância social, que vem sendo discutido de forma recorrente nos mais variados segmentos da sociedade (SOUZA, 2017; MORAIS, FADUL e CERQUEIRA, 2018; GRANZIERA e CRUZ, 2019). É crescente a percepção de que a água doce é um recurso natural finito (FERREIRA et al., 2017; SANTOS et al., 2019; BERNAL SEGURA, 2019), cujo emprego em atividades domésticas, urbanas, agrícolas e industriais requer consciência e planejamento. Além disso, consiste em um bem fundamental ao crescimento, desenvolvimento e manutenção de plantas, animais e seres humanos.

De um modo geral, as indústrias utilizam em seus processos produtivos grandes volumes de água, cuja demanda reflete o tipo de produto ou serviço que está sendo produzido e os processos industriais associados (BERNARDO, 2019). Dependendo do segmento industrial avaliado, os efluentes e resíduos gerados podem apresentar em sua composição os mais variados tipos de substâncias e características físico-químicas, com o predomínio de compostos orgânicos ou inorgânicos (ARA et al., 2019; ROCHA, 2019).

As indústrias metal-mecânicas, produzem efluentes que são compostos por elevada concentração de metais pesados dissolvidos, como o cromo, chumbo, cádmio, níquel, zinco, entre outros. A presença de metais nesses efluentes se deve geralmente aos processos de galvanoplastia, onde são utilizadas soluções aquosas contendo metais dissolvidos para o revestimento das peças. Esse processo tem como objetivo promover a resistência à corrosão, aumentar a resistência do material original, fornecer valor estético à peça a ser revestida, reduzir a resistência de contato e aumentar a condutividade ou refletividade da superfície (GRANADOS, LACROIX E MEDJAHHER, 2018; SAKTI et al., 2019).

O processo de galvanoplastia envolve uma sequência de banhos químicos e eletroquímicos pelos quais são submetidas as peças fabricadas. Os banhos químicos (decapantes e desengraxantes) têm a função de limpar e preparar as peças para a etapa subsequente, na qual serão realizados os banhos eletroquímicos, destinados a promover o revestimento metálico das peças produzidas, através da deposição de finas camadas de metal sobre o material que está sendo tratado.

Os efluentes gerados a partir dos banhos exauridos e das lavagens das peças galvanizadas contêm metais pesados que são tóxicos (mesmo em baixas concentrações) e tendem a se acumular na natureza, afetando o ecossistema (SUR e MUKHOPADHYAY, 2018). O efluente objeto de estudo desta pesquisa é proveniente dos banhos de niquelagem

realizados durante o processo de galvanoplastia. É, portanto, um efluente rico em níquel (Ni), um metal tóxico, que em níveis elevados pode causar vários efeitos agudos e crônicos à saúde humana afetando, principalmente, idosos e crianças, originando problemas gastrointestinais e de pele (BENVENUTI, 2012; NABARLATZ et al., 2012).

Embora apresente elevada toxicidade, o níquel é considerado um dos metais base de maior relevância comercial na indústria (SANTOS, 2017). Assim, existe uma crescente necessidade de tratamento de águas residuais de galvanização contendo níquel, no sentido de proteger a saúde humana e o meio ambiente e, em conjunto, promover a recuperação desse metal para uso industrial, reduzindo a geração de lodo (classificado como resíduo classe I - perigoso segundo a NBR 10004) (DUONG et al., 2019; ABNT, 2004).

A remoção do níquel presente nessa categoria de efluentes pode ser efetuada empregando-se técnicas como adsorção, troca iônica, osmose reversa e precipitação química (METCALF e EDDY, 2016). Conforme Das e Dash (2017), a adsorção é uma técnica efetiva para o tratamento de efluentes contendo metais pesados, considerada flexível no que se refere à design e operação. Porém, apresenta como principal desvantagem o fato de ser um processo não destrutivo (baseado na transferência de massa), no qual o íon metálico contaminante é transferido para a superfície do adsorvente, ligando-se através de interações físicas ou químicas (CRINI e LICHTFOUSE, 2019; PERIYASAMY et al., 2020). Com a transferência de fase do poluente, um novo resíduo é gerado, necessitando de atenção (NABESHIMA et al., 2019).

A troca iônica baseia-se no uso de resinas com capacidade específica de trocar íons metálicos presentes nas águas residuais com íons não tóxicos de um material sólido chamado trocador de íons (CHAUDHRY e GARG, 2019). Apesar de ser uma técnica onde pode ser atingida elevada cinética de remoção de metais, apresenta limitações em sua eficiência, pois somente permite a remoção de baixas concentrações de metais a uma taxa de vazão reduzida, além de ter um alto custo de operação e manutenção (HARUN et al., 2018; SADEGH e ALI, 2019). Outro método que pode ser aplicado na remoção de metais é a osmose reversa, que remove grandes moléculas e íons metálicos aplicando pressão aos efluentes, quando da sua passagem por uma membrana seletiva semi-permeável (ABDEL-RAOUF et al., 2019; CHAUDHRY e GARG, 2019). Entretanto, é um processo que exige alta pressão e que demanda altos custos de operação e manutenção (HARUN et al., 2018; CRINI e LICHTFOUSE, 2019).

Assim, devido ao custo reduzido e fácil execução, a precipitação química é a tecnologia mais utilizada na remoção de metais contidos em efluentes industriais (BASHA et al., 2008;

LIMA e MERÇON, 2011; METCALF e EDDY, 2016). Consiste no ajuste de pH do efluente, de modo a reduzir a solubilidade dos metais dissolvidos, possibilitando a precipitação dessas substâncias. Conforme Cavalcanti (2009), pelo fato do pH do efluente ser ajustado em diferentes faixas, essa técnica possibilita a precipitação seletiva dos metais (que precipitarão sob a forma de hidróxidos metálicos).

Apesar de apresentar algumas limitações relevantes (como o consumo de grandes volumes e/ou massas de reagentes químicos para ajuste de pH e a elevada produção de lodo gerado), a precipitação química pode ser combinada a um processo oxidativo avançado (POA) para remoção ou recuperação de metais contidos em efluentes sob a forma de complexos, obtendo-se bons resultados (CRINI e LICHTFOUSE, 2019; CAO et al., 2019). Os processos oxidativos avançados apresentam como característica principal a geração de radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$), altamente oxidantes e capazes de reagir praticamente com todas as classes de compostos orgânicos e inorgânicos (BUXTON et al., 1988; ALBUQUERQUE, 2005). Entre os POAs utilizados no tratamento de efluentes industriais está a ozonização, que emprega o gás ozônio (O_3) como oxidante. O ozônio apresenta elevada solubilidade em água, e por ser um gás instável, requer que sua produção e utilização seja feita *in situ*. Quando aplicado nas condições operacionais otimizadas, possui a vantagem de não gerar resíduos contaminantes no efluente tratado. Entretanto, segundo Rosário (2019), é de extrema importância o monitoramento da toxicidade dos subprodutos que podem ser formados durante a reação.

Assim, considerando a importância do tratamento de efluentes galvânicos e o fato de que o reaproveitamento e purificação do níquel contido nesses efluentes são ações estratégicas, o presente estudo teve como objetivo avaliar os processos combinados de ozonização e precipitação química no tratamento de um efluente galvânico, buscando promover a recuperação, purificação e reaproveitamento do níquel, para que o mesmo possa vir a ser reutilizado por indústrias do segmento metal-mecânico.

1.1 Problema

Os efluentes originados a partir dos processos galvânicos realizados pelas indústrias metal-mecânicas são considerados uma fonte importante de poluição por metais pesados (XIAO et al., 2019). Em função de sua elevada carga poluidora, essa categoria de efluentes exige um tratamento adequado, que envolva não apenas a remoção dos metais pesados, mas também a recuperação dessas matérias-primas, visto os inúmeros danos que podem acarretar à saúde humana e ao meio ambiente (AZMI et al., 2018).

Nesse contexto, deve-se ainda considerar o fato de que muitos dos metais pesados empregados na galvanoplastia têm alto valor agregado, ou seja, são metais que ao serem recuperados e purificados podem ser reinseridos aos processos produtivos das empresas, diminuindo custos relacionados à aquisição desses metais e reduzindo o lodo galvânico, considerado um resíduo perigoso composto principalmente por metais pesados precipitados. Em razão disso, é necessário promover o descarte adequado do lodo galvânico em centrais de disposição de resíduos industriais, representando um alto custo, pois o valor de disposição soma-se ao valor dispensado para adquirir a grande quantidade de metais descartada no lodo (BENVENUTI, 2012).

O níquel é um dos metais pesados com valor comercial, largamente empregado na galvanoplastia e utilizado nos banhos galvânicos devido às suas propriedades anticorrosivas e decorativas. Os efluentes gerados a partir dos banhos de niquelagem exauridos contêm principalmente níquel, geralmente em concentrações elevadas (BENVENUTI et al., 2015; SABEEN, KAMARUDDIN e NOOR, 2019). Altos níveis desse metal podem provocar inúmeros efeitos tóxicos caso não sejam adequadamente tratados, podendo ocasionar severos danos à saúde humana, como dermatite e câncer de pulmão, garganta, nariz e estômago, uma vez que o níquel é considerado imunotóxico, genotóxico e hepatotóxico (AMEEN, et al., 2019; ALI, WAHID e GUO, 2019).

1.2 Objetivos

1.2.1 Objetivo geral

O presente estudo teve como objetivo geral avaliar os processos combinados de ozonização e precipitação química no tratamento de um efluente galvânico gerado por uma indústria do ramo metal-mecânico, visando a recuperação, purificação e reaproveitamento do níquel contido nesse efluente.

1.2.2 Objetivos específicos

Para a possível realização do objetivo principal, os seguintes objetivos específicos foram traçados:

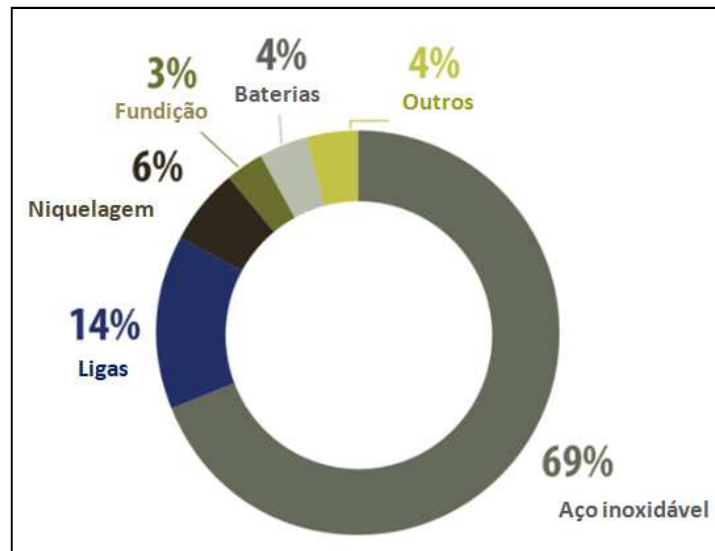
- Caracterizar o efluente galvânico bruto quanto ao pH, turbidez, condutividade, potencial de oxidação-redução e quanto à presença e concentração de níquel e de outros metais pesados;
- Avaliar a eficiência do processo de ozonização na purificação do níquel presente no efluente, de modo que esse metal possa ser posteriormente precipitado com o mínimo de contaminantes;
- Analisar o comportamento de precipitação do níquel em diferentes valores de pH, determinando, ao final do processo, qual a faixa de pH ideal de precipitação desse metal no efluente estudado;
- Caracterizar o efluente galvânico tratado quanto aos parâmetros pH, turbidez, condutividade, potencial de oxidação-redução e com relação à presença e concentração de níquel e de metais contaminantes;
- Adequar as concentrações dos metais presentes no efluente galvânico aos valores máximos estabelecidos pelo CONAMA (Resolução nº 430/2011) e CONSEMA/RS (Resolução nº 355/2017) para lançamento de efluentes industriais nos corpos d'água;
- Investigar se é viável produzir sulfato de níquel (II) (NiSO_4) com elevado grau de pureza, a partir do precipitado obtido ao final dos tratamentos propostos nesse estudo.

1.3 Justificativa

De acordo com dados do *International Nickel Study Group* (INSG), no ano de 2018, o uso primário¹ de níquel no mundo alcançou o patamar de 2.328.000 toneladas (INSG, 2019). A distribuição mundial do consumo de níquel engloba a produção de diversos materiais e produtos, apresentados na Figura 1.

¹ Na forma de ligas de ferro-níquel, óxidos de níquel e outros produtos químicos (INSG, 2020).

Figura 1 - Distribuição do consumo mundial de níquel no ano de 2018.



Fonte: Adaptado de NRCAN (2020).

A partir da análise da Figura 1, infere-se que a produção de aço inoxidável é a atividade que, a nível mundial, mais consome níquel durante seu processo produtivo (69%). Na sequência está a produção de ligas não ferrosas, responsável por 14% do percentual de consumo de níquel mundial, seguida pela niquelagem, que emprega 6% de todo o níquel do mundo. Essas estatísticas mostram a relevância do níquel na indústria, inclusive nas atividades relacionadas ao processo galvânico, uma vez que este metal é amplamente utilizado durante os tratamentos galvânicos em razão de suas propriedades de resistência à corrosão e oxidação. Além desse aspecto, o níquel é considerado uma matéria-prima de alto valor agregado, com um custo de compra de USD 12.564,00 por tonelada, equivalente a R\$ 59.505,62² e muito superior ao custo de outros metais igualmente utilizados na indústria, como cobre (USD 5.530,10/ton ou R\$ 26.191,66/ton) e chumbo (USD 1.779,85/ton ou R\$ 8.429,73/ton) (BUSINESS INSIDER, 2020a,b,c).

Diante do exposto, a recuperação e purificação do níquel presente em efluentes galvânicos (e sua posterior reutilização em banhos de niquelagem), é uma alternativa interessante do ponto de vista das indústrias, que podem obter ganhos econômicos com a reinserção do metal recuperado ao processo produtivo, uma vez que este é um metal de alto valor agregado (HU et al., 2017; SOUZA et al., 2018). Além disso, a diminuição do lodo a ser encaminhado para aterros licenciados representa uma economia substancial às empresas do ramo metal-mecânico. Do ponto de vista ambiental, a recuperação do metal também é

²Considerando USD 1,0000 = R\$ 4,7362 (PTAX de 13 de março de 2020) (BCB, 2020).

benéfica, uma vez que essa ação poderá contribuir com a diminuição dos resíduos sólidos e tóxicos destinados ao meio ambiente.

Nesse contexto, justifica-se a elaboração de um estudo que avalie a eficiência dos processos combinados de ozonização e precipitação química no tratamento de efluentes industriais provenientes de banhos de niquelagem, possibilitando a recuperação, purificação e reutilização do níquel presente em concentrações muito elevadas nesses efluentes. Além disso, as soluções analisadas e apontadas nesse estudo podem servir como base para a implementação em indústrias que desenvolvem atividades de galvanoplastia e que desejam reaproveitar matérias-primas empregadas em seu processo produtivo, minimizando os impactos ambientais.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

Neste capítulo são apresentados os fundamentos teóricos relevantes para a realização do presente estudo, como a determinação das propriedades periódicas e físicas do níquel, principal metal pesado presente nos banhos de niquelagem. Serão abordados também os principais aspectos relacionados à atividade galvânica e as etapas relacionadas à esse processo, com ênfase na eletrodeposição do níquel. No que concerne ao tratamento de efluentes galvânicos contendo níquel, serão discutidos os processos convencionais e avançados de tratamento, com um maior aprofundamento nas técnicas de precipitação química, filtração e no processo oxidativo avançado de ozonização.

2.1 Níquel

O níquel (Ni) é um metal de coloração branco-prateado, obtido através da exploração dos minérios sulfetados e lateríticos (ANDRADE et al., 2000). A abundância desse metal na crosta terrestre é de cerca de $1,2 \text{ mg.L}^{-1}$; no solo, $2,5 \text{ mg.L}^{-1}$; em córregos, $1 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$ e em águas subterrâneas é $<0,1 \text{ mg.L}^{-1}$ (APHA, 2012).

Ocorre na natureza como NiS , NiAsO_4 , NiSbO_4 , e em quantidades de até 5% em forma de sulfeto chamada pirrotita (ORTIZ, 2000), podendo também ser obtido através do mineral garnierita, um tipo de silicato hidratado composto por magnésio e níquel. Na Figura 2 são apresentados os minerais pirrotita e garnierita, fontes naturais do níquel.

Figura 2 - Minerais pirrotita (à esquerda) e garnierita (à direita), fontes de níquel.



Fonte: MINDAT (2016); TRIDGE (2018).

Conforme Carvalho et al. (2015), do total dos recursos mundiais de níquel, cerca de 60% são de depósitos lateríticos e 40% de depósitos sulfetados, sendo as reservas lateríticas as mais comuns no território brasileiro. Ainda segundo os autores, em 2014 as reservas de níquel no Brasil totalizavam 9,1 milhões de toneladas, com depósitos mais relevantes localizados nos estados de Goiás, Minas Gerais, Mato Grosso, Pará, Piauí e Bahia (CARVALHO et al., 2015). Algumas das propriedades periódicas e físicas do níquel estão destacadas na Tabela 1.

Tabela 1 - Propriedades periódicas e físicas do níquel.

Níquel (Ni)	
Número atômico	28
Massa atômica (u)	58,69
Configuração eletrônica	[Ar] 4s ² 3d ⁸
Eletronegatividade	1,90
Densidade a 25 °C (g.cm ⁻³)	8,90
Raio atômico (Å)	1,62
Ponto de fusão (°C)	1455
Ponto de ebulição (°C)	2887

Fonte: GONÇALVES (2012).

Além das propriedades elencadas na Tabela 1, o níquel apresenta boa resistência mecânica a altas temperaturas, resistência à oxidação e à corrosão e condutividades térmica, elétrica e magnética (CARVALHO et al., 2015). Por conta dessas características, é amplamente empregado na indústria, sendo utilizado, tanto puro como em ligas, em aproximadamente 300 mil produtos para consumo, indústria, material militar, moedas, transporte/aeronaves e em aplicações voltadas para a construção civil (ANDRADE et al., 2000). De acordo com Ortiz (2000), o níquel também é empregado como uma das camadas base na galvanoplastia, além de proporcionar brilho e belo aspecto às peças revestidas.

2.2 Galvanoplastia

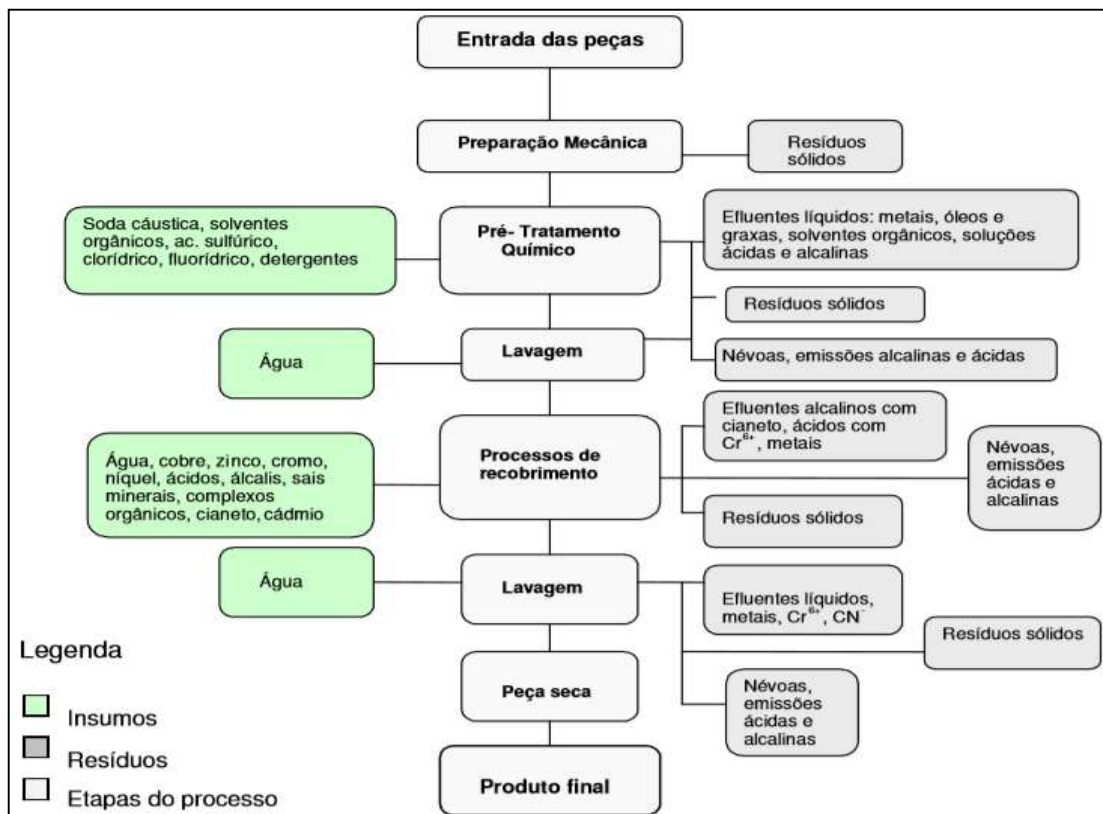
A galvanoplastia é o termo genérico usado para definir técnicas de deposição de finas camadas metálicas por meios químicos ou eletroquímicos, a partir de soluções aquosas que contém metais (BERNARDES et al., 2000). O objetivo principal desse processo é promover o tratamento de metais e plásticos, de modo a se obter proteção contra a corrosão, aumento de espessura de certas peças, melhor resistência mecânica, embelezamento e durabilidade das peças (CHEPCANOFF, 2001).

Normalmente são empregados na galvanoplastia metais pesados como o cádmio, cromo, níquel e zinco, incorporados ao processo em diferentes etapas, conforme o tratamento de superfície desejado. De acordo com Carrara (1997), as peças mais comumente galvanizadas são as produzidas em aço, ferro e alumínio, e peças fabricadas a partir de materiais não-condutores (como a porcelana e o plástico), que primeiramente são revestidas por uma camada condutora e, em seguida, galvanizadas.

2.2.1 Etapas do processo galvânico

De um modo geral, o processo galvânico se subdivide em três etapas principais: pré-tratamento, tratamento e pós-tratamento das peças. Dependendo do processo produtivo da empresa e das características das peças a serem tratadas durante a galvanoplastia, podem ocorrer variações nessas etapas. A Figura 3 apresenta o fluxograma das etapas genéricas de um processo galvânico. Cabe salientar que os efluentes, resíduos sólidos e emissões gasosas produzidos em cada etapa do processo possuem características físico-químicas variadas, conforme os reagentes e metais empregados em cada uma das fases.

Figura 3 - Fluxograma das etapas genéricas de um processo de galvanoplastia.



Fonte: Adaptado de INTEC apud TOCCHETTO (2004).

A etapa de pré-tratamento inicia o processo galvânico e envolve a preparação da superfície das peças para a etapa seguinte, onde ocorre a aplicação das camadas metálicas, através de banhos químicos e eletroquímicos. Conforme Barros (2016), a etapa de pré-tratamento geralmente inicia com a preparação mecânica, que inclui o esmerilhamento, tamboreamento, riscamento e polimento das peças para eliminação de rebarbas de usinagem, pontos de ferrugem e incrustações. Na sequência, são realizadas a limpeza, o desengraxe, a decapagem e o tratamento superficial das peças, com o objetivo de garantir que o material que será galvanizado esteja totalmente limpo, livre de graxas, óleos, óxidos e outras sujidades que possam prejudicar a aderência do metal a ser aplicado na etapa posterior. Após cada etapa, é realizada a lavagem das peças com água, evitando assim, a contaminação dos banhos subsequentes.

Segundo Pugas (2007), a limpeza e o desengraxe químico inicia com a imersão das peças sujas (contendo óleos e graxas) em soluções de hidróxido, fosfato, carbonato de sódio e solventes, aquecidas de 50°C a 85°C. Esta etapa desenvolve-se sem o emprego de corrente elétrica. Em um segundo momento aplica-se a corrente elétrica (desengraxantes eletrolíticos) para o desengraxamento em soluções, em geral sem aquecimento, podendo ser de mesma composição que os desengraxantes químicos (PUGAS, 2007).

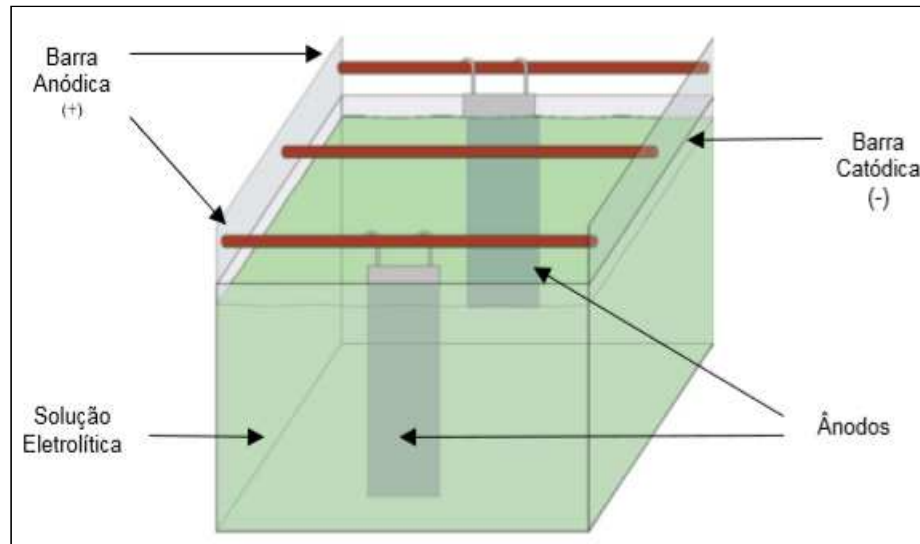
A decapagem consiste na remoção de óxidos e resíduos de corrosão presentes na superfície das peças. Conforme Carrara (1997), a superfície das peças também deve apresentar-se livre de carepas de laminação, que são camadas de coloração preta-azulada, constituídas de óxidos de ferro de alta dureza, capazes de serem dissolvidas com banhos ácidos. Nos banhos ácidos utilizam-se os ácidos sulfúrico, clorídrico, nítrico, fluorídrico e fosfórico.

O tratamento superficial das peças finaliza a etapa de pré-tratamento. Esse procedimento consiste na aplicação de uma camada fina de metal (como níquel e zinco) sobre as peças, em banhos de imersão sem a utilização de corrente elétrica no processo. Através desse procedimento, evita-se a formação de óxidos na peça pré-tratada e impede-se o início de processos corrosivos que podem vir a danificar a mesma.

A continuidade do processo galvânico envolve a etapa do tratamento propriamente dito, que consiste na eletrodeposição de camadas metálicas sobre a superfície da peça submetida ao pré-tratamento. Os processos de eletrodeposição, segundo Pugas (2007), ocorrem em tanques (normalmente de ferro, revestidos internamente com polipropileno ou cloreto de polivinila), onde utilizam-se eletrodos insolúveis que, de acordo com a composição da solução, podem ser de chumbo, aço inoxidável ou grafite. Os ânodos solúveis constituem-se do mesmo metal da

solução eletrolítica (cobre, níquel, etc.), do qual é efetuado o recobrimento das peças (PUGAS, 2007). A Figura 4 mostra o esquema de um tanque eletrolítico utilizado durante os processos de eletrodeposição.

Figura 4 - Esquema de um tanque eletrolítico.



Fonte: PUGAS (2007).

Observando-se o tanque eletrolítico apresentado na Figura 4, verificam-se duas barras anódicas (eletrodos positivos), onde estão dispostos os ânodos, que podem ser solúveis ou insolúveis. No centro do tanque está a barra catódica (eletrodo negativo), onde é disposta a peça que será tratada no processo de eletrodeposição. Dessa forma, o metal desprende-se dos ânodos (que sofrem oxidação), enquanto que a peça (considerada, nesse contexto, como o cátodo) sofre redução, aumentando sua espessura devido à aderência do metal desprendido dos ânodos. Para que seja possível realizar a eletrodeposição, é necessário garantir a passagem de corrente elétrica do ânodo (eletrodo positivo) para o cátodo (eletrodo negativo e, nesse caso, a peça que está sendo tratada), para que os elétrons que saem do ânodo sejam capazes de atingir a peça, promovendo a deposição do metal.

O processo de eletrodeposição fornece proteção à peça tratada por sacrifício ou por barreira. Conforme Benvenuti (2012), um exemplo de proteção por sacrifício ocorre na eletrodeposição de zinco e cádmio sobre peças feitas de aço ou ligas de cobre. Sendo o zinco e o cádmio mais reativos que o aço e ligas de cobre, os primeiros atuam como ânodos de sacrifício, corroendo preferencialmente ao metal base. O cobre, níquel, cromo e muitos outros metais fornecem apenas proteção por barreira, protegendo o metal base apenas enquanto seus filmes estiverem intactos (BENVENUTI, 2012).

De acordo com Chepcanoff (2001) e Hayashi (2001), os principais metais utilizados nos processos de eletrodeposição são o cádmio, cobre, cromo, zinco e níquel, que é o objeto de estudo deste trabalho. No processo de eletrodeposição do níquel são empregados diferentes sais, dependendo das características e propriedades específicas que se deseja obter na peça tratada. Conforme Votorantim (2012), os principais sais utilizados nos banhos de niquelagem são o sulfato de níquel, cloreto de níquel e sulfamato de níquel, cujas propriedades são apresentadas no Quadro 1.

Quadro 1 - Propriedades dos principais sais de níquel usados no processo de eletrodeposição.

Composto	Propriedades do sal no processo de eletrodeposição do níquel
Sulfato de Níquel	Forma camadas apropriadas para o recebimento do depósito de cromo. Não é volátil e é estável nas condições operacionais do banho; Possui elevada solubilidade (570 g.L^{-1} a $50 \text{ }^\circ\text{C}$).
Cloreto de Níquel	Maior condutividade elétrica, diminuindo o consumo de energia; Melhora a uniformidade macroscópica do revestimento (poder de penetração); Favorece a dissolução do ânodo, diminuindo a formação de lama anódica.
Sulfamato de Níquel	Permite a utilização de maiores densidades de corrente (50 A.dm^{-2}) e uso de pH acima de 3,5 a 5,0.

Fonte: Adaptado de CARRARA (1997); MALFATTI (2000); PUGAS (2007) e VOTORANTIM (2012).

A escolha entre os sais de níquel a serem empregados no processo de eletrodeposição baseia-se no tipo de banho que será realizado (tipo Watts, níquel cloreto, níquel sulfato, níquel sulfato com abrillantador, níquel fluorborato, níquel sulfamato, níquel brilhante e/ou semibrilhante) e em suas aplicações na galvanoplastia (CASTRO e SILLOS, 2012). O Quadro 2 lista os sais de níquel empregados em quatro banhos de niquelagem usualmente executados pelas indústrias e suas respectivas aplicações dentro do processo galvânico.

Quadro 2 - Relação entre alguns banhos de niquelagem, sais de níquel utilizados e aplicações dentro do processo galvânico.

Tipo de banho	Sais de níquel empregados	Aplicações
Banho tipo Watts	Sulfato e cloreto de níquel	Normalmente utilizado em processos denominados parados.
Banho de sulfamato de níquel	Sulfamato e cloreto de níquel	Utilizado, em alguns casos, como primeira camada antes do banho de cromo duro.
Banho brilhante e semibrilhante	Sulfato e cloreto de níquel	Aplicado em sistemas de dupla camada. Promove nivelamento e ductilidade.

Fonte: Adaptado de CASTRO e SILLOS (2012); VOTORANTIM (2012).

Dentre os banhos de niquelagem elencados no Quadro 2, merecem destaque os banhos de Watts, que segundo Pinto e Costa (2007), são muito empregados na indústria e operam em temperaturas e densidades de correntes elevadas. A composição e as condições operacionais dos banhos de Watts típicos são descritas no Quadro 3.

Quadro 3 - Composição e condições operacionais dos banhos de Watts típicos.

Composição	Banho de Watts (g.L⁻¹)
Sulfato de Níquel (NiSO₄)	225 a 400
Cloreto de Níquel (NiCl₂)	30 a 60
Ácido Bórico (H₃BO₃)	30 a 45
Condições operacionais	
Temperatura (°C)	44 a 66
Agitação	Ar ou mecânica
pH	2 a 4,5

Fonte: Adaptado de VOTORANTIM (2012).

Conforme apresentado no Quadro 3, os banhos de Watts são compostos por Sulfato de níquel (NiSO₄), Cloreto de níquel (NiCl₂) e Ácido bórico (H₃BO₃). Este último atua como um tampão, reduzindo a variação de pH do banho de eletrodeposição. Seu efeito tamponante se verifica principalmente, na interface cátodo/banho, onde ocorre de forma mais acentuada o aumento do pH devido ao consumo de íons H⁺ com formação de H₂ (MALFATTI, 2000). Assim, a importância do ácido bórico no banho de Watts relaciona-se à redução na variação do pH do meio, impedindo a formação de pites devido à aderência de bolhas de hidrogênio no cátodo (CARRARA, 1997), o que compromete a eficiência do banho e prejudica a aparência da peça tratada.

Além dos reagentes citados, podem ser adicionados aos banhos comerciais aditivos com o intuito de melhorar o aspecto e a cobertura metálica da peça produzida. Dependendo do efeito causado, os aditivos recebem denominações diferentes (GAO et al., 1999; MALFATTI, 2000):

- **Abrilhantadores primários e secundários:** incluem aditivos orgânicos como a sacarina e derivados de piridina, que fornecem uma cobertura brilhante à peça;
- **Niveladores:** tem a função de diminuir a taxa de deposição do metal em saliências que a peça possa apresentar, e
- **Tensoativos:** podem ser aniônicos, catiônicos ou não iônicos e são utilizados com o objetivo de reduzir a tensão da interface cátodo/banho, evitando a formação de pites no revestimento metálico.

Conforme Castro e Sillos (2012), entre os principais fatores críticos da eficiência dos banhos de niquelagem estão as variações de pH do meio (pois dependendo do pH podem ser formados depósitos quebradiços de coloração amarelada ou azulada, bem como a ocorrência de pites e a precipitação de hidróxidos metálicos) e a presença de impurezas e substâncias contaminantes nos banhos de eletrodeposição. Segundo Carrara (1997), os contaminantes mais comuns presentes nos banhos de níquel são partículas sólidas, íons metálicos, íons de amônio, nitratos, silicatos, fosfatos e compostos orgânicos, que podem ser introduzidos no banho durante a preparação e na operação.

Ainda segundo Carrara (1997), quando presentes nos banhos de níquel como impurezas, os íons metálicos podem afetar as propriedades dos eletrodepósitos de níquel (dureza, ductilidade, tensões internas, estrutura e aparência) e as características do banho, como por exemplo, o poder de penetração. Dessa forma, para garantir que o processo de niquelagem seja bem executado, deve-se promover a agitação do banho de eletrodeposição e efetuar filtrações periódicas, permitindo uma cobertura metálica homogênea e isenta de contaminantes.

A última etapa do processo galvânico é chamada de pós-tratamento e consiste em um processo de lavagem das peças e materiais galvanizados com água fria ou quente, secagem em centrífuga, estufa ou jatos de ar, banho de óleo para embalagem, proteção e pintura ou envernizamento (CRQ, 2019; ROCHA, 2019). Conforme Castro e Sillos (2012), nesta etapa pode ser realizada a aplicação de passivadores e selantes, visando incrementar o aspecto decorativo das peças e a proteção contra a corrosão.

2.2.2 Efluentes líquidos galvânicos

Os efluentes líquidos galvânicos são originados a partir dos descartes periódicos de banhos concentrados exauridos (desengraxantes, decapantes, banhos de eletrodeposição, entre outros) e das águas menos contaminadas, provenientes das etapas de lavagem posterior às operações nos banhos concentrados (PONTE, 2017). Caracterizam-se por possuir cor, alguns encontram-se em temperatura superior à ambiente, emitem vapores e seus valores de pH geralmente atingem extremos ácidos ou alcalinos (THEODORO, 2010).

No caso dos efluentes líquidos provenientes dos banhos de eletrodeposição do níquel, estes caracterizam-se pela elevada concentração desse metal e pela presença de outros metais pesados, como cromo, zinco, cádmio e cobre, em concentrações reduzidas e sob a forma de sais dissolvidos. Podem conter também diversos ânions (borato, cianeto, cloreto, cromato, sulfato, sulfeto, etc.), compostos orgânicos, tensoativos, óleos e graxas, aditivos, ácidos e bases, entre outras substâncias, o que torna essa categoria de efluentes muito tóxica e com alto poder contaminante. Em razão dos danos que podem causar ao meio ambiente e à saúde humana, os efluentes líquidos galvânicos devem ser tratados antes de serem lançados em corpos receptores (rede de esgotos ou águas superficiais), respeitando os níveis e limites estabelecidos na legislação pertinente, que define os padrões ambientais, sanitários e legais para lançamento dos efluentes nos corpos d'água.

No Brasil, o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) criou a Resolução nº 357/2005, alterada e complementada pela Resolução 430/2011, que estabelece as concentrações máximas de compostos orgânicos e inorgânicos presentes nos efluentes e os padrões das emissões de efluentes líquidos nos corpos d'água receptores, após o devido tratamento. No âmbito do estado do Rio Grande do Sul, a legislação mais recente sobre o tema é a Resolução nº 355/2017, criada pelo Conselho Estadual do Meio Ambiente do Estado do Rio Grande do Sul (CONSEMA/RS). A Tabela 2 apresenta os metais pesados citados nas resoluções mencionadas e as concentrações máximas desses metais permitidas para o lançamento de efluentes no meio aquático.

Tabela 2 - Concentrações máximas de metais pesados previstas nas Resoluções CONAMA nº 430/2011 e CONSEMA/RS nº 355/2017, para lançamento de efluentes nos corpos d'água.

Parâmetro	Concentração máxima em mg.L⁻¹ (Res. CONAMA nº 430/2011)	Concentração máxima em mg.L⁻¹ (Res. CONSEMA nº 355/2017)
Arsênio total	0,50	0,10
Bário total	5,00	5,00
Cádmio total	0,20	0,10
Cobalto total	n.e.*	0,50
Cobre total	1,00	0,50
Cromo hexavalente	0,10	0,10
Cromo trivalente	1,00	n.e.*
Cromo total	n.e.*	0,50
Chumbo total	0,50	0,20
Estanho total	4,00	4,00
Ferro total	15,00	10,00
Manganês total	1,00	1,00
Mercurio total	0,01	0,01
Molibdênio total	n.e.*	0,50
Níquel total	2,00	1,00
Prata total	0,10	0,10
Selênio total	0,30	0,05
Vanádio total	n.e.*	1,00
Zinco total	5,00	2,00

* n.e.: valor não especificado.

Fonte: Resoluções CONAMA nº 430/2011 e CONSEMA nº 355/2017.

De um modo geral, quando comparada à legislação nacional, a Resolução CONSEMA/RS nº 355/2017 é mais restritiva quanto às concentrações máximas de metais pesados permitidas para lançamento de efluentes industriais no meio aquático. Essa é uma tendência mundial, uma vez que a adoção de parâmetros e limites mais restritivos para a descarga de efluentes contendo metais e outras substâncias tóxicas é uma medida de proteção ao meio ambiente e aos seres humanos, tendo em vista a toxicidade dos efluentes galvânicos e os severos danos que podem causar à saúde humana.

No caso específico do níquel, embora este seja um elemento essencial à saúde humana, é considerado tóxico em concentrações elevadas. A exposição ao níquel pode causar efeitos nocivos à saúde, incluindo asma, doença cardiovascular e dermatite (CHEN, DESMARAIS e

COSTA, 2019). Segundo Oliveira (2007), a exposição ocupacional ao níquel predispõe os trabalhadores ao câncer do pulmão e nariz.

A quantidade de metais pesados absorvida pelo organismo é determinada não somente pela quantidade inalada ou ingerida, mas também pelas propriedades físico-químicas de seus compostos, sendo a solubilidade e o tamanho das partículas fatores importantes na absorção (OLIVEIRA, 2007). Por tudo isso, faz-se necessário promover o tratamento adequado dos efluentes galvânicos, de modo a minimizar os danos ambientais e à saúde humana que podem causar.

2.3 Tratamentos de efluentes galvânicos contendo níquel

De um modo geral, a escolha do tratamento a ser aplicado nos efluentes depende não somente do tipo de efluente e de seu volume, mas também do teor de resíduos sólidos valiosos, da toxicidade dos elementos, da possibilidade de transporte ao local de tratamento, entre outros fatores (HAYASHI, 2001).

Para o tratamento de efluentes contendo níquel têm sido empregados processos como a precipitação química (TANONG et al., 2017; WANG, NG e LIU, 2019), adsorção (PENG et al., 2019; YU et al., 2019), biossorção (AKAR et al., 2019; BARQUILHA et al., 2019), osmose reversa (JUNG et al., 2019), troca-iônica (MA et al., 2019; SONG et al., 2018), filtração através de membranas (LI et al., 2018; DUONG et al., 2019), eletrodialise (DYDO et al., 2018; MIN et al., 2019), eletrocoagulação (ILHAN et al., 2019; OZEN e SARI-ERKAN, 2018), entre outros.

2.3.1 Processos convencionais de tratamento

Os processos convencionais de tratamento de efluentes (também conhecidos como tratamentos físico-químicos) objetivam aglutinar partículas em suspensão (1 a 100 μm) contidas em águas residuárias (CAVALCANTI, 2009), para posterior remoção. Podem ser divididos em etapas de precipitação, neutralização, coagulação, floculação, sedimentação e filtração (MACHADO, 2014). Nos tópicos seguintes serão descritos os processos de precipitação e filtração, empregados nesse estudo.

- Precipitação química

A precipitação química é amplamente utilizada para a remoção de metais pesados contidos em efluentes inorgânicos com concentrações de metais tão elevadas quanto 1000 mg.L^{-1} (BENVENUTI, 2012; GYLIENE, AIKAITE e NIVINSKIENE, 2004; TEODORO, 2010). É uma técnica de fácil operação e baixo custo, que não demanda muitos equipamentos para sua operacionalização (CHEN et al., 2018; CRINI e LICHTFOUSE, 2019). Neste processo, os íons metálicos solúveis dissolvidos na corrente líquida têm sua solubilidade diminuída através da alteração do equilíbrio químico que se dá por efeito da adição de um produto químico (coagulante) que reage com os metais em solução, formando um precipitado na forma de hidróxidos ou sulfetos (CAVALCANTI, 2009).

Conforme Mierzwa e Hespanhol (2005), a precipitação química pode ocorrer também através da adição de compostos que reagem entre si formando um precipitado, que irá arrastar ou adsorver a substância a ser removida (co-precipitação) e da alteração da temperatura de uma solução saturada ou próxima à saturação, diminuindo a solubilidade da substância presente. O mecanismo conceitual da remoção de metais pesados através da precipitação química pode ser descrito pela Equação (1) (KURNIAWAN et al., 2006):



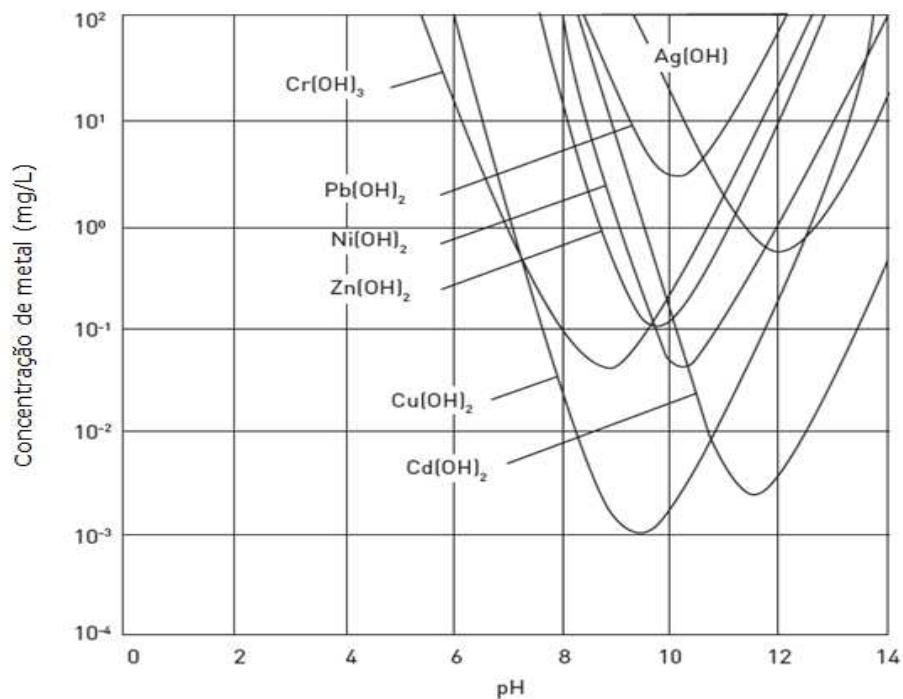
onde M^{2+} e OH^{-} representam os íons de metais dissolvidos e o precipitante, respectivamente, enquanto $\text{M}(\text{OH})_2$ é o metal insolúvel, precipitado sob a forma de hidróxido. A reação entre o níquel presente em solução e o agente precipitante acrescentado (como o hidróxido de sódio, por exemplo), é descrita através da Equação (2).



com a formação do precipitado $\text{Ni}(\text{OH})_2$. No entanto, para que a precipitação do hidróxido de níquel II ocorra, é necessária a remoção ou destruição de agentes complexantes, em uma etapa de pré-tratamento. Conforme Ying, Bonk e Tucker (1988), a oxidação química através do ozônio, permanganato de potássio, hipoclorito de sódio ou peróxido de hidrogênio catalisado por ferro ou UV são considerados métodos de pré-tratamento efetivos na remoção de compostos complexantes, que podem prejudicar o processo de precipitação do níquel.

Além dos fatores citados, segundo Cavalcanti (2009), a precipitação química depende da concentração do metal e do pH do efluente, uma vez que os metais pesados encontram-se usualmente dissolvidos em valores de $\text{pH} < 7$. Assim, a adição de um agente alcalino (como o hidróxido de sódio (NaOH) e o hidróxido de cálcio (Ca(OH)_2), por exemplo) permite o ajuste do pH do efluente para condições básicas, convertendo os íons de metais dissolvidos para a fase sólida insolúvel, favorecendo a precipitação (KURNIAWAN et al., 2006). A Figura 5 apresenta as concentrações dos metais dissolvidos nos efluentes e seus respectivos pontos de solubilidade mínima, onde ocorrem as precipitações.

Figura 5 - Relação entre as concentrações de metais dissolvidos no efluente e os valores de pH de precipitação de cada metal, sob a forma de hidróxidos.



Fonte: Adaptado de Metcalf e Eddy (2016).

Através da análise da Figura 5 observa-se a influência do pH na precipitação dos metais presentes em efluentes. O ponto localizado no vértice de cada linha representa o ponto de solubilidade mínima de cada metal, ou seja, o valor de pH onde ocorre a máxima precipitação daquele metal em solução (na forma de hidróxido metálico). Conforme Cavalcanti (2009), essa característica favorece a precipitação seletiva de metais, uma vez que cada metal específico apresenta um pH ótimo de insolubilidade. No caso específico do níquel, a faixa de pH de precipitação inicia em 8 e atinge seu ponto máximo em aproximadamente pH 10,3.

Precipitantes comuns incluem hidróxido (OH) e sulfeto (S^{2-}). O carbonato (CO_3^{2-}) também é utilizado em alguns casos especiais (METCALF e EDDY, 2016). O Quadro 4 apresenta os principais agentes precipitantes utilizados na precipitação química do níquel, sua eficiência na remoção desse metal, bem como as vantagens e desvantagens inerentes a cada um dos agentes precipitantes listados.

Quadro 4 - Principais agentes precipitantes usados na precipitação do níquel, eficiências na remoção desse metal e vantagens/desvantagens no uso dos agentes precipitantes.

Composto Químico (Precipitante)	Eficiência (remoção de níquel)	Vantagens	Desvantagens
Hidróxido de cálcio	97%	Comumente utilizado; Efetivo e econômico.	Gera grande volume de lodo, inadequado para a recuperação de metais; Interfere com agentes complexantes quando da estabilização da lama de hidróxidos.
Hidróxido de sódio	> 99%	Gera volume menor de lodo; Excelente eficiência de neutralização; O lodo é adequado para a recuperação de metais.	Mais caro que o óxido de cálcio; Requer equipamentos de grande porte para a separação dos sólidos (material precipitado é muito fino).
Óxido ou Hidróxido de magnésio	n.e.*	Efetivo para o tratamento de efluentes com baixa concentração de metais ($\leq 50 \text{ mg.L}^{-1}$); Pequeno volume de lodo.	Custo bastante elevado; Requer quantidade de três a quatro vezes superior à estequiométrica, para elevar o pH a valores entre 8 e 9.
Sulfetos solúveis (Sulfeto de sódio)	98%	Solubilidade dos sulfetos metálicos é menor que a dos hidróxidos; Não é afetado pela maioria dos agentes quelantes. Lodo adequado para recuperação dos metais.	Pode gerar gás sulfídrico, em condições ácidas; O efluente tratado pode apresentar sulfeto em excesso após o tratamento;

*n.e: Dado não especificado.

Fonte: Adaptado de MIERZWA e HESPANHOL (2005).

Os metais precipitados são classificados como lodo, considerado um resíduo perigoso (Classe I) pela NBR 10004 (ABNT, 2004). Por ser perigoso à saúde humana, requer uma disposição adequada em aterros licenciados ou o seu reaproveitamento em outras atividades produtivas. Segundo Pugas (2007), o lodo contém grande quantidade de água em sua composição, sendo necessário promover a sua sedimentação por gravidade em tanques de decantação e realizar o envio desse material para leitos de secagem, constituídos por areia e

pedras britadas como elementos filtrantes. Alternativamente, caso o intuito seja promover o reaproveitamento de algum metal específico contido no lodo, pode ser realizada a técnica de filtração.

2.4 Reações de oxidação e redução no tratamento de efluentes

São reações de oxidação-redução aquelas que se processam com variação da carga real ou teórica de um átomo, ou seja, onde ocorre variação do número de oxidação pela transferência de elétrons. Realizam-se simultaneamente: quando uma espécie química é oxidada, a outra é reduzida (NUNES, 2012).

Os processos de oxidação-redução diminuem a toxicidade de uma determinada corrente e podem ser utilizados para melhorar a tratabilidade de compostos orgânicos recalcitrantes, metais e alguns compostos inorgânicos, bem como para reduzir ou eliminar a toxicidade de compostos (MIERZWA e HESPANHOL, 2005; METCALF e EDDY, 2016). A Tabela 3 apresenta os principais agentes oxidantes utilizados no tratamento de efluentes.

Tabela 3 - Principais oxidantes utilizados no tratamento de efluentes.

Oxidante	Reação parcial	Potencial Redox (V)
Flúor	$F_2 + 2 H^+ + 2 e^- \rightarrow 2 HF$	+ 3,06
Radical Hidroxila	$\bullet OH + e^- + H^+ \rightarrow H_2O$	+ 2,80
Ozônio	$O_3 + 2 H^+ + 2 e^- \rightarrow O_2 + H_2O$	+ 2,07
Peróxido de Hidrogênio	$H_2O_2 + 2 H^+ + 2 e^- \rightarrow 2 H_2O$	+ 1,77
Permanganato	$MnO_4^- + 4 H^+ + 3 e^- \rightarrow MnO_2 + 2 H_2O$	+ 1,67
Cloro gasoso	$Cl_2 + 2 e^- \rightarrow 2 Cl^-$	+ 1,36
Dicromato	$Cr_2O_7^{2-} + 14 H^+ + 6 e^- \rightarrow 2 Cr^{3+} + 7 H_2O$	+ 1,33

Fonte: Adaptado de KIANG e METRY (1982); BUXTON et al. (1988); BELTRÁN (2003); METCALF e EDDY (2016).

O potencial de oxi-redução (E^0) é um parâmetro importante na escolha do agente oxidante a ser utilizado no tratamento de efluentes, visto que representa a medida da capacidade de oxidação ou de redução de uma substância (NUNES, 2012). Além desse parâmetro, fatores como temperatura, pH, teor de umidade, concentração de oxigênio na fase líquida, impurezas, presença de catalisadores, concentração e propriedades químicas dos contaminantes também podem influenciar a eficiência do processo de oxidação química (CETESB, 1999; SILVA, 2015).

Outro aspecto que deve ser considerado, é o fato que a oxidação química não possui, tipicamente, poder suficiente para atingir a mineralização completa de muitos contaminantes, podendo ser incompleta em muitos casos e produzir, sob certas condições, substâncias recalcitrantes mais tóxicas que o composto inicial (AUGUGLIARO et al., 1995; SILVA S., 2013; METCALF e EDDY, 2016). Os processos oxidativos avançados (POAs) são tecnologias que aplicam a oxidação química na degradação de uma ampla gama de compostos (SHARMA, AHMAD E FLORA, 2018). O detalhamento dessas técnicas é apresentado a seguir.

2.4.1 Tratamentos empregando Processos Oxidativos Avançados (POAs)

Os processos oxidativos avançados (POAs) caracterizam-se por transformar a grande maioria dos contaminantes orgânicos em CO_2 , H_2O e ânions inorgânicos através de reações de degradação que envolvem espécies transitórias oxidantes, principalmente o radical hidroxila (SILVA S., 2013). O radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$) é um poderoso oxidante e possui um potencial de redução padrão de 2,8 V em solução ácida e 1,8 V em solução neutra, onde a energia livre de neutralização do OH^- por H^+ não está disponível (BUXTON et al., 1988; BELTRÁN, 2003).

Conforme Metcalf e Eddy (2016), os POAs são considerados processos não seletivos, que (em sua maioria) operam a temperaturas e pressões normais, bem como possibilitam a mineralização de contaminantes através de sua degradação, impedindo que sejam concentrados em fases diferentes. Esses processos são caracterizados também pela sua versatilidade, uma vez que a obtenção dos radicais $\bullet\text{OH}$ pode ser realizada por vários meios e combinações entre os oxidantes, de modo a se obter a associação mais apropriada para um problema específico (CAVALCANTI, 2009). Alguns dos processos e associações de oxidantes utilizados no tratamento de efluentes incluem o processo Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$), Foto-Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}/\text{Fe}^{2+}$), Ozonólise (O_3/UV), Fotólise ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$) e Fotocatálise (TiO_2/UV). Além destes, segundo Cavalcanti (2009), podem ser combinados $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$, O_3 /irradiação dirigida de elétrons, $\text{O}_3/\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$, para tratamento de efluentes. As principais vantagens e limitações que os POAs apresentam estão resumidas no Quadro 5.

Quadro 5 - Vantagens e limitações dos Processos Oxidativos Avançados.

Vantagens	Limitações
→ Mineralizam os poluentes recalcitrantes e/ou os tornam passíveis de biodegradação;	→ Possibilidade de produção de subprodutos brominados e bromatos (BrO_3^-) em águas que contenham o íon brometo;
→ Podem ser usados combinados a outros processos (pré e pós tratamento);	→ Produção de radicais orgânicos reativos, que sofrem oxidação, podendo combinar-se com oxigênio dissolvido para formar radicais orgânicos peróxidos (ROP•). Esses podem passar por reações em cadeias de radicais produzindo diversos subprodutos oxigenados;
→ Possuem forte poder oxidante, com cinética de reação elevada;	→ Concentrações elevadas de carbonato e bicarbonato em efluentes podem reagir com •OH e reduzir a eficiência dos POAs;
→ Quando aplicados nas melhores condições operacionais (determinadas através de ensaios experimentais), possibilitam uma maior eficiência de mineralização, minimizando a formação de subprodutos;	→ O pH afeta o desempenho dos POAs na concentração de HO_2^- e na carga dos compostos orgânicos se esses forem ácidos ou bases fracas;
→ É produzido no próprio local de aplicação, eliminando riscos e custos com transporte, manuseio e armazenagem de produtos químicos;	→ Íons de metais em estados de oxidação reduzidos, como Fe (II) e Mn (II) podem consumir grande volume de oxidantes químicos e assimilar radicais •OH;
→ Favorece a oxidação de metais e outros elementos químicos (como ferro e enxofre), permitindo a remoção via filtração;	→ Material suspenso, o tipo e natureza do COT e DQO do residual podem afetar o processo de tratamento;
→ Em razão de sua não-seletividade destrói microrganismos, como bactérias, fungos, vírus, entre outros.	→ Os subprodutos formados a partir do processo de ozonização podem apresentar toxicidade, sendo algumas vezes mais tóxicos que os compostos originais.

Fonte: METCALF e EDDY (2016); SILVA S. (2013); VON NEUTEGEM (2018); SHARMA, AHMAD E FLORA (2018).

A eficiência de um determinado POA na degradação/destruição de contaminantes depende de diversos fatores, como parâmetros operacionais, composição química da água (presença de aditivos, sequestrantes), cinética da reação, mecanismos de degradação e geração de radicais livres, principalmente o radical hidroxila (ARAÚJO et al., 2014).

Dentre os processos oxidativos avançados que vêm sendo utilizados no tratamento de efluentes galvânicos tem-se o ozônio, que apesar de ser frequentemente empregado na degradação de compostos orgânicos, têm tido sua eficiência estudada na remoção de

compostos inorgânicos presentes em efluentes, como os metais pesados, por exemplo (SILVA, 2016; ICHLAS et al, 2020; SHAN et al., 2020).

▪ Ozonização: princípios e cinética química

O ozônio (O_3) é uma forma alotrópica, de alta energia, do oxigênio (LEME, 2014). É um gás instável (cerca de 3 segundos na fase gasosa), de cor azul, muito solúvel em água, de alto poder oxidante e que tem uma ação desinfetante mais intensa e mais rápida que o cloro, sendo considerado o mais eficiente germicida conhecido (RITCHER e AZEVEDO NETTO, 2000).

No tratamento de águas residuárias, conforme Cavalcanti (2009), o ozônio possui um extenso rol de aplicações, como a oxidação de compostos orgânicos (fenóis, detergentes e pesticidas), oxidação de metais complexados e de substâncias inorgânicas (cianeto, sulfetos e nitritos), redução de COT, DQO e DBO, remoção de cor, odor, ferro solúvel e manganês, entre outros usos. A Tabela 4 apresenta as propriedades físico-químicas do ozônio.

Tabela 4 - Propriedades físico-químicas do ozônio.

Ozônio (O_3)	
Massa molar (g)	48,0
Ponto de ebulição a 1 atm ($^{\circ}C$)	-111,9 \pm 0,3
Ponto de fusão a 1 atm ($^{\circ}C$)	-192,5 \pm 0,4
Massa específica do gás a 0 $^{\circ}C$ e 1 atm ($g.mL^{-1}$)	2,154
Solubilidade em água a 20 $^{\circ}C$ ($mg.L^{-1}$)	12,07
Temperatura crítica ($^{\circ}C$)	-12,10
Pressão crítica (kPa)	5.532,30

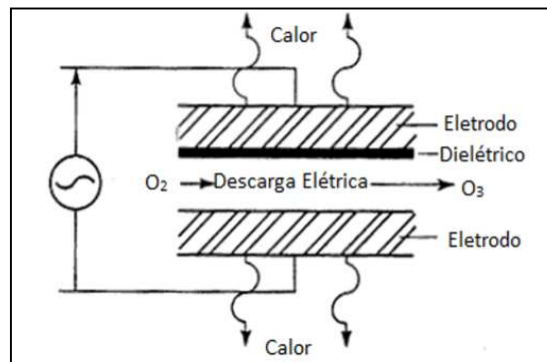
Fonte: Adaptado de METCALF e EDDY (2016).

Segundo Mahmoud e Freire (2007), o ozônio pode atuar como um agente eletrofílico ou nucleofílico, pois é uma molécula dipolar com geometria angular, onde o átomo de oxigênio central utiliza orbitais sp^2 para formar ligações σ com os demais oxigênios. Os orbitais p_z dos três oxigênios são utilizados para formar uma ligação π deslocalizada, sendo que as duas ligações desta molécula são equivalentes, com comprimentos iguais e ordem de ligação igual a 1,5 (LEE, 1999; MAHMOUD e FREIRE, 2007).

Os processos de obtenção de ozônio incluem eletrólise, reações fotoquímicas e reações radioquímicas produzidas por descargas elétricas (METCALF e EDDY, 2016). A produção de

ozônio para uso na indústria é realizada através do chamado processo corona, que consiste em aplicar uma corrente elétrica de alta voltagem (6 a 20 quilovolts) em um fluxo gasoso de ar ou oxigênio puro no interior de tubos metálicos (LEME, 2014). Conforme Angioletto et al. (2016), podem ser empregados no processo O₂ puro (com 94-98% de pureza) ou ar (~ 21% de O₂ em massa). A Figura 6 apresenta o esquema do efeito corona para a geração de ozônio.

Figura 6 - Esquema do efeito corona na geração de ozônio (O₃).



Fonte: ANGIOLETTO et al. (2016).

No processo exemplificado acima, o oxigênio de passagem recebe a descarga elétrica e dissocia-se em radicais instáveis O•, que por sua vez, ligam-se à outras moléculas de oxigênio molecular de passagem formando-se moléculas de ozônio (LAGE FILHO, 2016; SOUZA, 2016). Por ser muito instável e rapidamente decompor-se em oxigênio, o ozônio deve ser gerado *in situ*. As Equações (3) e (4) demonstram como ocorre a reação de geração do ozônio:



A presença do íon hidroxila, em concentração considerável, pode iniciar a decomposição do ozônio molecular, levando à formação do radical hidroxila. Nestas situações, as reações de oxidação ocorrem via radical hidroxila, sendo estas extremamente energéticas e não seletivas (ASSALIN e DURÁN, 2007). A reação de decomposição do ozônio em água envolve uma reação em cadeia de cinco etapas, representadas pelas Equações (5) a (9) (MASSCHELEIN, 1992):





Tal rota de reação é bastante complexa e pode ser influenciada por uma série de fatores experimentais e pela natureza/concentração de espécies químicas presentes (MAHMOUD e FREIRE, 2007). Conforme Beltrán (2003), o pH é um dos fatores que mais influenciam a decomposição do ozônio em água. Sendo assim, geralmente quando o $\text{pH} < 7$ essa variável tem um efeito pouco significativo na decomposição do ozônio, porém em valores de pH superiores, a taxa de decomposição cresce significativamente.

A degradação de compostos orgânicos e inorgânicos empregando ozônio pode desenvolver-se por meio de mecanismos diretos ou indiretos. Conforme Mahmoud e Freire (2007), o mecanismo direto (reação via O_3) predomina sob condições ácidas ($\text{pH} \leq 4$), enquanto que o indireto (que envolve reações via $\cdot\text{OH}$, entre outros radicais) é frequentemente verificado em valores de pH superiores a 10. Quando o valor de pH da solução está ao redor de 7, ambos os 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 (GOTTSCALK, LIBRA e SAUPE, 2010; MAHMOUD e FREIRE, 2007).

A quantificação dos parâmetros cinéticos é de grande importância para a ozonização industrial, pois permite a determinação da velocidade do processo e como as variáveis influenciam em sua eficiência (SILVA, 2009). Esse parâmetro merece especial atenção, uma vez que a remoção de contaminantes presentes em efluentes com a utilização do ozônio (como por exemplo, compostos inorgânicos e metais pesados), envolve uma série de reações diretas e indiretas, muitas vezes com a formação de intermediários não estáveis.

A cinética das reações de ozônio com compostos inorgânicos e orgânicos é tipicamente de segunda ordem (primeira ordem em relação ao ozônio e primeira ordem em relação ao composto orgânico ou inorgânico contaminante) (VON GUNTEN, 2003). A taxa de reação pode ser estabelecida através das Equações (10) e (11):



$$-\frac{d[P]}{dt} = k[P][\text{O}_3] \quad (11)$$

Considerando C_p como a concentração do composto inorgânico ou orgânico contaminante, C_{O_3} como a concentração de ozônio molecular dissolvido e C_{*OH} como a concentração dos radicais $\bullet OH$, tem-se a Equação (12), que descreve a cinética de oxidação do ozônio e do radical hidroxila durante o processo de ozonização.

$$-\frac{dC_p}{dt} = k_{O_3} \cdot C_p \cdot C_{O_3} + k_{*OH} \cdot C_p \cdot C_{*OH} \quad (12)$$

onde k_{O_3} é a constante cinética da reação direta, em $\text{mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$ e k_{*OH} é a constante cinética da reação com o radical hidroxila, em $\text{mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$ (QUISPE, 2010). A Tabela 5 apresenta as cinéticas de oxidação de alguns compostos inorgânicos (considerando como oxidantes o O_3 e o radical $\bullet OH$), à temperatura ambiente.

Tabela 5 - Cinéticas de oxidação de alguns compostos inorgânicos.

Composto	k ozônio ($\text{mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$)	Tempo de meia-vida ($t_{1/2}$)*	k radical hidroxila ($\text{mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$)
Nitrito (NO_2^-)	$3,7 \times 10^5$	0,1 s	6×10^9
Amônia ($\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$)	20	96 h	$9,7 \times 10^7$
Cianeto (CN^-)	10^3 a 10^5	aprox. 1 s	8×10^9
Arsenito (H_2AsO_3^-)	> 7	82 min	$8,5 \times 10^9$
Brometo (Br^-)	160	215 s	$1,1 \times 10^{10}$
Sulfeto de Hidrogênio (H_2S)	aprox. 3×10^4	aprox. 1 s	$1,5 \times 10^{10}$
Sulfeto (S^{2-})	3×10^9	20 μs	9×10^9
Manganês (Mn (II))	$1,5 \times 10^3$	aprox. 23 s	$2,6 \times 10^7$
Ferro (Fe (II))	$8,2 \times 10^5$	0,07 s	$3,5 \times 10^8$

* Tempo de meia-vida a pH 7 para o $[\text{O}_3] = 1 \text{ mg.L}^{-1}$ (somente reação de ozônio).

Fonte: Adaptado de von Gunten (2003).

A partir dos dados apresentados na Tabela 5 e conforme von Gunten (2003), as constantes de velocidade para a oxidação de compostos inorgânicos com radicais $\bullet OH$ são geralmente muito altas, à exceção das constantes de velocidade de oxidação de NH_3 , Mn (II), Fe (II) e carbonato, que são relativamente baixas. Íons de metais de transição de baixa valência frequentemente observados em efluentes galvânicos (como Mn (II) e Fe (II)), segundo von Gunten (2003), reagem em meio aquoso através de reações de transferência de átomos de oxigênio. Dessa forma, a oxidação dessas espécies durante o processo de ozonização ocorre majoritariamente por reação direta com o ozônio.

A presença de sais inorgânicos pode afetar a ozonização de duas maneiras: influenciando a taxa de transferência de massa (via física); ou agindo como um consumidor ou promotor no mecanismo de cadeia radical (forma química) (GARDONI, VAILATI e CANZIANI, 2012). De acordo com Vyong Tkhi, Tarasov e Popov (2009), ânions complexos formados por cloreto, Fe^{2+} e Fe^{3+} (como $\text{Fe}(\text{OH})\text{Cl}_3$, $\text{Fe}(\text{OH})_2\text{Cl}_2$) e, principalmente, por CrO_4^{2-} e $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ presentes em solução, agem como catalisadores na degradação do ozônio. Por outro lado, cátions que não produzem ânions complexos com íons cloreto e hidroxila (como Al^{3+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+}) não catalisam a destruição do ozônio (VYONG TKHI, TARASOV E POPOV, 2009).

Outro parâmetro relevante que envolve a cinética das reações de ozônio, é o tempo de meia-vida. Segundo von Gunten (2003), no caso de tempos de meia-vida curtos (menores que 5 minutos), a ozonização é muito eficiente para a transformação de um composto inorgânico, porque ocorre principalmente através da reação direta do ozônio. Para processos mais lentos, a oxidação ocorre através de reação indireta, via radicais $\bullet\text{OH}$. No entanto, esta via indireta leva a uma perda substancial da capacidade de oxidação no sistema, devido à rápida remoção de radicais $\bullet\text{OH}$ por muitos compostos da matriz (VON GUNTEN, 2003).

De acordo com Beltrán (2003), durante o período conhecido como demanda rápida de ozônio, a degradação de compostos contaminantes ocorre via reação direta com o ozônio, que é consumido quase que instantaneamente (de alguns segundos a aproximadamente 1 ou 2 minutos), devido à presença desses compostos em solução, que reagem rapidamente com o gás. Uma vez que essas substâncias tenham desaparecido ou suas concentrações tenham diminuído, o período longo de decomposição do ozônio inicia (BELTRÁN, 2003).

Adicionalmente às suas reações com ozônio (reação direta) ou com o radical hidroxila (reação indireta), as substâncias dissolvidas podem, através da conversão de radicais, atuar como promotoras ou inibidoras da cadeia de decomposição do ozônio (MASSCHELEIN, 1992). Conforme Beltrán (2003) e Pereira (2017), espécies promotoras são aquelas que reagem com o radical hidroxila, propagando a reação em cadeia e produzindo o radical chave da reação, o íon radical superóxido ($\text{O}_2^{\bullet-}$).

Os inibidores são também chamados de consumidores dos radicais hidroxila, porque a sua presença em solução limita ou impede a ação destes radicais sobre os poluentes alvo, afetando a sua eficiência de remoção (BELTRÁN, 2003; PEREIRA, 2017). Substâncias como o carbonato (CO_3^{2-}) e bicarbonato (HCO_3^-) são considerados consumidores de radicais $\bullet\text{OH}$,

pois não restauram os radicais ativos no ciclo de decomposição do ozônio, agindo como inibidores da decomposição de ozônio (MASSCHELEIN, 1992).

A Tabela 6 apresenta alguns estudos que demonstraram a eficiência da ozonização (acompanhada ou não de outros tratamentos) na remoção de íons metálicos contidos em efluentes gerados a partir de diferentes fontes, devido ao elevado poder oxidante que o ozônio apresenta.

Tabela 6 - Exemplos de estudos que avaliaram a eficiência do processo de ozonização na remoção de metais de fontes diversas.

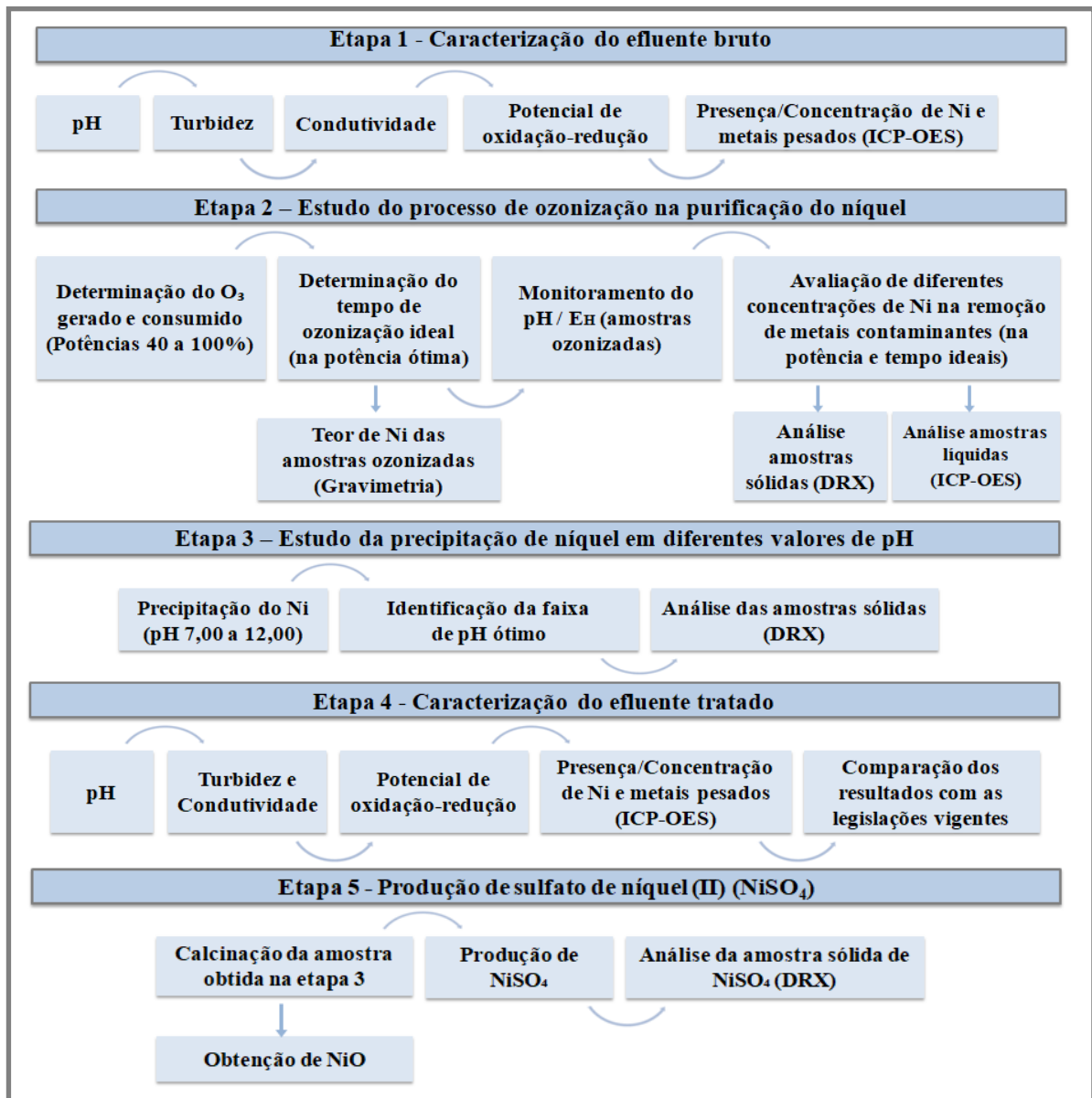
Processo	Matriz	Principais parâmetros	Principais resultados	Referência
O ₃	Lixiviado de hidróxido misto de Ni-Co	pH inicial: 5,00 Vazão de O ₃ : 1,00 L.min ⁻¹ Tempo de contato: 2 horas [Ni] = 48,1 g.L ⁻¹ [Co] = 1,8 g.L ⁻¹ [Mn] = 0,3 g.L ⁻¹	Remoção de 99,94% de Co e 99,97% de Mn do lixiviado rico em níquel	Ichlas et al. (2020)
O ₃ , O ₃ /H ₂ O ₂ , O ₃ /UV e O ₃ /H ₂ O ₂ /UV	Efluente sintético de galvanoplastia	Vazão O ₃ : 0,5 mL.min ⁻¹ Tempo de contato: 60 min [EDTA] = 100 mg.L ⁻¹ [Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇] = 100 mg.L ⁻¹ [Cu ²⁺] = 40 mg.L ⁻¹ [O ₃] = 10 a 40 mg.L ⁻¹	Degradação de 49% de EDTA-Cu e 36% de Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ -Cu utilizando-se 40 mg.L ⁻¹ de O ₃	Wang et al. (2019)
O ₃ + Filtração (areia e carvão ativado)	Soluções aquosas A e B	pH inicial: 6,00 a 7,00 [O ₃] = 3, 5 e 7 g.h ⁻¹ Tempo de contato: 10 min [A] = 1 mg.L ⁻¹ Fe/4 mg.L ⁻¹ Mn [B] = 3 mg.L ⁻¹ Fe/4 mg.L ⁻¹ Mn	Remoção de 21% e 52% do Mn das soluções A e B utilizando-se [O ₃] de 3 e 7 g.h ⁻¹ , respectivamente	Emboaba et al. (2019)
CaO + O ₃	Efluente de drenagem ácida de mina	Vazão de O ₃ : 1 m ³ .hr ⁻¹ Tempo de contato: 47 min [CaO hidratada] = 350 mg.L ⁻¹	Remoção de 98,28% do Mn	Boyden et al. (2017)

Fonte: ICHLAS et al. (2020); WANG et al. (2019); EMBOABA et al. (2019); BOYDEN et al. (2017).

3 METODOLOGIA

Os ensaios previstos nesse estudo foram realizados em sua maioria no Centro de Pesquisas Ambientais e no Laboratório de Química da Universidade La Salle, localizados em Nova Santa Rita/RS e Canoas/RS, respectivamente. As análises de difração de raios X (DRX) e espectrometria de emissão óptica por plasma acoplado indutivamente (ICP-OES) foram efetuadas na Central Analítica do Departamento de Engenharia Química e no Laboratório de Análises de Solos da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS). Os experimentos realizados estruturaram-se em cinco etapas principais, ilustradas na Figura 7.

Figura 7 - Etapas que norteiam os procedimentos experimentais empregados nesse estudo.



Fonte: Autoria própria (2018).

As etapas apresentadas na Figura 7, bem como as técnicas e procedimentos experimentais necessários à sua execução são descritos nos itens 3.2 a 3.7.

3.1 Efluente

O efluente empregado nesse estudo foi fornecido por uma indústria metal-mecânica localizada na região metropolitana de Porto Alegre e é composto por banhos de niquelagem exauridos e águas de lavagens pelas quais são submetidas as peças no decorrer do processo de galvanoplastia (niquelagem). A coleta da amostra de efluente foi realizada pela própria indústria, no mês de abril/2019, sendo disponibilizada no Centro de Estudos Ambientais da Universidade La Salle (em Nova Santa Rita/RS) sem nenhum tipo de pré-tratamento, em galão plástico de 20 litros, mantido à temperatura ambiente até a realização dos ensaios.

3.2 Etapa 1: Caracterização do efluente bruto

O objetivo da etapa 1 consistiu em caracterizar o efluente bruto quanto aos parâmetros pH, turbidez, condutividade, potencial de oxidação-redução e conhecer a real concentração de todos os metais que o compõem (através de ensaio de ICP-OES realizado no espectrômetro de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente da marca Agilent, modelo 710 Axial). A descrição pormenorizada dos procedimentos experimentais relacionados a esses métodos será apresentada no item 3.9.

3.3 Etapa 2: Estudo do processo de ozonização na purificação do níquel

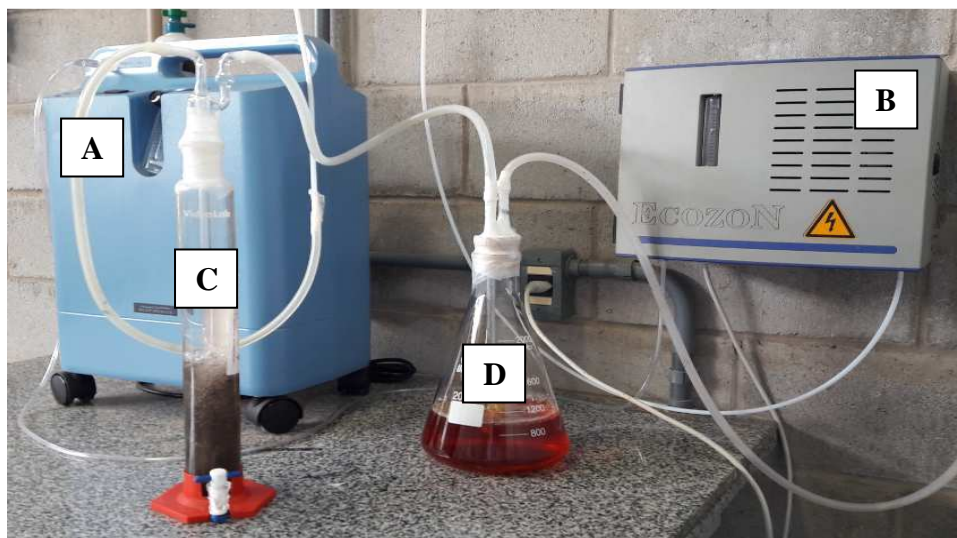
A etapa 2 teve como objetivo principal permitir a realização do estudo do processo de ozonização na purificação do níquel contido no efluente galvânico, possibilitando estabelecer, ao final dos ensaios, qual o tempo de reação ideal para que o níquel seja posteriormente precipitado com o mínimo de contaminantes possível (etapa 3). Para tanto, em um primeiro momento foram realizados ensaios de ozonização em diferentes potências (40 a 100%), visando determinar as dosagens de ozônio gerado, consumido e perdido durante o tratamento do efluente bruto em cada potência analisada. A partir da potência identificada como ideal, realizou-se a ozonização do efluente em diferentes tempos (de 1 minuto a 1 hora), seguida pela filtração das amostras ozonizadas para remoção do precipitado e pela determinação gravimétrica do teor de níquel nas amostras obtidas.

Ainda durante essa etapa foram realizados ensaios de ozonização (nas condições ideais identificadas), de duas amostras de efluente galvânico enriquecido com 0,82 e 10,86 g.L⁻¹ de Ni (simulando efluentes gerados após o primeiro e o segundo banho de niquelagem), para avaliar o efeito de diferentes concentrações de níquel na remoção de metais contaminantes via ozonização. Os precipitados e as amostras líquidas obtidas após a filtração foram caracterizados via DRX e ICP-OES, respectivamente, para determinação de suas composições. Todos os ensaios de ozonização foram realizados à temperatura ambiente (18 a 25 °C).

3.3.1 Sistema de ozonização utilizado nas análises

Os ensaios de ozonização desenvolvidos nesse estudo foram realizados através de um sistema composto por concentrador de O₂ Philips, modelo Everflo (que capta ar atmosférico, adsorve oxigênio e realiza a purga de nitrogênio e outros gases) acoplado ao ozonizador Ecozon, modelo DCGO1, responsável por converter o oxigênio em ozônio. O ozonizador, por sua vez, foi conectado a uma coluna de contato ozônio/líquido com difusor poroso (de 37 cm de altura, 16,5 cm de diâmetro e capacidade de 500 mL), que continha a amostra a ser tratada. O sistema ainda era dotado de um frasco lavador de gás (com capacidade de 2 L) contendo solução de iodeto de potássio (KI) 2%, com a função de destruir o ozônio gerado em excesso. A Figura 8 apresenta o sistema de ozonização utilizado nos ensaios.

Figura 8 - Sistema de ozonização utilizado nos ensaios, composto por concentrador de O₂ (A), ozonizador (B), coluna de contato ozônio/líquido (C) e frasco lavador (D).



Fonte: Autoria própria (2019).

O concentrador de oxigênio utilizado no sistema apresentado na Figura 8 dispunha de rotâmetro para regulação da vazão de gás oxigênio a ser encaminhado ao ozonizador (de 1 a 5 L de $O_2 \cdot \text{min}^{-1}$). Da mesma forma, o ozonizador empregado nos ensaios possuía chave seletora de potência (de 0 a 100%), permitindo que fosse ajustada a dosagem desejada de ozônio aplicada ao efluente. Todos os pontos de conexão (mangueiras e a parte superior da coluna de contato ozônio/líquido e do frasco lavador) foram vedados com Parafilm (Bemis), de modo a evitar a fuga de ozônio durante a realização dos experimentos.

3.3.2 Determinação da geração, perda e consumo de ozônio

Nessa etapa do estudo foram efetuados ensaios para determinação das concentrações de ozônio gerado pelo sistema em função do tempo de reação, bem como do consumo desse oxidante visando a remoção de metais contaminantes presentes no efluente. Foram avaliadas quatro potências distintas (40%, 60%, 80% e 100%), de modo que ao final dos ensaios fosse possível identificar qual a potência ideal e, conseqüentemente, qual a dosagem ótima de ozônio a ser empregada nos testes subsequentes. Cabe salientar que cada ensaio de ozonização foi realizado uma única vez, tendo em vista o custo do tratamento.

Os ensaios de geração e consumo de ozônio foram executados conforme o método 2350 E (Demanda de Ozônio - Método de Semi-Batelada/Método Iodométrico), descrito no *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 2012). Esse método baseia-se na passagem (borbulhamento) de ozônio por uma solução de iodeto de potássio (KI) visando a liberação do iodo presente em solução. A Equação (13) apresenta a reação de oxidação entre o iodeto de potássio e o ozônio, que ocorre durante os ensaios.



Após a ozonização da solução de iodeto de potássio, adiciona-se solução de ácido sulfúrico (H_2SO_4) 2 N (Neon) à amostra. A mistura é imediatamente titulada com solução de tiosulfato de sódio ($Na_2S_2O_3$) 0,005 N (Dinâmica), possibilitando o desenvolvimento da reação de oxidação dos íons tiosulfato pelo iodo, originando entre os produtos da reação o íon tetrionato, conforme a Equação (14), proposta por Assirati (2005):



Para as determinações de geração e consumo de ozônio foram preparadas soluções de iodeto de potássio (KI) $0,12 \text{ mol.L}^{-1}$ (Synth) e de ácido sulfúrico (H_2SO_4) 2 N (Neon) utilizando-se água livre de demanda de ozônio, submetida ao processo de ozonização pelo período de 1 hora (APHA, 2012). Foi utilizada como titulante solução padrão de tiosulfato de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) 0,005 N, produzida a partir da diluição de solução padrão de tiosulfato de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) 0,1 N (Dinâmica), preparada com água destilada fervida e mantida em repouso por 2 semanas antes de ser empregada nos ensaios (para oxidação de íons bissulfito que podem estar presentes em solução) (APHA, 2012).

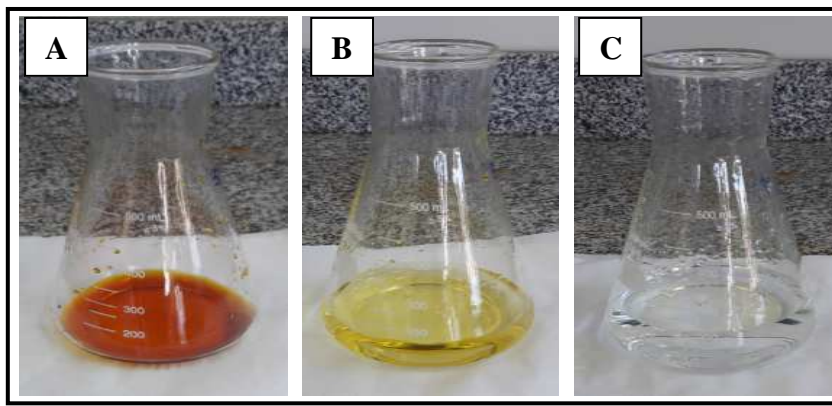
A padronização da solução padrão de tiosulfato de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) 0,1 N foi realizada através do Método Iodato (APHA, 2012), que consiste no preparo de uma mistura de 80 mL de água destilada, 1 mL de ácido sulfúrico (H_2SO_4) concentrado (Neon), 10 mL de solução de bi-iodato de potássio ($\text{KH}(\text{IO}_3)_2$) 0,10 N (Vetec) e 1 g de iodeto de potássio (KI) (Synth). Sob agitação constante, a mistura preparada foi titulada com solução padrão de tiosulfato de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) 0,1 N até o quase desaparecimento da coloração amarela resultante do iodo liberado no meio reacional. Adicionou-se aproximadamente 1 mL de solução indicadora de amido (Dinâmica) e titulou-se até que a solução se tornasse incolor. O cálculo da normalidade da solução padrão de tiosulfato de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) 0,1 N foi realizado conforme a Equação (15):

$$\text{Normalidade } \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = \frac{1}{\text{Volume (mL) de } \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \text{ consumido}} \quad (15)$$

As determinações das concentrações de ozônio gerado pelo sistema foram realizadas durante o período total de 1 hora, com a retirada de amostras de solução ozonizada de iodeto de potássio (KI) 0,12 M após 1, 2, 3, 4, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55 e 60 minutos de reação, considerando cada potência analisada (40%, 60%, 80% e 100%). A escolha dos tempos de reação foi adaptada a partir da metodologia de Campos (2018), enquanto que as potências avaliadas foram baseadas nos estudos de Vieira (2016) e Silva (2018). Em cada tempo de reação analisado foram retirados 10 mL de amostra de iodeto de potássio ozonizado, a qual foram adicionados 0,5 mL de H_2SO_4 2 N. A mistura foi titulada com solução padrão de tiosulfato de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) 0,005 N até o quase desaparecimento da coloração amarelo-clara (resultante da presença de iodo em solução). Na sequência, foram adicionados aproximadamente 1 mL de solução indicadora de amido, procedendo-se a titulação contínua da amostra até o atingimento do ponto de viragem, onde a solução de coloração azul passa a

ser incolor. A Figura 9 apresenta as diferentes colorações observadas no decorrer da titulação das amostras ozonizadas de iodeto de potássio (KI) com solução padrão de tiosulfato de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) 0,005 N e indicador amido, para a determinação das concentrações de ozônio gerado.

Figura 9 - Titulação das amostras ozonizadas de iodeto de potássio (KI) com solução padrão de tiosulfato de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) 0,005 N. (A) Amostra de KI ozonizada e acidificada; (B) Após titulação com solução de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,005 N; (C) Ao final da titulação com $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,005 N.



Fonte: Autoria própria (2019).

O fluxo de gás oxigênio empregado nos testes foi de $5 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ e todos os ensaios foram desenvolvidos à temperatura ambiente. A escolha da vazão de gás O_2 a ser empregada nos testes baseou-se nos estudos de Ghuge e Saroha (2018), Khataee et al. (2019) e Wei et al. (2019), que utilizaram essa mesma vazão de oxigênio para alimentação do ozonizador durante o tratamento de efluentes industriais de diferentes fontes.

O sistema de ozonização utilizado foi o apresentado no item 3.3.1, com o emprego de 1 L de solução de iodeto de potássio (KI) 2% no frasco lavador, para destruição do ozônio residual. O cálculo da dosagem de ozônio gerado ($\text{mg O}_3\cdot\text{min}^{-1}$) em cada tempo de reação analisado foi realizado de acordo com a Equação (16):

$$\text{Dosagem de O}_3 \text{ gerado} \left(\frac{\text{mg}}{\text{min}} \right) = \frac{V \times N \times 24}{T} \quad (16)$$

onde V é o volume de solução padrão de tiosulfato de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) 0,005 N gasto nas titulações das amostras de iodeto de potássio (KI) $0,12 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$; N é a normalidade da solução

de tiosulfato de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$); 24 é o fator de conversão (24000 mEq.L^{-1} por 1000 mL.L^{-1}); e T é o tempo de ozonização das amostras (em minutos).

A determinação da perda de ozônio (em cada potência e tempo de reação avaliados) foi realizada seguindo-se a mesma metodologia utilizada para a determinação das concentrações de ozônio gerado pelo sistema. Entretanto, ao invés de ser utilizada solução de iodeto de potássio (KI) 2% no frasco lavador, empregou-se 1 L de efluente galvânico bruto e realizou-se a ozonização da solução de iodeto de potássio (KI). O cálculo das dosagens de ozônio perdido em cada ensaio foi efetuado de acordo com a Equação (16). As taxas de consumo de ozônio em função do tempo de reação foram calculadas pela diferença entre as dosagens de O_3 gerado e perdido, conforme a Equação (17).

$$\text{Dosagem de } \text{O}_3 \text{ consumido } \left(\frac{\text{mg}}{\text{min}} \right) = \text{O}_3 \text{ gerado} - \text{O}_3 \text{ perdido} \quad (17)$$

3.3.3 Ensaio para determinação da potência ideal do ozonizador

A determinação da potência ótima do ozonizador foi realizada através de quatro ensaios preliminares de ozonização em cada potência avaliada (40%, 60%, 80% e 100%), com a retirada de uma amostra de 200 mL de efluente após 60 minutos de tratamento. Os testes foram efetuados à temperatura ambiente (16 a 22 °C), utilizando-se o efluente galvânico bruto, sem ajuste de pH. As análises das amostras de efluente tratado nas diferentes potências foram realizadas através da determinação gravimétrica do teor de níquel (em duplicata, conforme metodologia que será apresentada no item 3.5.5), sendo escolhida para a continuidade dos ensaios a potência na qual foi observado o teor mais elevado de níquel.

3.3.4 Ozonização do efluente bruto para determinação do tempo ideal de reação e monitoramento do pH e E_H das amostras ozonizadas

A amostra de efluente bruto caracterizado na etapa 1 foi submetida a um ensaio preliminar de ozonização, para identificação do tempo ideal de reação visando a posterior remoção dos metais considerados contaminantes. O ensaio foi realizado à temperatura ambiente, na potência considerada ideal, adicionando-se 500 mL de efluente bruto à coluna de contato ozônio/líquido com difusor poroso conectada ao sistema de ozonização. A vazão de oxigênio na entrada do sistema foi ajustada para 5 L.min^{-1} conforme metodologia proposta

por Ghuge e Saroha (2018), Khataee et al. (2019) e Wei et al. (2019), sendo observada a geração de ozônio na faixa de 12,71 a 22,68 mg.min⁻¹ (0,76 a 1,36 g.h⁻¹).

O processo de ozonização foi conduzido pelo período total de 1 hora, com a retirada de aproximadamente 20 mL de amostra de efluente tratado em 1, 2, 3, 4, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55 e 60 minutos de reação, de acordo com a metodologia sugerida por Silva (2016). Foram realizadas medições dos valores de pH e do potencial de oxidação-redução (E_H) imediatamente após a retirada das amostras ozonizadas. A partir dessas medições, foram construídos diagramas *Pourbaix* com o auxílio do software HYDRA/MEDUSA[®], para a compreensão dos mecanismos de reação responsáveis pela remoção dos metais contaminantes.

Na filtração das amostras tratadas (posterior às determinações de pH e E_H) utilizou-se o sistema de filtração a vácuo com membrana filtrante de acetato de celulose de 0,45 µm (Sartorius Stedim Biotech. GmbH), apresentado na Figura 10.

Figura 10 - Sistema de filtração a vácuo com membrana filtrante de acetato de celulose, utilizado para a remoção dos precipitados das amostras ozonizadas.



Fonte: Autoria própria (2019).

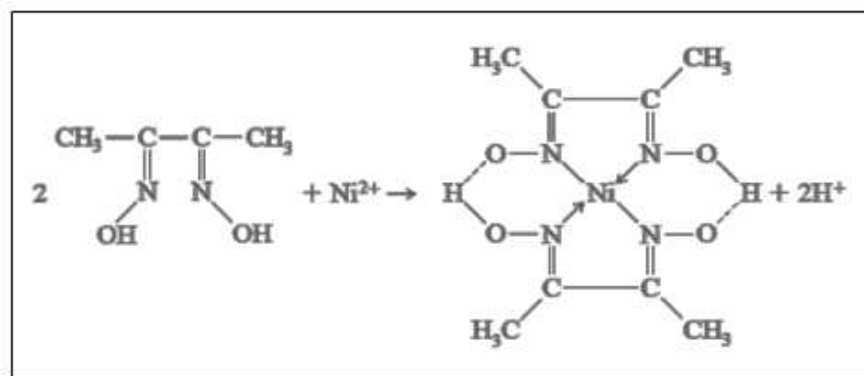
A identificação do tempo ideal de ozonização foi efetuada a partir da determinação gravimétrica do teor de níquel das amostras de efluente ozonizado, cuja metodologia é apresentada a seguir.

3.3.5 Determinação gravimétrica do teor de níquel nas amostras de efluente ozonizado

A quantificação do teor de níquel nas amostras de efluente galvânico ozonizado e filtrado foi realizada via gravimetria, aplicando-se como agente precipitante a dimetilglioxima

($C_4H_8N_2O_2$ ou DMG), composto orgânico muito utilizado para essa finalidade, pois forma um complexo insolúvel bastante seletivo com o íon Ni^{2+} (POSTIGO e CAVALHEIRO, 2017). O precipitado formado a partir da reação da dimetilglioxima com o íon Ni^{2+} em meio levemente básico é o dimetilglioximato de níquel (II) ($Ni(C_4H_7O_2N_2)_2$ ou $Ni(DMG)_2$), que apresenta coloração vermelha, conforme reação apresentada na Figura 11.

Figura 11 - Reação química entre a dimetilglioxima ($C_4H_8N_2O_2$) e íon de Ni^{2+} , formando como produto principal o dimetilglioximato de níquel (II) ($Ni(C_4H_7O_2N_2)_2$).



Fonte: SKOOG et al. (2006).

Os ensaios foram realizados em duplicata, de acordo com a metodologia apresentada por Vogel (1992). Em cada análise foram utilizados 5 mL de efluente ozonizado e filtrado (contendo 0,0017 g de níquel), os quais foram enriquecidos com 0,059 g de cloreto de níquel II hexahidratado ($NiCl_2 \cdot 6H_2O$). O enriquecimento da amostra original com uma massa conhecida de níquel foi realizado conforme metodologia proposta por MAPA (2014), que sugere que as amostras para análise do teor de níquel contenham de 20 a 80 mg de Ni, visto que o precipitado formado (dimetilglioximato de níquel (II), $Ni(C_4H_7O_2N_2)_2$) é muito volumoso, fazendo com que somente pequenas quantidades de níquel possam ser manipuladas convenientemente (SKOOG et al., 2006).

Conforme proposto por Vogel (1992), a amostra de efluente ozonizado enriquecida com cloreto de níquel II hexahidratado ($NiCl_2 \cdot 6H_2O$) (Neon) foi adicionada a um béquer de 400 mL, contendo 15 mL de água destilada, mantido sob agitação para a completa solubilização do $NiCl_2 \cdot 6H_2O$. Adicionaram-se 5 mL de ácido clorídrico (HCl) $16,3 \text{ mol.L}^{-1}$ (Neon) e 180 mL de água destilada. A mistura foi aquecida em chapa de aquecimento Fisatom (modelo 752A) a 70-80 °C e ao atingir essa faixa de temperatura, acrescentou-se 30 mL de solução de dimetilglioxima ($C_4H_8N_2O_2$) em álcool etílico (C_2H_6O) $0,086 \text{ mol.L}^{-1}$ (Neon e Êxodo Científica, respectivamente) e solução de hidróxido de amônio (NH_4OH) $2,6 \text{ mol.L}^{-1}$

(Nuclear) (adicionada gota a gota, em um volume aproximado de 80 mL), com agitação constante até a precipitação do dimetilglioximato de níquel (II) ($\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2\text{N}_2)_2$). Adicionou-se à solução um pequeno excesso de solução de hidróxido de amônio (NH_4OH) $2,6 \text{ mol.L}^{-1}$ (10 mL) para garantir a alcalinização do meio reacional.

Manteve-se o sistema aquecido a $70\text{-}80 \text{ }^\circ\text{C}$ por 30 minutos, para confirmação da completa precipitação do níquel. Nesse ínterim, testou-se o sobrenadante com solução de dimetilglioxima ($\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2$) em álcool etílico ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$) $0,086 \text{ mol.L}^{-1}$, para confirmação se havia formação de mais precipitado. Após essa etapa, manteve-se o precipitado em repouso por 1 hora, até o completo resfriamento. Realizou-se a filtração à vácuo do precipitado em cadinho de vidro sinterizado (placa porosa n° 4 - porosidade fina), com bomba de sucção Primatec (modelo 132). O cadinho utilizado foi previamente seco em estufa Quimis (modelo Q-314.D242) a $150 \text{ }^\circ\text{C}$ por 20 minutos, resfriado em dessecador por 30 minutos e pesado em balança analítica Shimadzu (modelo AY220). Durante a filtração, o precipitado foi lavado com porções de água destilada, sendo posteriormente seco em estufa a $150 \text{ }^\circ\text{C}$ por 1 hora (quando verificou-se que a massa de precipitado mantinha-se constante). O resfriamento do dimetilglioximato de níquel (II) ($\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2\text{N}_2)_2$) foi realizado em dessecador (por 30 minutos), sendo seguido pela pesagem do composto.

O cálculo do teor de níquel na amostra de efluente ozonizado foi realizado de acordo com as Equações (18) e (19), propostas por Postigo e Cavalheiro (2017).

$$\text{Massa Ni (g)} = \frac{\text{massa}_{\text{Ni}(\text{DMG})_2} \times 58,69}{288,95} \quad (18)$$

$$\text{Teor de Ni (\%)} = \frac{\text{massa}_{\text{Ni}}}{0,0607} \times 100 \quad (19)$$

Na Equação (18), a $\text{massa}_{\text{Ni}(\text{DMG})_2}$ corresponde a massa do dimetilglioximato de níquel (II) obtido (em gramas); 58,69 representa a massa atômica do níquel (expressa em u); e 288,95 corresponde à massa molecular do dimetilglioximato de níquel (II) ($\text{Ni}(\text{DMG})_2$) (expressa em u). Na Equação (19), a massa_{Ni} corresponde ao valor calculado a partir da Equação (18), enquanto que 0,0607 representa a massa de níquel e cloreto de níquel II hexahidratado ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) contida nas amostras analisadas (em gramas).

3.3.6 Avaliação do efeito da concentração de níquel na remoção de metais contaminantes via ozonização

Nesta etapa do estudo foi avaliado o efeito de diferentes concentrações de níquel na remoção de metais contaminantes via ozonização. Os ensaios foram realizados com o enriquecimento de duas amostras de 2,5 L de efluente bruto com 3,33 e 44,00 g de cloreto de níquel II hexahidratado ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) (Neon), correspondendo a 0,82 e 10,86 g.L^{-1} de níquel. As massas utilizadas nos enriquecimentos foram adaptadas a partir do estudo de Kul e Çetinkaya (2010), que avaliaram concentrações de níquel de banhos de niquelagem reais realizados por nove indústrias galvânicas diferentes. As amostras concentrada (10,86 g.L^{-1} de Ni) e diluída (0,82 g.L^{-1} de Ni) simulam efluentes obtidos após o primeiro e o segundo banho de niquelagem, respectivamente.

Após o enriquecimento, as amostras foram submetidas ao processo de ozonização na potência e tempo de reação ideais (identificados nos ensaios anteriores). Esse processo foi seguido pela filtragem do efluente tratado, realizada através do sistema apresentado no item 3.3.4 e membrana filtrante de acetato de celulose de 0,45 μm (Sartorius Stedim Biotech. GmbH). As amostras líquidas de efluente enriquecido, ozonizado e filtrado foram analisadas através de ICP-OES, para determinação das concentrações de níquel e dos outros metais considerados contaminantes após o tratamento proposto.

3.3.7 Caracterização dos precipitados obtidos nas condições experimentais ideais

Os precipitados obtidos após a ozonização das duas amostras de efluente enriquecido foram secos na estufa à 150 °C por 6 horas e 30 minutos (até a obtenção de massa constante), conforme metodologia de Ibiapina et al. (2018). As análises dos precipitados foram realizadas através da técnica de DRX, conforme item 3.7.6.

3.4 Etapa 3: Estudo da precipitação de níquel em diferentes valores de pH

Na etapa 3 foi efetuado o estudo da precipitação do níquel em diferentes valores de pH, considerando a faixa de 7,0 a 12,0. Para a realização desses ensaios, foi utilizada a amostra de efluente ozonizado relativa ao tempo de reação ideal, onde obteve-se o teor mais elevado de níquel, identificado após os ensaios de determinação gravimétrica do teor desse metal nas amostras de efluente ozonizado.

A escolha da faixa de pH analisada nessa etapa se deve ao fato de que nela estão compreendidos os valores de pH de precipitação do níquel descritos na literatura, que segundo Cavalcanti (2009), vão de 7,5 a 10. A partir da pesagem dos precipitados obtidos nos diferentes valores de pH, foi determinada a faixa de pH ideal (ou pH ótimo) onde ocorre a máxima precipitação do níquel contido no efluente ozonizado.

3.4.1 Ensaios de precipitação do níquel em faixa de pH estabelecido

Os ensaios de precipitação do níquel foram realizados em duplicata, a partir de amostras individuais de 100 mL de efluente ozonizado, que tiveram o pH ajustado em 7,00 a 12,00 (em intervalos de 0,5), conforme adaptação dos estudos de Kabdaşlı et al. (2012) e Cheremisinoff (2019). O ajuste do pH das amostras foi efetuado com solução de hidróxido de sódio (NaOH) 1 mol.L⁻¹ (Dinâmica), conforme metodologia proposta por Lei et al. (2018) e Jiang et al. (2019).

O sistema foi mantido sob agitação (em pH constante) com o auxílio de agitador magnético Fisatom (modelo 752) pelo período total de 15 minutos, segundo adaptação à metodologia de Chen et al. (2018). Todos os ensaios foram realizados à temperatura ambiente (25 a 29 °C). A Figura 12 apresenta o sistema utilizado nos ensaios de precipitação do níquel.

Figura 12 - Sistema empregado nos ensaios de precipitação do Ni nas diferentes faixas de pH.



Fonte: Autoria própria (2019).

As amostras de efluente neutralizado nos diferentes valores de pH foram filtradas por gravidade para separação dos precipitados formados, utilizando-se papel filtro qualitativo

(Quanta) com gramatura de 80 g.m^{-2} e porosidade de $25 \text{ }\mu\text{m}$. A secagem dos precipitados foi realizada em estufa à $150 \text{ }^\circ\text{C}$ por 6 horas e 30 minutos (até a obtenção de massa constante), conforme metodologia de Ibiapina et al. (2018). Após a secagem, as amostras sólidas foram mantidas no dessecador até o resfriamento, sendo posteriormente pesadas em balança analítica. A partir da massa de precipitado formada após cada neutralização, foi determinado o pH ótimo de precipitação do níquel. A amostra sólida obtida no pH ótimo de precipitação foi analisada via DRX, para determinação de sua pureza e identificação de possíveis contaminantes.

3.5 Etapa 4: Caracterização do efluente tratado

Na etapa 4 o efluente galvânico tratado foi caracterizado quanto aos mesmos parâmetros analisados na etapa 1 (pH, turbidez, condutividade e potencial de oxidação-redução), bem como quanto à presença e concentração de níquel e de outros metais pesados no efluente, através de ensaio de ICP-OES. A descrição detalhada dos procedimentos experimentais relacionados à esses métodos será realizada no item 3.9.

3.5.1 Comparativo dos resultados obtidos com a legislação nacional e estadual vigente

Após a caracterização do efluente tratado, realizou-se a comparação das concentrações finais de metais e outros elementos químicos no efluente, com os limites máximos estabelecidos pela legislação nacional (Resolução CONAMA nº 430/2011) e estadual (Resolução CONSEMA/RS nº 355/2017) vigentes, para lançamento de efluentes industriais nos corpos d'água (apresentadas no item 2.2.2).

3.6 Etapa 5: Produção de sulfato de níquel (II) (NiSO_4)

O objetivo dessa etapa foi produzir sulfato de níquel (II) (NiSO_4) com elevado grau de pureza, a partir do precipitado obtido na etapa 3, de modo que possa ser reutilizado nos banhos galvânicos ou em outras atividades industriais ou laboratoriais. A escolha pela produção desse composto se deve ao fato de que este é um reagente utilizado em elevadas concentrações durante os banhos de niquelagem, conforme foi descrito no item 2.2.1.2.

3.6.1 Calcinação do precipitado obtido na etapa 3 para produção de óxido de níquel

Foi realizada a calcinação em forno mufla (EDG Equipamentos, EDGCON 1P) de 10 g de precipitado obtido na etapa 3 (hidróxido de níquel (II), $\text{Ni}(\text{OH})_2$), a uma temperatura de 1100 °C, conforme descrito por Horrigan (1961). O tempo total de calcinação foi de 2 horas, de acordo com a metodologia de Aghazadeh et al. (2016). O objetivo desta etapa foi a produção de óxido de níquel (NiO), principal matéria-prima para a fabricação de sulfato de níquel (II) (NiSO_4).

3.6.2 Ensaio para produção de sulfato de níquel (II) (NiSO_4)

A técnica empregada para a produção de sulfato de níquel (II) (NiSO_4) foi uma adaptação à patente US3002814, proposta por Horrigan (1961). Nesse processo foram utilizados 4,9990 g de óxido de níquel (NiO) previamente pulverizado e 13,5 mL de solução 30% de ácido sulfúrico (H_2SO_4 98%) (Êxodo Científica) em água.

A mistura foi aquecida por 50 minutos (150 a 205 °C), sob agitação contínua, até a observação da alteração de sua consistência, de líquida para pastosa. Na sequência a massa reacional foi arrefecida e lixiviada com água quente. Após a evaporação da água em solução, o precipitado foi seco em estufa à 150 °C por 2 horas, conforme metodologia adotada nas etapas anteriores (Ibiapina et al., 2018). A análise do composto produzido foi realizada através da técnica de DRX, para determinação de sua pureza.

3.7 Métodos analíticos empregados em diferentes etapas do estudo

A caracterização do efluente bruto (etapa 1) e tratado (etapa 4), bem como as análises das amostras sólidas obtidas durante o estudo (etapas 2, 3 e 5), foram realizadas através dos métodos analíticos descritos a seguir.

3.7.1 pH

As determinações dos valores de pH das amostras foram realizadas através do método potenciométrico, utilizando-se pHmetro digital Hanna, modelo HI 8424 (precisão de $\pm 0,01$ à 20 °C) e eletrodo de Prata/Cloreto de prata (Ag/AgCl) Hanna, modelo HI 1230B. O pHmetro utilizado foi previamente calibrado com soluções tampão de pH 4,0, 7,0 e 10,0.

3.7.2 Potencial de oxidação-redução

Os valores relativos aos potenciais de oxidação-redução (redox) das amostras de efluente ozonizado (em diferentes tempos de reação) foram medidos através do método potenciométrico, *in situ* (imediatamente após a retirada das amostras ozonizadas), utilizando-se pHmetro digital Hanna, modelo HI 8424 (precisão de ± 1 mV à 20 °C), composto por eletrodo de Ag/AgCl (Prata/Cloreto de Prata) e sensor ORP de platina (Hanna, modelo HI 1230B). Os valores dos potenciais de oxidação-redução medidos foram corrigidos através da Equação (20), proposta por APHA (2012), Jardim (2014) e EPA (2017):

$$E_H = E_{medido} + E_{referência} \quad (20)$$

onde E_H é o potencial de oxidação-redução (mV) da amostra em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio (EPH); E_{medido} é o potencial de cada amostra lido no equipamento (mV); e $E_{referência}$ é o potencial relativo ao eletrodo de referência utilizado (mV). Considerando-se que nesse estudo foi utilizado um eletrodo de referência de Ag/AgCl (com solução eletrolítica de KCl 3,5 mol.L⁻¹), o valor de $E_{referência}$ empregado em todos os cálculos de correção foi de + 208 mV (20 \pm 1 °C) (JARDIM, 2014).

3.7.3 Turbidez

A turbidez, para efeito de controle operacional do tratamento de efluentes, é empregada para avaliar a presença de material inorgânico insolúvel. Caracteriza-se por ser a medida de resistência à passagem de um feixe de luz polarizada, oferecida por uma amostra de líquido (BITTENCOURT e DE PAULA, 2014).

As medições de turbidez foram executadas conforme o método nefelométrico, utilizando-se turbidímetro Quimis (modelo Q279P), calibrado com soluções padrão primário de formazina estabilizada, que apresentavam valores de turbidez < 0,1 NTU, 20 NTU, 100 NTU e 800 NTU. Os frascos das soluções de formazina estabilizada (15 mL) foram inseridos no turbidímetro por ordem crescente de turbidez. Após a calibração, foram medidos os valores de turbidez das amostras obtidas durante as etapas 1 (efluente bruto) e 4 (efluente tratado) desse estudo.

3.7.4 Condutividade

Os valores de condutividade do efluente bruto e tratado foram determinados através do método condutimétrico, com o emprego do condutivímetro Oakton, modelo WD-35607-10, previamente calibrado com solução padrão de cloreto de potássio (KCl) de 1,413 mS.cm⁻¹. As medições das amostras foram realizadas à temperatura ambiente, com resultados expressos em mS.cm⁻¹.

3.7.5 Determinação da presença e concentração de metais pesados por ICP-OES

As análises das amostras líquidas, relativas à presença e concentração de metais pesados no efluente bruto (etapa 1), ozonizado (etapa 2) e tratado (etapa 4), foram realizadas através de ensaios de ICP-OES, efetuados no Laboratório de Análises de Solos da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), conforme o método 3120 B (Método ICP - Plasma acoplado indutivamente), descrito no *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 2012). Os percentuais de remoção dos metais após os tratamentos foram calculados de acordo com a Equação (21).

$$\text{Remoção (\%)} = \frac{(C_i - C_f)}{C_i} \times 100 \quad (21)$$

onde C_i representa a concentração inicial do metal na amostra de efluente e C_f corresponde à concentração final do mesmo após os tratamentos propostos.

3.7.6 Análises das amostras sólidas via DRX

As análises das amostras sólidas, com relação à presença de metais pesados nos precipitados obtidos durante as etapas 2, 3 e 5 desse estudo foram realizadas através de ensaios de DRX, na Central Analítica do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS). Foi utilizado difratômetro X'Pert Philips (modelo MDP) com fonte de radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,542 \text{ \AA}$). Os difratogramas foram obtidos no intervalo de 5-75° em 2θ , com passo de 0,05°/1s.

A confirmação dos picos de difração e das estruturas cristalinas obtidas foi realizada através do software *Match!* v. 3.9.0.158 (PUTZ e BRANDENBURG, 2019), com a

comparação dos resultados experimentais às fichas de informações cristalográficas disponíveis no Crystallography Open Database (COD Inorganics, Revisão 218120, de 10.09.2019).

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados obtidos após a execução das etapas previstas no estudo, que orientam os procedimentos experimentais realizados para recuperação e purificação do níquel presente no efluente galvânico.

4.1 Etapa 1. Caracterização do efluente bruto

Os ensaios para caracterização do efluente galvânico foram realizados antes do início dos tratamentos propostos, nos meses de abril/2019 (análises físico-químicas) e maio/2019 (análise da presença e concentrações de metais e outros elementos químicos via ICP-OES). As características físico-químicas da amostra de efluente analisado são apresentadas na Tabela 7.

Tabela 7 - Características físico-químicas do efluente galvânico bruto.

Parâmetro	Efluente Bruto
Condutividade (mS.cm ⁻¹)	2,78
pH	7,44
Potencial de Oxidação-Redução (V)	+ 0,167
Turbidez (NTU)	668,00

Fonte: Autoria própria (2019).

Os resultados indicados na Tabela 7 evidenciam que o efluente galvânico bruto apresentava pH neutro (pH 7,44), enquadrando-se aos limites estabelecidos pelas Resoluções CONAMA n° 430/2011 e CONSEMA n° 355/2017 para emissão de efluentes industriais em águas superficiais. Destaca-se também o potencial de oxidação-redução do efluente bruto (+ 0,167 V), que evidencia as condições oxidantes do sistema e o valor de turbidez medido (668,00 NTU), que sugere a presença de compostos inorgânicos insolúveis no meio aquoso.

Além dos parâmetros físico-químicos, foi avaliada a presença e concentração de metais pesados e outros elementos químicos no efluente bruto, que são arrastados para o meio aquoso nas diferentes etapas do processo galvânico. A Tabela 8 apresenta os resultados obtidos e a comparação com os limites estabelecidos nas Resoluções CONAMA n° 430/2011 e CONSEMA n° 355/2017.

Tabela 8 - Composição do efluente galvânico bruto e comparativo das concentrações limite previstas nas Resoluções CONAMA n° 430/11 e CONSEMA n° 355/17.

Parâmetro	Efluente Bruto (mg.L ⁻¹)	Concentração máxima conforme CONAMA 430/2011 (mg.L ⁻¹)	Concentração máxima conforme CONSEMA 355/2017 (mg.L ⁻¹)
Alumínio total	11,22	n.e [*]	10,00
Arsênio total	0,03	0,50	0,10
Bário total	0,07	5,00	5,00
Cádmio total	<0,001	0,20	0,10
Cálcio total	57,43	n.e [*]	n.e [*]
Chumbo total	0,16	0,50	0,20
Cobalto total	0,05	n.e [*]	0,50
Cobre total	0,29	1,00	0,50
Cromo total	1,03	n.e [*]	0,50
Enxofre total	47,83	n.e [*]	n.e [*]
Ferro total	34,01	15,00	10,00
Fósforo total	0,87	n.e [*]	n.e [*]
Magnésio total	122,35	n.e [*]	n.e [*]
Manganês total	0,70	1,00	1,00
Níquel total	348,45	2,00	1,00
Potássio total	7,21	n.e [*]	n.e [*]
Selênio total	0,05	0,30	0,05
Sódio total	193,09	n.e [*]	n.e [*]
Vanádio total	0,04	n.e [*]	1,00
Zinco total	0,20	5,00	2,00

* n.e: valor não especificado.

Fonte: Aatoria própria (2019).

Os resultados apresentados na Tabela 8 demonstram que a composição química do efluente galvânico bruto era bastante variada, sendo formado principalmente por níquel (348,45 mg.L⁻¹), sódio (193,09 mg.L⁻¹), magnésio (122,35 mg.L⁻¹), cálcio (57,43 mg.L⁻¹) e enxofre (47,83 mg.L⁻¹). Outros metais, como ferro (34,01 mg.L⁻¹), alumínio (11,22 mg.L⁻¹) e cromo (1,03 mg.L⁻¹) também foram identificados, assim como diversos outros elementos químicos, presentes no efluente bruto em concentrações inferiores a 1 mg.L⁻¹.

Como pode ser verificado na Tabela 8, as concentrações de níquel e ferro estavam acima dos limites permitidos pelas Resoluções CONAMA n° 430/2011 e CONSEMA n° 355/2017, que estabelecem, respectivamente, 2,00 e 1,00 mg.L⁻¹ como concentrações máximas de níquel e 15,00 e 10,00 mg.L⁻¹ o limite para o ferro. Observou-se também que os metais alumínio e cromo também estavam presentes no efluente bruto em concentrações

superiores às definidas na Resolução CONSEMA n° 355/2017, que prevê os limites máximos de 10,00 e 0,50 mg.L⁻¹ para o alumínio e cromo, respectivamente.

Dos elementos químicos destacados, a presença de concentrações elevadas de sódio e enxofre indicam que o efluente bruto continha águas de lavagem oriundas da etapa de pré-tratamento, especificamente dos banhos de desengraxe (onde são aplicados - além de solventes orgânicos - soluções alcalinas à quente que contêm sódio, como hidróxido e carbonato de sódio, por exemplo) e de decapagem (onde, segundo Castro e Sillos (2012), pode ser utilizado ácido sulfúrico a quente para remoção de óxidos e resíduos de corrosão).

O pH neutro (pH 7,44) combinado às altas concentrações de cálcio e magnésio indicam que possivelmente o efluente galvânico bruto foi submetido à um pré-tratamento pela indústria que o gerou, visto que, segundo Votorantim (2012), banhos de niquelagem têm como característica o pH ácido (em torno de 2,00 e 5,00), e é prática comum por parte das indústrias a aplicação de hidróxido de cálcio e hidróxido de magnésio como agentes precipitantes na remoção de metais pesados de efluentes galvânicos (MIERZWA e HESPANHOL, 2005; PONTE, 2017).

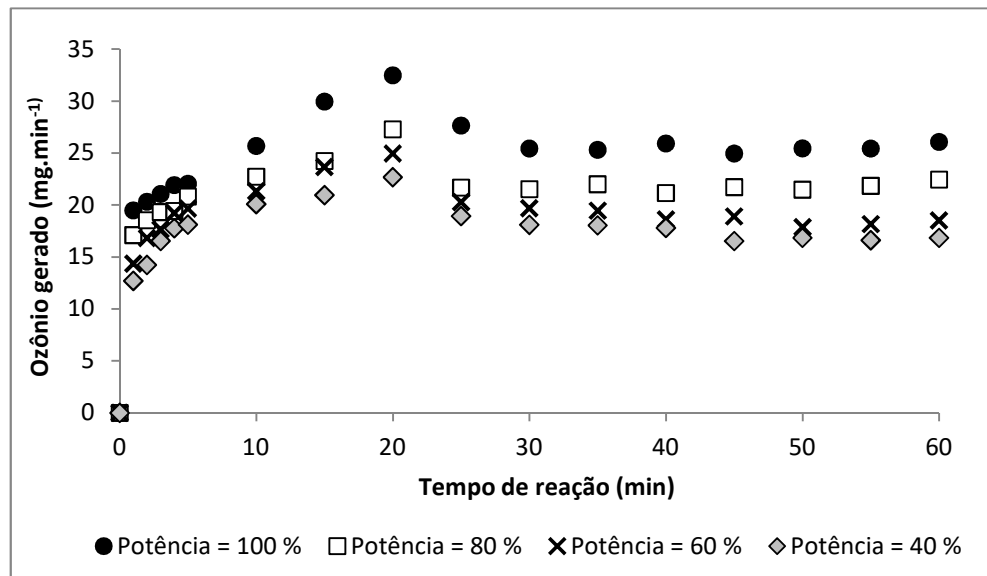
4.2 Etapa 2. Estudo do processo de ozonização na purificação do níquel

Nos próximos itens são apresentados os resultados e discussões relativas a etapa de ozonização do efluente galvânico, que inclui os ensaios de determinação do ozônio gerado, consumido e perdido; a identificação da potência ideal utilizada no tratamento; a ozonização do efluente bruto para estabelecer o tempo ideal de reação (incluindo a determinação gravimétrica dos teores de níquel nas amostras de efluente ozonizado); o monitoramento do pH e dos potenciais de oxidação-redução (E_H) das amostras de efluente ozonizado; a avaliação do efeito da concentração de níquel na remoção de metais contaminantes via ozonização; e a caracterização das amostras sólidas obtidas nas condições ideais identificadas após os ensaios.

4.2.1 Determinação do ozônio gerado, consumido e perdido durante o tratamento

Os resultados obtidos nos ensaios preliminares para determinação do ozônio gerado pelo sistema (considerando-se potências de 40 a 100%), são apresentados na Figura 13.

Figura 13 - Ozônio gerado pelo sistema em função do tempo de reação, considerando-se potências de 40 a 100%.



Fonte: Autoria própria (2019).

A partir dos dados apresentados na Figura 13, verifica-se um aumento significativo na taxa de ozônio gerado pelo sistema nos primeiros minutos de reação, independentemente da potência avaliada. O incremento na taxa inicial de ozônio gerado relaciona-se, possivelmente, com a conversão das moléculas de oxigênio em ozônio (demonstrada nas Equações (3) e (4)), que é intensificada até o momento em que o sistema atinge a estabilização na produção do oxidante, podendo ser maior ou menor, conforme a potência utilizada.

O pico de geração de ozônio pelo sistema ocorreu aos 20 minutos de ozonização (com a geração de $32,48 \text{ mg}\cdot\text{min}^{-1}$ de O_3 na potência 100%; $27,28 \text{ mg}\cdot\text{min}^{-1}$ na potência 80%; $24,96 \text{ mg}\cdot\text{min}^{-1}$ na potência 60%; e $22,68 \text{ mg}\cdot\text{min}^{-1}$ na potência 40%), sendo seguido por uma leve queda e mantendo-se praticamente constante a partir dos 25 e 30 minutos de reação (conforme a potência analisada). Observou-se também que o aumento da potência do ozonizador foi acompanhado pelo incremento na taxa de ozônio gerado, obtendo-se ao final de 60 minutos de reação uma geração de ozônio que variou de $26,08 \text{ mg}\cdot\text{min}^{-1}$ na potência 100% a $16,84 \text{ mg}\cdot\text{min}^{-1}$ na potência 40%.

A determinação da produção nominal de ozônio gerado pelo sistema foi realizada através da comparação entre os valores obtidos experimentalmente (nos ensaios de calibração do ozonizador em diferentes potências) e os valores indicados no manual do equipamento, conforme dados apresentados na Tabela 9.

Tabela 9 - Comparativo da geração máxima de ozônio obtida experimentalmente com os valores previstos no manual do ozonizador (considerando uma vazão de O₂ de 5 L.min⁻¹).

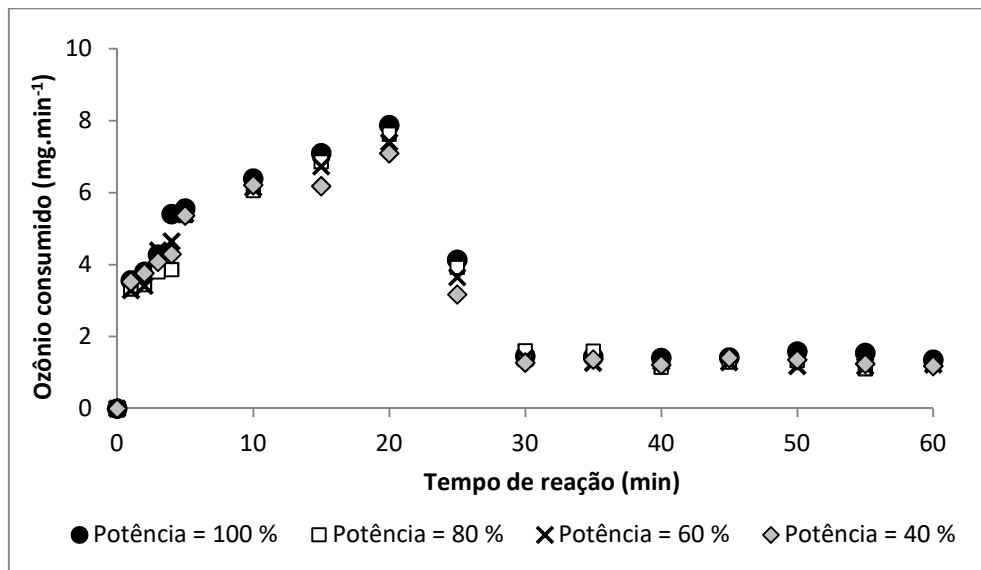
Geração máxima de O₃	Potência 40%	Potência 60%	Potência 80%	Potência 100%
Manual equipamento (mg.min ⁻¹)	29,50	36,50	42,50	50,00
Resultado experimental (mg.min ⁻¹)	22,68	24,96	27,28	32,48
Produção nominal (%)	76,88	68,38	64,19	64,96

Fonte: Ecozon (2014); Autoria própria (2019).

De acordo com a Tabela 9, a geração máxima de ozônio indicada no manual do ozonizador (para potências de 40 a 100%) foi superior àquela verificada nas condições experimentais aplicadas no estudo, com uma produção nominal de O₃ que variou de 64,96% a 76,88%, considerando potências de 100% e 40%, respectivamente. Ao comparar os resultados experimentais relativos a cada potência analisada observa-se que os valores mais próximos aos previstos no manual do equipamento foram obtidos em potências mais baixas. As diferenças entre os valores experimentais e os fornecidos pelo fabricante podem ter sido ocasionadas devido à limitação e ao tempo de uso dos equipamentos utilizados (concentrador de O₂ e ozonizador) e ao método adotado (uma vez que a titulação é considerada um método subjetivo, cuja determinação de fatores como o menisco e o ponto de viragem dependem do operador). Além desse aspecto, deve-se considerar que os ensaios para determinação da geração de O₃ nas diferentes potências foram realizados uma única vez (sem duplicata), em razão dos custos operacionais do processo, o que implica na possibilidade de ocorrência de desvios. Resultados similares foram verificados nos estudos de Soares (2007), Armaroli (2007), Boni (2016) e Vieira (2016), que também obtiveram experimentalmente produções de ozônio inferiores às indicadas pelos respectivos fabricantes.

Além da geração de ozônio, outro parâmetro monitorado nessa etapa do estudo foi o consumo de O₃ durante o tratamento do efluente galvânico bruto, em função do tempo de reação de ozonização. Na Figura 14 são apresentados os resultados obtidos nas análises, considerando-se as diferentes potências avaliadas (de 40 a 100%).

Figura 14 - Consumo de ozônio no tratamento do efluente galvânico bruto, em função do tempo de reação e considerando-se potências de 40 a 100%.



Fonte: Autoria própria (2019).

Os resultados apresentados na Figura 14 indicam que, quando comparadas cada uma das potências avaliadas com o respectivo tempo de reação, as taxas de consumo de ozônio durante o tratamento do efluente bruto foram muito similares. Verificou-se que o pico de consumo de O_3 ocorreu aos 20 minutos de reação, quando foram identificadas taxas de consumo de $7,09 \text{ mg}\cdot\text{min}^{-1}$, $7,40 \text{ mg}\cdot\text{min}^{-1}$, $7,63 \text{ mg}\cdot\text{min}^{-1}$ e $7,88 \text{ mg}\cdot\text{min}^{-1}$ nas potências 40%, 60%, 80% e 100%, respectivamente. Entre 25 e 30 minutos de tratamento foram observadas sucessivas quedas nas taxas de consumo de ozônio em todas as potências analisadas. A partir dos 30 minutos de ozonização, as taxas de consumo de O_3 mantiveram-se praticamente constantes até o final do tratamento ($1,18 \text{ mg}\cdot\text{min}^{-1}$, $1,23 \text{ mg}\cdot\text{min}^{-1}$, $1,24 \text{ mg}\cdot\text{min}^{-1}$ e $1,36 \text{ mg}\cdot\text{min}^{-1}$ nas potências 40% a 100%, respectivamente).

O aumento das taxas de ozônio consumido nos primeiros minutos de reação sugere a presença de metais pesados e outros elementos químicos contaminantes no meio aquoso, disponíveis para oxidação via O_3 . A medida que a oxidação dos compostos inorgânicos ocorre, a concentração dos contaminantes em solução é reduzida, o que pode justificar a diminuição do consumo de ozônio verificada a partir dos 30 minutos de tratamento. Cabe salientar ainda, que a taxa de ozônio perdido (ou não reagido, obtido pela diferença entre as taxas de ozônio gerado e consumido, apresentadas nas Figuras 13 e 14) passou por sucessivas elevações nos primeiros 20 minutos de reação, quando foram observadas taxas de perda de O_3 na ordem de $16,88 \text{ mg}\cdot\text{min}^{-1}$ (na potência 40%), $17,56 \text{ mg}\cdot\text{min}^{-1}$ (na potência 60%),

19,65 mg.min⁻¹ (na potência 80%) e 24,61 mg.min⁻¹ (na potência 100%). A partir dos 25 minutos de reação verificou-se uma leve queda nas taxas de ozônio perdido (em todas as potências avaliadas), seguida por um comportamento praticamente constante até os 60 minutos de reação (quando foram observadas taxas de perda de O₃ de 15,66 mg.min⁻¹ a 23,89 mg.min⁻¹ nas potências 40% a 100%).

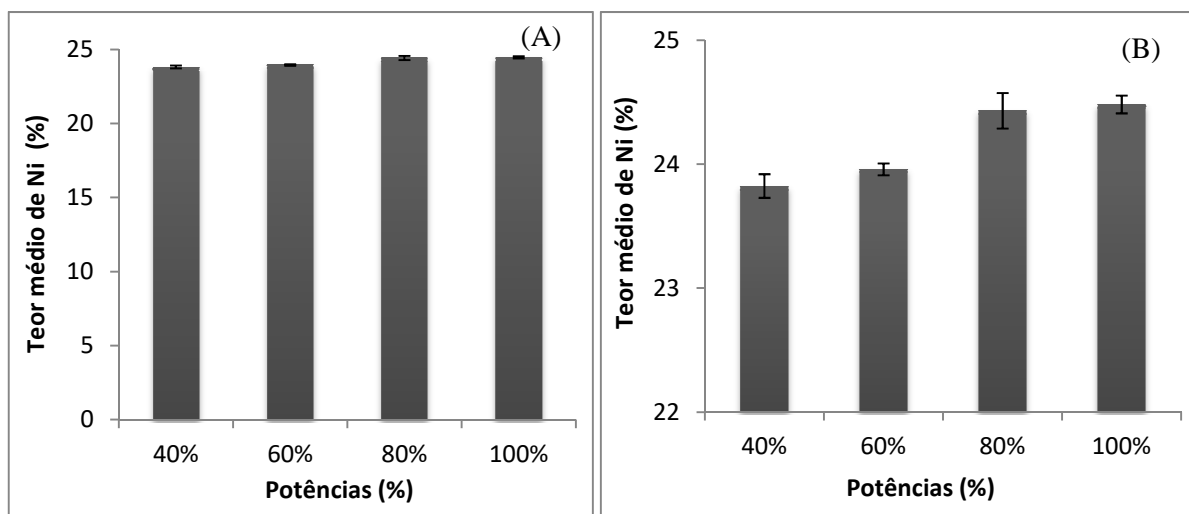
A partir dos resultados dos ensaios foi evidenciado que em potências mais baixas obtiveram-se taxas inferiores de ozônio perdido. Apesar desse aspecto, verificou-se que o sistema operou com a geração de ozônio em excesso em todas as potências avaliadas, dadas as elevadas taxas de ozônio perdido identificadas nos primeiros 20 minutos de reação, período no qual ainda havia uma alta concentração de compostos inorgânicos (metais pesados e outros elementos químicos) disponíveis para oxidação no meio aquoso.

4.2.2 Determinação da potência ideal do ozonizador

A Figura 15 apresenta os resultados das análises gravimétricas do teor médio de níquel das amostras de efluente, submetido ao processo de ozonização por 60 minutos, para determinação da potência ideal a ser empregada durante o tratamento via O₃. Cabe salientar que os ensaios de ozonização foram realizados sem ajuste de pH (sendo o pH inicial do efluente igual a 7,44).

Figura 15 - Teores médios de níquel obtidos após as análises gravimétricas das amostras de efluente ozonizado por 60 minutos, considerando potências aplicadas de 40 a 100% (A);

Gráfico ampliado (B).



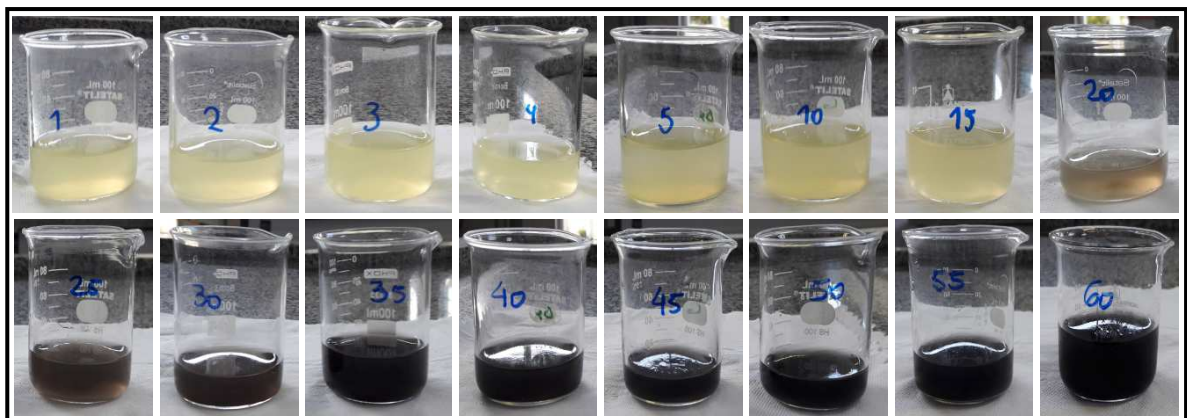
Fonte: Autoria própria (2019).

Os teores médios de níquel obtidos após a análise gravimétrica (Figura 15) foram similares em todas as potências avaliadas, sendo ligeiramente superiores nas potências de 80% ($24,43\% \pm 0,143$) e 100% ($24,48\% \pm 0,072$), quando comparados aos teores médios verificados nas potências de 40% ($23,82\% \pm 0,095$) e 60% ($23,96\% \pm 0,048$). Como não houve diferença significativa nos resultados obtidos ($p > 0,05$) e devido à similaridade observada entre as taxas de consumo de ozônio durante o tratamento do efluente, independentemente da potência aplicada (conforme os resultados apresentados no item 4.2.1), optou-se pela potência de 40% para a continuidade dos tratamentos propostos. Nessa potência obteve-se o melhor custo benefício em termos de eficiência do sistema, com uma menor perda de O_3 , maior economia energética (em comparação as outras potências avaliadas) e teores de níquel muito próximos aos obtidos em potências superiores.

4.2.3 Ozonização preliminar do efluente bruto para determinação do tempo ideal de reação

A ozonização é considerada uma etapa determinante para a posterior precipitação do níquel contido no efluente com o mínimo de contaminantes, uma vez que, durante o tratamento via O_3 ocorrem simultaneamente reações de oxidação-redução, que irão favorecer a conversão de metais pesados dissolvidos em compostos insolúveis, que precipitarão e serão removidos através da filtração. A Figura 16 apresenta o aspecto das amostras de efluente ozonizado nos diferentes tempos de reação analisados no estudo, com um consumo de ozônio na faixa de $1,18$ a $7,09 \text{ mg}\cdot\text{min}^{-1}$ ($0,07$ a $0,43 \text{ g}\cdot\text{h}^{-1}$).

Figura 16 - Aspecto das amostras de efluente bruto submetidas ao tratamento via ozonização (antes da filtração), considerando tempos de reação de 1 a 60 minutos.

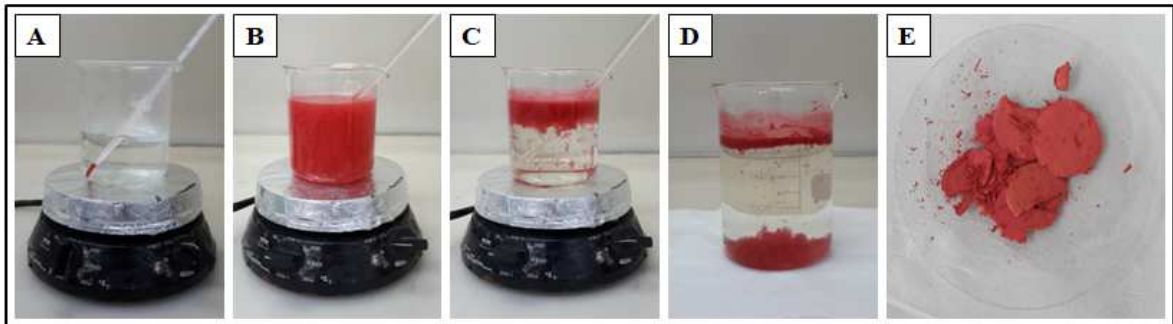


Fonte: Autoria própria (2019).

Através da observação visual das amostras, verifica-se um escurecimento gradual do efluente tratado nos primeiros 20-25 minutos de ozonização, apresentando coloração preta dos 30 aos 60 minutos de reação. O escurecimento das amostras de efluente tratado sugere a degradação de compostos orgânicos e a ocorrência de reações de oxidação-redução, que envolvem metais pesados e outros compostos inorgânicos presentes no efluente. Observa-se visualmente que as reações de oxidação-redução se desenvolveram de forma intensa até os 30-35 minutos de ozonização. Após esse período, a coloração do efluente manteve-se praticamente igual até o final do tratamento.

A identificação do tempo de ozonização ideal para a remoção dos metais contaminantes foi realizada através da determinação gravimétrica dos teores de níquel das amostras de efluente ozonizado e filtrado. Essa determinação baseia-se na produção do dimetilglioximato de níquel (II), que ocorre em cinco etapas principais, apresentadas na Figura 17.

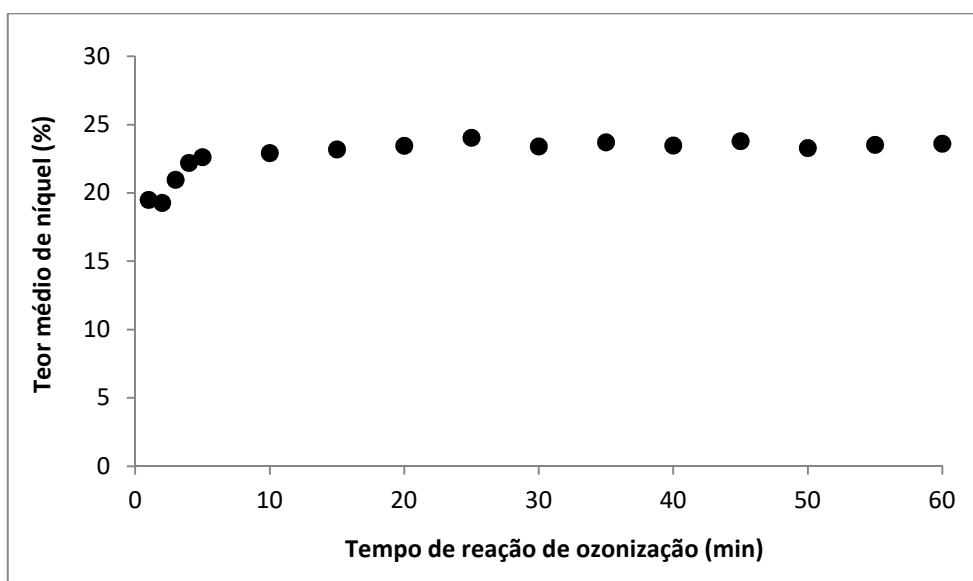
Figura 17 - Etapas da produção de dimetilglioximato de níquel (II). (A) Aquecimento inicial da amostra acidificada; (B) Formação do precipitado $\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2\text{N}_2)_2$; (C) Aquecimento do sistema para a completa precipitação do níquel; (D) Aspecto do precipitado após 1 hora de repouso; (E) Precipitado após secagem.



Fonte: Autoria própria (2019).

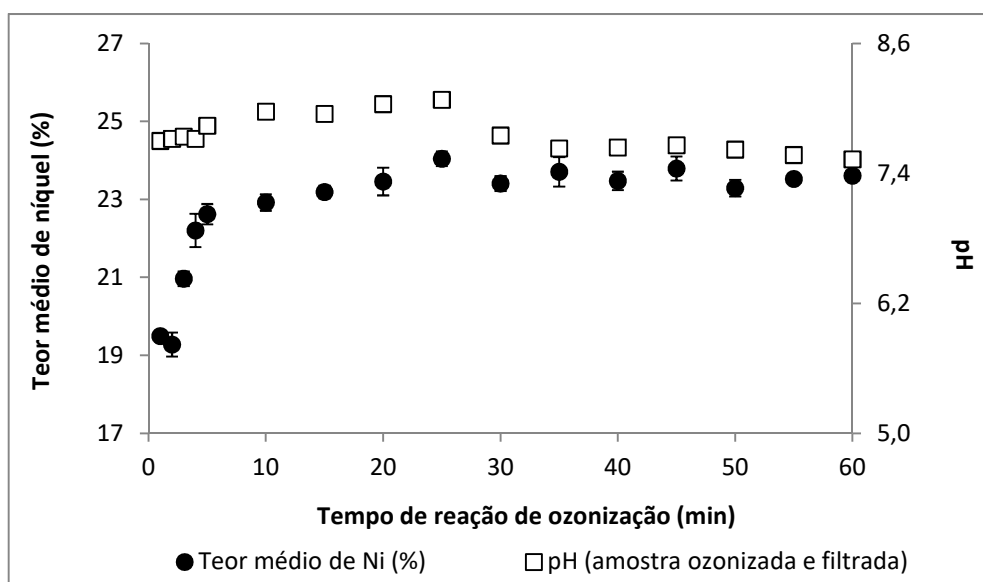
Os resultados obtidos nas análises gravimétricas dos teores médios de níquel das amostras de efluente ozonizado e filtrado são apresentados na Figura 18. Para a interpretação dos resultados, é apresentado na Figura 19 o comparativo da evolução dos valores de pH das amostras de efluente ozonizado e filtrado (antes de serem submetidas aos ensaios de determinação gravimétrica) e dos teores médios de níquel obtidos após os ensaios de gravimetria (ampliação do gráfico apresentado na Figura 18).

Figura 18 - Evolução dos teores médios de níquel das amostras de efluente ozonizado pelo período de 1 a 60 minutos.



Fonte: Autoria própria (2019).

Figura 19 - Comparativo da evolução dos valores de pH das amostras de efluente ozonizado e filtrado (antes da determinação gravimétrica) e dos teores médios de níquel obtidos após a análise.



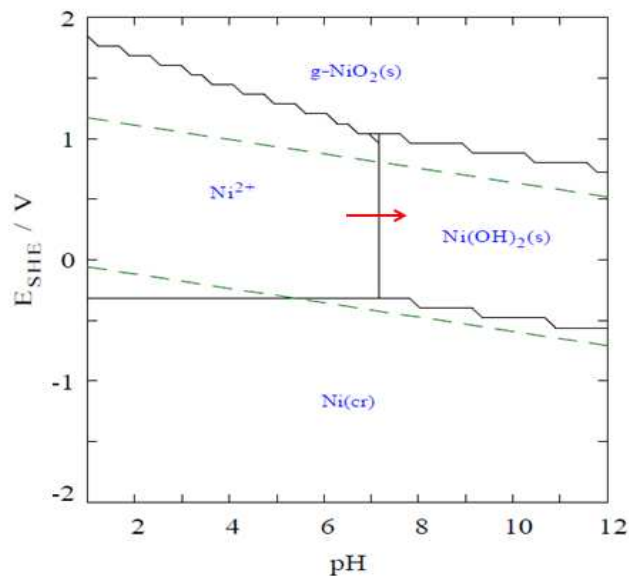
Fonte: Autoria própria (2019).

Os resultados das análises gravimétricas indicam um comportamento praticamente constante de acordo com o desvio padrão das amostras, com teores de níquel médios entre $19,49 \pm 0,14$ % e $24,04 \pm 0,19$ % após 1 e 25 minutos de ozonização e de $23,41 \pm 0,19$ % a

23,61 ± 0,09 % nas amostras ozonizadas por 30 a 60 minutos. No que se refere aos valores de pH das amostras de efluente ozonizado e filtrado, observa-se o aumento dos pHs nos primeiros 25 minutos de ozonização (de 7,70 a 8,08), seguido por uma redução nos valores, mantida até o final do tratamento (de 7,75 a 7,53, aos 30 e 60 minutos de ozonização, respectivamente).

Os resultados sugerem que os teores de níquel obtidos foram influenciados por três fatores principais: a precipitação parcial do níquel, que ocorre durante a ozonização; as variações de pH observadas nas amostras ozonizadas e filtradas; e a possibilidade de coprecipitação de metais interferentes contidos nas amostras de efluente ozonizado. A ocorrência de teores médios de níquel ligeiramente inferiores nas amostras relativas aos primeiros minutos de ozonização, em conjunto com os valores de pH das amostras ozonizadas e filtradas sugerem que durante o processo de ozonização teve início a precipitação parcial dos íons de Ni^{2+} , sob a forma de $\text{Ni}(\text{OH})_2$. A elevação dos pHs das amostras (ocorrida durante os minutos iniciais de ozonização) contribui para a diminuição do níquel disponível no meio aquoso para complexação com a DMG, visto que a precipitação desse metal é favorecida em valores de $\text{pH} \geq 7,20$, conforme pode ser visualizado no diagrama *Pourbaix* (E_{H} -pH) do sistema Ni-H₂O (298,15 K e 1,00 bar), apresentado na Figura 20. No diagrama, construído com o software HYDRA/MEDUSA[®], foi considerada a concentração inicial de níquel das amostras de efluente ozonizado e filtrado ($[\text{Ni}^{2+}] = 2,79 \times 10^{-4} \text{ mol.kg}^{-1}$).

Figura 20 - Diagrama *Pourbaix* do sistema Ni-H₂O (E_{H} -pH a 298,15 K, 1,00 bar e $[\text{Ni}^{2+}] = 2,79 \times 10^{-4} \text{ mol.kg}^{-1}$).



Fonte: Adaptado de HYDRA/MEDUSA[®] (2019).

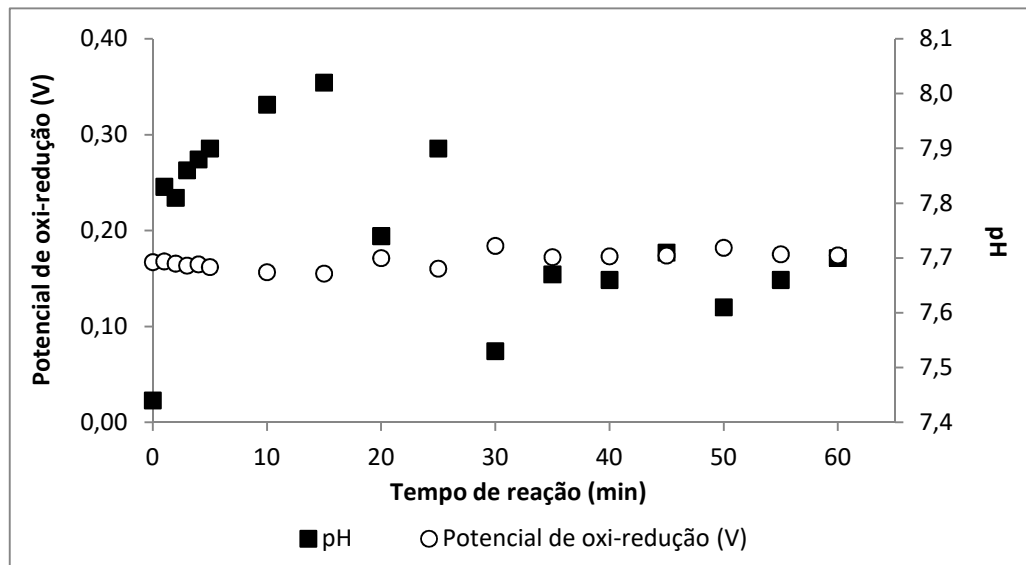
Outro fator que pode ter influenciado os teores de níquel obtidos é a possibilidade de co-precipitação de metais interferentes, que porventura não tenham sido eliminados das amostras de efluente durante a ozonização. A Figura 19 mostra que, apesar da elevação dos valores de pH das amostras favorecer a precipitação do níquel sob a forma de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ (Figura 19), houve um leve aumento nos teores médios de níquel relativos às amostras ozonizadas por 3 e 25 minutos, sugerindo a co-precipitação de outros metais interferentes juntamente com o dimetilglioximato de níquel (II). Estudos como os de Hashemi-Moghaddam (2011), Da-Col (2014), Ferancová et al. (2016a), Ferancová et al. (2016b) apontaram que metais como Cu^{2+} , Co^{2+} , Cr^{2+} e Pb^{2+} atuam como interferentes (ainda que em níveis reduzidos) e prejudicam a complexação do Ni^{2+} com a dimetilglioxima, visto que esses compostos produzem complexos estáveis com o reagente orgânico (HASHEMI-MOGHADDAM, 2011).

Os teores de níquel ligeiramente inferiores observados nas amostras submetidas à ozonização por 30 a 60 minutos (quando comparados à amostra referente aos 25 minutos de reação), indicam que a maior parcela de contaminantes havia sido eliminada nessa faixa de tempo de tratamento. Ademais, os valores de pH das amostras ozonizadas por 30 a 60 minutos foram inferiores quando comparados aos de amostras anteriores (de 5 a 25 minutos de ozonização), o que representa uma menor taxa de precipitação parcial dos íons de Ni^{2+} sob a forma de $\text{Ni}(\text{OH})_2$, e, por consequência, uma maior concentração de níquel disponível no meio aquoso. Em razão desses aspectos e da similaridade entre os teores de níquel das amostras ozonizadas por 30 a 60 minutos, considerou-se o tempo de reação de 30 minutos como o ideal para o tratamento do efluente analisado e para a sequência das análises realizadas nesse estudo.

4.2.4 Monitoramento do pH e dos potenciais de oxidação-redução (E_H) das amostras de efluente ozonizado

Durante a ozonização do efluente bruto foram monitorados os valores de pH e os potenciais de oxidação-redução (E_H) das amostras de efluente ozonizado, com o objetivo de compreender como se desenvolvem os mecanismos de reação responsáveis pela remoção dos metais pesados contaminantes nos diferentes tempos de reação. A Figura 21 apresenta os resultados obtidos a partir das medições, realizadas imediatamente após a retirada das amostras ozonizadas (antes da filtração para remoção do precipitado).

Figura 21 - Evolução do pH e dos potenciais de oxidação-redução (em V) das amostras ozonizadas em função do tempo de reação (antes da filtração).



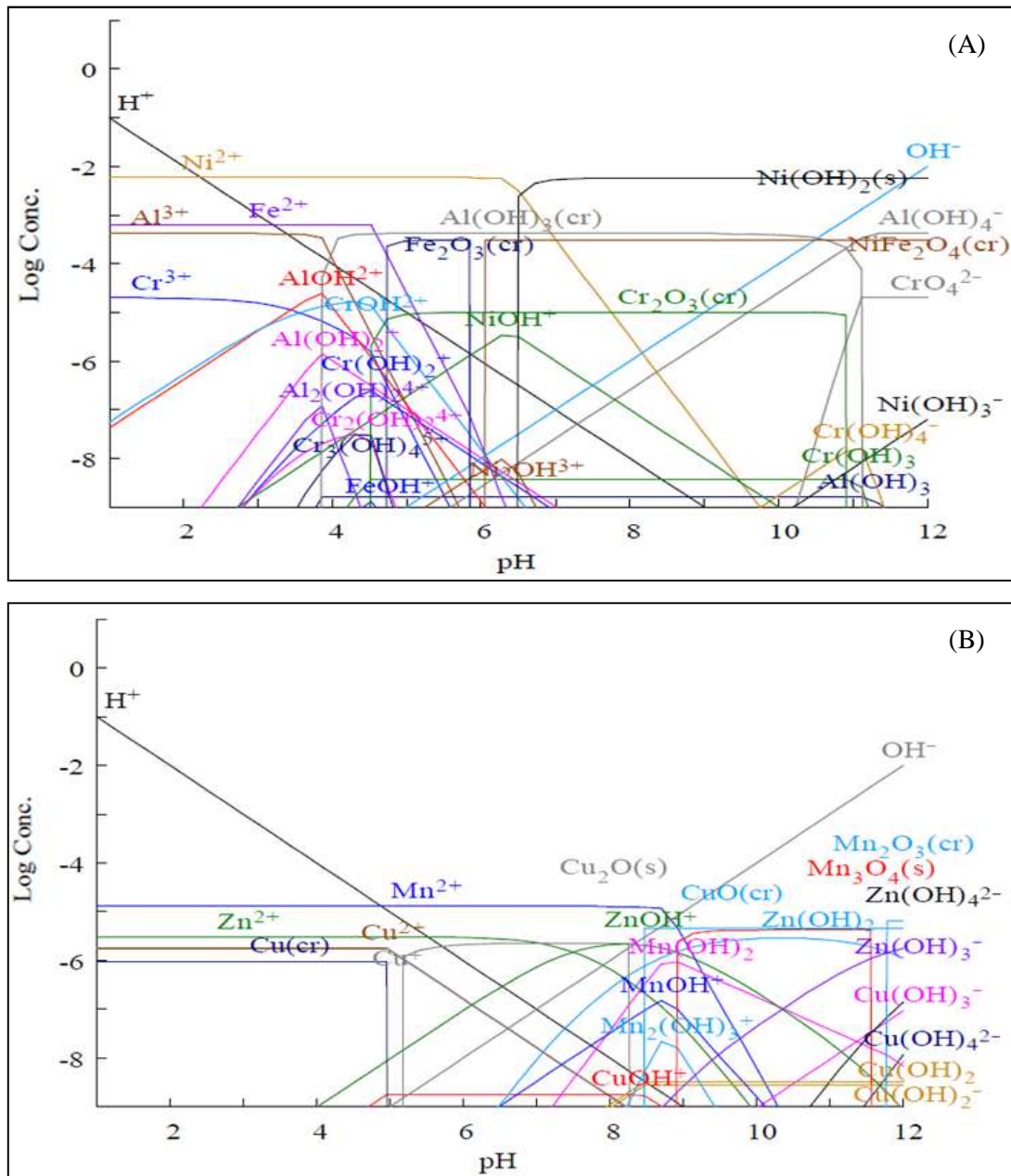
Fonte: Autoria própria (2019).

A partir da Figura 21 observa-se que os valores de pH apresentaram variações discretas nos 15 primeiros minutos de ozonização (pH 7,44 a 8,02), seguidos por uma queda aos 20 minutos de reação (pH 7,74) e por uma elevação aos 25 minutos de tratamento (pH 7,90). Aos 30 minutos de ozonização, o sistema apresentou novamente uma ligeira queda no valor de pH (7,53), mantendo-se praticamente constante a partir dos 35 minutos até o final do tratamento (pH 7,67 a 7,70). Com relação aos potenciais de oxidação-redução, observaram-se pequenas alterações nos valores medidos no decorrer do tratamento, com o potencial de oxidação-redução mais elevado identificado aos 30 minutos de reação (+ 0,184), mantendo-se praticamente constante após os 35 minutos de tratamento (com potenciais de + 0,172 a + 0,174, observados após 35 e 60 minutos). Todos os potenciais de oxidação-redução medidos durante o tratamento proposto foram positivos, evidenciando as condições oxidantes do sistema analisado.

As variações observadas nos valores de pH e nos potenciais de oxidação-redução podem ser explicadas através das reações que se desenvolvem ao longo do tempo de ozonização. A formação e/ou consumo de subprodutos (como espécies metálicas oxidadas, complexos e hidróxidos metálicos) ao longo do tempo de exposição ao O_3 pode promover o aumento ou diminuição do pH do meio reacional. Uma visão geral do comportamento dos principais metais presentes no efluente durante o processo de ozonização é apresentada na Figura 22, através de diagramas obtidos com o software HYDRA/MEDUSA[®]. Os diagramas relacionam

a concentração inicial real dos principais metais contidos no efluente (em escala logarítmica, na unidade de mol.kg⁻¹), o pH do meio reacional e a variação do potencial de oxidação-redução inicial e final (+ 0,167 a + 0,174 V).

Figura 22 - Diagramas logarítmicos dos principais metais presentes no efluente galvânico (298,15 K e 1,00 bar). (A) [Al³⁺] = 4,17x10⁻⁴ mol.kg⁻¹, [Cr³⁺] = 1,99x10⁻⁵ mol.kg⁻¹, [Fe³⁺] = 6,11x10⁻⁴ mol.kg⁻¹, [Ni²⁺] = 5,95x10⁻³ mol.kg⁻¹; (B) [Cu²⁺] = 4,56x10⁻⁶ mol.kg⁻¹, [Mn²⁺] = 1,28x10⁻⁵ mol.kg⁻¹ e [Zn²⁺] = 3,06x10⁻⁶ mol.kg⁻¹.



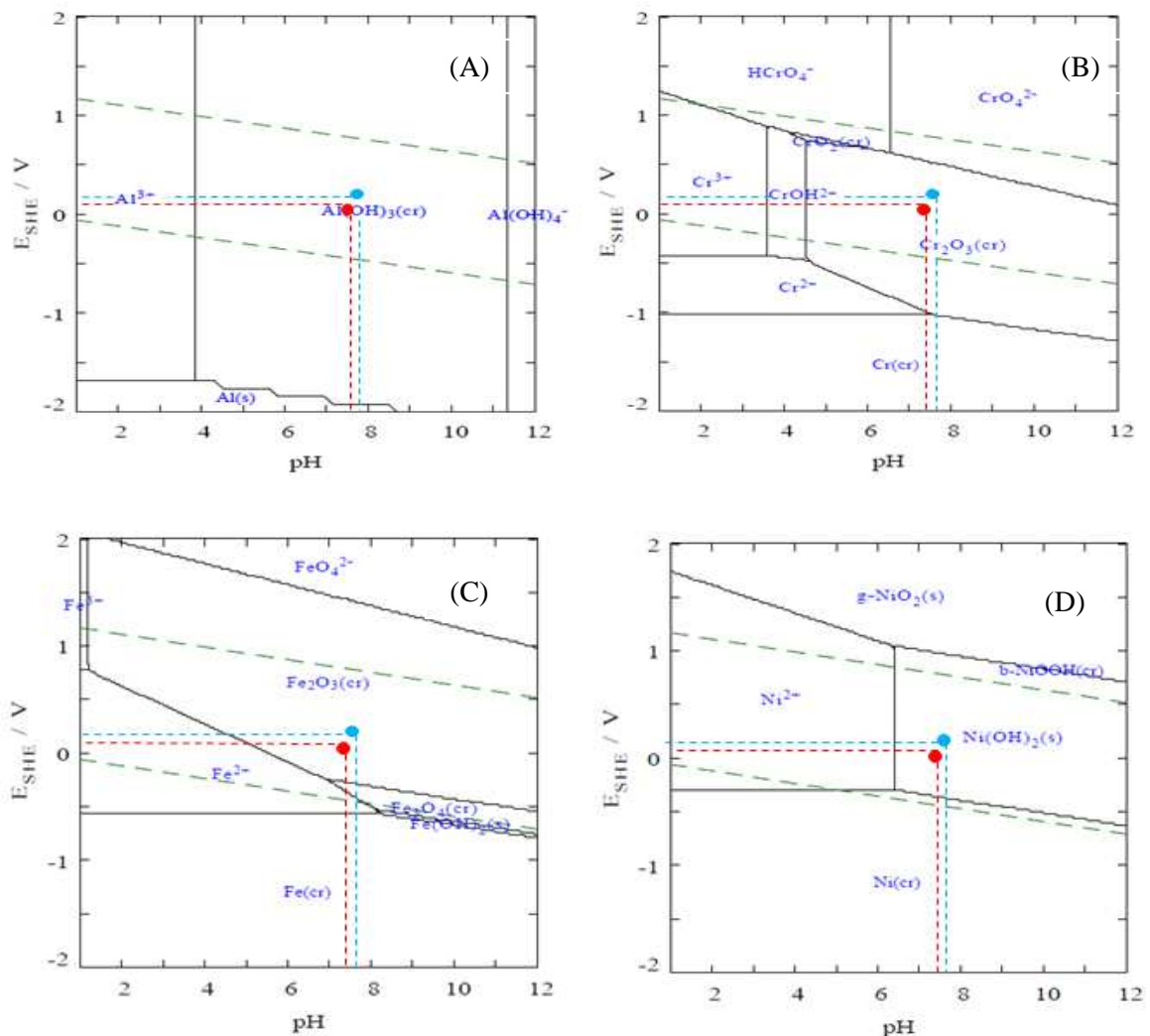
Fonte: HYDRA/MEDUSA® (2019).

Como o efluente galvânico analisado é uma matriz complexa, conforme pode ser observado na Figura 22, optou-se por analisar individualmente os mecanismos de reação envolvidos na remoção dos metais identificados em concentração $\geq 0,20 \text{ mg.L}^{-1}$. Para esse propósito foram utilizados diagramas *Pourbaix* construídos também com o software HYDRA/MEDUSA[®], que relacionam o pH *versus* o potencial de oxidação-redução medido imediatamente após a retirada das amostras ozonizadas. As Figuras 23 e 24 mostram a relação pH x E_H observada no efluente bruto (pH 7,44 e $E_H + 0,167 \text{ V}$, em vermelho) e no efluente ozonizado (pH 7,70 e $E_H + 0,174 \text{ V}$, relativo a 60 min de tratamento, em azul).

Figura 23 - Diagramas *Pourbaix* (E_H -pH a 298,15 K e 1,00 bar) dos sistemas Metal- H_2O e a relação pH x E_H observada no efluente bruto (em vermelho) e ozonizado (em azul).

(A) $[\text{Al}^{3+}] = 4,17 \times 10^{-4} \text{ mol.kg}^{-1}$; (B) $[\text{Cr}^{3+}] = 1,99 \times 10^{-5} \text{ mol.kg}^{-1}$;

(C) $[\text{Fe}^{3+}] = 6,11 \times 10^{-4} \text{ mol.kg}^{-1}$; (D) $[\text{Ni}^{2+}] = 5,95 \times 10^{-3} \text{ mol.kg}^{-1}$.

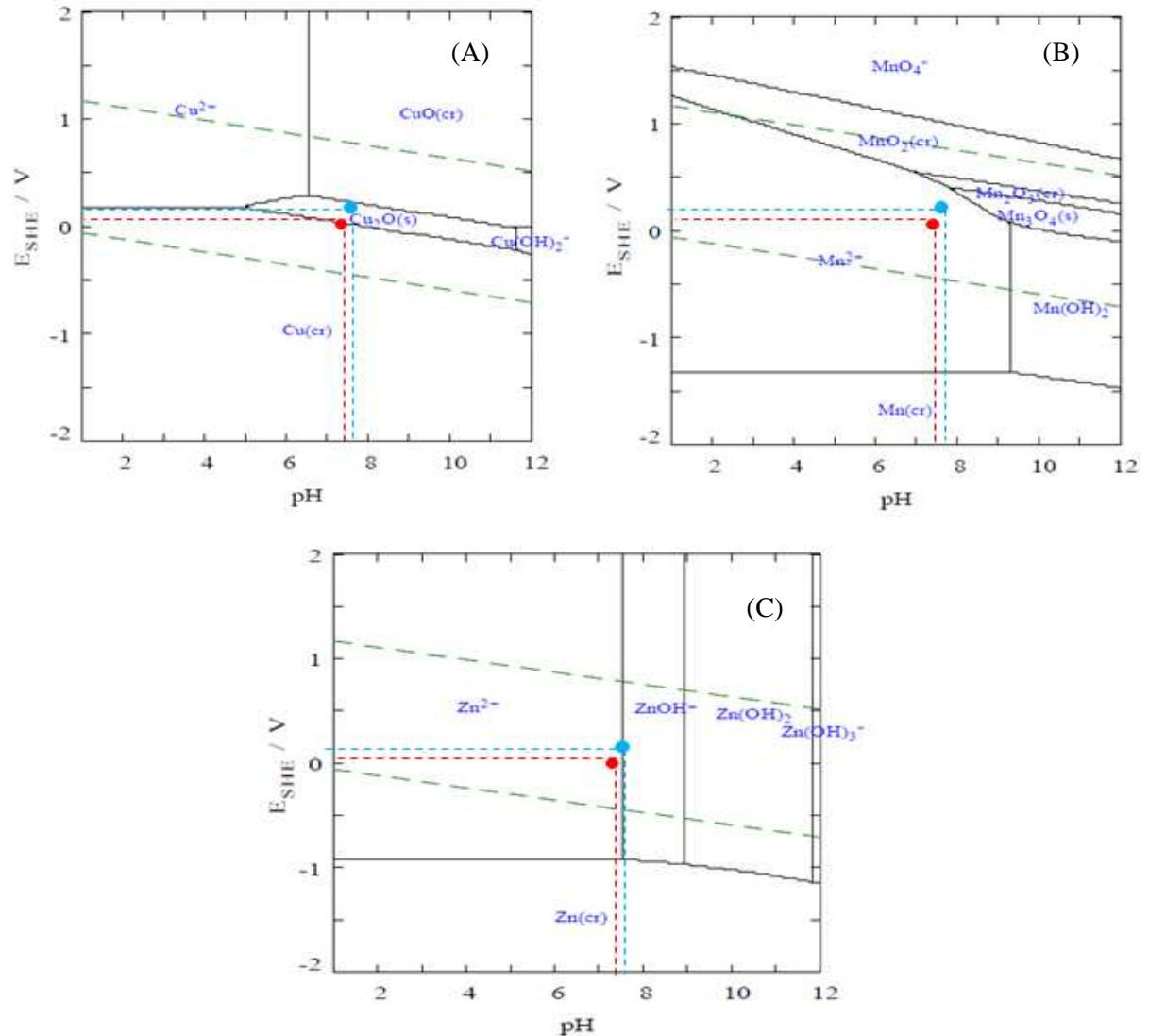


Fonte: Adaptado de HYDRA/MEDUSA[®] (2019).

Figura 24 - Diagramas *Pourbaix* (E_H -pH a 298,15 K e 1,00 bar) dos sistemas Metal-H₂O e a relação pH x E_H observada no efluente bruto (em vermelho) e ozonizado (em azul).

(A) $[Cu^{2+}] = 4,56 \times 10^{-6} \text{ mol.kg}^{-1}$; (B) $[Mn^{2+}] = 1,28 \times 10^{-5} \text{ mol.kg}^{-1}$;

(C) $[Zn^{2+}] = 3,06 \times 10^{-6} \text{ mol.kg}^{-1}$.



Fonte: Adaptado de HYDRA/MEDUSA® (2019).

Os diagramas *Pourbaix* apresentados na Figura 23 indicam que os metais alumínio, cromo, ferro e níquel estavam presentes no efluente galvânico bruto sob a forma de $Al(OH)_3(cr)$ ³, $Cr_2O_3(cr)$, $Fe_2O_3(cr)$ e $Ni(OH)_2$. Para o níquel, a conversão dos íons Ni^{2+} em $Ni(OH)_2(s)$ têm início a partir de pH próximo a 6,50. O fato de o efluente bruto apresentar pH inicial 7,44 evidencia que parte do Ni^{2+} presente no meio aquoso iniciou a precipitar antes de ser submetido à ozonização, sob a forma de $Ni(OH)_2(s)$. Os diagramas indicam ainda que nas

³ Nomenclatura utilizada para indicar *sólido cristalino* (cr) e *sólido com cristalinidade desconhecida* (s).

condições de pH x E_H avaliadas, as demais espécies metálicas estudadas não sofrem alterações, permanecendo sob a forma de $Al(OH)_{3(cr)}$, $Cr_2O_{3(cr)}$ e $Fe_2O_{3(cr)}$ após o tratamento. Considerando que as espécies mencionadas são insolúveis em água e em soluções neutras (PUBCHEM/NCBI, 2019a,b,c) e que o efluente bruto não foi filtrado antes de ser submetido ao ensaio de ozonização, o resultado obtido sugere que a maior parcela dos compostos $Al(OH)_{3(cr)}$, $Cr_2O_{3(cr)}$ e $Fe_2O_{3(cr)}$ já estava presente no efluente bruto sob a forma de precipitados, permanecendo inalterados após o tratamento.

Com relação aos metais cobre, manganês e zinco (apresentados na Figura 24) observa-se que as espécies predominantes no efluente bruto eram $Cu_{(cr)}$, Mn^{2+} e Zn^{2+} , respectivamente. Verificou-se que a relação pH x E_H dos metais cobre e zinco no efluente bruto encontra-se na fronteira de formação dos compostos $Cu_2O_{(s)}$ e $ZnOH^+$, predominantes na amostra de efluente ozonizado e gerados através da oxidação das espécies precursoras $Cu_{(cr)}$ e Zn^{2+} . Esse comportamento indica que possivelmente uma parcela das espécies já havia iniciado a oxidar-se antes mesmo de o efluente bruto ser submetido ao processo de ozonização. O diagrama *Pourbaix* do manganês evidenciou que o íon Mn^{2+} era predominante nas amostras de efluente bruto e ozonizado, indicando que mesmo após 60 minutos de tratamento, ainda havia manganês dissolvido no meio aquoso.

Os diagramas *Pourbaix* fornecem uma ideia geral de quais reações ocorrem durante o processo de ozonização, considerando-se o comportamento ideal dos metais em solução. Na prática, as substâncias não são estequiometricamente puras, podendo conter elementos de impureza, cuja composição pode divergir ligeiramente da estequiométrica (ROINE, 2002). Além desse aspecto, os diagramas *Pourbaix* somente consideram reações que envolvem um ou alguns poucos metais, desconsiderando as inter-relações entre vários íons metálicos em solução, como ocorre nos efluentes industriais (PERRY et al., 2019). Assim, é fundamental que as respostas fornecidas por essa ferramenta na análise dos mecanismos de reação envolvidos na remoção (ou não) de metais contaminantes via ozonização sejam validadas com o auxílio de outras técnicas experimentais. Para tanto, no item 4.2.6 será realizada a análise da composição do precipitado formado no tempo de ozonização ideal, através da técnica de DRX, para validação do método.

4.2.5 Efeito da concentração de níquel na remoção de metais contaminantes via ozonização

Nesta etapa do estudo foram avaliadas duas amostras de efluente, enriquecidas com concentrações diferentes de níquel (0,82 e 10,86 g.L⁻¹), com o objetivo de verificar se o

aumento da concentração inicial de níquel em solução pode prejudicar a remoção de metais contaminantes via ozonização. A Tabela 10 apresenta as concentrações de metais (com exceção do níquel) após a ozonização nas condições ideais, identificadas nos ensaios anteriores (potência do ozonizador: 40%; tempo de tratamento: 30 minutos, com um consumo de O₃ na faixa de 1,28 a 7,09 mg.min⁻¹). As concentrações e percentuais de remoção relativos aos outros elementos químicos identificados nas amostras de efluente ozonizado constam no APÊNDICE A.

Tabela 10 - Concentrações de metais (exceto níquel) nas amostras de efluente enriquecido com 0,82 e 10,86 g.L⁻¹ de níquel, após a ozonização nas condições ideais identificadas.

Parâmetro	Efluente ozonizado e enriquecido com 0,82 g.L⁻¹ de Ni (mg.L⁻¹)	Efluente ozonizado e enriquecido com 10,86 g.L⁻¹ de Ni (mg.L⁻¹)
Alumínio total	0,10	0,44
Cádmio total	0,00	0,00
Chumbo total	0,35	2,26
Cobalto total	0,09	0,61
Cobre total	0,00	0,00
Cromo total	0,05	0,07
Ferro total	0,00	0,00
Manganês total	0,52	0,05
Vanádio total	0,00	0,00
Zinco total	0,04	0,00

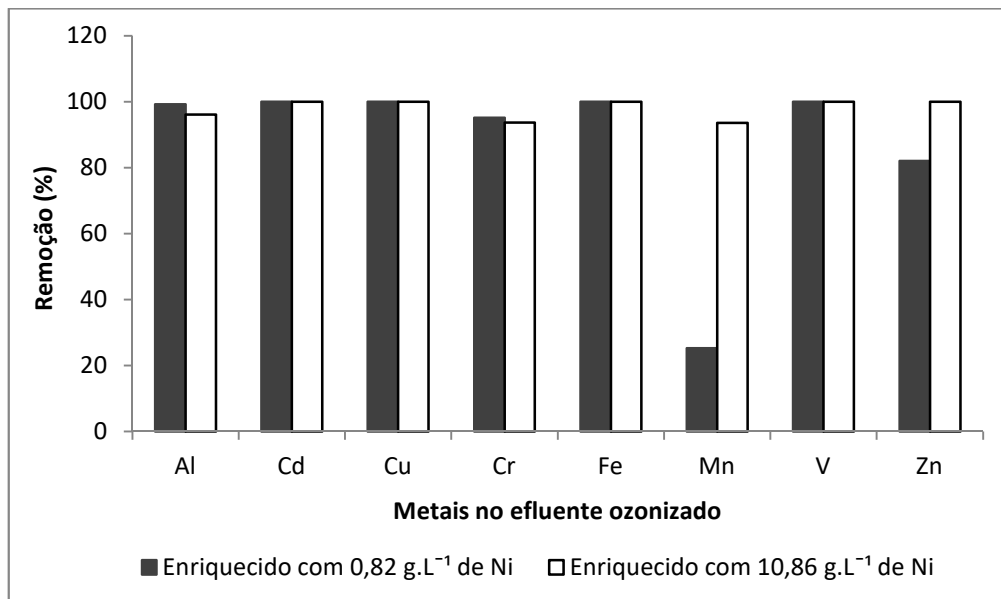
Fonte: Autoria própria (2019).

Os dados da Tabela 10 indicam que após a ozonização das amostras de efluente enriquecido, as concentrações de alguns dos metais identificados na amostra com menor teor de níquel foram inferiores às concentrações observadas no efluente enriquecido com 10,86 g.L⁻¹ de Ni. Essa tendência pode estar relacionada ao fato de que uma maior disponibilidade de níquel no meio aquoso ocasiona um incremento no consumo de ozônio, requerendo um tempo maior de reação até a completa remoção de alguns metais contaminantes ou do próprio níquel, conforme foi observado no estudo de Palomino (2003). O autor analisou os consumos de ozônio durante o tratamento de amostras com diferentes concentrações iniciais de níquel e identificou que nos primeiros minutos de reação, o consumo de ozônio aumentou de modo dependente da concentração inicial desse metal, até

alcançar um ponto máximo e diminuir na sequência (após 10 e 24 minutos, considerando $[\text{Ni}]_0 = 1,94 \times 10^{-3}$ e $8,87 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, respectivamente) (PALOMINO, 2003).

A Figura 25 mostra os percentuais de remoção obtidos, calculados considerando as concentrações iniciais dos metais no efluente bruto (apresentadas na Tabela 8).

Figura 25 - Percentuais de remoção obtidos para os metais presentes nas amostras de efluente enriquecido, após a ozonização nas condições ideais identificadas*.



* Não constam na Figura 25 os metais chumbo e cobalto, pois foi observado o aumento nas concentrações desses elementos após a ozonização, em ambas as amostras de efluente. Fonte: Autoria própria (2019).

De acordo com a Figura 25, os percentuais de remoção de metais contaminantes das duas amostras de efluente enriquecido foram elevados (acima de 82,00%), com exceção do manganês contido na amostra enriquecida com $0,82 \text{ g.L}^{-1}$ de níquel, que apresentou remoção reduzida (25,18%). Esse último resultado está em desacordo com a literatura, uma vez que em muitos estudos é apontado que a remoção de manganês via oxidação por O_3 ocorre muito antes do início da oxidação do níquel (TEWALT et al., 2005; ICHLAS et al., 2020).

Outro aspecto relevante observado a partir dos resultados obtidos, foi o aumento das concentrações de chumbo e cobalto, quando comparados os valores identificados no efluente bruto e após a ozonização de ambas as amostras enriquecidas (Tabelas 8 e 10). Resultados similares foram identificados nos estudos de Jeirani et al. (2015) e Silva, Carvalho e Riella (2016), que realizaram, respectivamente, a ozonização de águas com elevadas concentrações de manganês e de águas residuárias provenientes da atividade de mineração de urânio.

Segundo os autores, alguns metais tendem a ressolubilizar-se durante o processo de ozonização, o que justificaria o aumento de suas concentrações em solução.

As concentrações de níquel das amostras de efluente enriquecido também foram monitoradas após os 30 minutos de ozonização, de modo que fosse possível quantificar as perdas ocorridas durante o tratamento. Os resultados dessas análises são apresentados na Tabela 11.

Tabela 11 - Concentrações de níquel nas amostras de efluente enriquecido e ozonizado (nas condições ideais identificadas) e percentuais de perda observados ($[\text{Ni}]_0 = 1171,68$ e $11212,96 \text{ mg.L}^{-1}$)*.

Parâmetro	Enriquecido com 0,82 g.L⁻¹ de Ni (mg.L⁻¹)	Enriquecido com 10,86 g.L⁻¹ de Ni (mg.L⁻¹)	% Perda (0,82 g.L⁻¹ Ni)	% Perda (10,86 g.L⁻¹ Ni)
Níquel total	775,66	10970,00	33,80	2,17

* A concentração inicial de níquel no efluente é composta pelos valores antes e após o enriquecimento.
Fonte: Aatoria própria (2019).

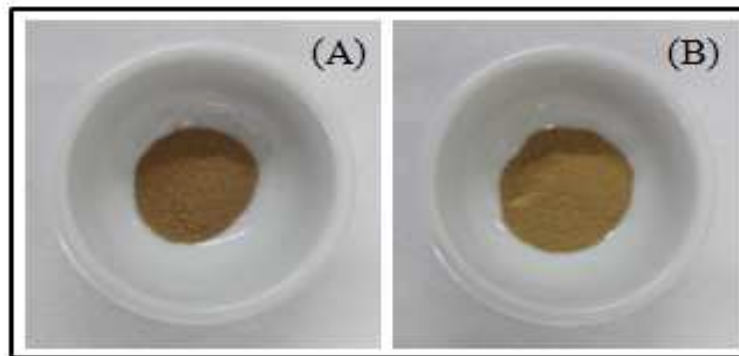
A partir dos dados listados na Tabela 11, verifica-se que o níquel tende a ser perdido mais facilmente via ozonização quando está presente em baixas concentrações iniciais no meio aquoso. Quando a concentração inicial do metal era elevada, a perda observada após o tratamento foi mínima. Esses resultados estão em concordância com os obtidos por Palomino (2003), que submeteu três amostras sintéticas de níquel com concentrações iniciais diferentes ($1,94 \times 10^{-3}$, $8,87 \times 10^{-3}$ e $1,88 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$) ao processo de ozonização por 40 minutos. Verificou-se que a amostra contendo $1,94 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ de níquel foi totalmente oxidada após 40 minutos de ozonização, enquanto que as duas amostras de concentração mais elevada apresentaram perdas de aproximadamente 43,60 % ($8,87 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$) e 36,17 % ($1,88 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$).

A continuidade das análises previstas nesse estudo foram realizadas utilizando-se a amostra de efluente enriquecido com $10,86 \text{ g.L}^{-1}$ de Ni, que continha uma concentração total de $10,97 \text{ g.L}^{-1}$ de níquel (após o tratamento de ozonização) e pH 6,84. A escolha por essa amostra foi feita em razão da similaridade entre a maioria dos percentuais de remoção de metais contaminantes em ambas as amostras enriquecidas e considerando a possibilidade de obtenção de uma maior massa de precipitado, para posterior análise e produção de sulfato de níquel (II) (NiSO_4).

4.2.6 Caracterização dos precipitados obtidos nas condições experimentais ideais

Após a ozonização das amostras de efluente enriquecido com 0,82 e 10,86 g.L⁻¹ de Ni nas condições ideais (conforme descrito no item 4.2.5) foram obtidos precipitados com 0,65 e 0,67 g, respectivamente. A Figura 26 mostra o aspecto dessas amostras.

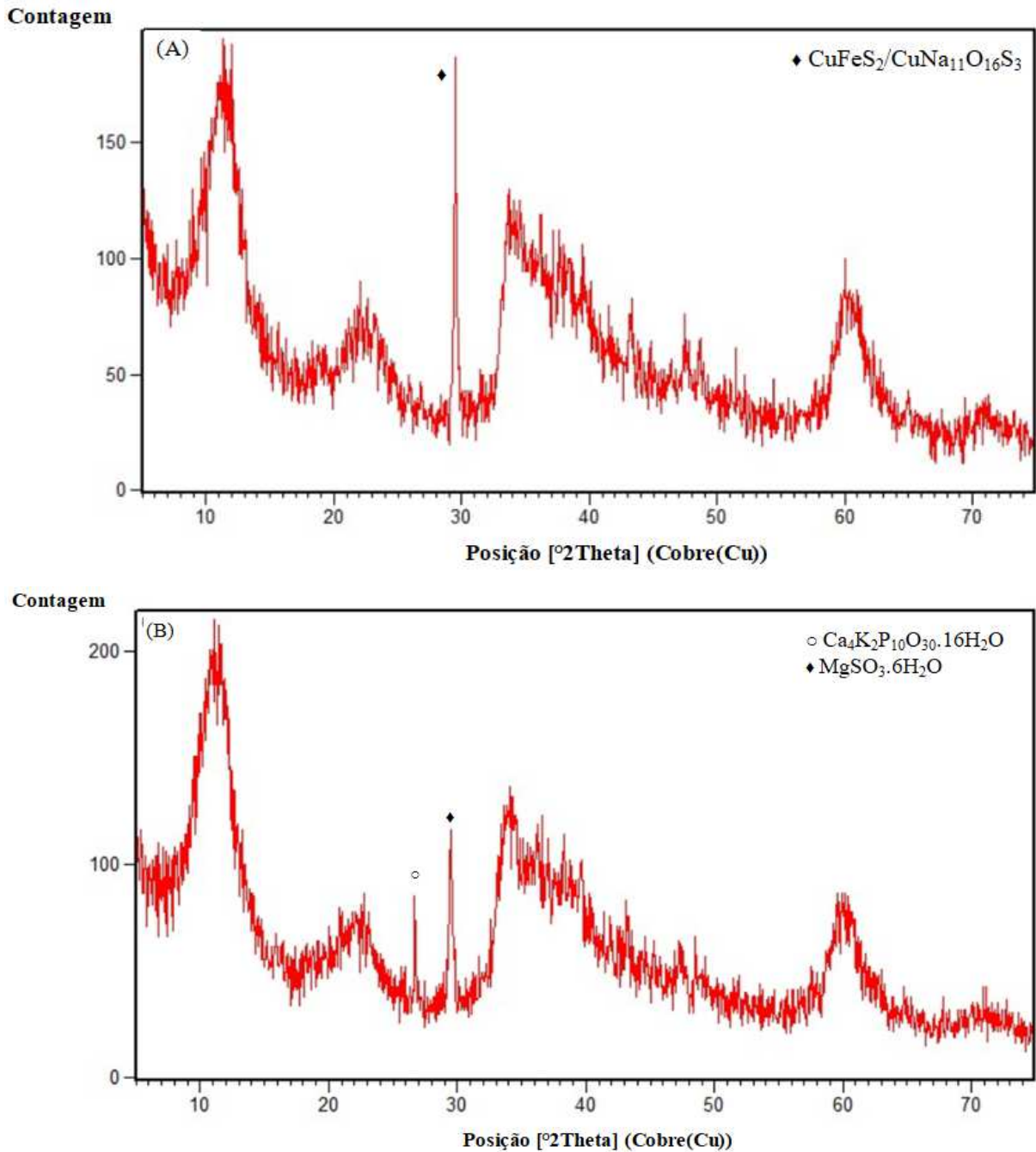
Figura 26 - Aspecto dos precipitados obtidos após a ozonização das amostras de efluente enriquecido com 0,82 e 10,86 g.L⁻¹ de Ni, nas condições experimentais ideais.



Fonte: Autoria própria (2019).

Na Figura 27 são apresentados os resultados relativos à caracterização das amostras através da técnica de DRX. Observa-se que ambas as amostras sólidas obtidas (após a ozonização do efluente enriquecido) apresentam estrutura majoritariamente amorfa, o que dificulta a identificação dos metais que foram removidos durante o tratamento. A característica amorfa de precipitados gerados após o tratamento de ozonização também foi observada por Ichlas et al. (2020). Nesse estudo, uma amostra sólida de processamento de níquel laterítico (lixiviada com H₂SO₄ e contendo inicialmente 45,1% de Ni, 2,2% de Co, 3,4% de Mn e 1,17% de Mg) foi ozonizada e posteriormente analisada via DRX. Segundo os autores, as espécies de Mn, Co e Ni não foram detectadas no difratograma, em razão de sua estrutura amorfa.

Figura 27 - Difratomogramas das amostras sólidas obtidas após a ozonização do efluente enriquecido com (A) $0,82 \text{ g.L}^{-1}$ e (B) $10,86 \text{ g.L}^{-1}$ de Ni.



Fonte: Autoria própria (2020).

Apesar de sua amorficidade, as amostras sólidas obtidas após a ozonização do efluente enriquecido com $0,82 \text{ g.L}^{-1}$ e $10,86 \text{ g.L}^{-1}$ de Ni apresentaram, respectivamente, um e dois picos de difração correspondentes à compostos cristalinos. Na amostra sólida referente ao efluente ozonizado e enriquecido com $0,82 \text{ g.L}^{-1}$ de níquel foi identificado o pico $2\theta = 29,50^{\circ}$, que segundo as fichas de informações cristalográficas COD 1010318 e 1534533

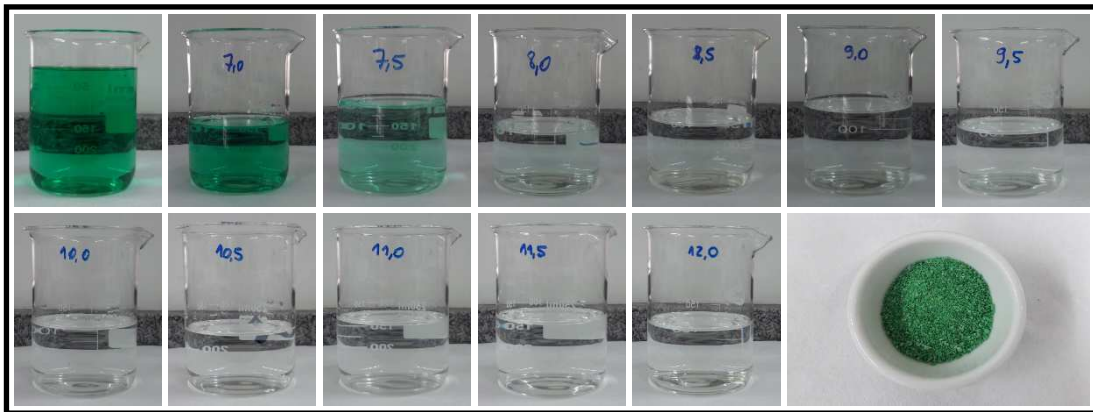
corresponde, respectivamente, às redes cristalinas do sulfeto de cobre e ferro (CuFeS_2) tetragonal e do $\text{CuNa}_{11}\text{O}_{16}\text{S}_3$ que é um óxido-sulfato de cobre trivalente de estrutura ortorrômbica (COD, 2019). No caso da amostra sólida obtida após a ozonização do efluente enriquecido com $10,86 \text{ g.L}^{-1}$ de Ni, foi possível identificar os picos de difração $2\theta = 26,70^\circ$ e $29,50^\circ$, que correspondem, respectivamente ao cálcio-potássio ciclodecafosfato hexadecahidratado ($\text{Ca}_4\text{K}_2\text{P}_{10}\text{O}_{30}\cdot 16\text{H}_2\text{O}$, com estrutura ortorrômbica, indexado à ficha COD 1007233) e ao sulfato de magnésio hexahidratado ($\text{MgSO}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, com estrutura cristalina trigonal, indexado à ficha COD 1100103).

Os resultados estão em concordância com os obtidos após a análise via ICP-OES das amostras líquidas de efluente ozonizado e enriquecido, onde foram observadas remoções de todos os elementos químicos identificados nos difratogramas (conforme Tabela 15 - APÊNDICE A). Destes, o único metal identificado nas análises de DRX foi o cobre, que segundo os diagramas *Pourbaix* apresentados no item 4.2.4 estava presente no efluente bruto sob a forma de $\text{Cu}_{(\text{cr})}$, tendo sido removido após a ozonização como Cu_2O . Comparando-se os compostos de cobre identificados na amostra sólida (CuFeS_2 e $\text{CuNa}_{11}\text{O}_{16}\text{S}_3$) com a espécie precursora prevista no diagrama *Pourbaix* ($\text{Cu}_{(\text{cr})}$), observa-se que o metal sofreu oxidação, seja na previsão fornecida pelo diagrama quanto na realidade (sendo o N_{OX} do cobre igual a +2 e +3 nos compostos CuFeS_2 e $\text{CuNa}_{11}\text{O}_{16}\text{S}_3$, respectivamente). Entretanto, observou-se que além de sofrer oxidação, o cobre associou-se a outros elementos químicos durante o processo de ozonização. Esse resultado demonstra que, na análise de matrizes complexas, como o efluente em questão, a interpretação individual dos diagramas *Pourbaix* (sistema Metal- H_2O) é insuficiente para prever em qual forma a espécie metálica irá precipitar, uma vez que o diagrama não prevê as inter-relações que ocorrem entre os vários íons metálicos presentes no efluente (conforme discussão no item 4.2.4).

4.3 Etapa 3. Estudo da precipitação do níquel em diferentes valores de pH

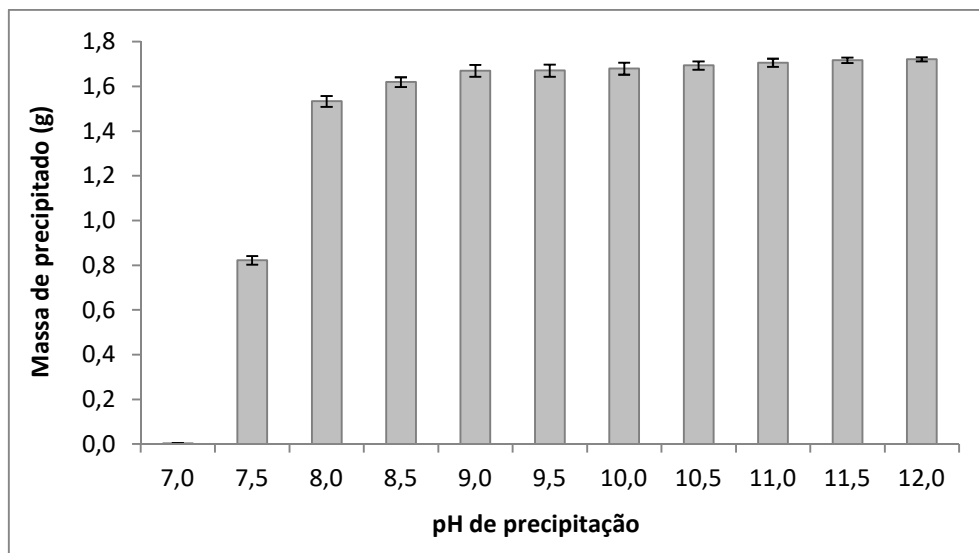
As Figuras 28 e 29 mostram, respectivamente, o aspecto das amostras líquidas e sólida obtidas após os ensaios de precipitação (realizados a partir do efluente enriquecido/ozonizado, com concentração inicial de $10,97 \text{ g.L}^{-1}$ Ni e pH 6,84) e as massas médias de precipitado relacionadas a cada pH avaliado.

Figura 28 - Aspecto das amostras de efluente antes e após os ensaios de precipitação do níquel (pH 7,00 a 12,00) e da amostra sólida obtida no pH ideal de precipitação.



Fonte: Autoria própria (2019).

Figura 29 - Massas médias de precipitado obtidas após os ensaios.



Fonte: Autoria própria (2019).

Os resultados apresentados na Figura 29 evidenciam que a elevação do pH da solução é acompanhada pelo aumento gradual da massa média de precipitado, com a obtenção de $0,004 \pm 0,00$ a $1,62 \pm 0,02$ g de precipitado em pH 7,00 a 8,50 e de $1,67 \pm 0,03$ a $1,72 \pm 0,03$ g em pH 9,00 a 12,00, respectivamente. Nessa última faixa de pH, onde foram observadas as maiores massas de precipitado, a concentração de níquel em solução após os ensaios de precipitação variou de 7,71 a $0,07 \text{ mg.L}^{-1}$, correspondendo a percentuais de remoção de 99,93 e 99,99% de níquel, respectivamente.

Comparando-se os resultados experimentais obtidos nessa etapa com o diagrama de solubilidade *versus* pH do níquel (Figura 5, item 2.3.1), observa-se que ocorreu uma pequena

alteração do ponto de solubilidade mínima do metal, de pH 10,30 (previsto no diagrama) para 12,00. De acordo com Vivas et al. (2019), diferenças na relação de solubilidade-pH de efluentes reais em comparação com as curvas de precipitação teórica podem ser atribuídas a alguns fatores de interação, como metais e outros componentes dissolvidos nas águas residuais reais, que podem afetar a solubilidade do composto alvo.

A faixa de pH ideal verificada experimentalmente nesse estudo é semelhante aos valores de pH apontados por Zainuddin et al.(2019), Liang et al. (2019), Kaur et al. (2018), Mozena (2018) e Song e Zhao (2018), conforme detalhamento apresentado na Tabela 12.

Tabela 12 - Valores de pH ótimo para a precipitação do níquel (utilizando NaOH como agente precipitante), similares aos obtidos no presente estudo.

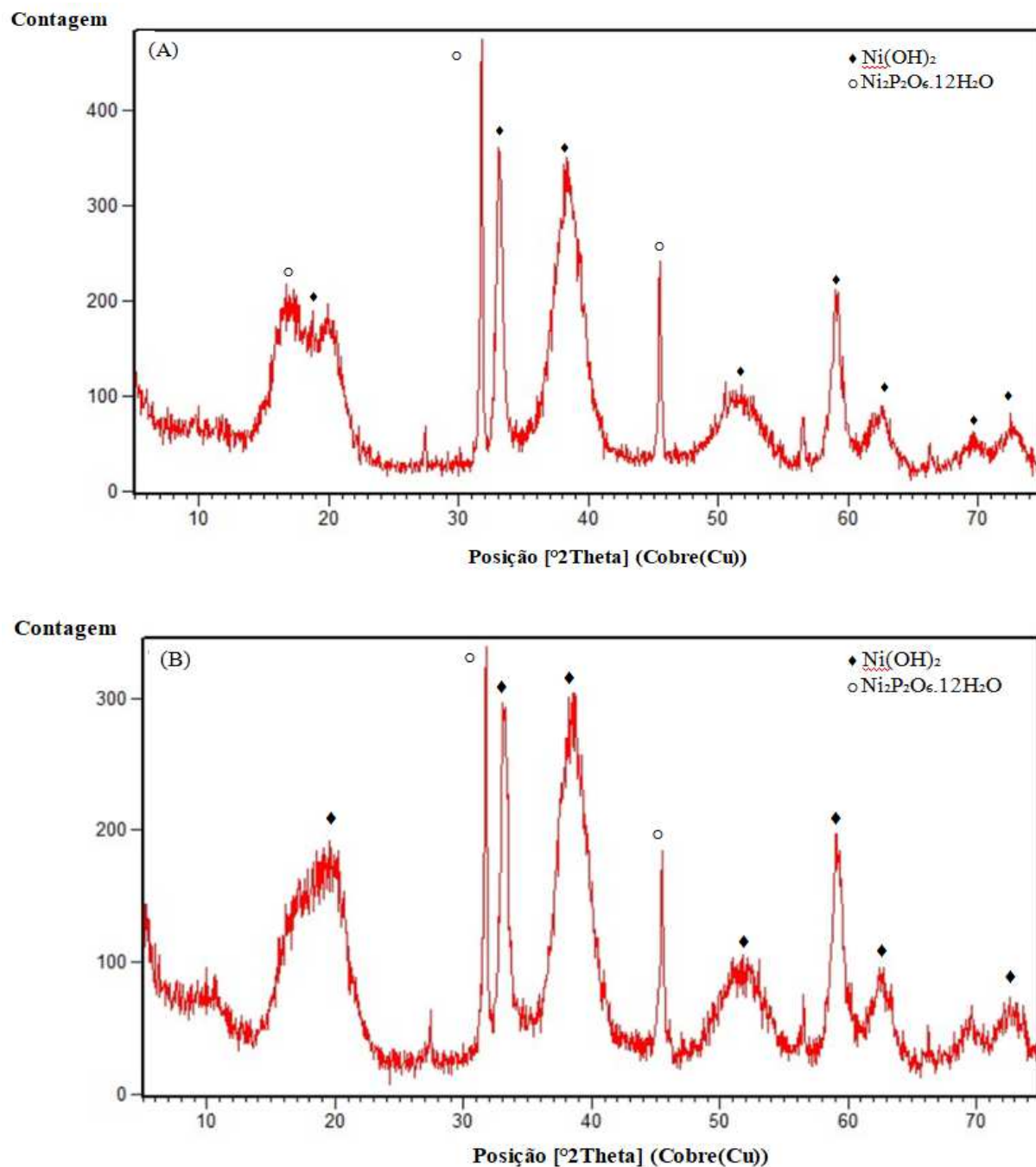
Matriz	Concentração inicial de Ni	pH ótimo de precipitação do Ni	Remoção (%)	Referência
Efluente galvânico real (Banho de niquelagem)	1,06 mg.L ⁻¹	10,00 a 10,50	65,79	Zainuddin et al.(2019)
Efluente galvânico real (Banho ácido)	12,32 mg.L ⁻¹	10,00 a 10,50	76,66	Zainuddin et al.(2019)
Solução sintética de Ni(II)-citrato	0,001 mol.L ⁻¹	11,00	99,90	Liang et al. (2019)
Efluente de drenagem ácida de mina	1,54 mg.L ⁻¹	9,46	96,80	Kaur et al. (2018)
Solução ácida de rejeito de mina	6,44 mg.L ⁻¹	10,85	84,00	Mozena (2018)
Efluente sintético de recuperação de baterias de lítio	0,25 g.L ⁻¹	12,11	99,90	Song e Zhao (2018)
Efluente galvânico real (ozonizado enriquecido)	10,97 g.L ⁻¹	9,00 a 12,00	99,93 a 99,99	Presente estudo

Fonte: Autoria própria (2019); Kaur et al. (2018); Liang et al. (2019); Mozena (2018); Song e Zhao (2018); Zainuddin et al. (2019).

Na Figura 30 são apresentados os difratogramas relativos às amostras sólidas obtidas após os ensaios de precipitação realizados em pH 9,00 e 12,00. Apesar de terem sido identificados nas análises de ICP-OES alguns contaminantes que não foram totalmente eliminados durante o tratamento de ozonização (especialmente Al, Pb, Co, Mg, Na, S e Ca, conforme Tabela 16 - ANEXO A), não foi possível identificar nos difratogramas espécies

contendo esses elementos químicos. Em contrapartida, os difratogramas indicam que as amostras eram compostas principalmente por $\text{Ni}(\text{OH})_2$, com traços de $\text{Ni}_2\text{P}_2\text{O}_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$.

Figura 30 - Difratogramas relativos às amostras de precipitado de níquel obtidas em pH 9,00 (A) e 12,00 (B).



Fonte: Autoria própria (2020).

Os difratogramas obtidos para as amostras de níquel precipitado em pH 9,00 e 12,00 são muito similares, no que diz respeito à intensidade, posição dos picos de difração e baixa

cristalinidade apresentada. Para a amostra relativa ao pH 9,00, os picos de difração $2\theta = 19,50^\circ, 33,11^\circ, 38,89^\circ, 52,10^\circ, 59,09^\circ, 62,92^\circ, 69,50^\circ, 72,88^\circ$ relacionam-se ao $\text{Ni}(\text{OH})_2$, enquanto que os picos $2\theta = 16,41^\circ, 31,90^\circ, 45,44^\circ$ indicam a presença de $\text{Ni}_2\text{P}_2\text{O}_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. Para a amostra obtida em pH 12,00, o $\text{Ni}(\text{OH})_2$ está associado aos picos de difração $2\theta = 19,43^\circ, 32,90^\circ, 38,48^\circ, 52,27^\circ, 59,30^\circ, 63,17^\circ$ e $72,85^\circ$, enquanto que o $\text{Ni}_2\text{P}_2\text{O}_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ foi identificado nos picos $2\theta = 31,56^\circ$ e $45,38^\circ$. Os difratogramas apresentados na Figura 29 foram indexados às fichas cristalográficas COD 1011134 ($\text{Ni}(\text{OH})_2$ /Theophrastita trigonal/eixos hexagonais) e COD 1534857 ($\text{Ni}_2\text{P}_2\text{O}_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ortorrômbico). Observou-se a similaridade entre os difratogramas obtidos para o $\text{Ni}(\text{OH})_2$ no presente estudo e os apresentados nas pesquisas de Yousefi et al. (2016), Li et al. (2019) e Ichlas et al. (2020).

A partir dos resultados das análises realizadas, considerou-se o pH 12,00 como o valor ótimo para precipitação do níquel contido na amostra de efluente, visto que nesse pH obteve-se a maior massa de precipitado ($1,72 \pm 0,00$ g de $\text{Ni}(\text{OH})_2$) e a menor concentração de níquel na amostra líquida, permitindo atender aos limites previstos nas legislações pertinentes. Entretanto, no tratamento de efluentes de niquelagem mais diluídos, pode ser adotado um valor de pH inferior, considerando faixa estabelecida como ideal nesse estudo (pH 9,00 a 12,00).

4.4 Etapa 4. Caracterização do efluente tratado

A Tabela 13 apresenta os resultados relativos à caracterização do efluente tratado nas condições ideais identificadas nesse estudo (potência do ozonizador: 40%; tempo de tratamento: 30 minutos; consumo de O_3 de 1,28 a 7,09 $\text{mg} \cdot \text{min}^{-1}$; pH de precipitação: 12,00). São listados também os resultados obtidos durante a análise do efluente bruto, para avaliação da eficiência do tratamento.

Tabela 13 - Caracterização do efluente tratado, com relação aos parâmetros físico-químicos avaliados e comparativo com os resultados obtidos para o efluente bruto.

Parâmetro	Efluente bruto	Efluente tratado (condições ideais)
Condutividade ($\text{mS} \cdot \text{cm}^{-1}$)	2,78	24,70
pH	7,44	12,00
Potencial de Oxidação-Redução (V)	+ 0,167	-0,06
Turbidez (NTU)	668,00	3,53

* n.e: valor não especificado.

Fonte: Autoria própria (2019).

Os resultados listados na Tabela 13 indicam que o tratamento foi eficaz na remoção de turbidez (99,47%), o que se reflete na redução das concentrações de metais e outros elementos químicos no efluente tratado. Observou-se também um aumento significativo entre a condutividade inicial e final do efluente (de 2,78 a 24,70 mS.cm⁻¹). A condutividade da água aumenta à medida que mais sólidos dissolvidos são adicionados ao meio aquoso (CETESB, 2014). Os sólidos, por sua vez, dissociam-se em ânions e cátions, tornando a condutividade diretamente proporcional à concentração iônica (LACERDA et al., 2015). O comportamento observado pode ser justificado considerando-se que, embora a maior parcela de contaminantes tenha sido removida do efluente durante os tratamentos propostos, na etapa de precipitação química foram adicionados volumes consideráveis de hidróxido de sódio (NaOH), com o objetivo de alcalinizar o meio aquoso e possibilitar a precipitação do níquel, sob a forma de hidróxido. Nesse processo, o NaOH dissocia-se, aumentando a concentração iônica do efluente e, por conseguinte, a condutividade medida.

No que se refere ao parâmetro pH, há a necessidade de realizar-se um novo ajuste antes do lançamento do efluente tratado nos corpos d'água, uma vez que o tratamento proposto exigiu um pH acima do permitido nas legislações ambientais⁴ para a remoção completa dos metais pesados e outros elementos químicos presentes originalmente no efluente.

Outro aspecto observado foi a alteração do potencial de oxidação-redução do efluente tratado, de uma condição oxidante (+ 0,167 V, no efluente bruto) para redutora (- 0,06 V). Segundo Ryan (2014) e Batnasan, Haga e Shibayama (2018), condições redutoras são favorecidas pela adição de alcalinizantes ao efluente (como o NaOH), visando a precipitação dos metais em solução, uma vez que sistemas caracterizados por valores de pH elevados e E_H baixos facilitam a precipitação de metais em solução. Na Tabela 14 é apresentada a caracterização do efluente tratado, no que concerne à presença de níquel e outros metais pesados/elementos químicos, o comparativo dos resultados obtidos com os limites máximos previstos nas Resoluções CONAMA 430/2011 e CONSEMA 355/2017 e os resultados da análise do efluente bruto, para avaliação da eficiência do tratamento.

⁴Que preveem um pH na faixa de 5,00 e 9,00 (Res. CONAMA nº 430/2011) e entre 6,00 e 9,00 (Res. CONSEMA nº 355/2017) para lançamento de efluentes industriais nos corpos d'água.

Tabela 14 - Caracterização do efluente tratado (com relação a presença de níquel e outros metais/elementos químicos), comparativo com os limites máximos previstos nas legislações vigentes e com os resultados obtidos na caracterização do efluente bruto.

Parâmetro	Efluente Bruto (mg.L⁻¹)	Efluente tratado, nas condições ideais (mg.L⁻¹)	Resolução CONAMA 430/2011*	Resolução CONSEMA 355/2017*
Alumínio total	11,22	0,32	n.e.*	10,00
Arsênio total	0,03	< 0,02	0,50	0,10
Bário total	0,07	0,04	5,00	5,00
Cádmio total	<0,001	< 0,002	0,20	0,10
Cálcio total	57,43	1,01	n.e.*	n.e.*
Chumbo total	0,16	< 0,02	0,50	0,20
Cobalto total	0,05	< 0,003	n.e.*	0,50
Cobre total	0,29	0,01	1,00	0,50
Cromo total	1,03	< 0,004	n.e.*	0,50
Enxofre total	47,83	37,42	n.e.*	n.e.*
Ferro total	34,01	< 0,04	15,00	10,00
Fósforo total	0,87	0,10	n.e.*	n.e.*
Magnésio total	122,35	0,72	n.e.*	n.e.*
Manganês total	0,70	< 0,03	1,00	1,00
Níquel total	348,45	0,07	2,00	1,00
Potássio total	7,21	17,88	n.e.*	n.e.*
Selênio total	0,05	< 0,03	0,30	0,05
Sódio total	193,09	5319,54	n.e.*	n.e.*
Vanádio total	0,04	< 0,002	n.e.*	1,00
Zinco total	0,20	< 0,02	5,00	2,00

n.e.: Não especificado.

*Em comparação com os resultados relativos ao efluente bruto, apresentados na Tabela 9 (item 4.1).

Fonte: Autoria própria (2019).

Os resultados apresentados na Tabela 14 evidenciam que nas condições experimentais ideais, os tratamentos propostos foram eficazes na remoção de todos os metais pesados e demais elementos químicos presentes no efluente galvânico, permitindo que fosse possível adequá-lo às concentrações máximas previstas nas Resoluções CONAMA 430/2011 e CONSEMA 355/2017, para lançamento de efluentes industriais nos corpos d'água. Dentre os metais pesados avaliados, merece destaque o elevado percentual de remoção obtido para o níquel (acima de 99,9 %).

Em comparação com o efluente bruto foram observadas elevações consideráveis nas concentrações de potássio e sódio no efluente tratado. Com relação ao potássio, acredita-se que possa ter ocorrido uma eventual contaminação do hidróxido de sódio empregado na neutralização do efluente enriquecido e ozonizado (10,86 g.L⁻¹ de Ni), pois esse

comportamento somente foi observado na amostra de efluente que teve o pH ajustado para precipitação de níquel. O aumento da concentração de sódio no meio aquoso após os tratamentos foi ocasionada em razão da adição de $\text{NaOH } 1 \text{ mol.L}^{-1}$, utilizado como agente precipitante do níquel em solução.

A Figura 31 mostra o aspecto do efluente galvânico durante as etapas de tratamento realizadas nesse estudo, iniciando pela amostra em seu estado natural até a obtenção do efluente tratado.

Figura 31 - Aspecto da amostra de efluente nas diferentes fases do estudo. Efluente bruto (à esquerda); efluente ozonizado e enriquecido com $10,86 \text{ g.L}^{-1}$ de níquel (centro); efluente tratado, após ensaio de precipitação em pH 12,00 (à direita).



Fonte: Autoria própria (2019).

4.5 Etapa 5. Produção de sulfato de níquel (NiSO_4)

A Figura 32 mostra o aspecto dos precipitados obtidos nas diferentes fases de produção do sulfato de níquel (II) (NiSO_4).

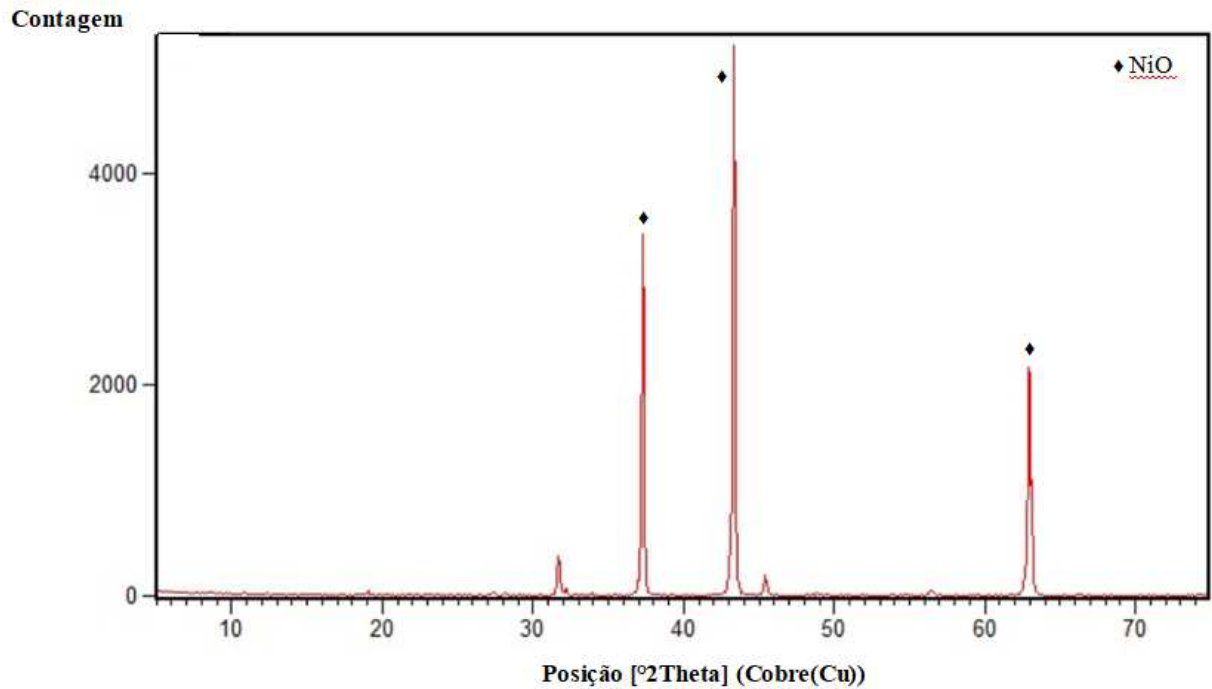
Figura 32 - Precipitados relacionados a calcinação da amostra de $\text{Ni(OH)}_2/\text{Ni}_2\text{P}_2\text{O}_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ convertida em NiO (A); no ensaio de produção de NiSO_4 antes da secagem (B); e no ensaio de produção de NiSO_4 após a secagem (C).



Fonte: Autoria própria (2019).

Após a calcinação de 10 g de precipitado de níquel ($\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{Ni}_2\text{P}_2\text{O}_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$), nas condições descritas no item 3.6.1), foram obtidos 7,22 g de precipitado de coloração verde escuro (representando uma perda de 27,79%). Na Figura 33 é apresentado o difratograma obtido para a amostra de $\text{Ni}(\text{OH})_2 / \text{Ni}_2\text{P}_2\text{O}_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ calcinado.

Figura 33 - Difratograma obtido para a amostra de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ e $\text{Ni}_2\text{P}_2\text{O}_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ calcinado.

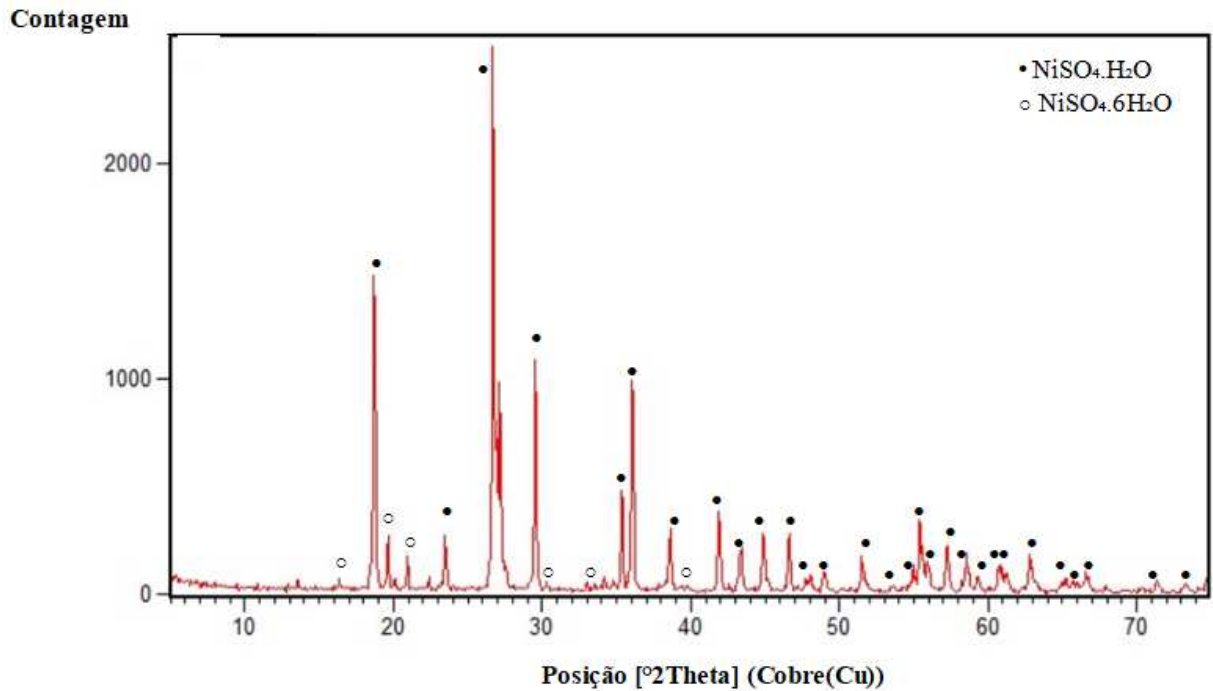


Fonte: Autoria própria (2020).

Os principais picos de difração identificados na Figura 33 ($2\theta = 37,29^\circ$, $43,33^\circ$ e $62,96^\circ$) são característicos do óxido de níquel (NiO), conforme dados cristalográficos da ficha COD 1526380. Correspondem à rede cristalina trigonal do composto e estão associados aos planos cristalográficos (101), (102) e (110) (COD, 2019). Difratogramas similares ao obtido para o NiO no presente estudo foram observados nas pesquisas de Kundu e Liu (2015) e Varunkumar et al. (2017).

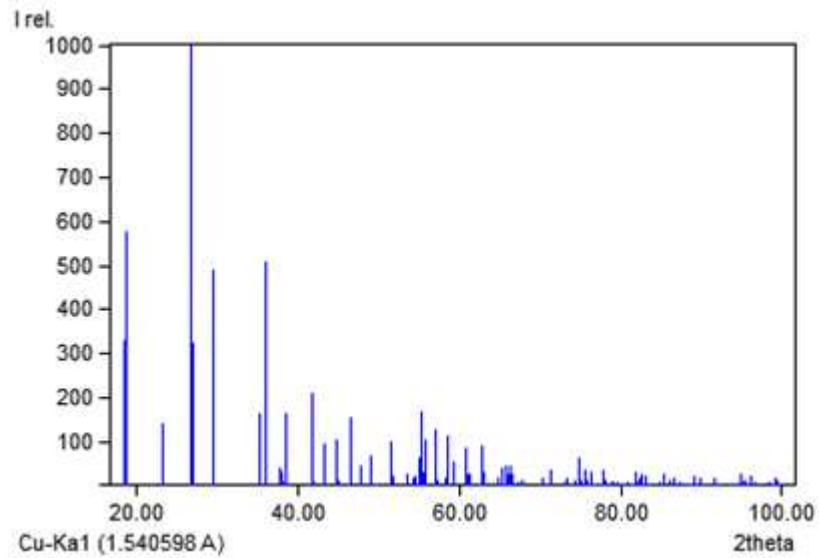
A análise da viabilidade de produção de NiSO_4 foi realizada considerando-se o precipitado obtido a partir da reação entre o óxido de níquel (NiO, caracterizado na Figura 34) e ácido sulfúrico (H_2SO_4) 98%. Nessa etapa foram obtidos 9,33 g de precipitado (após secagem), de coloração verde claro. A Figura 34 mostra o difratograma obtido para a amostra sólida em questão.

Figura 34 - Difratoograma obtido para a amostra referente ao produto de reação entre o NiO produzido e H₂SO₄ 98%.



Fonte: Autoria própria (2020).

O difratograma apresentado na Figura 34 indica a presença de vinte e nove picos de difração característicos do sulfato de níquel hidratado (NiSO₄.H₂O) de estrutura monoclinica ($2\theta = 18,67^\circ, 23,45^\circ, 27,05^\circ, 29,49^\circ, 35,32^\circ, 36,03^\circ, 38,56^\circ, 42,17^\circ, 43,31^\circ, 45,20^\circ, 46,58^\circ, 48,00^\circ, 48,95^\circ, 51,82^\circ, 53,54^\circ, 54,92^\circ, 55,41^\circ, 55,89^\circ, 57,22^\circ, 58,52^\circ, 59,28^\circ, 61,18^\circ, 61,55^\circ, 62,80^\circ, 65,14^\circ, 65,91^\circ, 67,44^\circ, 71,15^\circ$ e $73,67^\circ$), indexados à ficha cristalográfica COD 9009372. Observou-se ainda a presença de 6 picos de difração relacionados ao sulfato de níquel hexahidratado ($2\theta = 16,34^\circ, 19,57^\circ, 20,88^\circ, 30,28^\circ, 32,97^\circ$ e $39,54^\circ$), de estrutura tetragonal, associado a ficha de informações cristalográficas COD 9011289. A Figura 35 apresenta o difratograma padrão do sulfato de níquel hidratado (NiSO₄.H₂O) puro, para fins de comparação de resultados.

Figura 35 - Difratoograma do $\text{NiSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ puro.

Comparando-se o difratograma obtido para o $\text{NiSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ com a Figura 35, constata-se que o precipitado obtido ao final dos tratamentos é formado unicamente por sulfato de níquel, com variações relacionadas apenas ao grau de hidratação do composto. Esse resultado atesta o elevado grau de pureza do sulfato de níquel produzido e a viabilidade dos tratamentos propostos nesse estudo para a recuperação de níquel.

5 CONCLUSÕES

O presente estudo teve como objetivo principal avaliar os processos combinados de ozonização e precipitação química no tratamento de um efluente galvanico gerado por uma indústria do ramo metal-mecânico, visando a recuperação, purificação e reaproveitamento de níquel. Além disso, avaliou-se a eficiência do processo de ozonização na purificação do níquel e o comportamento de precipitação desse metal em diferentes valores de pH, visando identificar a faixa ideal para sua recuperação e posterior adequação do efluente galvanico tratado aos padrões estabelecidos pela legislação vigente (Resoluções CONAMA nº 430/2011 e CONSEMA nº 355/2017). Por fim, foi investigada a viabilidade de produção de sulfato de níquel (II) (NiSO_4) com elevado grau de pureza, a partir do precipitado obtido ao final dos tratamentos propostos.

Através dos ensaios de ozonização e de determinação do teor de níquel das amostras ozonizadas identificou-se que 30 minutos de tratamento em uma potência de 40% são suficientes para a remoção da maioria dos metais contaminantes presentes originalmente no efluente galvanico. Nessas condições operacionais, consideradas ideais, foram consumidos de 1,28 a 7,09 $\text{mg}\cdot\text{min}^{-1}$ de O_3 . A análise da influência da concentração de níquel na remoção de contaminantes indicou uma maior remoção de metais na amostra com menor teor de níquel (0,82 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ de Ni), em comparação com a amostra enriquecida com 10,86 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ de Ni, sugerindo que o aumento da disponibilidade de níquel no meio aquoso pode ocasionar um incremento na taxa de O_3 consumido, levando a tempos de reação superiores para a remoção total de contaminantes. Após a ozonização observaram-se perdas de níquel na ordem de 33,80% e 2,17%, nas amostras enriquecidas com 0,82 e 10,86 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ de Ni, respectivamente.

As amostras sólidas obtidas a partir da ozonização do efluente enriquecido apresentaram estrutura majoritariamente amorfa, sendo possível identificar as presenças de sulfeto de cobre e ferro (CuFeS_2) e de óxido-sulfato de cobre trivalente ($\text{CuNa}_{11}\text{O}_{16}\text{S}_3$) (na amostra enriquecida com 0,82 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ de Ni), sulfato de magnésio hexahidratado ($\text{MgSO}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$) e cálcio-potássio ciclodecafosfato hexadecahidratado ($\text{Ca}_4\text{K}_2\text{P}_{10}\text{O}_{30}\cdot 16\text{H}_2\text{O}$) (na amostra enriquecida com 10,86 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ de Ni). A comparação desses resultados com o Diagrama *Pourbaix* do cobre (único metal identificado na amostra sólida, devido a característica quase totalmente amorfa do precipitado) indicou que os diagramas são uma alternativa válida para a determinação de quais metais sofrem oxidação após o processo de ozonização. Entretanto, os resultados evidenciaram que na avaliação de matrizes complexas (como o efluente galvanico objeto de estudo), a interpretação exclusiva dos diagramas *Pourbaix* é insuficiente para prever

as associações que ocorrem entre o metal oxidado e outros elementos químicos durante a ozonização, pois os diagramas não consideram as inter-relações entre íons metálicos e outras espécies químicas presentes no efluente no decorrer do tratamento, fornecendo uma visão parcial de cada interação.

O estudo da precipitação do níquel em diferentes valores de pH demonstrou que a faixa ideal para recuperação do metal foi de 9,00 a 12,00, onde foi possível remover 99,93 e 99,99% do níquel contido no efluente. Nessa faixa de pH foram obtidos de $1,67 \pm 0,03$ a $1,72 \pm 0,00$ g de precipitado, composto principalmente por $\text{Ni}(\text{OH})_2$, com traços de $\text{Ni}_2\text{P}_2\text{O}_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. A produção de sulfato de níquel (NiSO_4) a partir do níquel recuperado mostrou ser viável, visto que ao final dos processos foi obtido um precipitado puro, que pode ser utilizado nos banhos de niquelagem realizados pelas indústrias metal-mecânicas.

Diante desse contexto, conclui-se que o tratamento de ozonização foi eficaz na remoção dos metais pesados e de outros elementos químicos contaminantes contidos no efluente galvanico, enquanto que a precipitação química possibilitou recuperar o níquel purificado, produto base para a fabricação do sulfato de níquel (NiSO_4). O elevado grau de pureza do NiSO_4 produzido com o níquel recuperado permite que este seja empregado nos processos galvanicos realizados por indústrias do ramo metal-mecânico, reduzindo o impacto ambiental gerado pelo descarte de elevados volumes de lodo tóxico e proporcionando economia às indústrias (no que concerne à compra do reagente e à redução do custo relacionado a disposição do lodo em aterros licenciados). Além desse aspecto, após os tratamentos combinados de ozonização e precipitação química foi possível adequar o efluente galvanico às concentrações máximas previstas nas Resoluções CONAMA 430/2011 e CONSEMA 355/2017, para lançamento de efluentes industriais nos corpos d'água.

Assim, a maior contribuição desse estudo foi a apresentação de uma alternativa promissora para o tratamento integral de efluentes galvanicos, que possibilita a recuperação de um metal de alto valor agregado (que convencionalmente seria descartado sob a forma de lodo), transformando-o novamente em matéria-prima para aplicação nos processos galvanicos e reduzindo os impactos ambientais associados à essa atividade.

5.1 Sugestões para trabalhos futuros

Na sequência são listadas algumas sugestões para trabalhos futuros:

- Realizar um estudo aprofundado de viabilidade econômica dos processos combinados de ozonização e precipitação química visando a recuperação, purificação e reutilização de níquel sob a forma de NiSO_4 ;
- Avaliar a eficiência dos processos combinados de $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$, O_3/UV e $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ na remoção de metais contaminantes contidos em efluentes galvânicos, com o objetivo de reduzir ainda mais o tempo de reação necessário para purificação do níquel;
- Realizar o tratamento combinado proposto nesse estudo (ozonização e precipitação química) em escala piloto, utilizando o sulfato de níquel (NiSO_4) produzido com o níquel recuperado e purificado em banhos galvânicos.

REFERÊNCIAS

- ABDEL-RAOUF, M. E.; MAYSOUR, N. E.; FARAG, R. K.; ABDUL-RAHEIM, M. Wastewater treatment methodologies, review article. **International Journal of Environment & Agricultural Science**, v. 3, n. 1, p. 1-25, 2019.
- AGHAZADEH, M.; RASHIDI, A.; GANJALI, M. R.; MARAGHEH, M. G. Nickel oxide nano-rods/plates as a high performance electrode materials for supercapacitors; electrosynthesis and evolution of charge storage ability. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 11, n. 1, p. 11002-11015, 2016.
- AKAR, S.; LORESTANI, B.; SOBHANARDAKANI, S.; CHERAGHI, M.; MORADI, O. Surveying the efficiency of *Platanus orientalis* bark as biosorbent for Ni and Cr (VI) removal from plating wastewater as a real sample. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 191, n. 1, p. 373, 2019.
- ALBUQUERQUE, L. F. **Estudo da oxidação do metabissulfito de sódio contido no efluente da carcinicultura**. 2005. 98 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2005. Disponível em: <<https://repositorio.ufrn.br/jspui/bitstream/123456789/15759/1/LianaFA.pdf>>. Acesso em 20 mar. 2018.
- ALI, A.; WAHID, F.; GUO, D. Bio-processing of mining solid waste and resource recovery. *In*: KUMAR, S.; ZHANG, Z.; AWASTHI, M. K.; LI, R. (Org.). **Biological processing of solid waste**. Boca Raton, FL: CRC Press, 2019. p. 169-183.
- AMEEN, N.; AMJAD, M.; MURTAZA, B.; ABBAS, G.; SHAHID, M.; IMRAN, M.; NAEEM, M. A.; NIAZI, N. K. Biogeochemical behaviour of nickel under different abiotic stresses: toxicity and detoxification mechanisms in plants. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 26, n. 1, p. 10496-10519, 2019.
- AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION (APHA), AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION (AWWA), WATER ENVIRONMENT FEDERATION (WEF). **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. 22. ed. Washington, DC: Apha, Awwa, Wef, 2012.
- ANDRADE, M. L. A.; CUNHA, L. M. D. S.; GANDRA, G. T.; RIBEIRO, C. C. **Níquel: novos parâmetros de desenvolvimento**. 1. ed. Rio de Janeiro, RJ: Bndes, 2000.
- ANGIOLETTO, E.; CARVALHO, E. F. U.; BIAZINI FILHO, F. L.; LAGE FILHO, F. A.; RIELLA, H. G.; SANTOS, I.; DEPINTOR, J. C.; BOSCOV, M. E. G.; MENASCE, S. **Ozônio na recuperação de solos e recursos hídricos contaminados por mineração**. 1. ed. Criciúma, SC: Unesc, 2016.
- ARA, T.; BASHIR, R.; CHISTI H.; RANGREEZ, T. A. Wastewater pollution from the industries. *In*: HUSSAIN, A.; AHMED, S. (Org.). **Advanced treatment techniques for industrial wastewater**. Hershey, PA: IGI Global, 2019. p. 98-113.

ARAÚJO, K. S.; MALPASS, G. R. P.; URIAS, P. M.; CUNHA, P. C. R. Processos oxidativos avançados: fundamentos e aplicações no tratamento de águas residuais e efluentes industriais. *In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GESTÃO AMBIENTAL, 5.*, 2014, Belo Horizonte. **Anais eletrônicos**. Disponível em: <<http://www.ibeas.org.br/congresso/congresso5.htm>>. Acesso em 15 mai. 2018.

ARMAROLI, J. G. **Nova abordagem de ozonizadores para tratamento de água e esgoto por descarga Corona**. 2007. 116 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Elétrica) - Universidade de São Paulo, São Carlos, 2007. Disponível em: <<http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/18/18154/tde-17122007-110339/pt-br.php>>. Acesso em 28 jul. 2019.

ASSALIN, M. R.; DURÁN, N. Novas tendências para aplicação de ozônio no tratamento de resíduos: ozonização catalítica. **Analytica**, v. 26, p. 76-86, 2007

ASSIRATI, D. M. **Desinfecção de efluentes de ETE com ozônio para uso agrícola**. 2005. 171 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2005. Disponível em: <<http://www.repositorio.unicamp.br/handle/REPOSIP/258245>>. Acesso em 24 jun. 2019.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **NBR 10004: resíduos sólidos: classificação**. Rio de Janeiro: ABNT, 2004.

AUGUGLIARO, V.; LODDO, V.; PALMISANO, L.; SCHIAVELLO, M. Performance of heterogeneous photocatalytic systems: influence of operational variables on photoactivity of aqueous suspension of TiO₂. **Journal of Catalysis**, v. 153, n. 1, p. 32-40, 1995.

AZMI, A. A.; JAI, J.; ZAMANHURI, N. A.; YAHYA, A. Precious metals recovery from electroplating wastewater: a review. **IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering**, v. 358, n. 1, p. 1-6, 2018.

BANCO CENTRAL DO BRASIL (BCB). **Cotação Dólar EUA em 13/03/2020**. 2020. Disponível em: <<https://www.bcb.gov.br>>. Acesso em: 13 mar. 2020.

BARQUILHA, C. E. R.; COSSICH, E. S.; TAVARES, C. R. G.; DA SILVA, E. A. Biosorption of nickel and copper ions from synthetic solution and electroplating effluent using fixed bed column of immobilized brown algae. **Journal of Water Process Engineering**, v. 32, n. 1, p. 100904, 2019.

BARROS, S. S. **Galvanoplastia: Controle ambiental no Brasil e na Alemanha, suas bases legais e tecnológicas**. 2016. 136 f. Dissertação (Mestrado em Meio Ambiente Urbano e Industrial) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2016. Disponível em: <<https://acervodigital.ufpr.br/handle/1884/47883>>. Acesso em 20 jul. 2019.

BASHA, C. A.; BHADRINARAYANA, N. S.; ANANTHARAMAN, N.; MEERA SHERIFFA BEGUM, K. M. Heavy metal removal from copper smelting effluent using electrochemical cylindrical flow reactor. **Journal of Hazardous Materials**, v. 152, n. 1, p. 71-78, 2008.

BATNASAN, A.; HAGA, K.; SHIBAYAMA, A. Recovery of valuable metals from waste printed circuit boards by using iodine-iodide leaching and precipitation. *In*: KIM, H.; WESSTROM, B.; ALAM, S.; OUCHI, T.; AZIMI, G.; NEELAMEGGHAM, N. R.; WANG, S.; GUAN, X. **Rare metal technology** 2018. Cham, CH: Springer Nature, 2018. p. 131-142.

BELTRÁN, F. J. **Ozone reaction kinetics for water and wastewater systems**. 1. ed. Florida, FL: Crc Press, 2003.

BENVENUTI, T. **Avaliação da eletrodialise no tratamento de efluentes de processos de eletrodeposição de níquel**. 2012. 130 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2012. Disponível em: <<https://lume.ufrgs.br/handle/10183/60652>>. Acesso em 12 mar. 2018.

BENVENUTI, T.; RODRIGUES, M. A. S.; ARENZON, A.; BERNARDES, A. M.; ZOPPAS-FERREIRA, J. Toxicity effects of nickel electroplating effluents treated by photoelectrooxidation in the industries of the Sinos River Basin. **Brazilian Journal of Biology**, v. 75, n. 2, p. S17-S24, 2015.

BERNAL SEGURA, A. A. **Indentificación de los focos de contaminación de la quebrada las Delicias mediante los índices de calidad del agua y su relación con el inventario de usos y usuarios**. 2019. 48 f. Monografía (Faculdade de Engenharia Ambiental) - Universidad Cooperativa de Colombia, Bogotá, 2019. Disponível em: <<https://repository.ucc.edu.co/handle/20.500.12494/15105>>. Acesso em 14 mar. 2020.

BERNARDES, A. M.; NÍQUEL, C. L. V.; SCHIANETZ, K.; SOARES, M. R. K.; SANTOS, M. K.; SCHNEIDER, V. E. **Manual de orientações básicas para a minimização de efluentes e resíduos na indústria galvânica**. 1. ed. Porto Alegre, RS: Senai, 2000.

BERNARDO, L. D. C. **Análise do uso racional da água em uma indústria do município de Sousa - PB**. 2019. 38 f. Dissertação (Mestrado em Sistemas Agroindustriais) - Universidade Federal de Campina Grande, Pombal, 2019. Disponível em: <<http://dspace.sti.ufcg.edu.br:8080/xmlui/handle/riufcg/7946>>. Acesso em 13 nov. 2019.

BITTENCOURT, C; DE PAULA, M. A. S. **Tratamento de águas e efluentes: fundamentos de saneamento ambiental e gestão de recursos hídricos**. 1. ed. São Paulo, SP: Saraiva, 2014.

BONI, D. M. **Avaliação da viabilidade de cistos de *Giardia* spp. e oocistos de *Cryptosporidium parvum* em água filtrada obtida após tratamento convencional com flotação e ozonização**. 2016. 205 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Hidráulica e Saneamento) - Universidade de São Paulo, São Carlos, 2016. Disponível em: <<https://teses.usp.br/teses/disponiveis/18/18138/tde-28032017-095459/pt-br.php>>. Acesso em 01 out. 2019.

BOYDEN, B. H.; NADOR, L.; ADDLEMAN, S.; JESTON, L. The economic pre-treatment of coal mine drainage water with caustic and ozone. **Water Science & Technology**, v. 76, n. 5, p. 1022-1034, 2017.

BRASIL. **Resolução Conama 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. Diário Oficial da

União, Brasília, DF, 16 mai. 2011. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res11/res43011.pdf>>. Acesso em 28 mar. 2018.

BUSINESS INSIDER. **Nickel price (03/13/2020)**. 2020a. Disponível em: <<https://markets.businessinsider.com/commodities/nickel-price>>. Acesso em: 13 mar. 2020.

BUSINESS INSIDER. **Copper price (03/13/2020)**. 2020b. Disponível em: <<https://markets.businessinsider.com/commodities/copper-price>>. Acesso em: 13 mar. 2020.

BUSINESS INSIDER. **Lead price (03/13/2020)**. 2020c. Disponível em: <<https://markets.businessinsider.com/commodities/lead-price>>. Acesso em: 13 mar. 2020.

BUXTON, G. V.; GREENSTOCK, C. L.; HELMAN, W. P.; ROSS, A. B. Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals ($\bullet\text{OH}/\bullet\text{O}$) in aqueous solution. **Journal of Physical and Chemical Reference Data**, v. 17, n. 2, p. 513-534, 1988.

CAMPOS, M. C. D. **Degradação de Gatifloxacina por processos oxidativos avançados**. 2018. 173 f. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2018. Disponível em: <<http://repositorio.unicamp.br/handle/REPOSIP/332070>>. Acesso em 02 out. 2019.

CAO, Y.; QIAN, X.; ZHANG, Y.; QU, G.; XIA, T.; GUO, X.; JIA, H.; WANG, T. Decomplexation of EDTA-chelated copper and removal of copper ions by non-thermal plasma oxidation/alkaline precipitation. **Chemical Engineering Journal**, v. 362, n. 1, p. 487-496, 2019.

CARRARA, S. M. C. M. **Estudos de viabilidade do reuso de efluentes líquidos gerados em processos de galvanoplastia por tratamento físico-químico**. 1997. 137 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1997. Disponível em: <<http://repositorio.unicamp.br/jspui/handle/REPOSIP/258474>>. Acesso em 18 abr. 2018.

CARVALHO, P. S. L.; MESQUITA, P. P. D.; OGANDO, L. D.; OLIVEIRA, R. P.; ARAÚJO, E. D. G. Panorama e tendências do mercado de níquel: estudo realizado em junho de 2015. **BNDES Setorial**. v. 42, p. 245-296, 2015.

CASTRO, E. P.; SILLOS, R. M. **Manual Técnico SurTec - Tratamentos de Superfícies**. 4. ed. São Bernardo do Campo, SP: SurTec do Brasil, 2012.

CAVALCANTI, J. E. W. **Manual de tratamento de efluentes industriais**. 1. ed. São Paulo, SP: Engenho, 2009.

CHAUDHRY, S.; GARG, S. Industrial wastewater pollution and advanced treatment techniques. In: HUSSAIN, A.; AHMED, S. (Org.). **Advanced treatment techniques for industrial wastewater**. Hershey, PA: IGI Global, 2019. p. 74-97.

CHEN, Q.; YAO, Y.; LI, X.; LU, J.; ZHOU, J.; HUANG, Z. Comparison of heavy metal removals from aqueous solutions by chemical precipitation and characteristics of precipitates. **Journal of Water Process Engineering**, v. 26, n. 1, p. 289-300, 2018.

CHEN, Q. Y.; DESMARAIS, T.; COSTA, M. Metals and mechanisms of carcinogenesis. **Annual Review of Pharmacology and Toxicology**, v. 59, n. 1, p. 537–554, 2019.

CHEPCANOFF, V. **Separação e recuperação de crômio e outros elementos de valor em soluções de trabalho e resíduos industriais de galvanoplastia por troca iônica**. 2001. 66 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear - Materiais) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2001. Disponível em: <http://pelicano.ipen.br/PosG30/TextoCompleto/Vera%20Chepcanoff_M.pdf>. Acesso em 19 mar. 2018.

CHEREMISINOFF, P. N. **Handbook of Water and Wastewater Treatment Technology**. 1. ed. Nova York, NY: Routledge, 2019.

COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO (CETESB). **Manual de gerenciamento de áreas contaminadas**. 2 ed. São Paulo, SP: CETESB, 1999.

COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO (CETESB). **Apêndice D - Significado ambiental e sanitário das variáveis de qualidade das águas**. 2014. Disponível em: <<https://cetesb.sp.gov.br/aguas-interiores/wp-content/uploads/sites/12/2013/11/Apêndice-D-Significado-Ambiental-e-Sanitário-das-Variáveis-de-Qualidade-29-04-2014.pdf>>. Acesso em 20 jan. 2020.

CONSELHO REGIONAL DE QUÍMICA IV REGIÃO (CRQ). **Galvanização e outros processos: tratamento de superfícies**. 2019. Disponível em: <https://www.crq4.org.br/quimi-cavivatratamento_de_superfícies>. Acesso em: 18 nov. 2019.

CRINI, G.; LICHTFOUSE, E. Advantages and disadvantages of techniques used for wastewater treatment. **Environmental Chemistry Letters**, v. 17, n. 1, p. 145–155, 2019.

CRYSTALLOGRAPHY OPEN DATABASE (COD). **COD Inorganics, Revision 218120**. 2019. Disponível em: <<http://www.crystallography.net/cod/>>. Acesso em: 20 fev. 2020.

DA-COL, J. A. Uma breve visão sobre a determinação de metais em ligas metálicas e matrizes semelhantes: alguns métodos clássicos e espectroscópicos modernos. **Revista Virtual de Química**, v. 6, n. 4, p. 989-1009, 2014.

DAS, S.; DASH, H. R. **Handbook of Metal-Microbe Interactions and Bioremediation**. 1. ed. Boca Raton, FL: CRC Press, 2017.

DUONG, H. C.; PHAM, T. M.; LUONG, S. T.; NGUYEN, K. V.; NGUYEN, D. T.; ANSARI, A. J.; NGHIEM, L. D. A novel application of membrane distillation to facilitate nickel recovery from electroplating wastewater. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 26, n. 23, p. 23407-23415, 2019.

DYDO, P.; BABILAS, D.; JAKÓBIK-KOLON, A.; FRAN CZAK, A.; NYCZ, R. Study on the electro-dialytic nickel concentration from electroplating industry waste. **Separation Science and Technology**, v. 53, n. 8, p. 1241-1248, 2018.

ECOZON. **Manual de operação - Gerador de ozônio**. São Paulo, SP, 2014.

EMBOABA, D. G.; DE SOUZA, J. B.; DE SOUZA, K. V.; MANICA, M. Ozonização seguida de filtração para a remoção de ferro e manganês da água com comparação entre filtro de areia e de carvão ativado. **Brazilian Journal of Development**, v. 5, n. 10, p. 19044-19055, 2019.

ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (EPA/U.S.). **Field measurement of oxidation-reduction potential (ORP)**. 2017. Disponível em: <https://www.epa.gov/sites/production/files/2017-07/documents/field_measurement_of_orp113_af.r2.pdf>. Acesso em: 30 jun. 2019.

FERANCOVÁ, A.; HATTUNIEMI, M. K.; SESAY, A. M.; RÄTY, J. P.; VIRTANEN, V. T. Rapid and direct electrochemical determination of Ni(II) in industrial discharge water. **Journal of Hazardous Materials**, v. 306, n. 1, p. 50–57, 2016a.

FERANCOVÁ, A.; HATTUNIEMI, M. K.; SESAY, A. M.; RÄTY, J. P.; VIRTANEN, V. T. Electrochemical Monitoring of Nickel(II) in Mine Water. **Mine Water and the Environment**, v. 34, n. 4, p. 547–552, 2016b.

FERREIRA, A. R.; JUNIOR, M. C.; SOUZA, M. M. F. Análise dos impactos ambientais na bacia hidrográfica do Rio Paraguai - Cáceres/MT: risco ecológico para o Pantanal Matogrossense. In: CONGRESSO NACIONAL DE GEOGRAFIA FÍSICA, 1., 2017, Campinas. **Anais eletrônicos**. Disponível em: <<https://ocs.ige.unicamp.br/ojs/sbgfa/article/view/1809/1481>>. Acesso em 14 mar. 2020.

GAO, C.; LU, Y.; WANG, H.; YUE, S. Effects of saccharin and pyridine derivatives on the electrocrystallization of nickel. **Transactions of the Institute of Metal Finishing**, v. 77, n. 5, p. 192-195. 1999.

GARDONI, D.; VAILATI, A.; CANZIANI, R. Decay of ozone in water: a review. **Ozone: Science & Engineering**, v. 34, n. 4, p. 233-242, 2012.

GHUGE, S. P.; SAROHA, A. K. Ozonation of reactive orange 4 dye aqueous solution using mesoporous Cu/SBA-15 catalytic material. **Journal of Water Process Engineering**, v. 23, n. 1, p. 217-229, 2018.

GONÇALVES, J. C. **Tabela atômica**. 2012. Disponível em: <<http://www.tabelaatomica.com.br>>. Acesso em: 03 abr. 2018.

GOTTSCHALK, C.; LIBRA, A. J.; SAUPE, A. **Ozonation of water and waste water: a practical guide to understanding ozone and its application**. 2. ed. Weinheim, BW: Wiley-Vch, 2010.

GRANADOS, G. E.; LACROIX, L.; MEDJAHAR, K. Condition monitoring and prediction of solution quality during a copper electroplating process. **Journal of Intelligent Manufacturing**, DOI: 10.1007/s10845-018-1445-4. p.1-16, 2018.

GRANZIERA, M. L. M.; CRUZ, K. A. V. A. **A importância dos governos locais na governança hídrica: a bacia transfronteiriça do Rio da Prata**. In: REI, F.; GRANZIERA, M. L. M.; GONÇALVES, A. (Organizadores). *Paradiplomacia Ambiental*. Santos (SP): Editora Universitária Leopoldianum, 2019.

GYLIENE, O.; AIKAITE, J.; NIVINSKIENE, O. Recycling of Ni (II)-citrate complexes using precipitation in alkaline solutions. **Journal of Hazardous Materials**, v. 109, n. 1-3, p. 105-111, 2004.

HARUN, H.; HAMID, H. A.; SUNAR, N. M.; ALI, F. H. A. R.; HAMIDON, N.; BAUL, M. L. Technologies used for heavy metals removal from wastewater. **Sustainable Environmental Technology**, v. 1, n. 1, p. 79-85, 2018.

HASHEMI-MOGHADDAM, H. A selective flotation-spectrophotometric method for the determination of nickel using dimethylglyoxime. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 22, n. 6, p. 1056-1060, 2011.

HAYASHI, A. M. **Remoção de cromo hexavalente através de processos de bio sorção em algas marinhas**. 2001. 232 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2001. Disponível em: <<http://repositorio.unicamp.br/handle/REPOSIP/266215>>. Acesso em: 30 abr. 2018.

HORRIGAN, R. V. **Production of nickel sulfate from high-temperature calcined green nickel oxide (US Patent)**. 1961. Disponível em: <<https://patents.google.com/patent/US3002814?q=us3002814>>. Acesso em: 02 jun. 2018.

HU, J.; ZHANG, J.; LI, H.; CHEN, Y.; WANG, C. A promising approach for the recovery of high value-added metals from spent lithium-ion batteries. **Journal of Power Sources**, v. 351, n. 1, p. 192-199, 2017.

HYDRA/MEDUSA[®]. **Chemical Equilibrium Diagrams**. 2013. Disponível em: <<https://www.kth.se/che/medusa/>>. Acesso em: 20 dez. 2019.

IBIAPINA, V. F.; AFONSO, J. C.; DA SILVA, R. S.; VIANNA, C. A.; MANTOVANO, J. L. Separation of zinc from manganese by solvent extraction from acidic leachates of spent zinc-MnO₂ dry cells using neutral organophosphorus extractants. **Química Nova**, v. 41, n. 7, p. 770-777, 2018.

ICHLAS, Z. T.; MUBAROK, M. Z.; MAGNALITA, A.; VAUGHAN, J.; SUGIARTO, A. T. Processing mixed nickel-cobalt hydroxide precipitate by sulfuric acid leaching followed by selective oxidative precipitation of cobalt and manganese. **Hydrometallurgy**, v. 191, n. 1, 105185-105193, 2020.

ILHAN, F.; ULUCAN-ALTUNTAS, K.; AVSAR, Y.; KURT, U.; SARAL, A. Electrocoagulation process for the treatment of metal-plating wastewater: kinetic modeling and energy consumption. **Frontiers of Environmental Science and Engineering**, v. 13, n. 1, p.73, 2019.

INTERNATIONAL NICKEL STUDY GROUP (INSG). **Press Release: INSG May 2019 Meetings - Nickel market observations for 2018 and 2019**. 2019. Disponível em: <http://insg.org/wp-content/uploads/2019/05/pressrel_INSG-Press-Release-May2019.pdf>. Acesso em: 15 mar. 2020.

INTERNATIONAL NICKEL STUDY GROUP (INSG). **What is nickel?** 2020. Disponível em: <<https://insg.org/index.php/about-nickel/what-is-nickel/>>. Acesso em: 15 mar. 2020.

JARDIM, W. F. Medição e interpretação de valores do potencial redox (E_H) em matrizes ambientais. **Química Nova**, v. 37, n. 7, p. 1233-1235, 2014.

JEIRANI, Z.; SADEGHI, A.; SOLTAN, J.; ROSHANI, B.; RINDALL, B. Effectiveness of advanced oxidation processes for the removal of manganese and organic compounds in membrane concentrate. **Separation and Purification Technology**, v. 149, n. 1, p. 110-115, 2015.

JIANG, Z.; YE, Y.; ZHANG, X.; PAN, B. Validation of a combined Fe(III)/UV/NaOH process for efficient removal of carboxyl complexed Ni from synthetic and authentic effluents. **Chemosphere**, v. 234, n. 1, p. 917-924, 2019.

JUNG, J.; SHIN, B.; LEE, J. W.; PARK, K. Y.; WON, S.; CHO, J. Pilot scale membrane separation of plating wastewater by nanofiltration and reverse osmosis. **Membrane Water Treatment**, v. 10, n. 3, p. 239-244, 2019.

KABDAŞLI, I.; ARSLAN-ALATON, I.; ÖLMEZ-HANCI, T.; TÜNAY, O. Electrocoagulation applications for industrial wastewaters: a critical review. **Environmental Technology Reviews**, v. 1, n. 1, p. 2-45, 2012.

KAUR, G.; COUPERTHWAITTE, S. J.; HATTON-JONES, B. W.; MILLAR, G. J. Alternative neutralisation materials for acid mine drainage treatment. **Journal of Water Process Engineering**, v. 22, n. 1, p. 46-58, 2018.

KHATAEE, A.; FAZLI, A.; FATHINIA, M.; VAFAEI, F. Simultaneous elimination of two species of algae from a contaminated water through ozonation process: mechanism and destruction intermediates. **Ozone: Science & Engineering**, v. 41, n. 1, p. 35-45, 2019.

KIANG, Y. H.; METRY, A. A. **Hazardous waste processing technology**. 1. ed. Michigan, MI: Ann Arbor Science Publishers, 1982.

KUL, M.; ÇETINKAYA, Ü. Recovery of nickel by solvent extraction from electroplating rinse bath solution. **Solvent Extraction and Ion Exchange**, v. 28, n. 2, p. 225-243, 2010.

KUNDU, M.; LIU, L. Electrospun porous nickel oxide nanofibers for high-performance electrochemical energy storage. **Journal of Nanoscience Letters**, v. 5, n. 11, p. 1-7, 2015.

KURNIAWAN, T. A.; CHAN, G. Y. S.; HUNGLO, W.; BABEL, S. Physico-chemical treatment techniques for wastewater laden with heavy metals. **Chemical Engineering Journal**, v. 118, n. 1-2, p. 83-98, 2006.

LACERDA, A. B.; BACHER, L. E.; OLIVEIRA, C.; ALLGAYER, M.; RODRIGUES, M. A. S. A condutividade da água como indicador de eficiência do processo de eletrodialise. In: INOVAMUNDI FEEVALE, 8., 2015, Novo Hamburgo. **Anais eletrônicos**. Disponível em: <<https://www.feevale.br/Comum/midias/cf4b2667-6d56-47f5-a1f0-620884ce2606/Engenhari as.pdf>>. Acesso em 23 jan. 2020.

LAGE FILHO, F. A. **Ozônio: generalidades, aplicabilidade, estado da arte**. In: ANGIOLETTO, E.; CARVALHO, E. F. U.; BIAZINI FILHO, F. L.; LAGE FILHO, F. A.; RIELLA, H. G.; SANTOS, I.; DEPINTOR, J. C.; BOSCOV, M. E. G.; MENASCE, S.

(Editores). Ozônio na recuperação de solos e recursos hídricos contaminados por mineração. Criciúma (SC): Unesc, 2016.

LEE, J. D. **Química inorgânica não tão concisa**. 1. ed. São Paulo, SP: Edgard Blücher, 1999.

LEI, I. L.; NG, D. Q.; SABLE, S. S.; LIN, Y. P. Evaluation of lead release potential of new premise plumbing materials. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 25, n. 28, p. 27971-27981, 2018.

LEME, E. J. A. **Manual prático de tratamento de águas residuárias**. 2. ed. São Carlos, SP: Edufscar, 2014.

LI, T.; ZHANG, W.; ZHAI, S.; GAO, G.; DING, J.; ZHANG, W.; LIU, Y.; ZHAO, X.; PAN, B.; LV, L. Efficient removal of nickel (II) from high salinity wastewater by a novel PAA/ZIF-8/PVDF hybrid ultrafiltration membrane. **Water Research**, v. 143, n. 1, p. 87-98, 2018.

LI, Y.; HUANG, R.; PAN, G.; YAO, J.; ZOU, Z. - High tap-density Fe-doped nickel hydroxide with enhanced lithium storage performance. **ACS Omega**, v. 4, n. 1, p. 7759-7765, 2019.

LIANG, H.; XIAO, K.; WEI, L.; YANG, B.; YU, G.; DENG, S.; DUAN, H.; ZHU, C.; LI, J.; ZHANG, J. Decomplexation removal of Ni(II)-citrate complexes through heterogeneous Fenton-like process using novel CuO-CeO₂-CoO_x composite nanocatalyst. **Journal of Hazardous Materials**, v. 374, n. 1, p. 167-176, 2019.

LIMA, V. F.; MERÇON, F. Metais pesados no ensino de química. **Química Nova na Escola**, v. 33, n. 4, p. 199-205, 2011.

MA, A.; ABUSHAIKHA, A.; ALLEN, S. J.; MCKAY, G. Ion exchange homogeneous surface diffusion modelling by binary site resin for the removal of nickel ions from wastewater in fixed beds. **Chemical Engineering Journal**, v. 358, n. 1, p. 1-10, 2019.

MACHADO, R. M. **Caracterização e avaliação da redução da toxicidade dos efluentes de uma indústria metal-mecânica**. 2014. 237 f. Dissertação (Mestrado em Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2014. Disponível em: <<https://www.lume.ufrgs.br/bitstream/handle/10183/110764/000952997.pdf?sequence=1&isAllowed=y>>. Acesso em 26 abr. 2018.

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

MALFATTI, C. F. **Estudo das propriedades de revestimentos compósitos de níquel com Al₂O₃ e SiC**. 2000. 118 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2000. Disponível em: <<https://lume.ufrgs.br/handle/10183/3428>>. Acesso em 02 mai. 2018.

MASSCHELEIN, W. J. **Unit processes in drinking water treatment**. 1. ed. New York, NY: Marcel Dekker, 1992.

METCALF, L.; EDDY, H. P. **Tratamento de efluentes e recuperação de recursos**. 5. ed. Porto Alegre, RS: Amgh, 2016.

MIERZWA, J. C.; HESPANHOL, I. **Água na indústria: uso racional e reuso**. 1. ed. São Paulo, SP: Oficina de Textos, 2005.

MIN, K. J.; CHOI, S. Y.; JANG, D.; LEE, J.; PARK, K. Y. Separation of metals from electroplating wastewater using electrodialysis. **Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization and Environmental Effects**, v. 41, n. 20, p. 2471-2480, 2019.

MINDAT. **Pyrrhotite**. 2016. Disponível em: <<https://www.mindat.org/photo-882748.html>>. Acesso em 14 abr. 2018.

MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, PECUÁRIA E ABASTECIMENTO (MAPA). **Manual de métodos analíticos oficiais para fertilizantes minerais, orgânicos, organominerais e corretivos**. Murilo Carlos Muniz Veras (Org.). Brasília, DF: MAPA/ SDA/CGAL, 2014.

MORAIS, J. L. M.; FADUL, E.; CERQUEIRA, L. S. Limites e desafios na gestão de recursos hídricos por comitês de bacias hidrográficas: um estudo nos estados do nordeste do Brasil. **Revista Eletrônica de Administração**, v. 24, n. 1, p. 238-264, 2018.

MOZENA, I. **Precipitação experimental de metais e metalóides em função do pH em condições oxidantes**. 2018. 126 f. Dissertação (Mestrado em Geociências) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2018. Disponível em: <<http://www.repositorio.unicamp.br/handle/REPOSIP/334273>>. Acesso em 28 dez. 2019.

NABARLATZ, D.; DE CELIS, J.; BONELLI, P.; CUKIERMAN, A. L. Batch and dynamic sorption of Ni (II) ions by activated carbon based on a native lignocellulosic precursor. **Journal of Environmental Management**, v. 97, p. 109-115, 2012.

NABESHIMA, A. H.; MODESTO, D. L.; USTRA, G. R.; ALVAREZ, T. G.; DERENZO, S. Controle de odor na indústria: legislação atual e as alternativas de tratamento. **Revista IPT - Tecnologia e Inovação**, v. 3, n. 12, p. 91-108, 2019.

NATIONAL CENTER FOR BIOTECHNOLOGY INFORMATION (PUBCHEM/NCBI). **Solubility - Al(OH)₃**. 2019a. Disponível em: <<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/source/hsdb/575#section=Density>>. Acesso em 22 nov. 2019.

NATIONAL CENTER FOR BIOTECHNOLOGY INFORMATION (PUBCHEM/NCBI). **Solubility - Cr₂O₃**. 2019b. Disponível em: <<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/517277#section=Solubility>>. Acesso em 22 nov. 2019.

NATIONAL CENTER FOR BIOTECHNOLOGY INFORMATION (PUBCHEM/NCBI). **Solubility - Fe₂O₃**. 2019c. Disponível em: <<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/14833#section=Solubility>>. Acesso em 22 nov. 2019.

NATURAL RESOURCES CANADA (NRCAN). **Nickel global uses**. 2020. Disponível em: <<https://www.nrcan.gc.ca/our-natural-resources/minerals-mining/minerals-metals-facts/nickel-facts/20519>>. Acesso em 15 mar. 2020.

NUNES, J. A. **Tratamento físico-químico de águas residuárias industriais**. 6. ed. Aracajú, SE: J. Andrade, 2012.

ODEN, M. K.; SARI-ERKAN, H. Treatment of metal plating wastewater using iron electrode by electrocoagulation process: optimization and process performance. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 119, n. 1, p. 207-217, 2018.

OLIVEIRA, M. R. **Investigação da contaminação por metais pesados da água e do sedimento de corrente nas margens do rio São Francisco e tributários, a jusante da represa da CEMIG, no município de Três Marias, Minas Gerais**. 2007. 149 f. Tese (Doutorado em Geologia) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2007. Disponível em: <http://www.bibliotecadigital.ufmg.br/dspace/bitstream/handle/1843/MPBB-7ECMJ8/tesemara_regina.pdf?sequence=1>. Acesso em 02 mai. 2018.

ORTIZ, N. **Estudo da utilização de magnetita como material adsorvedor dos metais Cu^{2+} , Pb^{2+} , Ni^{2+} e Cd^{2+} , em solução**. 2000. 176 f. Tese (Doutorado em Ciências - Tecnologia Nuclear) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2000. Disponível em: <<http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/85/85131/tde-15022002-115714/pt-br.php>>. Acesso em 03 mai. 2018.

PALOMINO, L. E. C. **Nickel precipitation by ozone oxidation in a semi-batch bubble reactor**. 2003. 181 f. Tese (Doutorado em Filosofia - Departamento de minas, metais e engenharia de materiais) - McGill University, Montreal, 2003. Disponível em: <<https://core.ac.uk/display/41903038>>. Acesso em 04 nov. 2019.

PENG, G.; DENG, S.; LIU, F.; LI, T., YU, G. Superhigh adsorption of nickel from electroplating wastewater by raw and calcined electroplating sludge waste. **Journal of Cleaner Production**, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.118948>, 2019.

PEREIRA, M. S. **Flotação por ar e ozônio dissolvidos no tratamento de efluentes de indústrias lácteas**. 2017. 126 f. Tese (Doutorado em Engenharia Agrícola) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2017. Disponível em: <<http://www.locus.ufv.br/handle/123456789/18476>>. Acesso em 03 mai. 2018.

PERIYASAMY, S.; KUMAR, I. A.; VISWANATHAN, N. **Activated carbon from different waste materials for the removal of toxic metals**. In: NAUSHAD, M.; LICHTFOUSE, E. (Editores). *Green Materials for Wastewater Treatment*. Cham (CH): Springer Nature, 2020.

PERRY, S. C.; GATEMAN, S. M.; STEPHENS, L. I.; LACASSE, R.; SCHULZ, R.; MAUZEROLL, J. Pourbaix diagrams as a simple route to first principles corrosion simulation. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 166, n. 11, p. C3186-C3192, 2019.

PINTO, J. R.; COSTA, P. A. **Tratamento e revestimento de metais (niquelagem)**. 1. ed. Porto, PT: Prodep III, 2007.

PONTE, H. A. **Tratamento de efluentes líquidos de galvanoplastia**. 2017. Disponível em: <<https://pt.scribd.com/document/80098018/Tratamento-de-Efluentes>>. Acesso em 16 abr. 2018.

POSTIGO, J. P.; CAVALHEIRO, E. T. G. **Guia prático de química analítica quantitativa - Universidade de São Paulo/Instituto de Química de São Carlos/SP**. 2017. Disponível em: <https://edisciplinas.usp.br/pluginfile.php/4586705/mod_resource/content/1/Apostila%20quanti%20completa%202017.pdf>. Acesso em 03 jul. 2019.

PUGAS, M. S. **Íons de metais pesados Ni, Cu e Cr em área impactada por resíduo de galvanoplastia na região metropolitana de São Paulo - SP**. 2007. 95 f. Dissertação (Mestrado em Recursos Minerais e Hidrogeologia) - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2007. Disponível em: <<http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/44/44138/tde-02052007-114138/en.php>>. Acesso em 04 mai. 2018.

PUTZ, H.; BRANDENBURG, K. **Match! - Phase Identification from Powder Diffraction, Crystal Impact**. 2019. Disponível em: <<http://www.crystalimpact.com/match>>. Acesso em 25 fev. 2020.

QUISPE, P. R. **Estudo de aplicação do ozônio para a degradação do Paraquat**. 2010. 106 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos) - Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2010. Disponível em: <https://www.maxwell.vrac.puc-rio.br/16961/16961_3.PDF>. Acesso em 20 mai. 2018.

RIO GRANDE DO SUL. **Resolução Consema nº 355, de 13 de julho de 2017**. Dispõe sobre os critérios e padrões de emissão de efluentes líquidos para as fontes geradoras que lancem seus efluentes em águas superficiais no Estado do Rio Grande do Sul. Conselho Estadual do Meio Ambiente. Diário Oficial do Estado do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, RS, 19 jul. 2017. Disponível em: <<http://www.sema.rs.gov.br/resolucoes>>. Acesso em 28 mar. 2018.

RITCHER, C. A.; AZEVEDO NETTO, J. M. **Tratamento de água - tecnologia atualizada**. 3 ed. São Paulo, SP: Edgard Blücher, 2000.

ROCHA, L. C. P. **Viabilidade de reuso de efluente tratado em indústria de galvanoplastia**. 2019. 129 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil e Ambiental) - Universidade Estadual Paulista, Bauru, 2019. Disponível em: <<https://repositorio.unesp.br/handle/11449/181228>>. Acesso em 12 nov. 2019.

ROINE, A. **Eh-pH diagrams (Pourbaix diagrams)**. 2002. Disponível em: <<http://www.chemistry-software.com/pdf/HSC/17%20Eh%20-%20pH%20-%20Diagrams.pdf>>. Acesso em 20 ago. 2019.

ROSÁRIO, C. M. **Estudo da eficiência do processo de ozonização no tratamento de taninos**. 2019. 40 f. Monografia (Graduação em Engenharia Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2019. Disponível em: <<https://www.lume.ufrgs.br/handle/10183/200434>>. Acesso em 14 nov. 2019.

RYAN, P., C. **Environmental and low temperature geochemistry**. 1 ed. West Sussex, UK: Wiley-Blackwell, 2014.

SABEEN, A. H.; KAMARUDDIN, S. N. B.; NOOR, Z. Z. Environmental impacts assessment of industrial wastewater treatment system using electroless nickel plating and life cycle assessment approaches. **International Journal of Environmental Science and Technology**, v. 16, n. 1, p. 3171–3182, 2019.

SADEGH, H.; ALI, G. A. M. Potential applications of nanomaterials in wastewater treatment: nanoadsorbents performance. *In*: HUSSAIN, A.; AHMED, S. (Org.). **Advanced treatment techniques for industrial wastewater**. Hershey, PA: IGI Global, 2019. p. 51-61.

SAKTI, A. R.; RIANDADARI, D.; ZAKIYYA, H.; PRAPANCA, A. The effect of process variables on work piece thickness and glossiness from metal coating in nickel-chrome metal coating process. **IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering**, v. 494, n. 1, p. 1-8, 2019.

SANTOS, A. L. A. **Caracterização e lixiviação atmosférica com ácido sulfúrico de minério laterítico de níquel de depósito brasileiro**. 2017. 195 f. Dissertação (Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas) - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2017. Disponível em: <<https://ppgem.eng.ufmg.br/defesas/2515M.PDF>>. Acesso em 27 set. 2019.

SANTOS, S. A. **Análise do reaproveitamento de água do centro de ciências jurídicas e sociais à luz da política nacional de recursos hídricos**. 2019. 22 f. Artigo (Sistemas Agroindustriais) - Universidade Federal de Campina Grande, 2019. Disponível em: <<http://dspace.sti.ufcg.edu.br:8080/jspui/handle/riufcg/10207>>. Acesso em 15 mar. 2020.

SHAN, C.; YANG, B.; XIN, B.; WANG, D.; HUANG, P.; CHEN, Z.; WEI, Z.; HUA, M.; ZHANG, W.; DIONYSIOU, D.; PAN, B. Molecular identification guided process design for advanced treatment of electroless nickel plating effluent. **Water Research**, v. 168, n. 1, p. 115211, 2020.

SHARMA, A.; AHMAD, J.; FLORA, S. J. S. Application of advanced oxidation processes and toxicity assessment of transformation products. **Environmental Research**, v. 167, n. 1, p. 223–233, 2018.

SILVA, R. C. L. **Estudo experimental da cinética e transferência de massa do processo de ozonização da atrazina**. 2009. 82 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos) - Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2009. Disponível em: <<https://www.maxwell.vrac.puc-rio.br/acesoConteudo.php?nrseqoco=50153>>. Acesso em: 01 mai. 2018.

SILVA, S. W. **Fotoeletrooxidação na degradação de nonilfenol etoxilado em águas residuárias**. 2013. 90 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2013. Disponível em: <<https://lume.ufrgs.br/handle/10183/96404>>. Acesso em 29 abr. 2018.

SILVA, C. M. **Desenvolvimento de procedimento experimental para oxidação química por ozônio, em escala de laboratório, para degradação de tetracloroetileno em fase dissolvida**. 2015. 154 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Hidráulica e Ambiental) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2015. Disponível em:

<<http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/3/3147/tde-04012016-170408/pt-br.php>>. Acesso em 03 jun. 2018.

SILVA, M. M. S. **Processo oxidativo avançado com ozônio de efluentes contaminados por Mn e outros metais pesados originados na drenagem ácida em mina de urânio**. 2016. 146 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2016. Disponível em: <<https://teses.usp.br/teses/disponiveis/85/85134/tde-22032017-155550/pt-br.php>>. Acesso em 18 jun. 2018.

SILVA, M. M. S.; DE CARVALHO, E. F. U.; RIELLA, H. G. **Tratamento oxidativo em águas residuais da mineração de urânio com oxidação avançada do ozônio**. In: ANGIOLETTO, E.; CARVALHO, E. F. U.; BIAZINI FILHO, F. L.; LAGE FILHO, F. A.; RIELLA, H. G.; SANTOS, I.; DEPINTOR, J. C.; BOSCOV, M. E. G.; MENASCE, S. (Editores). *Ozônio na recuperação de solos e recursos hídricos contaminados por mineração*. Criciúma (SC): Unesc, 2016.

SILVA, H. G. **Avaliação e tratamento de oocistos de *Cryptosporidium* spp. e cistos de *Giardia* spp. presentes na água de lavagem dos filtros e no resíduo flotado gerados pela tecnologia de ciclo completo com flotação por ar dissolvido**. 2018. 138 f. Dissertação (Mestrado em Ciências, Engenharia Hidráulica e Saneamento) - Universidade de São Paulo, São Carlos, 2018. Disponível em: <<https://teses.usp.br/teses/disponiveis/18/18138/tde-18062018-105134/pt-br.php>>. Acesso em 03 out. 2019.

SKOOG, D.A.; WEST, D.M.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. **Fundamentos de química analítica**. 8 ed. São Paulo, SP: Thomson, 2006.

SOARES, L. V. **Ozonização de esgoto sanitário: estudo da hidrodinâmica, transferência de massa e inativação de microrganismos indicadores**. 2007. 285 f. Tese (Doutorado em Hidráulica e Saneamento) - Universidade de São Paulo, 2007. Disponível em: <<http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/18/18138/tde-19112007-101315/pt-br.php>>. Acesso em 10 jun. 2019.

SONG, J.; NIU, X.; LI, X. M.; HE, T. Selective separation of copper and nickel by membrane extraction using hydrophilic nanoporous ion-exchange barrier membranes. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 113, n. 1, p. 1-9, 2018.

SONG, Y.; ZHAO, Z. Recovery of lithium from spent lithium-ion batteries using precipitation and electro dialysis techniques. **Separation and Purification Technology**, v. 206, n. 1, p. 335-342, 2018.

SOUZA, F. S. **Degradação de poluentes emergentes por processos oxidativos avançados (O_3 , O_3/UV , O_3/Fe^{2+} , $O_3/UV/Fe^{2+}$) visando o tratamento de efluentes hospitalares**. 2016. 151 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2016. Disponível em: <<https://lume.ufrgs.br/handle/10183/150518>>. Acesso em 26 abr. 2018.

SOUZA, C. M. N. Gestão da água e saneamento básico: reflexões sobre a participação social. **Saúde e Sociedade**, v. 26, n. 4, p. 1058-1070, 2017.

SOUZA, W. B.; ABREU, C. S.; RODRIGUES, G. D.; MAGESTE, A. B.; LEMOS, L. R. Selective separation of Cu, Ni and Ag from printed circuit board waste using an environmentally safe technique. **Journal of Environmental Management**, v. 226, n. 1, p. 76-82, 2018.

SUR, D. M.; MUKHOPADHYAY, M. Process parametric study for COD removal of electroplating industry effluent. **3 Biotech**, v. 84, n. 8, p. 1-10, 2018.

TANONG, K.; TRAN, L. H.; MERCIER, G.; BLAIS, J. F. Recovery of Zn (II), Mn (II), Cd (II) and Ni (II) from the unsorted spent batteries using solvent extraction, electrodeposition and precipitation methods. **Journal of Cleaner Production**, v. 148, n. 1, p. 233-244, 2017.

TEWALD, S. J.; SATO, M.; DULONG, F. T.; NEUZIL, S. G.; KOLKER, A.; DENNEN, K. O. Use of ozone to remediate manganese from coal mine drainage waters. **Proceedings America Society of Mining and Reclamation**, v. 1, n. 1, p. 1166-1177, 2005.

THEODORO, P. S. **Utilização da eletrocoagulação no tratamento de efluentes da indústria galvânica**. 2010. 136 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo, 2010. Disponível em: <<http://tede.unioeste.br/handle/tede/1891>>. Acesso em 22 mar. 2018.

TOCCHETTO, M. R. L. **Implantação de gestão ambiental em grandes empresas com atividade galvânica no Rio Grande do Sul**. 2004. 176 f. Dissertação (Doutorado em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2004. Disponível em: <<https://lume.ufrgs.br/handle/10183/6408>>. Acesso em 19 abr. 2018.

TRIDGE. **Garnierite**. 2018. Disponível em: <<https://www.tridge.com/intelligences/nickel-ore/price>>. Acesso em 14 abr. 2018.

VARUNKUMAR, K.; HUSSAIN, R.; HEGDEB, G.; ETHIRAJA, A. S. Effect of calcination temperature on Cu doped NiO nanoparticles prepared via wet-chemical method: Structural, optical and morphological studies. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 66, n. 1, p. 149-156, 2017.

VIEIRA, R. **Remoção de microalgas por pré-ozonização e flotação por ar dissolvido**. 2016. 166 f. Dissertação (Mestrado Ciências, Engenharia Hidráulica e Saneamento) - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2016. Disponível em: <<https://teses.usp.br/teses/disponiveis/18/18138/tde-28032017-104717/pt-br.php>>. Acesso em 10 out 2019.

VIVAS, E. L.; ALFAFARA, C. G.; MIGO, V. P.; CHO, K.; DETRAS, M. C. M.; TRINIDAD, L. C.; MENDOZA, M. D.; LEE, S. Comparative evaluation of alkali precipitation and electrodeposition for copper removal in artisanal gold smelting wastewater in the Philippines. **Desalination and Water Treatment**, v. 150, n. 1, p. 396-405, 2019.

VOGEL, A. I. **Análise Química Quantitativa**. 5 ed. Rio de Janeiro, RJ: Ltc, 1992.

VON GUNTEN, U. Ozonation of drinking water: Part I. Oxidation kinetics and product formation. **Water Research**, v. 37, n. 7, p. 1443-1467, 2003.

VON NEUTEGEN, K. A. V. **Estudo comparativo entre métodos de desinfecção por cloro e por ozônio em estações de tratamento de água, com foco na degradação de desreguladores endócrinos**. 2018. 82 f. Monografia (Graduação em Química Industrial) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2018. Disponível em: <<https://www.lume.ufrgs.br/handle/10183/182377>>. Acesso em 10 out. 2019.

VOTORANTIM. **Níquel**: boas práticas na eletrodeposição. 2012. Disponível em: <https://www.crq4.org.br/sms/files/file/guia_boas_%20praticas_%20galvanoplastia.pdf>. Acesso em: 15 abr. 2018.

VYONG TKHI, L.; TARASOV, V. V.; POPOV, Y. L. The influence of traces on kinetics of ozone destruction in water. **Theoretical Foundations of Chemical Engineering**, v. 43, n. 5, p. 846-849, 2009.

WANG, R.; NG, D. H. L.; LIU, S. Recovery of nickel ions from wastewater by precipitation approach using silica xerogel. **Journal of Hazardous Materials**, v. 380, n. 1, p. 120826, 2019.

WANG, Z.; LI, J.; SONG, W.; ZHANG, X.; SONG, J. Decomplexation of electroplating wastewater by ozone-based advanced oxidation process. **Water Science & Technology**, v. 79, n. 3, p. 589-596, 2019.

WEI, Z.; LI, P.; HASSAN, M.; WANG, P.; XU, C.; REN, L. F.; HE, Y. Employing a novel $O_3/H_2O_2+BiPO_4/UV$ synergy technique to deal with thiourea-containing photovoltaic wastewater. **RSC Advances**, v. 9, n. 1, p. 450-459, 2019.

XIAO, L.; GUAN, D.; CHEN, Y.; DAI, J.; DING, W.; PEART, M. R.; ZHANG, C. Distribution and availability of heavy metals in soils near electroplating factories. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 26, n. 1, p. 22596-22610, 2019.

YING, W. C.; BONK, R. R.; TUCKER, M. E. Precipitation treatment of spent electroless nickel plating baths. **Journal of Hazardous Materials**, v. 18, n. 1, p. 69-89, 1988.

YOUSEFI, S. R.; GHANBARI, D.; SALAVATI-NIASARI, M.; HASSANPOUR, M. Photodegradation of organic dyes: simple chemical synthesis of $Ni(OH)_2$ nanoparticles, $Ni/Ni(OH)_2$ and Ni/NiO magnetic nanocomposites. **Journal of Materials Science Materials in Electronics**, v. 27, n. 1, p. 1244-1253, 2016.

YU, J.; ZHANG, J.; SONG, S.; LIU, H.; GUO, Z.; ZHANG, C. Removal of Ni(II) from aqueous solutions using activated carbon with manganese formate hydrate in-situ modification. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 560, n. 1, p. 84-91, 2019.

ZAINUDDIN, N. A.; MAMAT, T. A. R.; MAAROF, H. I.; PUASA, S. W.; YATIM, S. R. M. Removal of nickel, zinc and copper from plating process industrial raw effluent via hydroxide precipitation versus sulphide precipitation. **IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering**, v.551, n. 1, p. 1-6, 2019.

APÊNDICE A

Tabela 15 - Concentrações e percentuais de remoção dos outros elementos químicos identificados nas amostras de efluente enriquecido com 0,82 e 10,86 g.L⁻¹ de níquel, após a ozonização nas condições ideais identificadas.

Parâmetro	Efluente ozonizado e enriquecido com 0,82 g.L⁻¹ de Ni (mg.L⁻¹)	Efluente ozonizado e enriquecido com 10,86 g.L⁻¹ de Ni (mg.L⁻¹)	Remoção (%) (0,82 g.L⁻¹ Ni)	Remoção (%) (10,86 g.L⁻¹ Ni)
Arsênio total	0,00	0,12	100,00	-
Bário total	0,04	0,08	42,86	-
Cálcio total	38,39	33,12	33,16	42,32
Enxofre total	26,86	26,48	43,85	44,64
Fósforo total	0,37	0,64	58,05	27,01
Magnésio total	108,63	96,58	11,22	21,06
Potássio total	7,39	5,27	-	26,93
Selênio total	0,10	0,09	-	-
Sódio total	188,59	216,70	2,33	-

Fonte: Autoria própria (2019).