

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS

CENTRO DE TECNOLOGIA (CTEC)

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

DANILO HENRIQUE DA SILVA SANTOS

**AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA DO PROCESSO ELETROQUÍMICO NA
DEGRADAÇÃO DE CORANTES REATIVOS TÊXTEIS**

MACEIÓ

2016

DANILO HENRIQUE DA SILVA SANTOS

**AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA DO PROCESSO ELETROQUÍMICO NA
DEGRADAÇÃO DE CORANTES REATIVOS TÊXTEIS**

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa em Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Alagoas como requisito para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientadora: Profa. Dra. Carmem Lúcia de Paiva e Silva Zanta.

Co-orientador: Prof. Dr. Wagner Roberto de Oliveira Pimentel

MACEIÓ

2016

Catálogo na fonte
Universidade Federal de Alagoas
Biblioteca Central
Divisão de Tratamento Técnico
Bibliotecário Responsável: Valter dos Santos Andrade

S231a Santos, Danilo Henrique da Silva.

Avaliação da eficiência do processo eletroquímico na degradação de corantes reativos têxteis / Danilo Henrique da Silva Santos. – 2016.
72 f. : il.

Orientadora: Carmem Lúcia de Paiva e Silva Zanta.

Coorientador: Wagner Roberto de Oliveira Pimentel.

Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Alagoas. Centro de Tecnologia. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Maceió, 2016.

Bibliografia: f. 66-72.

1. Tratamento de efluentes. 2. Corante têxtil. 3. Efluente têxtil - Toxicidade.
4. Tratamento de efluentes têxtil. 5. Oxidação eletroquímica. 6. Anodos. I. Título.

CDU: 66.097:544.6

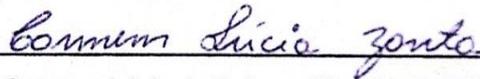
Danilo Henrique da Silva Santos

**AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA DO PROCESSO ELETROQUÍMICO
NA DEGRADAÇÃO DE CORANTES REATIVOS TÊXTEIS**

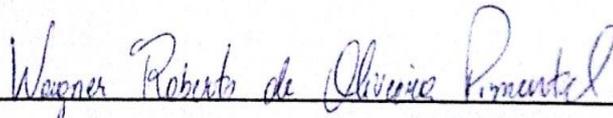
Dissertação apresentada à Universidade Federal de Alagoas, como requisito para a obtenção do Título de Mestre em Engenharia Química.

Aprovada em: Maceió, 30 de março de 2016.

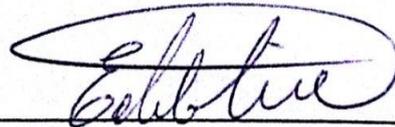
BANCA EXAMINADORA



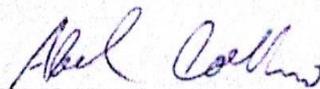
Prof^ª. Dr^ª. Carmem Lúcia de Paiva e Silva Zanta (PPGEQ/UFAL – Orientadora)



Prof. Dr. Wagner Roberto Pimentel (CTEC/UFAL - Coorientador)



Prof. Dr. Eduardo Lucena Cavalcante de Amorim (PPGEQ/UFAL)



Prof. Dr. Abel Coelho da Silva Neto (Avaliador Externo/UFAL)

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, por me proporcionar saúde e perseverança para o cumprimento das minhas responsabilidades e coragem e bom humor para suportar os dias difíceis.

Aos meus pais e irmãs, por compreenderem minha ausência, meu mau humor, meus problemas e mesmo com tudo isso, apoiaram-me em todos os momentos.

A minha orientadora, Professora Camem Zanta, primeiramente por me aceitar no seu grupo de pesquisa e por confiar a mim o desenvolvimento desse projeto. Agradeço também pelo incentivo, conselhos, paciência e pelos valiosos ensinamentos em todas as fases do mestrado e em especial pela nossa amizade.

Ao meu co-orientador, professor Wagner Pimentel, pela paciência, ajuda, contribuição e principalmente pela disponibilidade para resolver minhas dúvidas.

Aos colegas do Laboratório de Eletroquímica Aplicada (LEAp), por todo o auxílio, incentivo e momentos divertidos, em especial a Mariana Tavares e Lúcio Gomes.

A minha companheira de trabalho, Marcela Tavares, que não faz ideia o quanto me ajudou e ensinou com seu carinho e dedicação, por suportar as minhas reclamações, e por me fazer rir principalmente nos momentos difíceis.

Aos colegas de mestrado, por tornar o mesmo muito agradável.

A FAPEAL pelo apoio financeiro.

RESUMO

A introdução de cor nos corpos receptores pode provocar, além de poluição visual, forte interferência nos processos fotossintéticos naturais e adicionalmente, acarretar sérios efeitos tóxicos no meio aquático. Sendo assim, o presente estudo consistiu em aplicar a técnica eletroquímica, utilizando eletrodos de anodos dimensionalmente estáveis (DSA), na degradação de quatro corantes têxteis, Basic Blue 99 (BB 99), Reactive yellow 145 (RY145), Reactive Blue 19 (RB19) e Reactive Red 195 (RR195) a fim de avaliar a eficiência dessa tecnologia como forma de redução do impacto ambiental aos recursos hídricos. A metodologia utilizada envolveu um planejamento experimental completo 2³, onde foram avaliadas soluções de corantes individuais e misturados em diferentes concentrações (0,75 e 0,075 g L⁻¹), a densidade de corrente (10 e 30 mA cm⁻³) e a composição eletrolítica (NaCl+ Na₂SO₄ e Na₂SO₄). Os ensaios foram realizados em escala laboratorial (100 mL) e a eficiência do tratamento foi analisada através da remoção de cor utilizando espectrofotometria de absorção, redução da demanda química de oxigênio (DQO) e teste de toxicidade usando *Lactuca Sativa* (alface) como organismo de teste. Os resultados experimentais indicam que a eficiência de remoção do parâmetro cor no efluente têxtil sintético, para as soluções de corantes individuais, foi mais significativa nos ensaios em que o NaCl estava presente no meio eletrolítico, apresentando a remoção de 100% de cor da solução e com uma cinética elevada, além de uma maior redução da DQO atingindo a redução de 60,75%; 50,37%; 74,23%; e 51,56% para os corantes BB99, RB19, RY145 e RR195, respectivamente. Entretanto a presença de NaCl apresentou uma maior toxicidade quando comparado com os ensaios na ausência desse sal. Para a mistura dos três últimos corantes, observou-se uma possível sinergia entre os corantes e produtos intermediários formando compostos mais refratários diminuindo a eficiência da reação. Observou-se também que em maiores concentrações de corante, obtém-se maior eficiência de remoção de cor, redução de DQO e menor toxicidade relativa. De modo geral o tratamento eletroquímico mostrou-se eficiente na quebra do grupamento cromóforo presente na molécula do corante com baixo consumo energético, no entanto apresentou baixa eficiência para a redução de carga orgânica e da toxicidade da solução. Os resultados sugerem a utilização dessa tecnologia como pré-tratamento para a descoloração de efluentes contendo corantes têxteis.

Palavras- chaves: Tratamento de efluentes têxteis. Oxidação eletroquímica. Anodos Dimensionalmente Estáveis. Toxicidade de efluentes têxteis.

ABSTRACT

The introduction of color in receiving water bodies can cause, in addition to visual pollution, strong interference in the natural photosynthetic processes and additionally cause serious toxic effects in the aquatic environment. Therefore, the goal of this study was to apply the electrochemical technique, using dimensionally stable anodes (DSA[®]) as electrode, in the degradation four textile dyes, Basic Blue 99 (BB 99), Reactive Yellow 145 (RY145), Reactive Blue 19 (RB19) and Reactive Red 195 (RR195) in order to assess the efficiency of this technology as a way to reduce the environmental impact to water resources. The methodology involved a complete experimental design 2³ where to the synthetic effluent containing individual dye or a mixture dye, was evaluated different dyes concentrations (0.75 and 0.075 g L), current density (10 and 30 mA cm⁻³), and the electrolyte composition (Na₂SO₄ and Na₂SO₄ + NaCl). Assays were performed on a laboratory scale (100 mL) and the treatment efficiency was evaluated by color removal using absorption spectrophotometry, reduction of chemical oxygen demand (COD) and toxicity using *Lactuca sativa* (lettuce) and test specie. The experimental results indicate that the removal efficiency of color parameter in the synthetic textile effluent to the solutions with individuals dyes was more significant in assays in that NaCl was present in the supporting electrolyte, with the removal of 100% of color solution, with a high kinetic, and a greater reduction of COD reaching 60.75%, 50.37%, 74.23%, 51.56% for BB99, RB19, RR195, and RY145 dyes, respectively. However in the presence of NaCl the effluent shows greater toxicity when compared with tests in the absence of this salt. To the mixture of the three last dyes, the results indicated a possible synergy between the dyes and intermediates forming compounds more refractory, decreasing the reaction efficiency. It was also observed that in higher dye concentration was obtained greater color removal and COD reduction and lower toxicity. In general, the electrochemical treatment proved to be effective in breaking the grouping chromophore present in the dye molecule with low power consumption, however showed low efficiency to reduce organic load and toxicity of the solution. The results suggest the use of this technology as pretreatment for bleaching textile dye containing effluent.

keywords: Treatment of textile wastewater. Electrochemical oxidation. Dimensionally stable anodes. Toxicity of textile effluents.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1-Descarte de efluentes coloridos.	14
Figura 2-Eschema de distribuição de consumo de água no mundo.	16
Figura 3-Etapas características do processamento úmido de tecidos de algodão e o consumo de água de cada etapa.	17
Figura 4- Principais processos avançada oxidação e processos de oxidação avançados eletroquímicos.	23
Figura 5- Esquema de oxidação: (A) direta; (B) indireta reversível; e (C) indireta irreversível. “R” representa o poluente e “c” um reagente.	24
Figura 6-Eschema do mecanismo de reação DSA, no qual ocorre (1) descarga de água; (2) formação de óxidos superiores; (3) e (4) formação simultânea de O ₂ ; (5) oxidação completa; e (6) oxidação seletiva.	26
Figura 7-Estrutura molecular dos corantes: A) BB99, B) RY145, C) RB19 e D) RR195.	27
Figura 8- Representação esquemática do reator eletroquímico utilizado nos estudos de degradação dos corantes reativos.	28
Figura 9-Espectros UV-Vis para as soluções de corantes BB99 (0,75 g L ⁻¹), antes e após o tratamento eletroquímico. Concentração do eletrólito de suporte 0,2 mol L ⁻¹ . A) Ensaio 1, B) Ensaio 2, C) Ensaio3 e D) Ensaio 4.	34
Figura 10-Eficiência (%) da remoção de cor das soluções do corante BB99 tratadas através do processo eletroquímico.	34
Figura 11-Absorbância relativa (Abs _t /Abs ₀) em função do tempo de reação variando-se o eletrólito e a densidade de corrente aplicada.	35
Figura 12-Espectro de absorbância dos corantes. Concentração dos corantes 0,075 g L ⁻¹	38
Figura 13- Absorbância relativa (Abs _t /Abs ₀) em função do tempo de eletrolise. A) RY145, B) RB19 e C) RR195, donde A1), B1) e C1) para 0,75g/L e A2), B2) e C2) para 0,075g/L.	39
Figura 14- Consumo energético para a degradação dos corantes reativos em função do tempo necessário para a obtenção do máximo percentual de remoção.	43
Figura 15-Diagrama de Pareto do planejamento fatorial completo 2 ³ mostrando a influência das variáveis estudadas para os corantes: A) RY145, B) RR195 e C) RB19.	47

Figura 16-Superfícies de resposta para o percentual de remoção de cor em função da densidade de corrente e do eletrólito para os corantes: A) RY145, B) RR195 e C) RB19.	48
Figura 17- Espectros absorvância da solução e comparação visual para as soluções dos corantes antes e após o tratamento eletroquímico. A) RY145, B) RR195 e C) RB19.....	50
Figura 18- Germinação Relativa (GR) para as sementes submetidas a diferentes concentrações de soluções de corantes têxteis após o tratamento eletroquímico.	51
Figura 19- Índice de crescimento radicular das sementes submetidas a diferentes concentrações de soluções de corantes têxteis após o tratamento eletroquímico.	53
Figura 20-Índice germinação (IG) para as sementes submetidas a diferentes concentrações de soluções de corantes têxteis após o tratamento eletroquímico.	54
Figura 21- Espectros de absorção das soluções dos corantes individuais e da mistura.....	56
Figura 22- Degradação dos corantes isolados e da mistura em função do tempo de reação nas condições otimizadas: 0,075 g L ⁻¹ de corante, 30 mA cm ⁻² de densidade de corrente na presença de NaCl.....	56
Figura 23- IG da L. Sativa para o efluente tratado com a mistura de corantes e os corantes isolados, nas condições otimizadas: 0,075 g L ⁻¹ de corante, 30 mA cm ⁻² de densidade de corrente na presença de NaCl.....	57
Figura 24- Área espectral normalizada da solução contendo a mistura dos corantes em função do tempo de reação.....	58
Figura 25- Consumo energético para o máximo percentual de remoção obtido.	60
Figura 26- Diagrama de Pareto do planejamento fatorial completo 2 ³ mostrando as influências das variáveis estudadas.....	61
Figura 27- Superfície de resposta para o percentual de remoção de cor em função das densidades de corrente e concentração do eletrólito.	62
Figura 28- Espectro da absorvância da solução para a mistura de corantes, antes e após o tratamento eletroquímico nas seguintes condições experimentais: 0,75 g/L, Na ₂ SO ₄ + NaCl e 30mA/cm ²	63
Figura 29- Germinação relativa (GR), índice de Crescimento Relativo (ICR) índice de Germinação (IG) dos efluentes após a reação eletroquímica do efluente com a mistura corantes.....	65

LISTA DE TABELA

Tabela 1-Produtos auxiliares usados na indústria têxtil e suas aplicações	15
Tabela 2- Fatores e níveis avaliados no planejamento fatorial 2^3	31
Tabela 3-Matriz de um planejamento experimental 2^3	31
Tabela 4- Condições de tratamento da solução contendo o corante BB99.	33
Tabela 5- Germinação relativa (GR) índice de crescimento relativo (ICR) e índice de germinação (IG) dos efluentes após a reação eletroquímica com $0,2 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaCl}$ aplicando a corrente de 30 mA cm^{-2}	36
Tabela 6- Constante de velocidade de pseudo-primeira ordem, k_{ap} (min^{-1}), para a oxidação dos corantes em função das condições experimentais estudadas.	42
Tabela 7-Percentual de redução de cor após 60 minutos de reação.	44
Tabela 8- Resultado da ANOVA para os modelos de redução de cor para os corantes. FV – Fonte de Variação; SQ-Soma Quadrática; GL- Graus de Liberdade; MQ- Médias Quadráticas.....	45
Tabela 9- Constante de velocidade de pseudo-primeira ordem, k_{ap} (min^{-1}), para a oxidação da mistura de corantes.....	58
Tabela 10- Percentual de remoção de cor para a mistura de corantes.	59
Tabela 11- Resultado da ANOVA para a mistura de corantes. FV – Fonte de Variação; SQ- Soma Quadrática; GL- Graus de Liberdade; MQ- Médias Quadráticas.	61

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	11
2 OBJETIVO	13
2.1 Objetivo Geral	13
2.2 Objetivos Específicos	13
3 REVISÃO BIBLIOGRAFICA	14
3.1 Efluentes Têxteis	14
3.2 A Água e a Indústria Têxtil	16
3.3 Corantes Têxteis	17
3.4 O problema da Cor	19
3.5 Legislação Ambiental	20
3.6 Tratamentos de Efluentes Têxteis.....	20
3.6.1 Tratamentos biológicos.....	20
3.6.2 Tratamentos físicos.....	21
3.6.3 Tratamentos químicos.....	22
3.7 Processos Oxidativos Avançados (POAs).....	22
3.8 Processos Eletroquímicos Oxidativos Avançados.....	23
4 MATERIAIS E MÉTODOS.....	27
4.1 Reagentes.....	27
4.2 Equipamentos	28
4.3 Reações Eletroquímicas.....	28
4.4 Métodos Analíticos.....	28
4.4.1 Análise espectrofotométrica	29
4.4.2 Demanda química de oxigênio	29
4.4.3 Teste toxicológico	29
4.5 Planejamento Experimental.....	30

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	33
5.1 Estudos Preliminares	33
5.2 Oxidação/Degradação dos Corantes	37
5.2.1 Eficiência energética.....	42
5.2.2 Análise estatística	44
5.2.3 Teste de DQO	49
5.2.4 Testes de toxicidade	49
5.3 Mistura de Corantes.....	55
5.3.2 Eficiência energética.....	59
5.3.3 Avaliação estatística	60
5.3.4 Teste de DQO	63
5.3.5 Teste de toxicidade	64
6 CONCLUSÃO.....	66
7 PERSPECTIVAS	67
REFERÊNCIAS	68

1 INTRODUÇÃO

A indústria têxtil é um dos maiores setores industriais e possui grande importância socioeconômica, tanto referente à produção quanto a empregabilidade. Por outro lado, os setores têxteis são um dos maiores consumidores de água, corantes e vários produtos químicos que são usados durante as várias fases de processamento têxtil (DASGUPTA et al., 2015). A composição dos efluentes têxteis inclui corantes considerados recalcitrantes e poluentes, capazes de reduzir a fotossíntese e causar diferentes graus de toxicidade, mutagênese e carcinogênese nos seres vivos (BERTAZZOLI E PELEGRINI, 2002; PINHEIRO et al., 2004). Além disso, as grandes quantidades de sal usado no tingimento e os agentes fixadores, utilizados na tecelagem, tornam estes efluentes ainda mais complexos, o que implica à necessidade de tratamentos eficazes na total degradação desses poluentes e seus subprodutos (PUNZI et al., 2015, GUPTA et al., 2015).

Normas e regulamentações têm sido desenvolvidas ao longo dos anos pelos órgãos ambientais para o controle de efluentes coloridos (FORGIARINI, 2006). Entretanto a maior parte das águas residuais têxteis apresentam cores fortes, pH altamente flutuante e altos valores de DQO, bio-toxicidade e grande quantidade de sólidos em suspensão o que dificulta atender às regulamentações ambientais mais rigorosas (VLYSSIDES et al, 2002; BOZIC et al, 2004). Dessa forma, o desenvolvimento de uma tecnologia eficaz para o tratamento de efluentes têxteis tem sido de grande interesse.

Nos últimos anos, inúmeros esforços têm sido dedicados à proposta de sistemas de tratamento que permitam a remoção de corantes têxteis, incluindo sistemas de nanofiltração, processos de adsorção com adsorventes de diversa natureza (CHUAH et al., 2005; CHAARI et al., 2009), sistemas biológicos fundamentados no uso de bactérias (SARATALE, et al 2011), fungos (COUTO, 2009) e enzimas (PIRILLO et al., 2010) e, mais recentemente, sistemas de tratamento fundamentados em processos oxidativos avançados, como fotocatalise heterogênea (HAN et al. 2009) e processos Fenton (CHANG E CHERN, 2010).

Dentre os métodos existentes, a tecnologia eletroquímica tem recebido cada vez mais atenção, por ser uma técnica promissora para remediar problemas ambientais, particularmente de efluentes aquosos (MARTÍNEZ-HUITL E BRILLAS, 2009). Com a utilização de material eletrodico adequado, a técnica eletroquímica previne a formação de lodo, além de que os parâmetros operacionais (corrente e potencial) podem ser controlados facilitando a automação do sistema (SHEN, 2001).

Uma das maiores limitações dos processos eletroquímicos era a estabilidade do material eletródico, no entanto o desenvolvimento dos anodos dimensionalmente estáveis, (DSA[®]) ampliou consideravelmente a aplicabilidade desta tecnologia no tratamento de efluentes, por apresentar vantagens como: sobrepotencial anódico reduzido; estabilidade mecânica; maior área eletroquimicamente ativa; menor custo de manutenção e consumo de energia, entre outras (TRASATTI, 2000).

O mecanismo de oxidação de substratos orgânicos sobre DSA ocorre primeiramente através da oxidação da H₂O (meio ácido) formando o radical hidroxila adsorvido (MO_x(•OH)), que em seguida sofre uma segunda oxidação formando a espécie MO_{x+1}. O radical •OH e a espécie MO_{x+1} são as espécies responsáveis pela oxidação ou degradação do substrato orgânico podendo levar a mineralização do poluente. Ainda, dependendo da composição do efluente, pode-se ter a formação de espécie com alto poder oxidante contribuindo para a oxidação indireta do poluente orgânico. (COMNINELLIS et al., 1997).

O presente trabalho visou estudar as melhores condições para o tratamento de fluentes têxteis sintéticos através de tecnologias eletroquímicas. Além do comportamento das variáveis físicas e químicas como, densidade de corrente, eletrólito, concentração do corante, foram também estudadas os possíveis impactos toxicológicos causados por seu descarte, através dos estudos de toxicidade utilizando-se *Lactuca sativa* (alface).

2 OBJETIVO

2.1 Objetivo Geral

Avaliar eficiência da reação eletroquímica, em escala de bancada, na degradação de corantes têxteis.

2.2 Objetivos Específicos

- Determinar as condições experimentais de densidade de corrente, eletrólito e concentração de corante mais adequado para os processos de oxidação/degradação do corante;
- Determinar a eficiência do tratamento por meio de análise do efluente final.
- Avaliar os custos relativos ao processo de tratamento eletroquímico.
- Propor um processo de tratamento de efluentes de lavanderias ou tinturarias têxteis aplicando técnicas eletroquímicas.

3 REVISÃO BIBLIOGRAFICA

3.1 Efluentes Têxteis

A contaminação de águas naturais tem sido um dos grandes problemas da sociedade moderna causados principalmente pelo aumento populacional e o conseqüente aumento das atividades industriais, que embora desempenhe um papel importante na economia de vários países (VERMA et al., 2012), são responsáveis pela maior parte dos agentes poluidores que degradam o meio ambiente, ameaçam o ecossistema e a saúde humana (OKETOLA e OSIBANJO, 2007).

Dentro desse contexto de poluição industrial, deve se dar destaque à indústria têxtil, considerada a segunda maior poluidora de água limpa do mundo, devido à geração de grandes volumes de efluentes com composição altamente diversificada. Esse efluente contém corantes não utilizados (8-20%), auxiliares de tingimento, sais inorgânicos e outros produtos químicos que melhoram a aderência às fibras (SANTOS et al., 2007) e tornam o efluente muito complexo, esse efluente geralmente apresenta elevada concentração de carga orgânica medida em termos de Demanda Química de Oxigênio (DQO) e Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO) (KURADE et al., 2011; KHANDARE et al., 2014). Na Tabela 1 são apresentados os produtos químicos utilizados durante os processos de beneficiamento têxtil e suas aplicações.

O tratamento não adequado desses efluentes, além de causar poluição visual nos corpos d'água receptores, provocarem alterações nos ciclos biológicos dos organismos aquáticos, reduzindo a taxa global de fotossíntese das algas e outras plantas aquáticas (SARATALE et al., 2011). Em função deste fato, a legislação vem se tornando cada vez mais restritiva e a fiscalização, mais presente. Entretanto, relatos de despejos de toneladas de resíduos em córregos, rios e mares são ainda bastante frequentes em todo o mundo (Figura 1) (PERALTA-ZAMORA et al., 2004).

Figura 1-Descarte de efluentes coloridos.



Fonte: Disponível em: <<http://www.o3r.com.br/blog/uso-de-ozonio-para-remocao-de-cor-em-efluentes-texteis/>>. Acessado em 17 de fevereiro de 2016.

Tabela 1-Produtos auxiliares usados na indústria têxtil e suas aplicações

Produto auxiliar	Aplicação
Carriers	Tinturaria
Metilnaftaleno, benzoato de butila, ácido benzóico, entre outros.	Estamparia
Hidrocarbonetos alifáticos clorados	Agentes de limpeza
tricloroetileno	Solventes para remoção de manchas
	Estamparia
Pentaclorofenol	Preservante na gomagem
	Espessante
Fenol	Estamparia
Dietileno glicol	Estamparia
	Solvente
Formaldeído	Acabamentos resinados
	Solvente
	Estamparia
Querosene	Solvente
Acriloamida	Estamparia
	Espessante
Polímerosfluorocarbonados	Acabamento químico
Álcool isopropílico	
Xileno	Estamparia
Tolueno	Processos de revestimento.
Butanona	

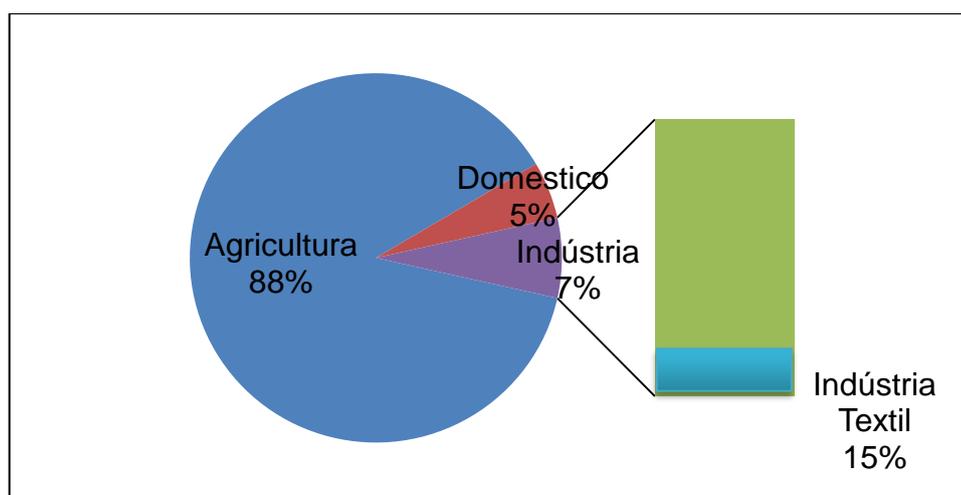
Fonte: GUISE (2003).

3.2 A Água e a Indústria Têxtil

O impacto ambiental mais forte causado por indústrias têxteis está relacionada com o consumo de água primário (80-100 m³/tonelada de matéria têxtil acabado) e a descarga de águas residuais (115-175 kg de COD/tonelada de matéria têxtil acabado, uma grande variedade de produtos químicos orgânicos, baixa biodegradabilidade, cor, e salinidade) (SAVIN e BUTNARU, 2008).

Segundo Silvestre (1995), mais de 97% da água que compõe o planeta é salgada, 2% está na forma de gelo, e 1% restante está nos lençóis subterrâneos, lagos, rios e atmosfera. Os maiores consumos do total de água disponível são destinados à agricultura e à indústria. Dentro desta última, o setor têxtil consome 15% da água (Figura 2), devolvendo-a depois do processo, altamente contaminada (SANI, 1997).

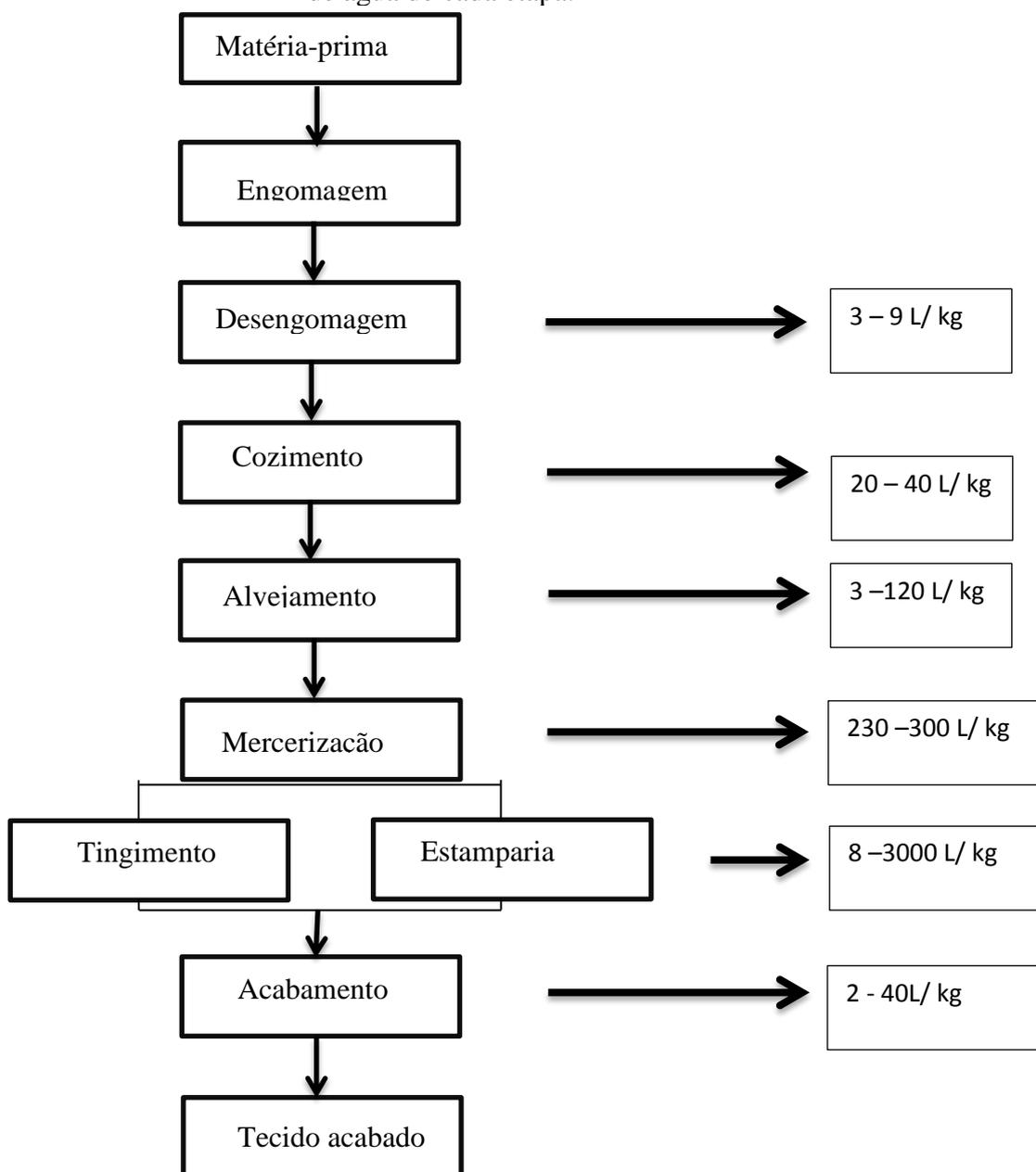
Figura 2-Esquema de distribuição de consumo de água no mundo.



Fonte: Adaptado de SANI (1997).

A água é utilizada em quase todas as etapas do beneficiamento têxtil. A Figura 3 apresenta um fluxograma do consumo de água nas etapas do processo úmido para os tecidos de algodão.

Figura 3-Etapas características do processamento úmido de tecidos de algodão e o consumo de água de cada etapa.



Fonte: EPA (1997)

3.3 Corantes Têxteis

A utilização de corantes na tintura de tecidos teve início há milhares de anos, inicialmente utilizando os corantes naturais, ou seja, extratos de plantas, sendo estes substituídos pelos corantes sintéticos, descoberto em plena revolução industrial, por William Perkin (SARATALE et al., 2011).

Com o crescimento das atividades têxteis, vários milhões de compostos químicos coloridos têm sido desenvolvidos nos últimos anos, dos quais cerca de 10.000 são produzidos em escala industrial. Estima-se que atualmente 2.000 tipos de corantes estão disponíveis para a indústria têxtil. Essa diversidade é justificada, uma vez que cada tipo de fibra a ser colorida requer corantes com características próprias e bem definidas (GUARANI E ZANONI, 2000).

Os corantes são geralmente moléculas pequenas, que compreendem dois componentes: o grupo cromóforo, responsável pela cor, e o grupo funcional, que se liga às fibras do tecido (CORREIA et al., 1994, PERALTA-ZAMORA et al., 2004), capazes de colorir diversos materiais devido a sua habilidade de absorver luz na região do visível (400 à 700 nm) (BANAT et al., 1996).

3.3.1 Tipos de corantes

Os corantes podem ser classificados de acordo com sua estrutura química (antraquinona, azo, indigóide, xanteno etc.) ou de acordo com o método pelo qual ele é fixado à fibra têxtil, seguindo basicamente 4 tipos de interações: Iônicas (interação mútua entre o centro positivo de grupos amino e carboxilatos da fibra e da carga do corante), Van der Waals (interação proveniente da aproximação máxima entre orbitais *II* do corante e da molécula da fibra, ancoradas por afinidade), ligações de hidrogênio (ligação entre os átomos de hidrogênio covalentemente ligados no corante e par de elétrons livres de átomos doadores no centro das fibras) e covalentes (ligação entre a molécula de corante contendo o grupo reativo e o resíduo nucleofílico da fibra). Considerando o tipo de fibra, os principais grupos de corantes classificados pelo modo de fixação são mostrados a seguir: (GUARANI e ZANONI, 2000; CARNEIRO, 2007)

- Corantes reativos (algodão, lã, seda e nylon);
- Corantes ácidos (nylon, lã, seda);
- Corantes diretos ou substantivos (algodão, rayon, nylon);
- Corantes dispersos (poliéster, poliamida, acetato, acrílico);
- Corantes mordentes (lã);
- Corantes sulforosos (algodão e rayon);
- Corantes à tina ou à cuba (algodão, rayon e lã);
- Corantes básicos (nylon modificado-poliacrilonitrila, poliéster);
- Corantes azoicos ou naftóis (algodão, rayon, acetato de celulose e poliéster).

A indústria têxtil apresenta-se como um setor de grande importância para a economia brasileira, sendo considerado o 5º maior produtor têxtil do planeta, produzindo, em média, 9 bilhões de peças por ano (ABIT, 2012). No Brasil, a produção média anual de corantes é de 20.000 ton/ano com crescimentos das taxas de exportação anuais ao redor de 40% (MORAES et al., 2000). A demanda maior é por corantes reativos, sendo que o país é responsável por 4% do consumo mundial. Isto se deve à grande produção interna de algodão e as características climáticas do país, fazendo com que 57% da indústria têxtil nacional estejam voltadas para esta fibra (GUARANI e ZANONI, 2000; ABIQUIM, 2004).

3.4 O problema da Cor

Entre os vários componentes complexos presentes nas águas residuais da indústria têxtil, os corantes são considerados como a maior fonte de contaminação, devido a sua estrutura altamente complexa e baixa biodegradabilidade (VERMA et al., 2012; ELDEFRAWY e SHAALAN, 2007).

A forte coloração, característica notória dos efluentes têxteis, está associada ao baixo grau de fixação apresentada por alguns corantes (50-80%) em tecidos, o que resulta em altas cargas nas águas residuais (VAN DER ZEE et al., 2003).

Devido a sua coloração os efluentes têxteis são facilmente identificados a olho nu, em alguns casos mesmo em concentrações tão baixas quanto 1ppm (1 mg/L). Este comportamento apresenta vantagens e desvantagens, pois uma pequena quantidade lançada pode ser facilmente detectada pelo público e autoridades que controlam os assuntos ambientais (BANAT et al., 1996), entretanto, a presença de corantes gera toxicidade entre os organismos aquáticos (GOLOB e OJSTRSEK, 2005) impedindo a absorção de luz, resultando em privação de oxigênio e a interrupção da cadeia alimentar aquática. Assim, a remoção de corante é a maior preocupação durante o tratamento de efluentes têxteis (GUARANI e ZANONI, 2000).

3.5 Legislação Ambiental

Normas e regulamentações têm sido desenvolvidas ao longo dos anos pelos órgãos ambientais para o controle de efluentes coloridos. No Brasil, não há especificações de limites aceitáveis de cor, mesmo na resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente, CONAMA, nº 357 de 17 de março de 2005, mais tarde complementadas e alteradas pela resolução CONAMA 430 de 2011. Mas de acordo com o artigo 28, §1,2 e 3, entende-se que na ausência de padrões, devem-se utilizar os padrões de qualidade da classe em que o corpo receptor estiver enquadrado, pois o descarte de efluente não deve provocar a ultrapassagem das condições e padrões de qualidade da água das respectivas classes, nas condições da vazão do referencial do descarte.

O CONAMA estabelece em seu artigo 3º que os efluentes oriundos de fontes poluidoras somente poderão ser lançados em corpos receptores após o devido tratamento e desde que obedeçam as condições padrões de exigências. Como a maior parte das águas residuais têxtil apresentam cores fortes, pH altamente flutuante e altos de DQO, biotoxicidade e grande quantidade de sólidos em suspensão, há problemas para atender às regulamentações ambientais mais rigorosas (VLYSSIDES, et. al., 2002; BOZIC, et. al., 2004). Dessa forma, o desenvolvimento de uma tecnologia eficaz para o tratamento de efluentes têxteis tem sido de grande interesse.

3.6 Tratamentos de Efluentes Têxteis

Tradicionalmente, os métodos de tratamento de efluentes têxteis são físicos, químicos e biológicos (HASSEMER, 2000; CATANHO, 2005, PEIXOTO et al., 2013).

3.6.1 Tratamentos biológicos

Os processos biológicos são os mais frequentemente utilizados para tratamentos de efluentes, porque além de permitir o tratamento de grandes volumes, apresentam grande versatilidade na oxidação de um grande número de poluentes orgânicos e custos relativamente baixos (TEXEIRA e JARDIM, 2004).

Nesse tipo de tratamento, os microrganismos, principalmente bactérias (TEXEIRA e JARDIM, 2004), promovem a remoção da matéria orgânica presente nos rejeitos industriais, usualmente medidos na forma de DBO, DQO ou carbono orgânico total (COT). Os processos biológicos podem ser divididos em aeróbicos e anaeróbicos, dependendo da natureza do acceptor de elétrons (KUNZ et al., 2002).

Dentre os processos biológicos básicos utilizados para remoção de material orgânico cabe lugar de destaque aos processos anaeróbios. Nestes processos a presença de oxigênio não se faz necessária, desta forma há uma redução dos custos com aeração. (VAN HAANDEL e LETTINGA, 1994). Nos processos anaeróbios o biogás é o produto final dessa digestão, sendo constituído na maior parte por metano (CH_4) e dióxido de carbono (CO_2), sendo que algumas formas de carbono, enxofre e nitrogênio participam como aceptores de elétrons (ex. NO_3^- , SO_4^{2-} , CO_2) (SILVA et al., 2013). Já nos processos aeróbios, a matéria orgânica é oxidada na presença de oxigênio dissolvido, havendo a formação de produtos minerais como gás carbônico (CO_2). Nos aeróbios, que levam à formação de CO_2 e H_2O , o acceptor de elétrons é oxigênio molecular (FREIRE et al., 2000).

Infelizmente, o processo apresenta o grande inconveniente de ser bastante susceptível à composição do efluente (cargas de choque), além de produzir um grande volume de lodo (KUNZ et al., 2002).

3.6.2 Tratamentos físicos

Segundo Freire (2000) os tratamentos físicos são caracterizados pelos processos de:

- Separação de fases: sedimentação, decantação, filtração, centrifugação e flotação;
- Transição de fases: destilação, evaporação e cristalização;
- Transferência de fase: adsorção, “air- stripping”, extração por solventes;
- Separação molecular: hiperfiltração, ultrafiltração, osmose reversa, diálise.

De maneira geral, os procedimentos citados permitem uma depuração do efluente, entretanto as substâncias contaminantes não são degradadas ou eliminadas, mas apenas transferidas de fase. Nessa nova fase, embora o volume seja significativamente menor, continuam persistindo o problema, pois os poluentes encontram-se concentrados sem serem efetivamente degradados.

Apesar disto a utilização dos métodos físicos como etapas de tratamento ou polimento do processo final possui extrema importância em um processo efetivo (KUNZ et al., 2002).

3.6.3 Tratamentos químicos

Os processos químicos baseiam-se na oxidação dos contaminantes pela reação com oxidantes fortes, como peróxido de hidrogênio (H_2O_2), cloro (Cl_2), dióxido de cloro (ClO_2) e permanganato (MnO_4^-). Na maioria dos casos, no entanto, a utilização deste tipo de tratamento não promove a mineralização completa dos contaminantes a CO_2 , havendo a formação de uma grande variedade de sub-produtos de degradação, em geral, ácidos orgânicos (oxálico, tartárico, fórmico, acético). No caso da utilização de Cl_2 , há a formação de compostos organoclorados, que podem ser mais tóxicos que o contaminante inicial, sendo este o principal inconveniente quanto ao uso deste oxidante (VELLA e HUNDER, 1993).

Dentre os processos químicos estão a precipitação e a incineração e são processos bastante discutíveis, pois assim como os métodos físicos, a precipitação promove apenas uma mudança de fase dos compostos, não eliminando completamente o problema ambiental. A incineração baseia-se na degradação de compostos orgânicos submetendo-os a altas temperaturas é um processo eficiente para a degradação de resíduos e espécies contaminantes, principalmente de organoclorados. No entanto, a sua utilidade é muito duvidosa, porque além de ser muito cara, pode levar à formação de compostos mais tóxicos que o próprio efluente (FREIRE et al., 2000).

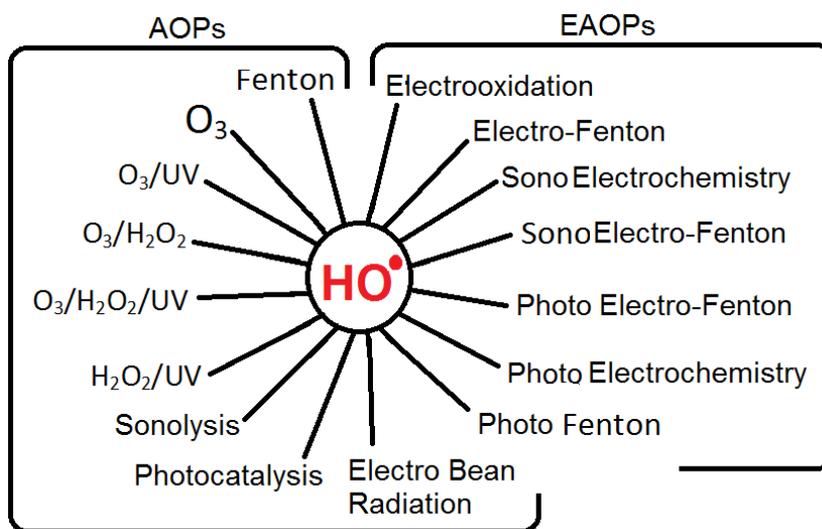
3.7 Processos Oxidativos Avançados (POAs)

Em geral, na indústria têxtil os processos de tratamento estão fundamentados na operação de sistemas físico-químicos de precipitação-coagulação, seguidos de tratamento biológico via sistema de lodos ativados. O sistema apresenta uma eficiência relativamente alta, permitindo a remoção de aproximadamente 80% da carga de corantes. Infelizmente, o problema relacionado com o acúmulo de lodo torna-se crítico, uma vez que o teor de corantes adsorvido é bastante elevado, impedindo qualquer possibilidade de reaproveitamento. Por todos estes motivos, o estudo de novas alternativas para o adequado tratamento de efluentes deve ser considerado como uma prioridade (KUNZ et al., 2002).

Nesse contexto os Processos Oxidativos Avançados (POAs) são considerados uma tecnologia capaz de reduzir estes problemas ambientais, através da mineralização de componentes tóxicos e danosos, os quais são degradados a CO₂, água e sais inorgânicos (OTURAN e AARON 2014; BRILLAS, 2014). Os POAs apresentam vantagens como alta aplicabilidade e baixo custo energético o que faz destes processos uma alternativa ambientalmente sustentável (TISA et al., 2014).

A eficiência dos POAs baseia-se na geração de radicais altamente reativos, principalmente os radicais hidroxila (HO^\bullet), que são espécies fortemente oxidantes [$E^0(\text{HO}^\bullet/\text{H}_2\text{O}) = +2.8 \text{ Vvs NHE}$] e não seletivos (Ribeiro et al., 2014). Os radicais podem ser gerados por processos químicos e eletroquímicos, sendo os eletroquímicos chamados de Processos Oxidativos Avançados (POEAs) (BRILLAS, 2014). Na Figura 4 apresenta-se um esquema representativo dos principais POAs e POEAs.

Figura 4- Principais processos avançada oxidação e processos de oxidação avançados eletroquímicos.



Fonte: O Autor.

3.8 Processos Eletroquímicos Oxidativos Avançados

A Tecnologia Eletroquímica e sua aplicação no tratamento de águas residuais têm recebido cada vez mais atenção, por ser uma técnica promissora para remediar problemas ambientais, particularmente de efluentes aquosos (MARTÍNEZ-HUITLE e BRILLAS, 2009).

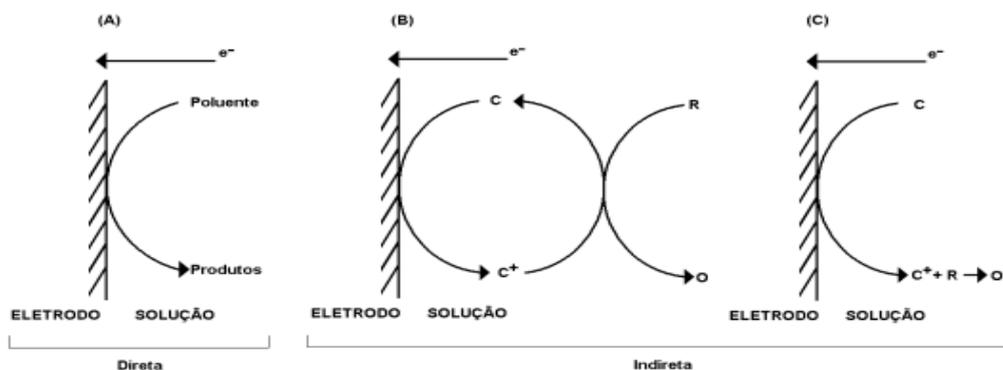
Além de ser uma tecnologia de fácil operação e automação, a utilização do elétron como reagente, o uso do catalisador na forma de revestimento de eletrodos metálicos e formação de espécies reativas na superfície do eletrodo, fazem com que esta tecnologia seja uma alternativa promissora aos métodos tradicionais (FORNAZARI, 2008). O processo eletroquímico permite ainda a produção de compostos oxidantes *in situ*, evitando assim os problemas de estocagem e transporte de produtos químicos perigosos como, por exemplo, o cloro (RIBEIRO et al., 2004).

Esse método baseia-se na aplicação de um potencial capaz de oxidar ou reduzir substratos de interesse, ou gerar espécies que atuam como agentes oxidantes, transformando os poluentes em substâncias mais simples, e às vezes até a completa mineralização. Além disto, a adição de reagentes químicos é normalmente limitada à adição de substâncias que elevem a condutividade do meio, os chamados eletrólitos suporte. Com a utilização de material eletródico adequado, a técnica eletroquímica previne a formação de lodo, além de que os parâmetros operacionais (corrente e potencial) podem ser controlado facilitando a automação do sistema (SHEN, 2001).

Durante o processo eletroquímico, os poluentes podem ser destruídos por processos de oxidação direta ou indireta. No processo de oxidação direta, os compostos orgânicos são primeiro adsorvido na superfície do ânodo e, em seguida, destruído pela reação de transferência de elétrons anódica (Fig. 5). No processo de oxidação indireta, oxidantes fortes tais como o hipoclorito/cloro, ozônio e peróxido de hidrogênio são gerados eletroquimicamente e reagem com as moléculas orgânicas poluentes presente no efluente (RAJKUMAR e KIM,2006; RAJKUMAR et al., 2007).

Figura 5- Esquema de oxidação: (A) direta; (B) indireta reversível; e (C) indireta irreversível.

“R” representa o poluente e “c” um reagente.

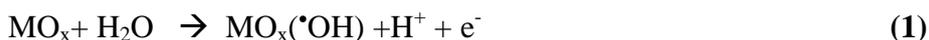


Fonte: RAJESHWAR et al., 1994

Uma das maiores limitações dos processos eletroquímicos era a estabilidade do material eletródico, no entanto descobriu-se que, os óxidos dos metais nobres são melhores catalisadores que os metais puros e o desenvolvimento dos anodos dimensionalmente estáveis (DSA[®]) ampliou consideravelmente a aplicabilidade desta tecnologia no tratamento de efluentes.

Devido a sua eficiência, os eletrodos de DSA vêm sendo aplicados em inúmeros processos tecnológicos, principalmente no tratamento de efluentes. Tais eletrodos consistem de uma base metálica, na maioria das vezes de Ti, sobre a qual camada de óxidos metálicos é aplicada, por diferentes técnicas. A camada de óxido nos DSAs é confeccionada misturando-se óxidos com propriedades catalíticas (RuO₂ e/ou IrO₂) e óxidos que fornecem estabilidade mecânica (TiO₂ ou Ta₂O₅). Os óxidos ativos atuam como eletrocatalisadores, enquanto os óxidos inertes modulam as propriedades eletroquímicas dos componentes ativos, proporcionando alta atividade catalítica e maior tempo de vida útil (ARDIZZONE e TRASATTI, 1996; TRASATTI, 2000;).

Um mecanismo de oxidação utilizando eletrodos do tipo DSA foi proposto por Comninellis et al. (1997). Eles levaram em conta a oxidação eletroquímica da substância orgânica no oxido do ânodo (MO_{x+1}), com simultâneo desprendimento de oxigênio, de acordo com a figura 6. Na primeira etapa ocorre a formação de um radical hidroxila adsorvido através da descarga de H₂O (em meio ácido) ou OH⁻ (em meio básico):



Ocorre, portanto, a adsorção de OH na superfície do eletrodo. Este radical adsorvido pode interagir com oxigênio presente no oxido e, então, formar o oxido superior MO_{x+1}:



Assim pode-se considerar que na superfície do ânodo estão presentes dois estados do “oxigênio ativado”:

- “adsorção física do oxigênio ativo” (radicais hidroxilas adsorvidas).
- “adsorção química do oxigênio ativo” (oxigênio na estrutura do oxido, (MO_{x+1})).

Na ausência de compostos orgânicos que possam ser oxidados, os dois tipos de oxigênio podem produzir oxigênio gasoso:



Quando há presença de compostos orgânicos oxidáveis, o oxigênio ativo pode ser responsável pela combustão completa dos compostos orgânicos e o “oxigênio ativo” quimicamente adsorvido (MO_{x+1}) participa da formação dos produtos de oxidação seletiva:

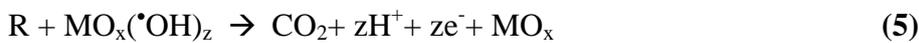
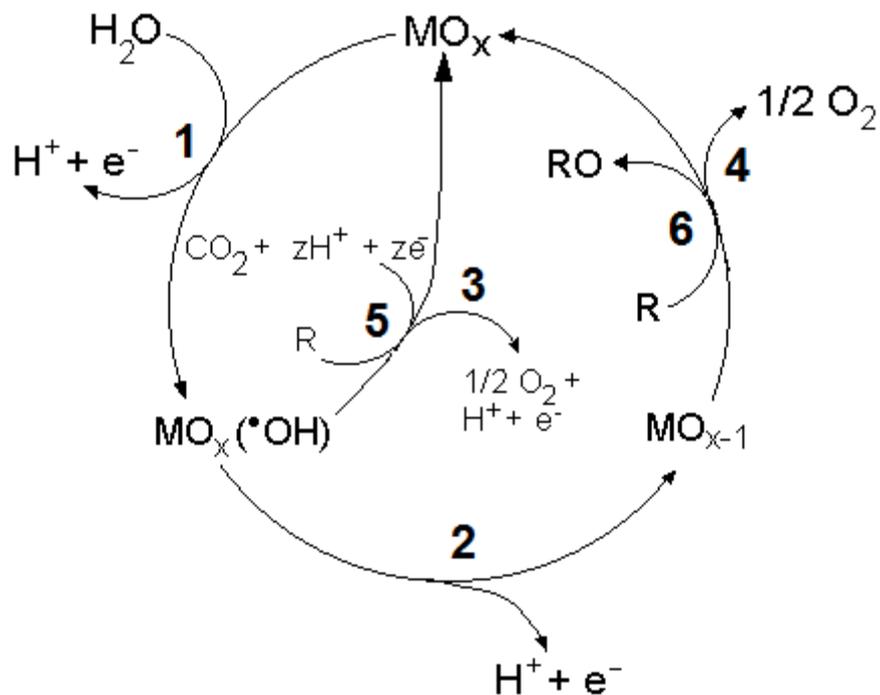


Figura 6-Esquema do mecanismo de reação DSA, no qual ocorre (1) descarga de água; (2) formação de óxidos superiores; (3) e (4) formação simultânea de O_2 ; (5) oxidação completa; e (6) oxidação seletiva.



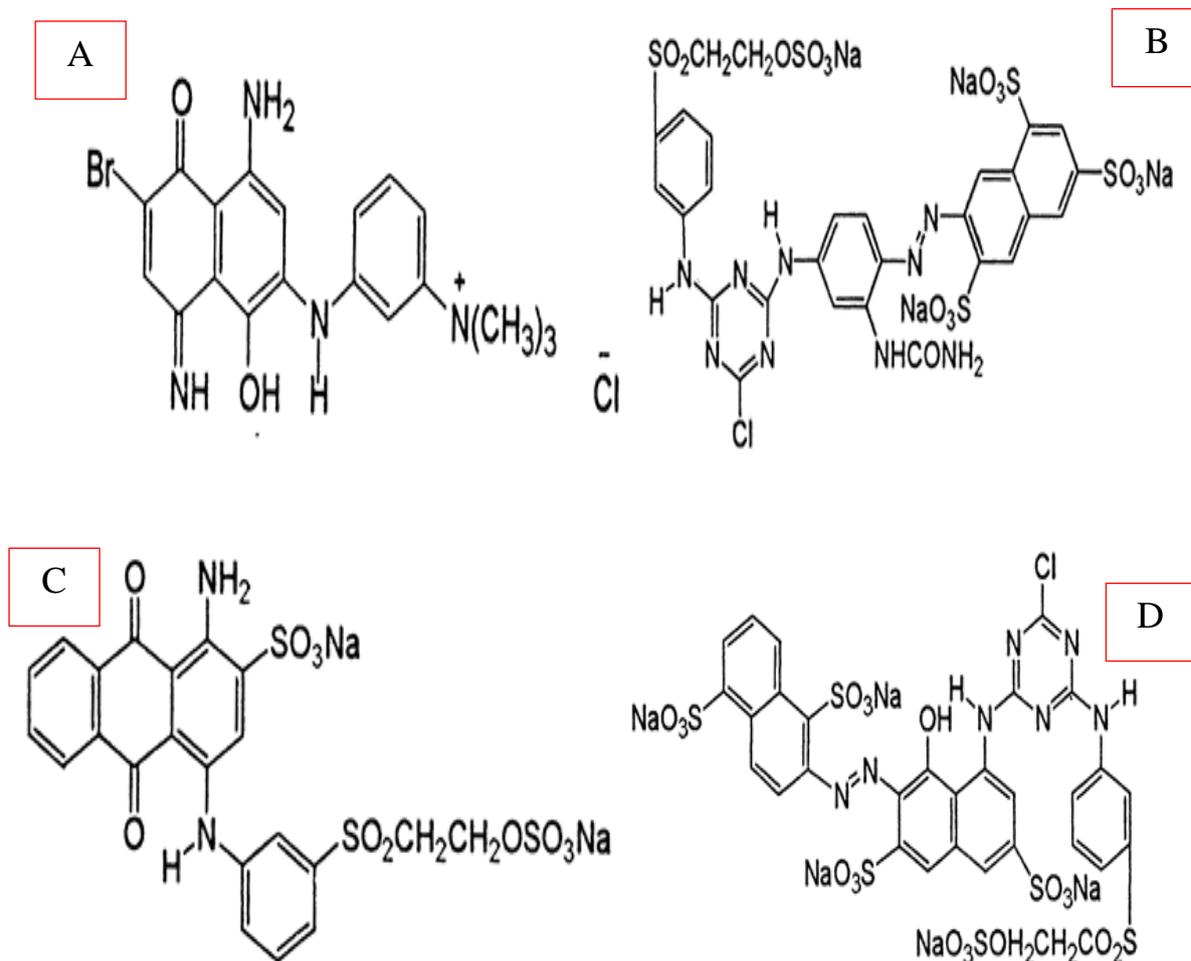
Fonte: COMNINELLIS et al. (1997).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Reagentes

Para o desenvolvimento do trabalho, foram utilizados os corantes têxteis: Basic Blue 99 (BB 99), Reactive yellow 145 (RY145), Reactive Blue 19 (RB19) e Reactive Red 195 (RR195) (Figura 7), sendo o primeiro utilizado em estudos preliminares. As soluções sintéticas foram preparadas dissolvendo-os em água destilada nas seguintes concentrações: $0,75 \text{ g L}^{-1}$ para o BB99 e de $0,075 \text{ g L}^{-1}$ e $0,75 \text{ g L}^{-1}$ tanto para os demais corantes quanto para a mistura. Os reagentes básicos utilizados no processo eletroquímico foram adquiridos comercialmente: Cloreto de Sódio (NaCl) da marca VETEC, o sulfato de sódio (Na_2SO_4) da marca CHEM CRUZ. Todos os produtos foram utilizados como obtidos comercialmente sem purificação.

Figura 7-Estrutura molecular dos corantes: A) BB99, B) RY145, C) RB19 e D) RR195.



Fonte: Disponível em: < <http://www.worlddyevariety.com> >. Acessado em: 17 de Janeiro de 2016.

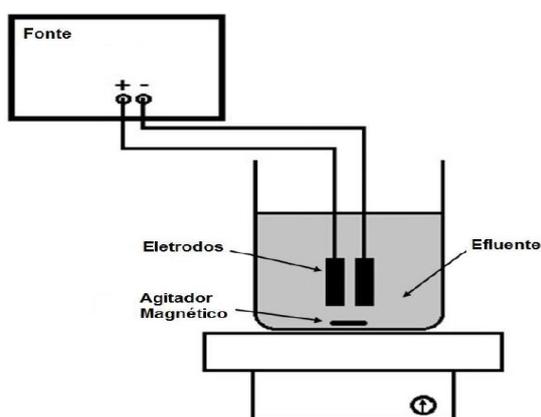
4.2 Equipamentos

Uma fonte de corrente contínua modelo *EMG 18134* de marca POWER foi utilizada nos estudos de degradação dos corantes têxteis variando-se as densidades de correntes em 10 e 30 mA/cm². Para as análises de remoção de cor utilizou-se um espectrofotômetro modelo multipesc-1501 da marca SHIMADZU. Para o monitoramento da carga orgânica foi utilizado um analisador de DQO, o equipamento Àqua calor de marca POLICONTROL.

4.3 Reações Eletroquímicas

A eletrolise foi realizada em um reator de batelada de bancada com agitação magnética e uma fonte contínua de corrente (Figura 8). O volume total de solução do corante foi de 100 mL, e as concentrações de eletrólitos utilizadas foram de 0,2 mol L⁻¹ Na₂SO₄ e 0,2 mol L⁻¹ de NaCl, para o corante BB 99 e de 0,2 mol L⁻¹ Na₂SO₄ + 0,1 mol L⁻¹ de NaCl para os demais estudos. O tempo reacional foi de 60 minutos.

Figura 8- Representação esquemática do reator eletroquímico utilizado nos estudos de degradação dos corantes reativos.



Fonte: adaptado de KARIYAJJANAVAR, et al. (2011).

4.4 Métodos Analíticos

Durante a reação a concentração dos corantes foi monitorada através de Análises Espectrofotométrica. Alíquotas de solução foram coletadas antes e após a reação para avaliar a redução de DQO e teste de toxicidade.

4.4.1 Análise espectrofotométrica

Para monitorar a redução da coloração do efluente e determinar a eficiência dos processos de oxidação, foram realizadas análises espectrofotométricas, medindo a absorvância da solução em função do tempo, utilizando uma cubeta de vidro com caminho óptico de 1mm.

Experimentalmente, o percentual de remoção de cor foi calculado pela equação:

$$\text{Remoção de cor (\%)} = \left(\frac{\text{Abs}_0 - \text{Abs}_t}{\text{Abs}_0} \right) \times 100 \quad (6)$$

Onde: Abs_0 e Abs_t representam a absorvância máxima de cada corante no tempo zero (Abs_0) e no tempo t (min) (Abs_t).

4.4.2 Demanda química de oxigênio

As análises da DQO foram realizadas pelo método colorimétrico do refluxo fechado (APHA, 1998). De acordo com este método, adiciona-se 2,5 mL de amostra, 1,5 mL de solução digestora e 3,5 mL de solução catalítica a um tubo ou ampola. O tubo é vedado e invertido para que ocorra a mistura completa dos reagentes. Após este preparo, os tubos são levados a um digestor pré-aquecido a 150 °C, onde ficam por duas horas. Depois de retirados e atingidos a temperatura ambiente lê-se no equipamento Água Calor, que determina a DQO em mg L^{-1} .

4.4.3 Teste toxicológico

Os testes de toxicidade foram realizados empregando o método de geminação de *Lactuca Sativa* (alface). Neste processo foi avaliada a influência do efluente tratado no processo de germinação da semente, no índice de germinação e o índice de crescimento da radícula.

Teste de toxicidade utilizando *L. sativa* apresenta varias vantagens, o teste é rápido, simples e confiável, além de não requerer equipamentos sofisticados. Por fim, as plantas podem ser mais sensíveis ao stress ambiental do que outros organismos-teste (GOPALAN, 1999; VALERIO et al., 2007).

As sementes de alface (*Lactuca Sativa*) foram obtidas comercialmente. Em placas de Petri foram colocadas em cada uma, dez sementes sobre o papel-filtro embebido com 5 mL de amostra de efluente tratado, o mesmo procedimento foi realizado com o efluente bruto a nível de comparação. O controle negativo foi constituído da mesma forma utilizando-se água destilada como amostra. Os ensaios foram feitos em duplicatas. Após um período de 120 horas, foram observados os números de sementes germinadas em cada placa e o comprimento dos caules e das radículas. Com esses dados foi possível calcular a germinação relativa (GR), o índice de crescimento relativo (ICR) e índice de germinação (IG) através das Equações (7, 8 e 9).

$$GR = \frac{SGA}{SGC} \quad (7)$$

Onde: SGA (Sementes Germinadas da Amostra), SGC (Sementes Germinadas do Controle).

$$ICR = \frac{CRA}{CRC} \quad (8)$$

Onde: CRA (Comprimento da Radícula da Amostra), CRC (Comprimento da Radícula do Controle).

$$IG = \frac{GR \times ICR}{100} \quad (9)$$

Onde: GR (germinação relativa), ICR (índice de crescimento relativo).

4.5 Planejamento Experimental

Tanto para as soluções individuais dos corantes RY145, RB19 e RR195 quanto para a sua mistura foram utilizados planejamentos experimentais 2^3 , para determinar condições ótimas para a degradação dos efluentes estudados, sendo avaliada a influência de alguns parâmetros determinados a partir de testes preliminares como: a concentração dos corantes, os eletrólitos e as densidades de correntes, sendo cada fator avaliado em dois níveis, inferior (-1) e superior (+1) (Tabela 2). Tal planejamento foi constituído por oito experimentos, a Tabela 3 mostra a matriz de planejamento com os fatores avaliados em cada um de seus níveis, bem como as oito combinações possíveis dos níveis determinados. Os experimentos foram realizados em duplicata e a variável de resposta foi o percentual de redução da coloração do

efluente. Para a análise estatística foram empregados o *software statistica Release 7* e planilha Excel Office 2007.

Tabela 2- Fatores e níveis avaliados no planejamento fatorial 2³

Fatores	Níveis	
	(-)	(+)
1 Corante (g/L)	0,075	0,75
2 Eletrólito	Na ₂ SO ₄ [*]	Na ₂ SO ₄ + NaCl ^{**}
3 Densidade de corrente (mA/cm ²)	10	30

*0,2 mol L⁻¹ Na₂SO₄; ** 0,2 mol L⁻¹ Na₂SO₄ + 0,1 mol L⁻¹ NaCl

Tabela 3-Matriz de um planejamento experimental 2³.

Ensaio	Concentração do corante (g L ⁻¹)	Eletrólito	Densidade de corrente (mA cm ⁻²)
1	0,075	Na ₂ SO ₄	10
2	0,75	Na ₂ SO ₄	10
3	0,075	Na ₂ SO ₄ + NaCl	10
4	0,75	Na ₂ SO ₄ + NaCl	10
5	0,075	Na ₂ SO ₄	30
6	0,75	Na ₂ SO ₄	30
7	0,075	Na ₂ SO ₄ + NaCl	30
8	0,75	Na ₂ SO ₄ + NaCl	30

Planejamentos fatoriais em dois níveis permitem a construção de modelos lineares nos quais a resposta varia linearmente com a variação dos níveis dos fatores. Para um

planejamento fatorial 2^3 completo, o modelo linear, construído com base na significância dos parâmetros, incluindo as interações é descrito pela Equação 10.

$$y = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_{12}x_1x_2 + b_{13}x_1x_3 + b_{23}x_2x_3 + b_{123}x_1x_2x_3 \quad (10)$$

Onde: Y é a resposta de interesse (variável dependente), coeficiente b_0 representa a média global. Os coeficientes b_1 , b_2 e b_3 representam a variação da resposta por unidade de cada um dos fatores e os coincidentes b_{12} , b_{13} , b_{23} e b_{123} , representam as interações e x_1 , x_2 e x_3 são os parâmetros de entrada (variáveis dependentes).

Os modelos foram avaliados através da Análise de variância ANOVA, sendo estaticamente confiáveis a 95% ($p < 0,05$) de acordo com o teste da razão F ($F_{cal} > F_{tabelado}$).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Estudos Preliminares

Inicialmente foi feito um estudo preliminar para avaliar o efeito das variáveis operacionais, densidade de corrente e eletrólito na degradação do corante BB 99, conforme descrito na Tabela 4. A Figura 9 mostra os espectros UV-vis no início e no fim de cada experimento.

Tabela 4- Condições de tratamento da solução contendo o corante BB99.

Ensaio	Eletrólito [0,2 mol L ⁻¹]	Densidade de corrente
1	NaCl	10
2	Na ₂ SO ₄	10
3	NaCl	30
4	Na ₂ SO ₄	30

apresentados nos espectros mostram que ao final do tempo total de reação, houve decaimento bastante significativo da intensidade de absorbância para todos os parâmetros estudados, indicando que quase todo corante foi degradado, esses resultados foram mais pronunciados nos ensaios que contém cloreto de sódio (Ensaio 1 e 3).

A taxa de remoção de cor (%), em função do tempo de eletrólise é o principal parâmetro de análise da eficiência do processo na remoção da cor, calculada experimentalmente através da Equação 6 e apresentada na Figura 10. Nota-se que a eficiência de remoção de cor variou entre 87% e 100%, sendo a máxima eficiência alcançada nos ensaios contendo cloreto de sódio como eletrólito nas duas correntes aplicadas, mostrando uma maior influência desse eletrólito na degradação do corante.

Figura 9-Espectros UV-Vis para as soluções de corantes BB99 ($0,75 \text{ g L}^{-1}$), antes e após o tratamento eletroquímico. Concentração do eletrólito de suporte $0,2 \text{ mol L}^{-1}$. A) Ensaio 1, B) Ensaio 2, C) Ensaio3 e D) Ensaio 4.

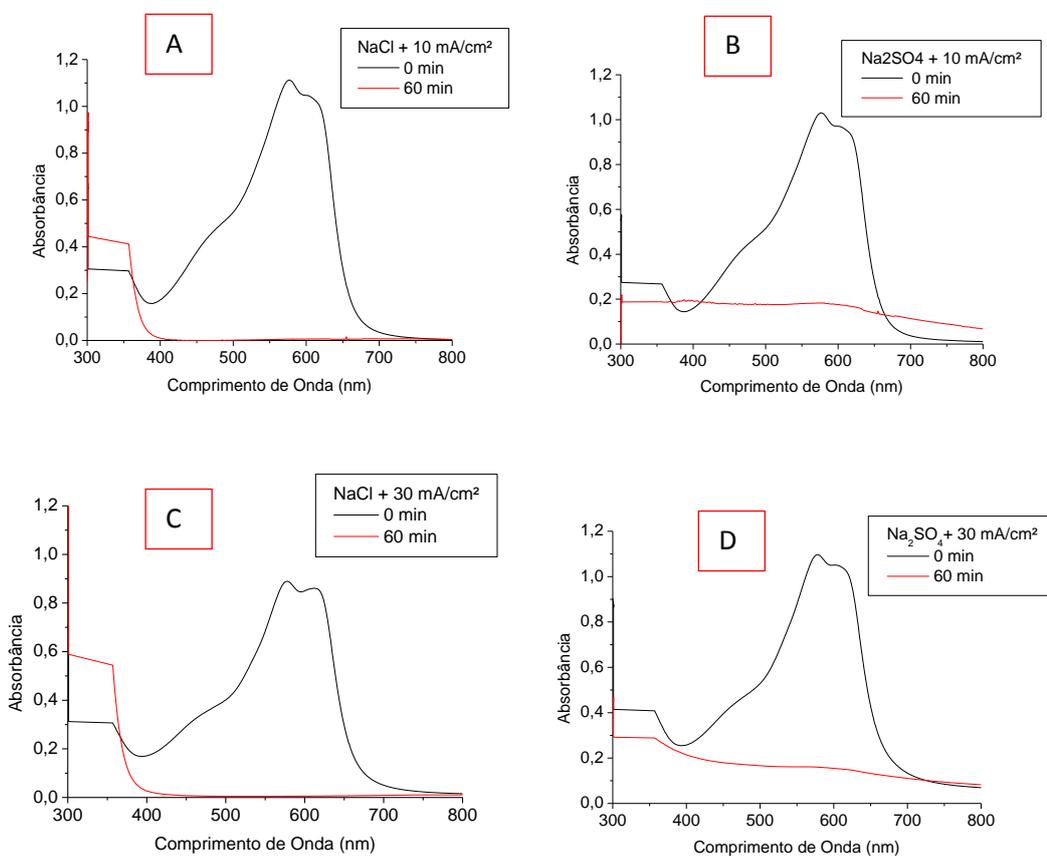
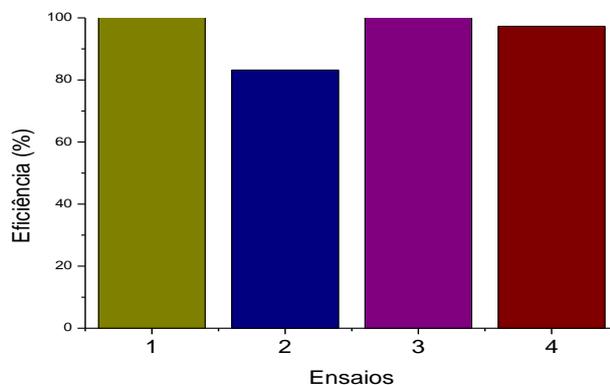
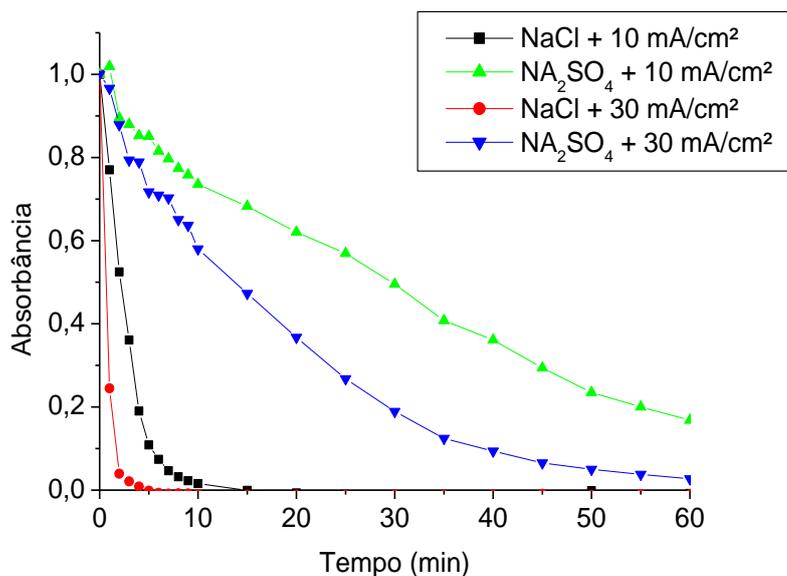


Figura 10-Eficiência (%) da remoção de cor das soluções do corante BB99 tratadas através do processo eletroquímico.



A partir da redução da absorvância relativa (Abs_t / Abs_0) (Figura 11) nota-se que a redução de cor ocorre em tempo muito menor para as reações em que foram utilizados cloreto de sódio como eletrólito, evidenciando ainda mais a significância desse sal no processo de oxidação do corante. Adicionalmente observa-se que a cinética de degradação é ainda influenciada pela densidade de corrente, provavelmente devido a maior formação de espécies oxidantes na superfície do eletrodo, como descrito nas Equações 1 e 2. Portanto, esses dados indicam que as melhores condições, dentre as analisadas, para remoção de cor da solução contendo o corante BB99 são em altas densidades de correntes e usando NaCl como eletrólito, tais condições normalmente são aceitas, na medida em que estes parâmetros influenciam fortemente a ocorrência de processos de natureza eletroquímica.

Figura 11-Absorvância relativa (Abs_t / Abs_0) em função do tempo de reação variando-se o eletrólito e a densidade de corrente aplicada.



A remoção de cor indica apenas a fragmentação do grupo cromóforo do corante. No entanto, estes poluentes podem ser convertidos em outros compostos orgânicos mais simples, por essa razão, a redução da DQO também foi analisada para reações na maior densidade de corrente, sendo a maior redução de DQO observada para o tratamento de efluentes contendo cloreto, 60,75% contra 40,18 % para o ensaio contendo sulfato. Esses resultados confirmam o efeito catalítico do NaCl no tratamento eletroquímico, não só para a descoloração da solução, mas também na degradação do poluente.

Na oxidação de compostos orgânicos, caso a degradação não seja completa, podem formar compostos mais simples e também mais tóxicos que as espécies iniciais. Atualmente várias espécies estão sendo utilizadas para avaliar a toxicidade de efluentes tratados, entre elas a *L. Sativa*.

A influência do efluente tratado na germinação relativa (GR), índice de germinação (IG) e no índice de crescimento da radícula (ICR) da *L. Sativa* foram avaliados para a condição otimizada do processo eletroquímico, ou seja, 0,2 mol L⁻¹ NaCl aplicando 30 mA cm⁻². A partir dos resultados do teste de toxicidade apresentado na Tabela 5, inicialmente observa-se que a solução contendo apenas o corante apresenta uma GR de 85%, ICR de 70% e IG 59,86%, após o tratamento a toxicidade aumenta significativamente, tendo sido observada a inibição total da germinação das sementes (IG = 0). Nos testes de toxicidade crônica (Tabela 5) observa-se que o efeito toxicológico provocado nas soluções mais concentradas do efluente tratado, persiste à medida que a concentração do efluente é diluída, apresentando um IG baixo (63%) mesmo para uma concentração de 12,5% do efluente, indicando assim uma sensibilidade das sementes para substâncias presentes na solução tratada.

Tabela 5- Germinação relativa (GR) índice de crescimento relativo (ICR) e índice de germinação (IG) dos efluentes após a reação eletroquímica com 0,2 mol L⁻¹ NaCl aplicando a corrente de 30 mA cm⁻².

CONCENTRAÇÃO	GR	ICR	IG
Efluente Bruto 100%	85	70	59,86
Efluente Tratado 100%	0	0	0
75%	0	0	0
50%	44	9,10	4,06
25%	100	7,93	79,3
12,5%	100	63,0	63,0

A razão para alta toxicidade é provavelmente devido à formação de compostos organoclorados durante a eletrólise, ou do cloro ativo eletrogerado. Estudos realizados por Solano et al. (2013) demonstram claramente o efeito de espécies oxidantes eletrogeradas

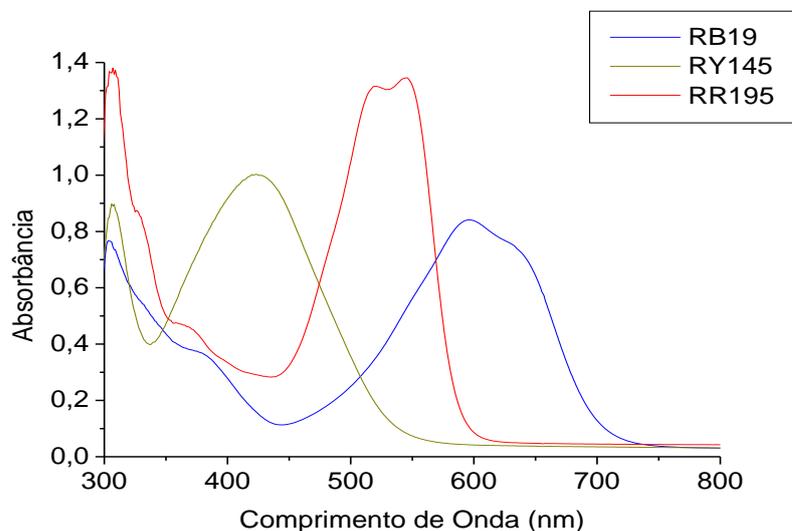
como o peroxodissulfatos e cloro ativo no tratamento de um efluente têxtil real. Os autores identificaram espécies organocloradas como intermediário das reações e verificaram que a remoção da cor e da DQO dependem do mecanismo eletrocatalítico seguido na superfície anódica do BDD e que existe uma concentração limite de NaCl para o tratamento de efluentes reais onde não se observa formação de compostos organoclorados. Esse resultado é de suma importância do ponto de vista ambiental, pois amplia a possibilidade de aplicação do processo eletroquímico no tratamento de efluentes têxteis.

5.2 Oxidação/Degradação dos Corantes

Em função dos estudos preliminares apontarem que, embora a utilização de NaCl como eletrólito melhore a eficiência da redução de cor da solução, a concentração deste eletrólito afetou a toxicidade do efluente tratado. Portanto nos estudos a seguir a concentração de NaCl foi reduzida pela metade mantendo-se a força iônica com adição de sulfato de sódio. Além desse, outros parâmetros como a concentração do corante e a densidade de corrente foram estudados, respectivamente nos níveis de 0,075 e 0,75 g L⁻¹, 10 e 30 mA cm⁻². Os parâmetros foram analisados seguindo um planejamento experimental 2³ completo, conforme mostrado anteriormente na Tabela 3.

Para esses ensaios foram utilizadas soluções de três diferentes corantes. Os espectros de absorção apresentados na Figura 12 nos mostra que o corante vermelho apresenta uma banda ampla entre 500 e 560 nm, com máximo em 542 nm. Para o efluente amarelo, uma banda ampla se estende de 400 até 440 nm, com ponto de maior absorbância em 420 nm. Para o corante azul, uma banda ampla entre 550nm e 650nm como máxima absorção em 591 nm. Estes máximos de absorbância foram utilizados para avaliar a redução da cor das soluções frente ao tratamento eletroquímico.

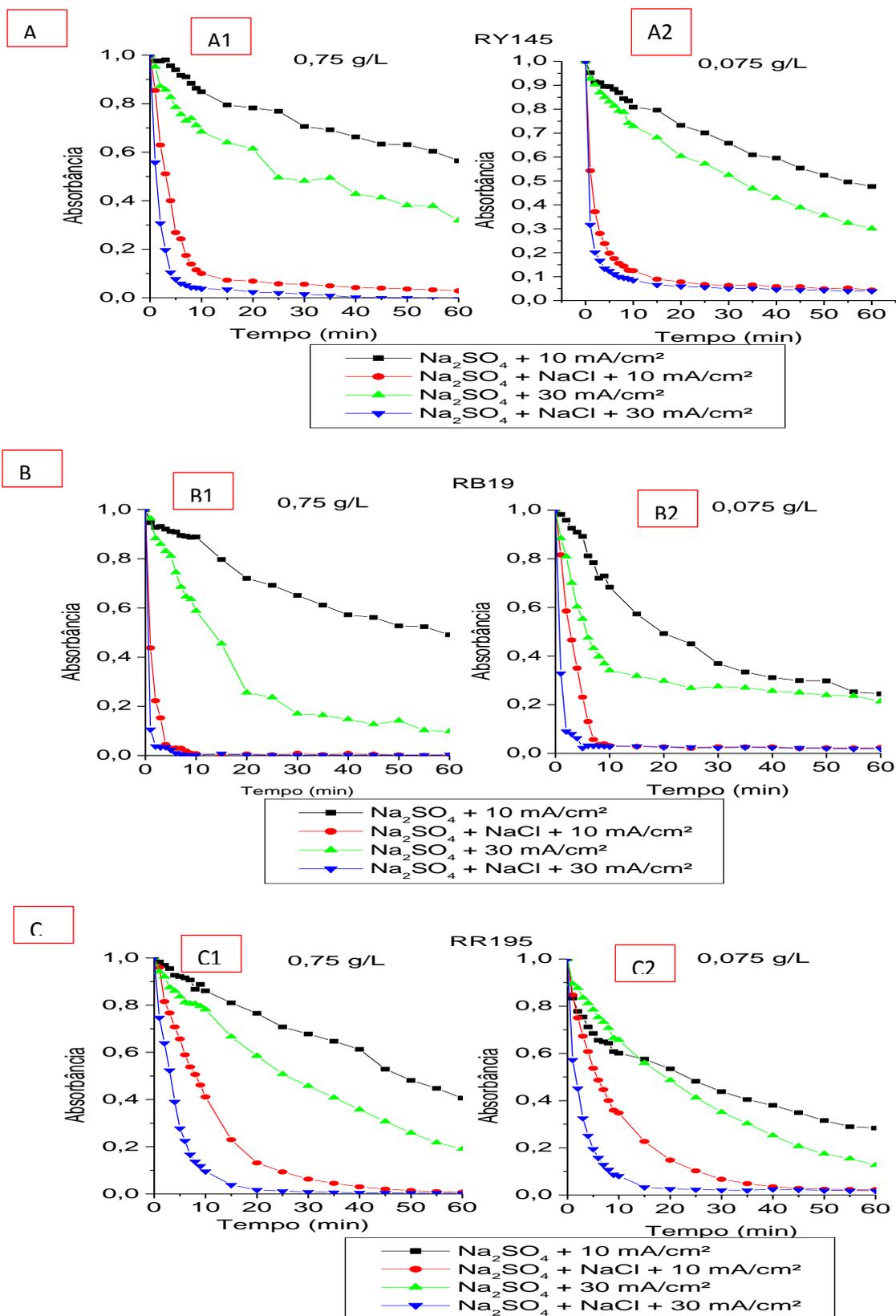
Figura 12-Espectro de absorvância dos corantes. Concentração dos corantes 0,075 g L⁻¹.



Para avaliar a eficiência do processo de oxidação dos corantes, apresenta-se na Figura 13 o decaimento da concentração dos corantes, quantificada pela absorvância da solução ao longo do tempo de reação. As figuras mostram o mesmo comportamento cinético nos diferentes níveis de concentrações das soluções estudadas, sendo observado comportamento similar entre os três corantes, o que já era esperado, pois tratam-se da mesma classe de corantes, com os mesmos grupos funcionais.

Analisando os perfis destas curvas, pode-se observar, que a concentração do corante é reduzida quase que totalmente nos primeiros minutos de reação para os ensaios em que há presença de NaCl, indicando que a presença do íon cloreto é o fator de maior influência na cinética da reação. É possível observar também que a remoção de cor aumenta também com o aumento da densidade de corrente e que a concentração do corante é fator que menos influencia.

Figura 13- Absorbância relativa (Abs_t/Abs_0) em função do tempo de eletrolise. A) RY145, B) RB19 e C) RR195, donde A1), B1) e C1) para 0,75g/L e A2), B2) e C2) para 0,075g/L.



A oxidação ou degradação de compostos orgânicos sobre os ânodos DSA como Ti / RuO₂TiO₂ pode ocorrer por oxidação indireta devido aos radicais [•]OH adsorvido no óxido catalítico (Eq. 1 e 2) ou por oxidação direta do composto orgânico no sitio ativo do óxido catalítico (Eq. 3 e 4).

Dependendo do material eletródico utilizado e do meio reacional, tem-se a possibilidade de formar agentes oxidantes que contribuem efetivamente para a oxidação/degradação do poluente orgânico. Em meio contendo sulfato as espécies (SO₄)^{•-} e S₂O₈²⁻ podem ser formadas (Eq. 11 e 12) oxidando indiretamente o composto orgânico.



Em meio contendo cloreto, o cloro radical hidroxilo também é gerado sobre a superfície do ânodo, e esta espécie é capaz de oxidar eficientemente a matéria orgânica (MARTÍNEZ-HUITLE E BRILLAS, 2009; PANIZZA E CERISOLA 2009; BRILLAS, et. al., 2009):



Além disso, o hipoclorito e o ácido hipocloroso podem ser formados como se segue:



Com base nestas informações, é possível assumir que a elevada capacidade de oxidação do processo eletroquímico, ocorre principalmente devido a oxidação indireta do

poluente, mediada por espécies de cloro ativo de elevado poder oxidante. É interessante observar que embora a espécie $S_2O_8^{2-}$ apresente maior potencial de oxidação ($E^\circ = 2,01$ V) em comparação com o HClO ($E^\circ = 1,5$ V) e ClO^- ($E^\circ = 0,89$ V). As espécies cloradas são geradas em maior quantidade em função da propriedade eletrocatalítica do eletrodo de Ti/RuO_2TiO_2 para a reação de desprendimento de cloro, o que justifica a sua aplicação na indústria cloro-soda (TRASATTI, 2000).

Resultado semelhante foi observado por Silva e colaboradores (2011) na oxidação eletroquímica dos corantes azul reativo 4 (RB-4) e laranja reativo 16 (RO-16) utilizando ânodos dimensionalmente estáveis de RuO_2 . Os autores observaram maior eficiência dos eletrodos para a degradação dos corantes em meio contendo cloreto, no entanto observaram também a formação de organoclorados como produto final da oxidação. Os autores observaram que existe uma dependência da composição eletrocatalítica com espécies organocloradas formadas. As composições $Ti/Ru_{0,30}Ti_{0,70}O_2$ e $Ti/Ru_{0,30}Sn_{0,70}O_2$ foram os eletrodos mais ativos para a evolução de cloreto, favorecendo aumento da oxidação de compostos orgânicos e conseqüentemente a formação de espécies de organoclorados. Já o $Ti/(RuO_2)_{0,70}(Ta_2O_5)_{0,30}$ foi menos ativos para a evolução de cloreto e também levou a menores quantidades de compostos clorado.

Observa-se também que a degradação do corante ocorre com maior eficiência em maiores densidades de correntes, uma vez que há maior geração de espécies oxidantes sob estas condições. Em menores concentrações de corante a reação de oxidação é desfavorecida, favorecendo as reações paralelas como a reação de desprendimento de cloro e oxigênio.

Considerando que a degradação de substâncias orgânicas, obedece a uma cinética de pseudo primeira ordem. A equação cinética correspondente para reação de oxidação do corante pode ser expressa pela seguinte equação:

$$\ln\left(\frac{Abs_0}{Abs_t}\right) = k_{ap}t \quad (17)$$

A partir dos gráficos plotados, através da Equação 17, foi possível calcular a constante de velocidade aparente, k_{ap} , para todas as condições estudadas. Os resultados são apresentados na Tabela 6.

Tabela 6- Constante de velocidade de pseudo-primeira ordem, k_{ap} (min^{-1}), para a oxidação dos corantes em função das condições experimentais estudadas.

Ensaio	K_{ap} (min^{-1})		
	RR195	RB19	RY145
1	0,018	0,023	0,012
2	0,014	0,012	0,010
3	0,068	0,417	0,186
4	0,084	0,494	0,242
5	0,033	0,028	0,019
6	0,038	0,042	0,016
7	0,219	0,406	0,188
8	0,225	0,634	0,325

Os valores de k_{ap} obtidos para a degradação dos três corantes, mostram que de forma geral a presença de NaCl é o parâmetro que mais interfere na cinética da reação. É possível também notar que as constantes cinéticas são maiores quando aplicadas maiores densidades de corrente.

5.2.1 Eficiência energética

Nesse estudo foi feita uma análise comparativa do consumo energético do tratamento eletroquímico, uma vez que a utilização dessa tecnologia vem sendo considerada uma das alternativas mais promissoras para conciliar o baixo custo energético com uma melhor eficiência no processo, diminuindo também o impacto ambiental.

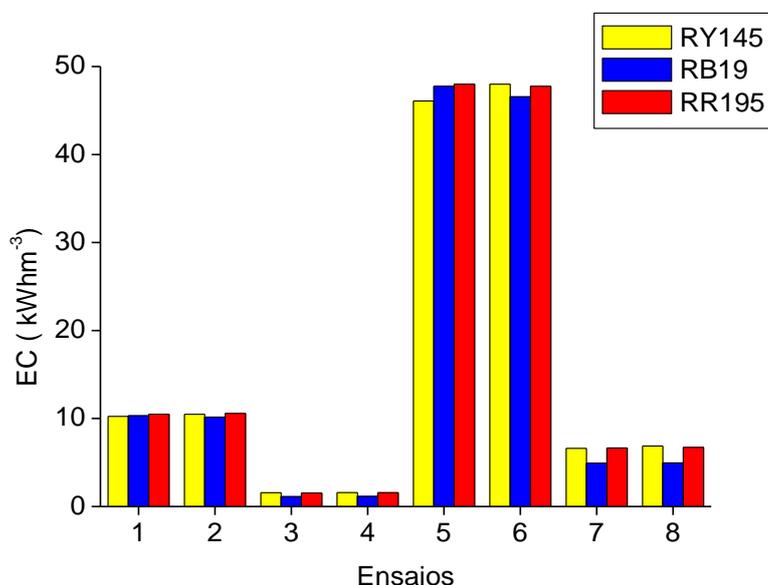
Durante as eletrólises realizadas, o potencial dos eletrodos (E_{cel}) e o consumo energético (kWh m^{-3}) associado aos ensaios, em função do tempo necessário para a máxima eficiência alcançada, foram calculados através da Equação 18:

$$EC = \frac{E_{cell} I t}{V_s} \quad (18)$$

Onde: E_{cell} é diferença de potencial dos eletrodos (cátodo x ânodo) (V); I é a corrente aplicada (A); t tempo necessário para atingir a máxima eficiência (h) e V_s volume da solução (m^3).

A Figura 14 apresenta os dados de consumo de energia elétrica em kWh necessário para degradar 1 m^3 de solução efluente, calculados em função do tempo necessário para remoção máxima alcançada para cada corante.

Figura 14- Consumo energético para a degradação dos corantes reativos em função do tempo necessário para a obtenção do máximo percentual de remoção.



Uma análise direta da Figura 14 indica que, de forma geral, a degradação com baixas densidades de corrente apresentam menor consumo energético, devido principalmente ao menor potencial de operação, evidenciando assim que a corrente aplicada e consequentemente o potencial da célula (E_{cell}) ditam o consumo energético da reação. No entanto, pode-se observar ainda uma redução no consumo energético na presença de cloreto de sódio, possivelmente devido ao aumento da condutividade e consequentemente da redução da queda ôhmica da solução.

Os custos com os eletrólitos (Na_2SO_4 e $NaCl$) não foram contabilizados, uma vez que segundo Rajkumar e Kim (2006) estes sais são encontrados nos efluentes gerados, pois são comumente usados nos processos de beneficiamento têxtil.

5.2.2 Análise estatística

Os resultados dos experimentos foram analisados estatisticamente a partir de um modelo de superfície de resposta, com o propósito de avaliar a significância das variáveis experimentais estudadas (concentração do corante, eletrólito e densidade de corrente) na remoção de cor dos corantes.

Tabela 7-Percentual de redução de cor após 60 minutos de reação.

Ensaio	Redução da cor (%)		
	RB19	RY145	RR195
1	75,50	52,28	71,65
2	50,95	43,51	59,40
3	97,48	95,61	97,71
4	99,88	97,14	99,28
5	90,35	69,91	87,37
6	78,61	68,15	80,96
7	98,15	96,02	98,23
8	99,63	100,00	99,76

As eficiências na redução de cor (Tabela 7) apresentam variações 75,5% a 99,63%, 43,5 a 100% e 59,4 a 99,76% para os corantes RB19, RY145 e RR195 respectivamente, sendo os maiores percentuais de remoção obtidos nos ensaios em que foram utilizados cloreto de sódio na composição eletrolítica.

Para uma melhor interpretação dos resultados, foi feita uma análise estatística utilizando o *software Statistica*, a partir de um modelo linear com interações avaliado para o planejamento fatorial dado pelas equações abaixo:

$$Y(\text{RB19}) = 86,31 - 4,06x_1 + 12,46x_2 + 5,38x_3 + 5,01x_1x_2 + 1,50x_1x_3 - 5,25x_2x_3 - 1,71x_1x_2x_3 \quad (19)$$

$$Y(\text{RY145}) = 77,83 - 0,63x_1 + 19,37x_2 + 5,69x_3 + 2,00x_1x_2 + 1,18x_1x_3 - 4,87x_2x_3 - 0,57x_1x_2x_3 \quad (20)$$

$$Y(\text{RR195}) = 86,80 - 1,95x_1 + 11,95x_2 + 4,78x_3 + 2,72x_1x_2 + 0,73x_1x_3 - 4,53x_2x_3 - 0,74x_1x_2x_3 \quad (21)$$

Na Tabela 8 são apresentadas as análises de variância (ANOVA) para o modelo linear proposto para explicar a resposta redução de cor em relação aos parâmetros estudados.

Tabela 8- Resultado da ANOVA para os modelos de redução de cor para os corantes. FV – Fonte de Variação; SQ-Soma Quadrática; GL- Graus de Liberdade; MQ- Médias Quadráticas.

Corante	FV	SQ	GL	MQ
Azul (RB19)	Regressão	4134,89	7	590,70
	Resíduo	3,64	8	0,46
	Total	4138,53	15	-
	% de variação explicada	99,91	-	-
		FV	SQ	GL
Amarelo (RY145)	Regressão	6996,85	7	999,55
	Resíduo	1,11	8	0,14
	Total	6997,96	15	-
	% de variação explicada	99,98	-	-
		FV	SQ	GL
Vermelho (RR195)	Regressão	3175,25	7	453,61
	Resíduo	4,47	8	0,56
	Total	3179,72	15	-
	% de variação explicada	99,85	-	-
		FV	SQ	GL

verifica-se que a regressão é significativa para descrever os resultados experimentais e que o modelo linear é válido para prever o comportamento do processo, pois, para o intervalo de confiança de 95% os valores de F calculado (1135,95), (6303,4) e (710,34) de azul, amarelo e vermelho respectivamente são maiores do que o valor de F tabelado (3,50), tornando o modelo possível de ser usado para estimar a eficiência na redução dos parâmetros. Como todos os efeitos principais e interações foram significativas o número de níveis do planejamento experimental é igual ao número de parâmetros do modelo o que impossibilita o teste de falta de ajuste.

Os coeficientes de determinação do modelo (R^2) calculado para os corantes RR145, RB19 e RR195 indicam que 99,98%; 99,21% e 99,85% da variação total em torno da média é explicada pela regressão, respectivamente.

Os resultados dos planejamentos experimentais, expressos através do gráfico de Pareto (Figura 15), indica a significância das variáveis analisadas em relação à eficiência na redução da cor, cujas colunas horizontais ultrapassem a linha pontilhada (p-valor 0,05).

Analisando os gráficos de Pareto, observa-se a significância estatística ao nível de 95% de confiança de todas as variáveis estudadas e de suas interações, estes resultados são observados no tratamento de todos os corantes estudados, nota-se ainda que a presença de cloreto de sódio se destaca sobre as demais variáveis, influenciando de forma positiva a redução de cor, seguida pelo aumento da densidade de corrente, entretanto com menor significância a concentração do corante influencia de forma inversa, ou seja, quanto maior a concentração do corante menor a redução de cor.

Para avaliar as condições ótimas no tratamento de cada corante foram construídas superfícies (Figura 16) considerando como resposta remoção de cor, para cada gráfico foram confrontadas as variáveis mais significativas: eletrólito e densidade de corrente, fixando a concentração de corante no seu menor nível.

Nos gráficos de superfície apresentam-se a capacidade de remoção de cor em função do eletrólito e da densidade de corrente. Com o eletrólito fixado no seu maior nível, ao sair do nível mais baixo da densidade de corrente para o nível mais alto não se percebe influencia sobre a resposta, ou seja, independentemente da densidade de corrente a capacidade de remoção vai ser a mesma. Porém, o valor positivo da densidade de corrente é facilmente observado quando fixamos o eletrólito no seu nível mínimo. Esse comportamento está associado com a rapidez com que ocorre a degradação do corante, assim na presença de NaCl no meio reacional não se observa interferência da densidade de corrente, já que a presença desse sal, como estudado anteriormente, aumenta a velocidade da reação tornando a degradação muito rápida.

Figura 15-Diagrama de Pareto do planejamento fatorial completo 2^3 mostrando a influência das variáveis estudadas para os corantes: A) RY145, B) RR195 e C) RB19.

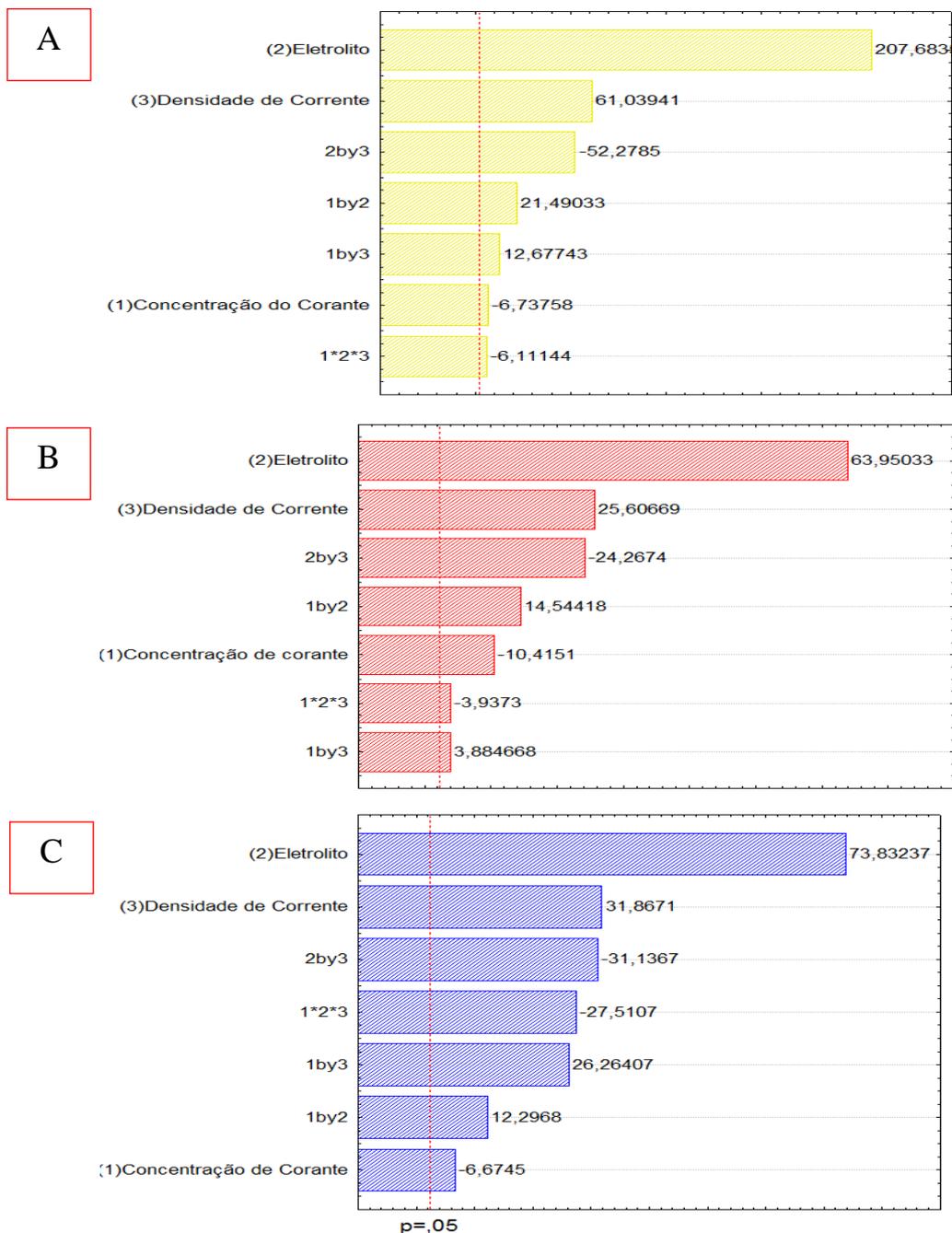
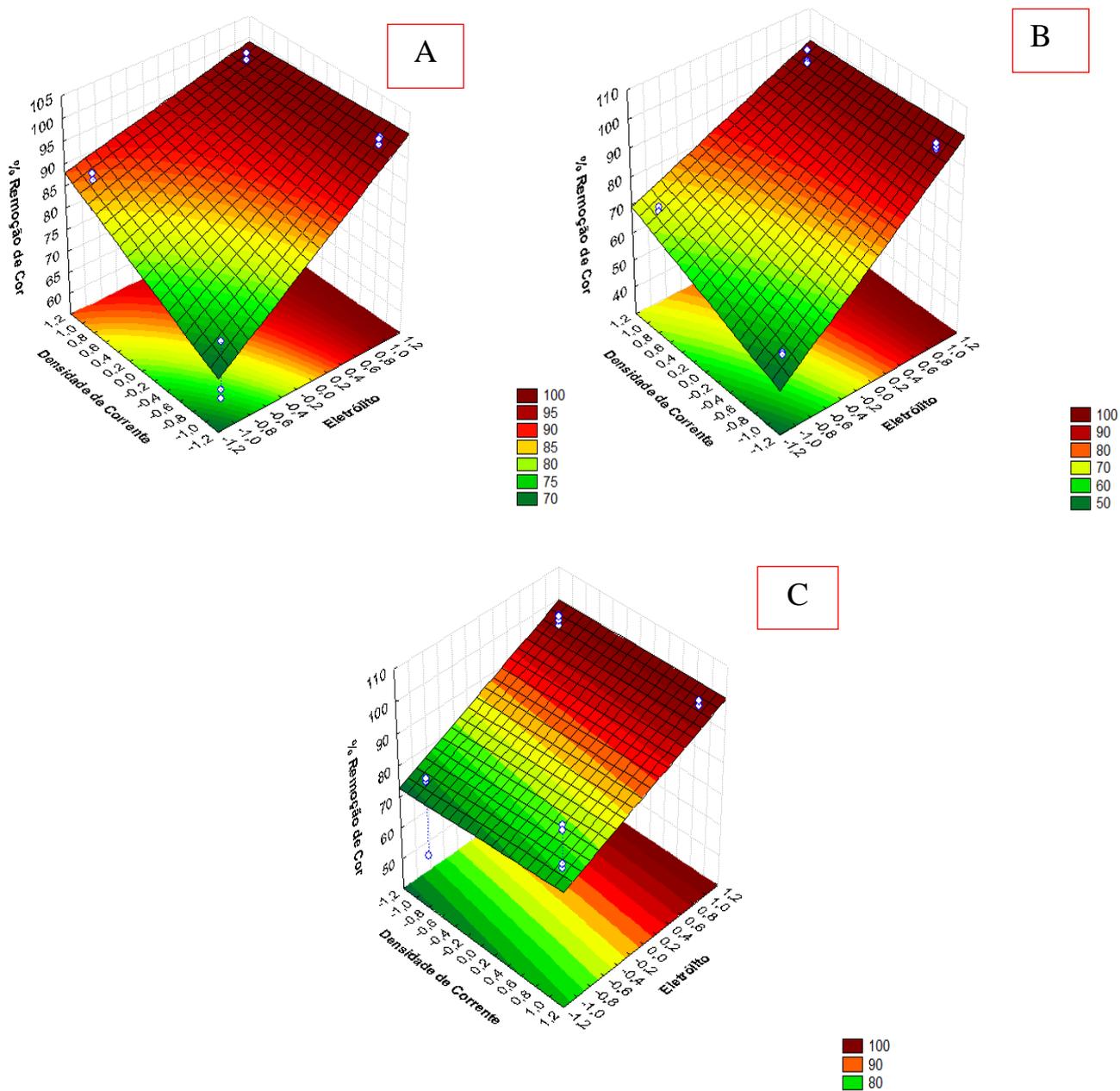


Figura 16-Superfícies de resposta para o percentual de remoção de cor em função da densidade de corrente e do eletrólito para os corantes: A) RY145, B) RR195 e C) RB19.



Considerando os resultados encontrados para os parâmetros estudados é possível concluir que as condições ótimas para a degradação do corante ocorrem em baixas concentrações de corantes, utilizando uma mistura de sulfato e cloreto de sódio como eletrólito e em altas densidades de correntes. A Figura 17 mostra os espectros de absorvância da solução inicial e ao final da reação além da comparação visual para cada corante nas condições otimizadas.

5.2.3 Teste de DQO

Para avaliação da eficiência da reação na degradação total do corante, foi estudada a redução de DQO nas condições otimizadas de densidade de corrente e concentração de corante (30 mA cm^{-2} e $0,075 \text{ g L}^{-1}$, respectivamente), comparando a eficiência da presença de cloreto de sódio utilizado como eletrólito. Os resultados indicam uma maior eficiência na redução da DQO na presença de NaCl, chegando a reduzir 50,37%, 74,23%, 51,56% para os corantes RB19, RY145 e RR195, respectivamente, bem mais eficiente que na utilização apenas do sulfato que obteve índices de redução de DQO irrelevantes 5,54%, 6,58%, 7,8% para os corantes RB19, RY145 e RR195, respectivamente. Esses resultados confirmam a eficiência das espécies cloradas ativas na oxidação indireta dos corantes, indicando que as espécies cloradas contribuem não só na oxidação do grupamento cromóforo, mas também na degradação da molécula dos poluentes levando a formação de CO_2 e H_2O .

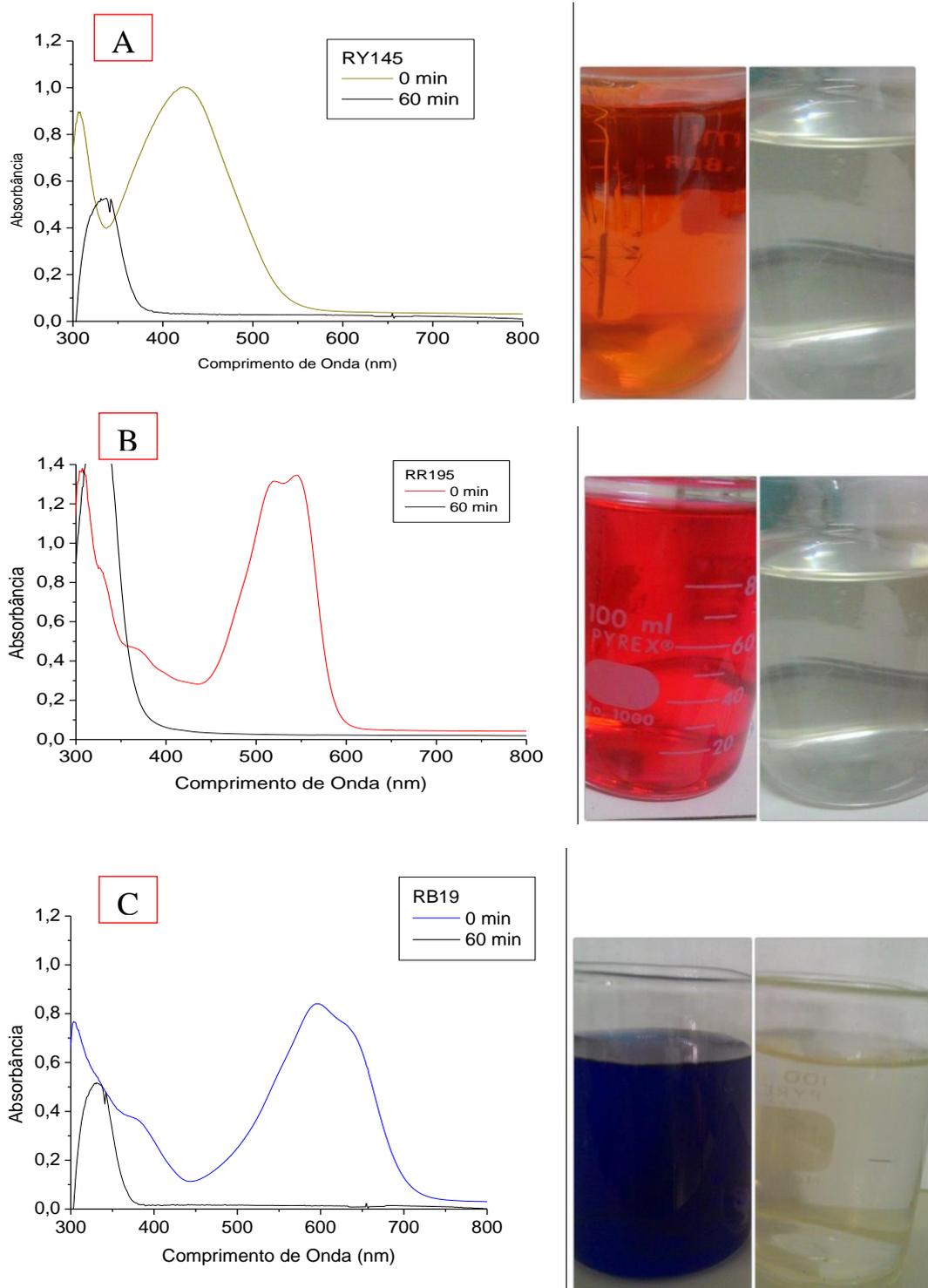
5.2.4 Testes de toxicidade

Importante tanto quanto a redução dos parâmetros físico-químicos de um efluente é o grau de toxicidade do efluente tratado. Atualmente vários estudos estão sendo realizados utilizando bioespécies para avaliar a toxicidade de um efluente após o tratamento (VALERIO, et al., 2007, CHARLES, et al., 2011; HIMANEN, et al., 2012).

Os ensaios de toxicidade determinam o potencial tóxico de uma substância sendo mensurado por meio de resposta de um organismo vivo, neste caso, utilizando semente de

alface (*Lactuca sativa*). *L. sativa* é uma das espécies de plantas recomendada pelas organizações para teste padrão de toxicidade (EPA, 1996; OECD, 2003).

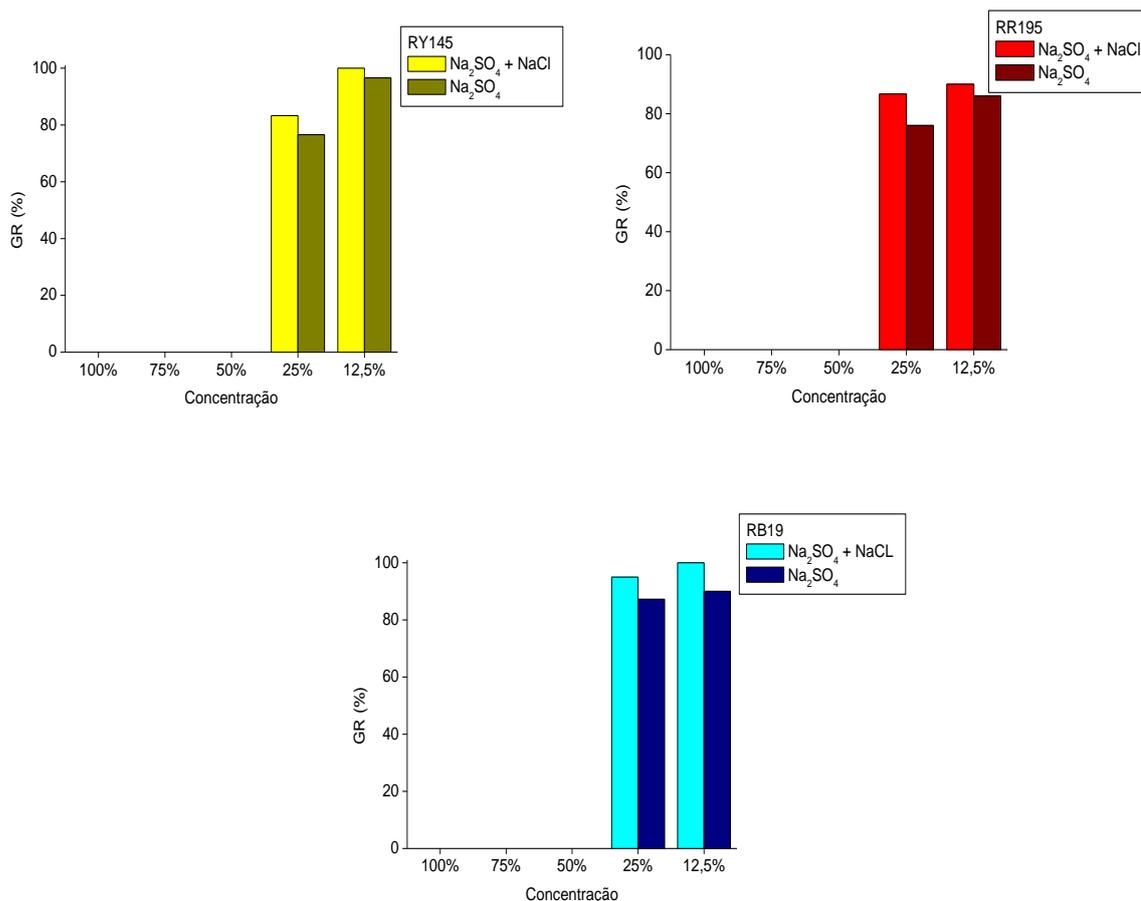
Figura 17- Espectros absorvância da solução e comparação visual para as soluções dos corantes antes e após o tratamento eletroquímico. A) RY145, B) RR195 e C) RB19.



Para os testes de toxicidade, assim como a DQO, foram utilizados os ensaios nas condições otimizadas para densidade de corrente e concentração da solução, sendo estudado o efluente tratado na presença e na ausência de cloreto para verificar como o cloreto de sódio influi na toxicidade do efluente tratado. Os resultados expressos na forma de germinação relativa (GR) estão apresentados na Figura (18).

Muitas vezes o efluente é relativamente tóxico, mas se descartado em um efluente com certo volume e vazão, o efeito é diluído. O teste de toxicidade em função da diluição nos permite prever a possibilidade de descarte e calcular a diluição necessária para descarte em um corpo receptor.

Figura 18- Germinação Relativa (GR) para as sementes submetidas a diferentes concentrações de soluções de corantes têxteis após o tratamento eletroquímico.



Avaliando-se a toxicidade crônica nos estudos em função da diluição do efluente, observou-se que, embora logo após o tratamento o efluente se apresente bastante tóxico com índices de germinação de 0% para todos os corantes, indicando assim uma alta toxicidade

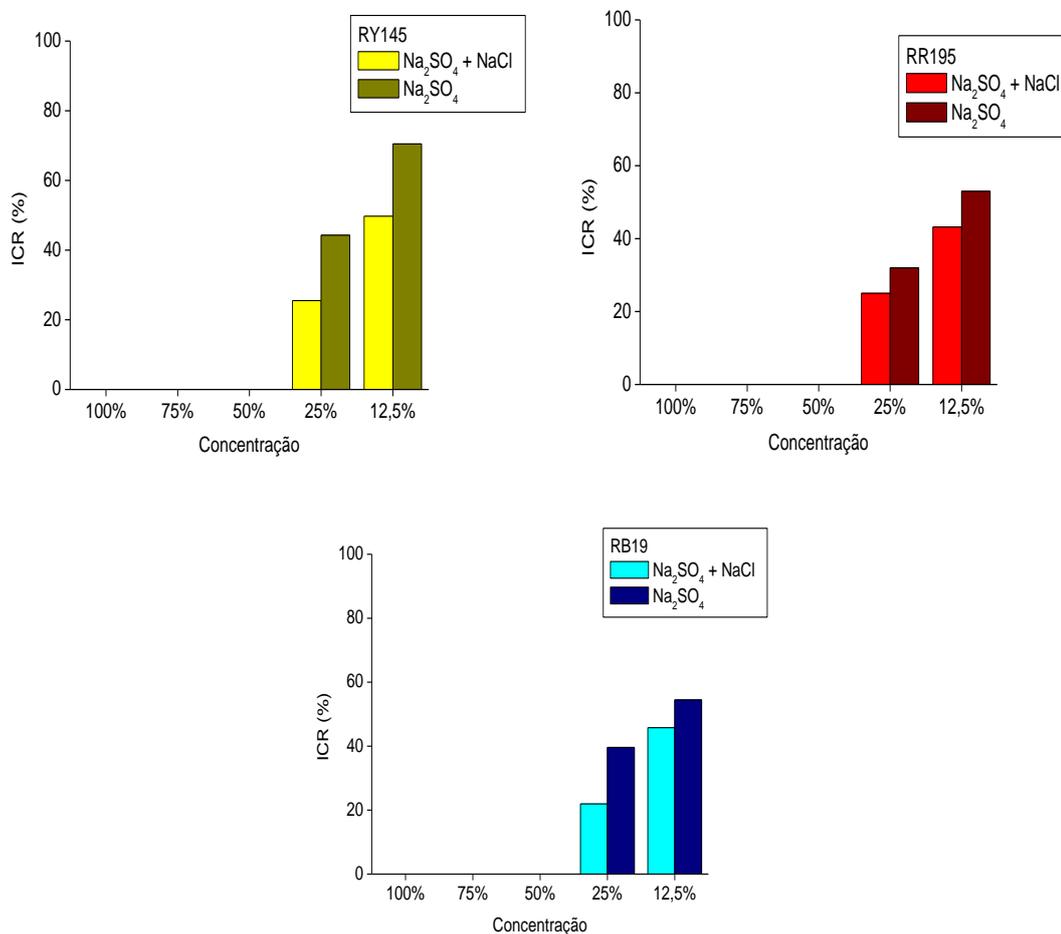
para as sementes *Lactuca sativa*, entretanto à medida que o efluente é diluído a toxicidade torna-se menor, obtendo-se um bom desenvolvimento da germinação quando comparado ao controle, para as concentrações de 25% e 12,5% de efluente.

Adicionalmente é interessante observar que as soluções diluídas 25% e 12,5% do efluente apresentam menor toxicidade atingindo um GR de 100%, 90% e 100% na presença do cloreto contra 96,6%, 86% e 90% na ausência em uma diluição de 12,5%, para os corantes RY145, RR195 e RB19, respectivamente.

Os resultados obtidos para o ICR (Figura 19), de forma análoga ao apresentado pela germinação (GR) indica alta toxicidade do efluente logo após o tratamento, minimizada à medida que a solução foi diluída. Entretanto observa-se uma maior sensibilidade do crescimento radicular quando exposta ao efluente, sendo observados baixos índices de crescimento em todas as concentrações e corantes estudados. Adicionalmente observa-se o efeito inverso do ICR, observa-se um menor efeito de inibição no crescimento da radícula em ensaios realizados na ausência de NaCl, variando de 70,47%, 53,2%, e 54,45% contra 49,72%, 43,2% e 45,8% para os corantes RY145, RR195 e RB19, respectivamente, em uma concentração de 12,5%.

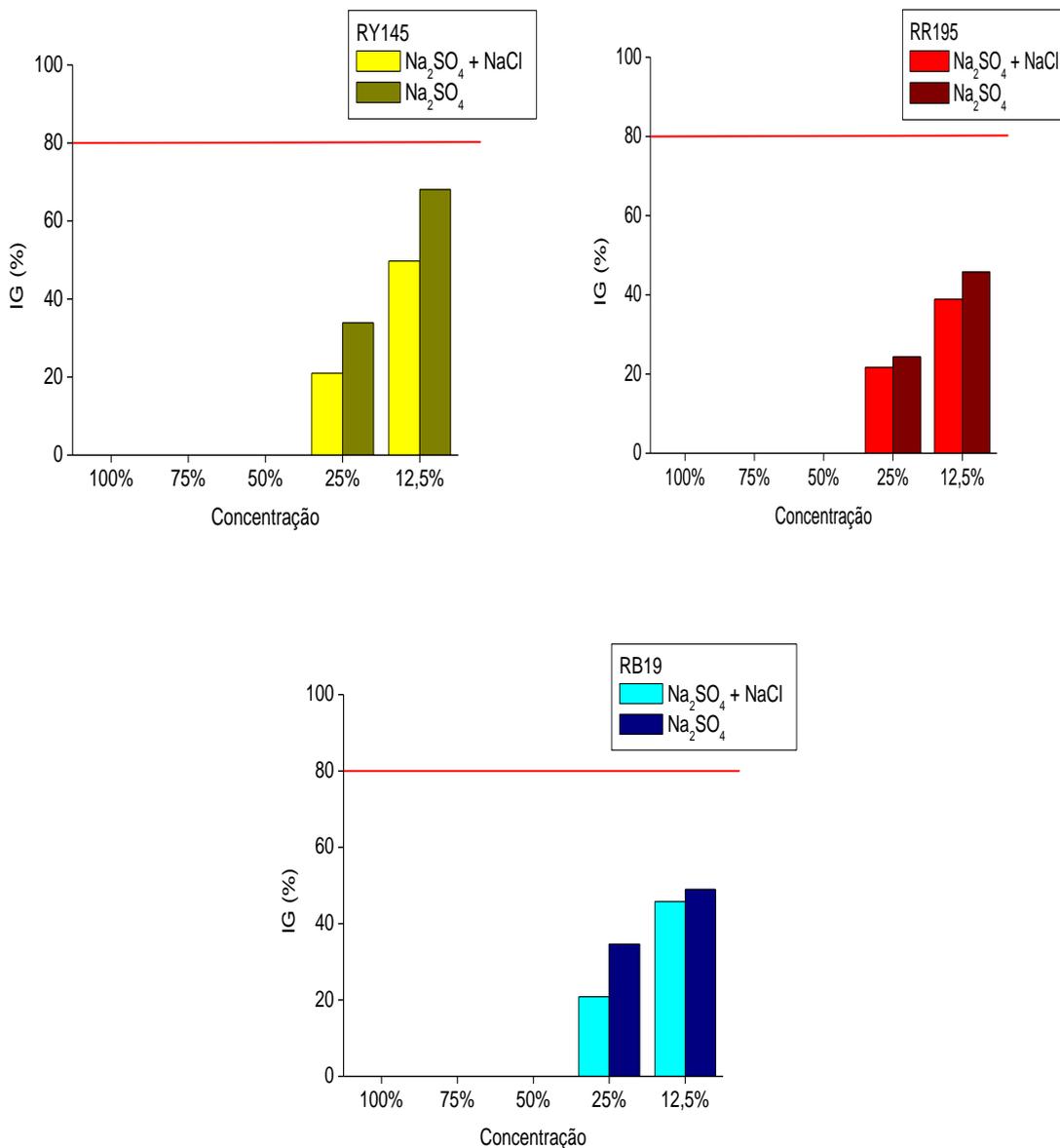
Analisando as figuras 18 e 19, observa-se que o ICR calculado, de forma geral, apresenta maior toxicidade quando comparada aos percentuais alcançados pelo GR, mostrando que o crescimento da raiz é mais sensível que sua germinação. Observa-se também que GR é maior em efluentes tratado em meio contendo cloreto, já o ICR é menor. Esse comportamento também foi observado no tratamento de outros efluentes em estudos realizados pelo grupo de pesquisa. Isso pode ser associado ao fato de que em meio contendo cloreto tem-se a geração de hipoclorito que auxilia na quebra da dormência da semente auxiliando na germinação.

Figura 19- Índice de crescimento radicular das sementes submetidas a diferentes concentrações de soluções de corantes têxteis após o tratamento eletroquímico.



A Figura 20 ilustra graficamente os índices de germinação (IG) que levam em consideração tanto a germinação relativa quanto índice de crescimento. A linha vermelha marca o percentual 80% de IG utilizado para indicar a toxicidade ou não dos compostos. Os percentuais de IG abaixo de 80% são considerados como inibidor do crescimento da semente, de 80 a 120 % não é considerado efeito significativo, e acima de 120% são considerados estímulos de crescimento (YOUN et. al., 2012). Avaliando-se a toxicidade crônica do índice de germinação (Figura 20) nos estudos em função da diluição do efluente, observou-se que os efeitos de toxicidade são observados mesmo após a diluição de 12,5%.

Figura 20—Índice germinação (IG) para as sementes submetidas a diferentes concentrações de soluções de corantes têxteis após o tratamento eletroquímico.



Adicionalmente observa-se que as reações na ausência de cloreto apresentam uma menor toxicidade atingindo um IG de 68,07%, 45,75% e 48,96% contra 49,72% , 38,88%, e 45,8% em uma diluição de 12,5% na presença de cloreto, para os corantes RY145, RR195 e RB19, respectivamente. Portanto os resultados evidenciam assim a maior toxicidade do efluente tratado na presença de cloreto provavelmente devido à formação de subprodutos clorados tóxicos e até mesmo devido a elevada concentração de cloro livre formado que pode melhorar a germinação, mas influencia negativamente no crescimento da radícula.

Estudos realizados por Garcia (2009) na Degradação fotocatalítica de efluentes têxteis reais em sistemas TiO_2 e $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ verificaram a redução de toxicidade do efluente tratado comparados ao efluente bruto mediante a germinação e crescimento da *L. sativa*. Observaram também que a toxicidade nas amostras irradiadas durante 6 h na presença de $\text{TiO}_2 / \text{H}_2\text{O}_2$ foi menor do que a observada para as amostras irradiadas com apenas TiO_2 , fato que indica que quanto mais intensa oxidação menos produtos tóxicos são gerados.

Borba et al. (2013) também observaram a redução da toxicidade de curtume efluente tratado por um processo de foto-Fenton, apesar do efluente ainda apresentar elevada toxicidade, possivelmente devido a substâncias recalcitrantes presentes no fim do tratamento. Uma possível causa do nível de toxicidade elevada pode, em parte, ser atribuído à concentração de nitrato, que não foi completamente diminuído pelo processo de foto-Fenton. Os autores sugerem a aplicação do processo fotoFenton no tratamento do efluente industrial acoplado a outros processos.

Palácio et al. (2009) também observou elevada toxicidade de águas residuais de tinturaria têxtil após 30 min de processo eletro-coagulação (EC). O processo de EC não é adequado para ser usado em um único tratamento de efluentes, o que sugere que este processo eletroquímico pode ser utilizado como parte de um sistema de tratamento de efluentes completa.

5.3 Mistura de Corantes

Procurando aproximar os modelos da realidade apresentada pelos efluentes industriais, foi realizado um estudo da degradação envolvendo a mistura dos corantes aplicando as melhores condições experimentais dentro da faixa operacional empregada para os corantes isolados através do planejamento experimental ($0,075 \text{ g L}^{-1}$ de corante, 30 mA cm^{-2} de densidade de corrente na presença de NaCl). Analisando-se espectrofotometricamente a absorção da solução com a mistura dos corantes (Figura 21), observa-se que os picos máximos presentes em cada corante não são reproduzidos totalmente na mistura, apresentando até mesmo um deslocamento da banda de absorção para o corante amarelo. Nesse caso a absorbância foi medida integrando a área da curva do espectro da absorção em função do tempo de reação. Os resultados obtidos são apresentados na Figura 22 e mostram

que ao contrário do que foi apresentado para os corantes isolados, nas condições otimizadas o processo eletroquímico não apresenta significativa eficiência para a remoção da coloração da solução contendo a mistura dos corantes. Esse resultado indica uma provável sinergia entre os corantes e os produtos intermediários, formando produtos mais difíceis de serem oxidados. Adicionalmente, através dos testes de toxicidade (Figura 23) observa-se que o efluente gerado no tratamento do efluente contendo a mistura dos corantes apresenta significativa toxicidade, comportamento semelhante aos encontrados para os corantes isolados.

Figura 21- Espectros de absorção das soluções dos corantes individuais e da mistura.

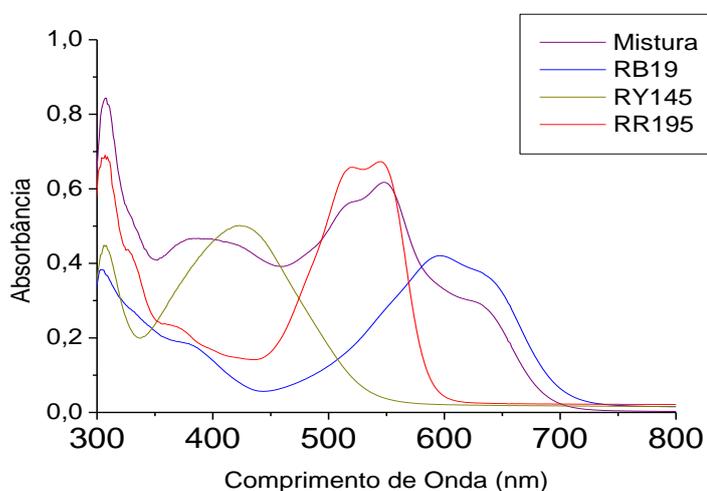


Figura 22- Degradação dos corantes isolados e da mistura em função do tempo de reação nas condições otimizadas: 0,075 g L⁻¹ de corante, 30 mA cm⁻² de densidade de corrente na presença de NaCl.

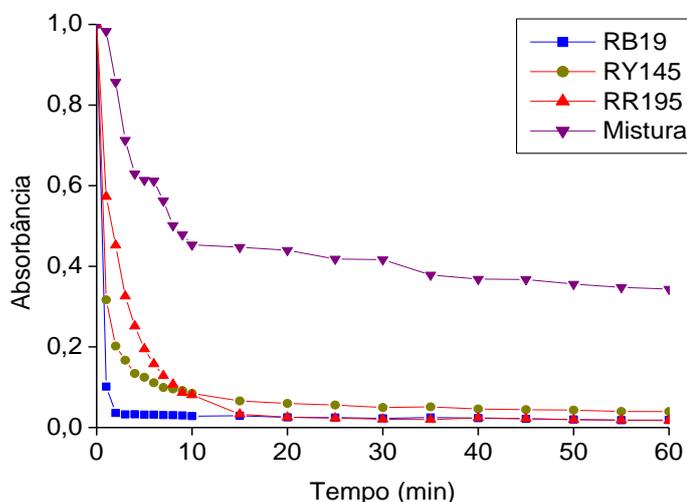
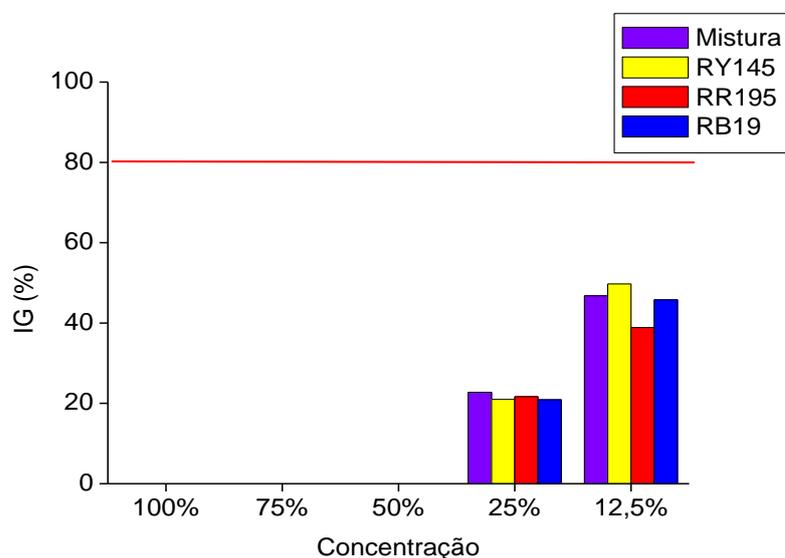


Figura 23- IG da L. Sativa para o efluente tratado com a mistura de corantes e os corantes isolados, nas condições otimizadas: 0,075 g L⁻¹ de corante, 30 mA cm⁻² de densidade de corrente na presença de NaCl.

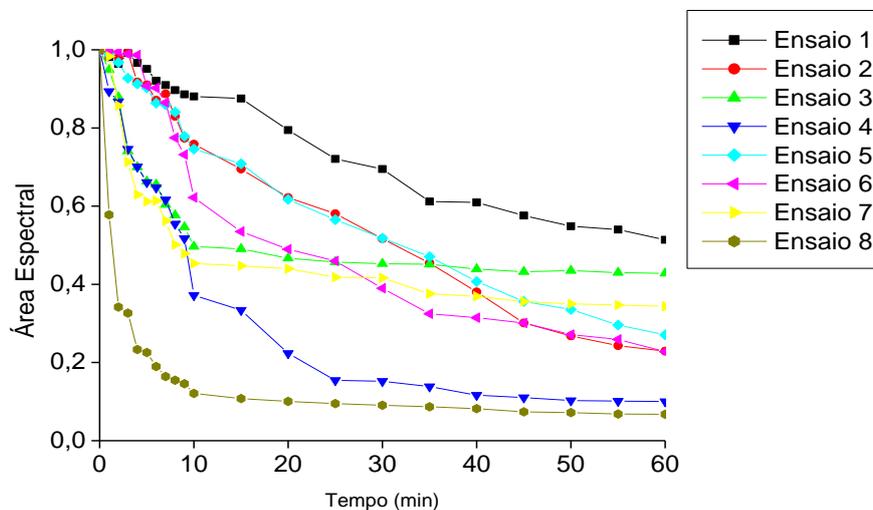


5.3.1 Oxidação/Degradação para mistura de corantes

Visando otimizar as condições experimentais para o efluente contendo a mistura do corante foi realizado um estudo da degradação envolvendo a mistura dos corantes aplicando as mesmas condições experimentais utilizadas anteriormente para os corantes individuais, a partir dos dados apresentados na tabela 3.

Para ilustrar o processo de degradação, apresenta-se na Figura 24 o decaimento da absorção da solução contendo o corante, quantificada pelo decréscimo na área espectral ao longo do tempo de reação. Analisando os perfis destas curvas, pode-se observar, que a absorção da solução é reduzida com maior velocidade para os ensaios 3,4, 7 e 8 indicando que a cinética de decaimento é fortemente influenciada pelo NaCl presente nessas soluções. Entretanto os maiores percentuais de remoção ocorrem nos ensaios com maior concentração de corante.

Figura 24- Área espectral normalizada da solução contendo a mistura dos corantes em função do tempo de reação.



Considerando a cinética envolvida na degradação de compostos orgânicos de primeira ordem e plotando a relação $\ln(A_0/A_t)$ em função do tempo da eletrolise (Figura 24), observou-se que a cinética da reação é de primeira ordem até 60 minutos de reação. Após 60 minutos a formação de compostos intermediários modifica o mecanismo a reacional apresentando ordem superior. As constantes cinéticas obtidas são apresentadas na Tabela 9.

Tabela 9- Constante de velocidade de pseudo-primeira ordem, k_{ap} (min^{-1}), para a oxidação da mistura de corantes.

Ensaio	K_{ap} (min^{-1})
1	0,0117
2	0,0255
3	0,0680
4	0,0726
5	0,0219
6	0,0264
7	0,0876
8	0,1932

Através da Tabela 10 pode-se verificar que a reação de degradação nos ensaios com a presença de NaCl na composição eletrolítica apresentaram constantes cinéticas maiores, sendo a maior constante obtida no ensaio 8. Adicionalmente nota-se a influência da densidade de corrente e da concentração do corante na cinética de degradação.

Tabela 10- Percentual de remoção de cor para a mistura de corantes.

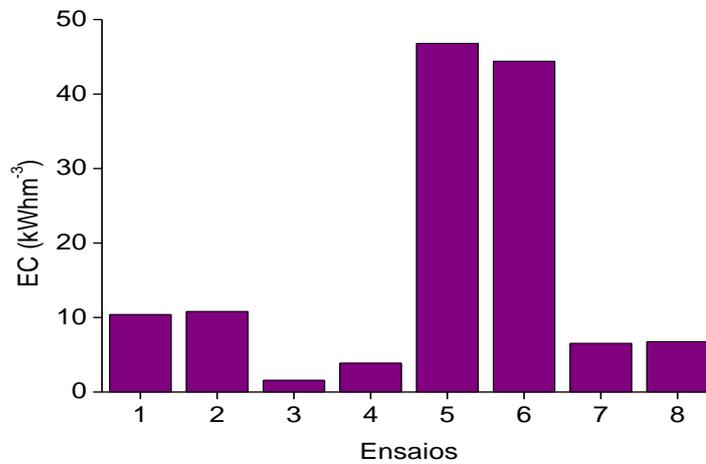
Ensaio	Redução de cor (%)
1	47,55
2	77,25
3	57,31
4	89,08
5	74,30
6	77,80
7	65,27
8	93,30

5.3.2 Eficiência energética

A Figura 25 apresenta os dados do consumo de energia elétrica em kWh necessário para degradar 1 m³ de solução efluente em função dos ensaios.

A Figura 25 mostra que de forma geral os ensaios com NaCl apresentaram um menor consumo energético, esses resultados são mais pronunciados para os ensaios 3 e 4 e são justificados principalmente pela maior condutividade e conseqüentemente pelos baixos potenciais apresentados nesses ensaios. Entretanto podemos observar ainda que, embora o ensaio 3 seja energeticamente o mais favorável, este ensaio apresenta um percentual de remoção de cor inferior quando comparado ao ensaio 4. Adicionalmente observa-se que, embora apresente um consumo energético maior, o ensaio 8 apresenta uma cinética 2,6 vezes maior que a apresentada no ensaio 4, além de uma eficiência superior na remoção da cor, o que o torna economicamente mais viável.

Figura 25- Consumo energético para o máximo percentual de remoção obtido.



5.3.3 Avaliação estatística

A partir dos dados de redução da cor da solução (Tabela 10), é possível verificar que de forma geral o melhor resultado foi observado no ensaio 8, apresentando a redução de coloração em 93,3%, quando utilizado os maiores níveis dos parâmetros estudados. Em contrapartida, a menor remoção foi observada no ensaio 1, cerca de 47,5% realizados nos menores níveis das variáveis. Tal fato sugere que uma baixa densidade de corrente, ausência de cloreto no eletrólito e baixa concentração do corante tenham sido os principais fatores contribuintes para a baixa eficiência.

Para uma melhor interpretação dos resultados, foi feita uma análise estatística utilizando o *software Statistica*, a partir de um modelo linear com interações avaliado para o planejamento fatorial dado pela Equação 22.

$$Y(\text{Mistura}) = 72,73 - 10,88x_1 + 3,51x_2 + 4,93x_3 + 4,08x_1x_2 - 4,49x_1x_3 - 1,89x_2x_3 + 3,56x_1x_2x_3 \quad (22)$$

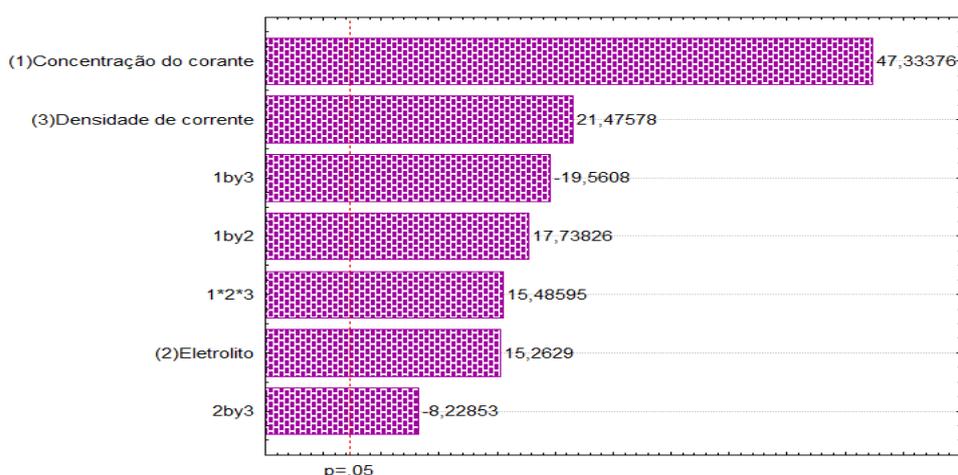
A Tabela 11 apresenta a análise de variância (ANOVA) para a remoção percentual de cor da mistura. O modelo reproduz 99,79% da variação total e a razão entre as médias quadráticas de regressão. Comparando-se este valor com valor tabelado F a 95% de confiança ($F=3,50$), pode-se concluir que o modelo é significativo ao nível de confiança ($MQR/MQR > F$ tabelado).

Tabela 11- Resultado da ANOVA para a mistura de corantes. FV – Fonte de Variação; SQ- Soma Quadrática; GL- Graus de Liberdade; MQ- Médias Quadráticas.

	FV	SQ	GL	MQ
Mistura de corantes	Regressão	3327,52	7	475,36
	Resíduo	6,76	8	0,84
	Total	3334,28	15	-
	% de variação explicada	99,79	-	-

Os resultados dos planejamentos experimentais, expressos através do gráfico de Pareto (Figura 26), indicam a significância dos parâmetros estudados, evidenciando um aumento na eficiência do processo em altas densidades de corrente, na presença de NaCl no eletrólito e em maiores concentrações de corante, o que normalmente é aceito, na medida em que estes parâmetros influenciam fortemente a ocorrência de processos de natureza eletroquímica.

Figura 26- Diagrama de Pareto do planejamento fatorial completo 2^3 mostrando as influências das variáveis estudadas.



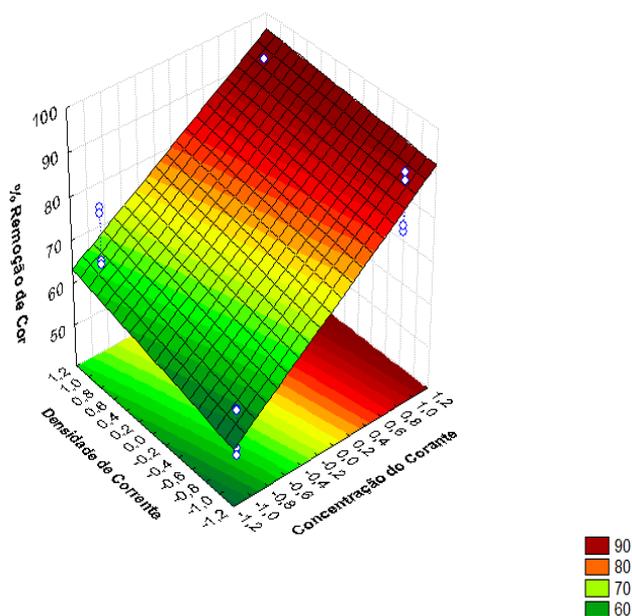
Para a mistura a concentração do corante aparece como feito mais significativo, seguido pela densidade de corrente, o que indica que a concentração do corante exerce uma

influência mais significativa em maiores densidades de corrente. Embora tenha apresentado significância à presença de cloreto de sódio no eletrólito, possui uma influência pequena em comparação com as outras variáveis.

Para análise da superfície de resposta (Figura 27), escolhemos as variáveis com efeitos mais significativos (concentração do eletrólito e densidade de corrente) na qual nota-se uma região de máximos.

Fixando a concentração do corante em seu melhor nível e variando a densidade de corrente nota-se que não há aumento na eficiência para remoção de cor, indicando assim grande influencia dessa variável na remoção de cor.

Figura 27- Superfície de resposta para o percentual de remoção de cor em função das densidades de corrente e concentração do eletrólito.



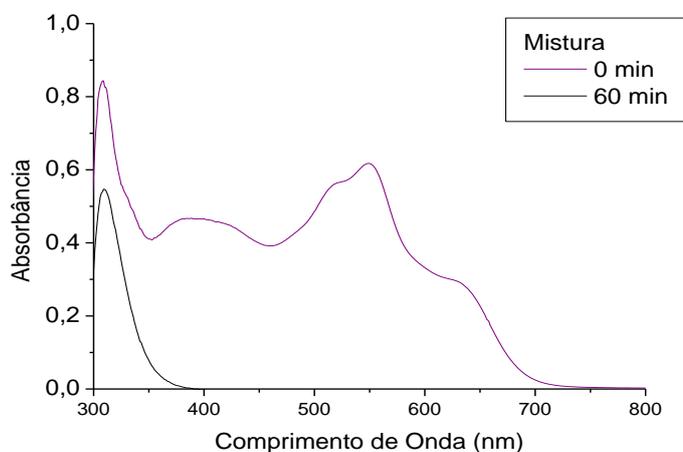
Os resultados do planejamento experimental, diferentemente do que foi observado para o estudo dos corantes isolados, teve como o fator mais influente a concentração do corante que influencia positivamente a redução de cor, ou seja, quanto maior a concentração maior será a eficiência, o que é naturalmente aceito, já que uma maior concentração do corante maior é a velocidade cinética da reação, além disso, essas mudanças na significância

dos efeitos indicam que provavelmente a sinergia entre os corantes e os produtos formados faz com que em menores concentrações de corante tem-se a formação de compostos mais refratários, dificultando a degradação, como observado anteriormente.

Outra observação relevante foi que a presença de cloreto no eletrólito teve uma significância relativamente baixa, em comparação aos outros fatores e podem ser justificadas pela ocorrência, preferencialmente, de reações diretas na superfície do eletrodo e dos radicais hidroxilas. Possivelmente à presença de um maior número de espécies intermediárias formada aumentam significativamente o número de reações paralelas.

A Figura 28 apresenta o espectro da absorvância da solução para a mistura de corantes, antes e após o tratamento eletroquímico, onde se observa o desaparecimento das bandas de absorção de todos os corantes.

Figura 28- Espectro da absorvância da solução para a mistura de corantes, antes e após o tratamento eletroquímico nas seguintes condições experimentais: 0,75 g/L, Na₂SO₄ + NaCl e 30mA/cm².



5.3.4 Teste de DQO

A redução de DQO foi estudada analisando o efeito da concentração e fixando a densidade de corrente em 30 mA cm⁻² e eletrólito na presença de cloreto de sódio. Os resultados mostram uma maior eficiência quando se trabalha com efluentes em maiores

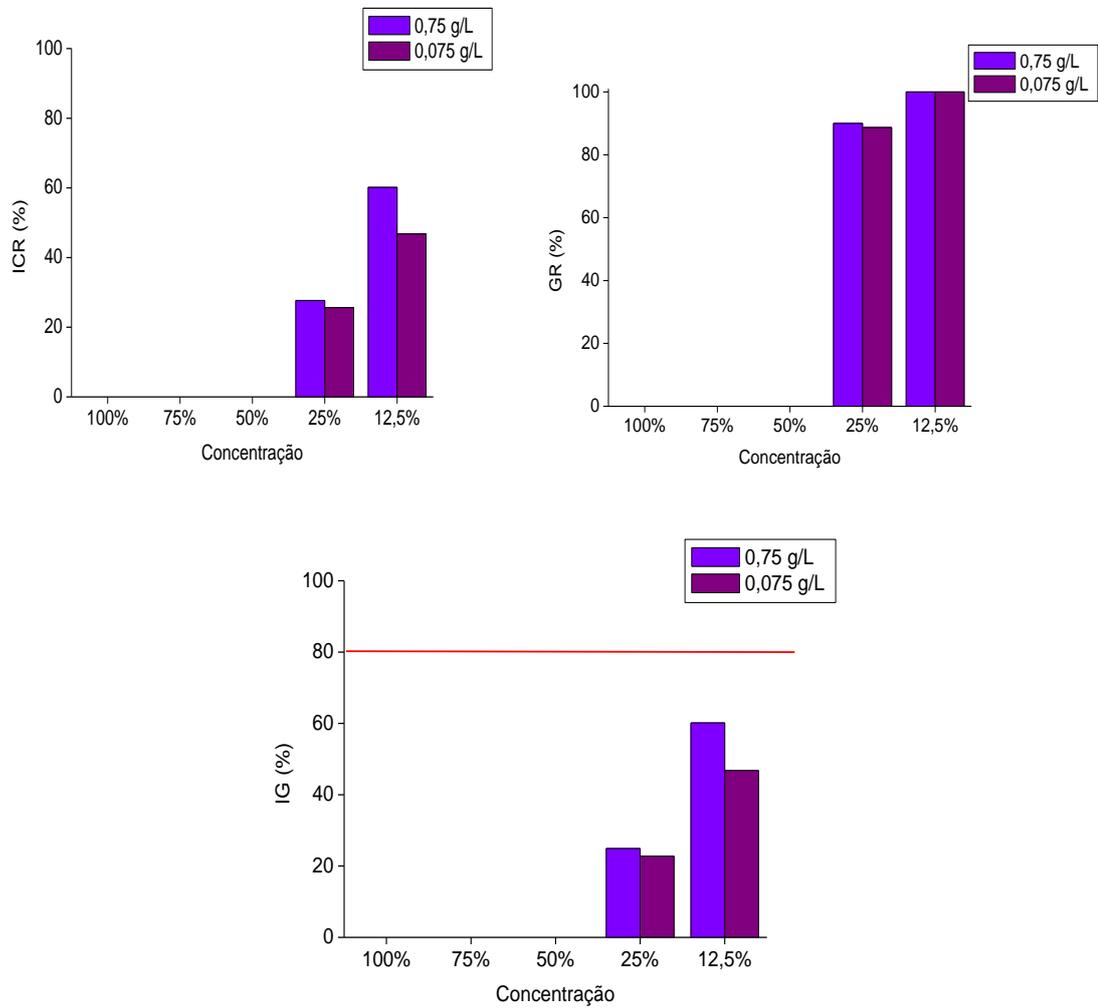
concentrações ($0,75 \text{ g L}^{-1}$), chegando à redução de 81,46% da DQO contra 64,85% alcançado na menor concentração de corante ($0,075 \text{ g L}^{-1}$).

5.3.5 Teste de toxicidade

O teste de toxicidade, assim como a DQO, foi realizado para verificar o efeito da concentração da mistura dos corantes. Os resultados (Figura 29) mostram que de forma semelhante aos corantes isolados, após o término do tratamento o efluente apresenta elevada toxicidade, apresentando 0% de GR, ICR e IG.

Para os testes de toxicidade crônica, o GR apresentou percentuais de germinação satisfatórios (acima de 90%) em concentrações inferiores a 25% do efluente tratado para as duas concentrações de corantes estudadas. Os resultados para os outros parâmetros estudados indica um efeito inibitório (inferior a 80%) para IG e ICR, provavelmente pela alta sensibilidade da semente as espécies geradas na eletrólise. Adicionalmente observa-se as maiores concentrações de corante apresenta uma menor toxicidade, justificada pela maior pela redução de carga orgânica.

Figura 29- Germinação relativa (GR), índice de Crescimento Relativo (ICR) índice de Germinação (IG) dos efluentes após a reação eletroquímica do efluente com a mistura de corantes.



6 CONCLUSÃO

O problema da cor em efluentes têxteis tem mobilizado tanto a opinião pública como autoridades e cientistas em todo mundo para o desenvolvimento de técnicas voltadas para o tratamento destes efluentes, dentre as quais, destaca-se a tecnologia eletroquímica.

A tecnologia eletroquímica com eletrodos de DSA (composição $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$) mostrou ser uma técnica bastante eficaz para a degradação dos corantes isolados, apresentando resultados significativos de remoção de cor para todos os parâmetros estudados, entretanto pôde-se observar melhores resultados de remoção de cor nos ensaios em que o NaCl esteve presente na composição eletrolítica, devido a eletrogeração de espécies com alto potencial de oxidação como o cloro ativo, que aumenta a cinética da reação fazendo com que o poluente seja degradado em menor tempo de reação.

Devido a alta eficiência do NaCl para a redução de cor, outros parâmetros de significativa importância para um processo industrial foram analisados. Na análise de consumo energético os ensaios em que NaCl foi utilizado, apresentaram maior eficiência, uma vez que um menor tempo é necessário para se atingir altos percentuais de remoção de cor. Além disso, esses ensaios apresentaram ainda uma maior remoção de DQO em comparação aos ensaios realizados na ausência desse sal.

Foi possível concluir também, através do teste de toxicidade que, após o tratamento, independente da composição eletrolítica, o efluente apresenta uma elevada toxicidade, indicando a sensibilidade do organismo teste ao efluente tratado, comprometendo assim a utilização da metodologia para o fim que se destina. Adicionalmente observa-se que a presença de cloretos aumenta a toxicidade desse efluente.

Para mistura de corantes, a partir dos resultados observados, conclui-se que em maiores concentração de corante, obtém-se maior eficiência de remoção de cor, redução de DQO e menor toxicidade.

De maneira geral é possível concluir que a metodologia empregada e apresentada nesse trabalho oferece proveitosa contribuição no que tange ao tratamento eletroquímico de corantes têxteis, permitindo a quebra do cromóforo presente na molécula do corante e um baixo consumo energético. Entretanto a ineficiência desse tratamento para com a redução de carga orgânica e toxicidade sugere a utilização dessa tecnologia como um processo de pré-tratamento para a descoloração de efluentes contendo corantes têxteis.

7 PERSPECTIVAS

- Avaliação da eficiência do processo eletroquímico

Eletrólises exaustivas deverão ser realizadas variando-se a densidade da corrente aplicada, concentração dos poluentes e materiais eletródicos, objetivando obter a eficiência máxima dessa tecnologia no tratamento do efluente. A eficiência do tratamento na remoção de um poluente modelo deverá ser avaliada quanto à redução da concentração do poluente analisada por técnicas convencionais como espectroscopia UV, TOC, DQO e CLAE.

- Desenvolvimento de um reator eletroquímico

Mediante os resultados obtidos nas etapas anteriores, pretende-se desenvolver um reator eletroquímico em escala piloto para tratamento de efluente em fluxo. Nesta etapa serão avaliados a eficiência do tratamento, qualidade do efluente tratado, custo de implantação, manutenção e operacional.

REFERÊNCIAS

ABIQUIM. Atividades setoriais: corantes e pigmentos. 2004. Disponível em <<http://www.abiquim.org.br/comissao/setorial/corantes-pigmentos/especificidade/historico-aplicacao>>Acessado em 28 de abril 2015.

ABIT - Associação Brasileira da Indústria Têxtil e confecções 2012. Disponível em <www.abit.org.br>, Acessado em 10 de abril de 2015.

APHA - American Public Health Association. American Public Health Association. Standard Methods for the Examination of water and wastewater, 20^a edithion, Washington, 1998.

ARDIZZONE, S.; TRASATTI, S. Interfacial properties of oxides with technological impact in electrochemistry. **Adv. colloid interfac.**, v.63, p. 173-351,1996.

BANAT, I. M. et al. Microbial Decolorization of Textile Dyecontaining Effluents: A Review. **Bioresource Technol.**, v. 58, n.3, p. 217-227, Dez.1996.

BERTAZZOLI, R.; PELEGRINI, R. Descoloração e degradação de poluentes orgânicos em soluções aquosas do processo fotoeletroquímico, **Quím. Nova.**, v.25, p 477-482, 2002.

BORBA, F.H. et al. Toxicity assessment of tannery effluent treated by an optimized photo-Fenton process. **Environ. Technol.**, v. 34, p. 653-661, 2013.

BOZIC, A. L. et al. Organic synthetic dye degradation by modified pinhole discharge. **Czech. J. Phys.**, v.54, n.3, p. C958–C963, Mar.2004.

BRILLAS, E. A review on the degradation of organic pollutants in waters by UV photoelectro-Fenton and solar photoelectro-Fenton. **J. Braz. Chem. Soc.**, v.25, n.3, p.393-417, 2014.

BRILLAS, E.; SIRÉS, I.; OTURAN, M. A. Electro-Fenton process and related electrochemical technologies based on Fenton's reaction chemistry. **Chem. Rev.**, v.109, p 6570 - 6631, 2009.

CARNEIRO, P. A. **Determinação cromatográfica e degradação fotoeletrocatalítica do corante disperso Disperol Black CVS**. 2007. 181f. Tese (Doutorado em Química)-departamento de química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2007.

CATANHO M. **Degradação fotoeletroquímica de corantes reativos característicos de efluentes industriais têxteis**. Tese (doutorado em físico-química) – Instituto de química de São Carlos, Universidade de São Carlos, São Paulo, 2005.

CHAARI, I. et al. Adsorption of a textile dye "Indanthrene Blue RS (C.I. Vat Blue 4)" from aqueous solutions onto smectite-rich clayey rock. **J. Hazard. Mater.**, v.172, p.1623, 2009.

CHANG, M.; CHERN, J. Decolorization of peach red azo dye, HF6 by Fenton reaction: Initial rate analysis. **Taiwan Inst. Chem. Eng.**, v. 41, p. 221–228, 2010.

CHARLES, J. et al. Evaluation of the phytotoxicity of polycontaminated industrial effluents using the lettuce plant (*Lactuca sativa*) as a bioindicator. **Ecotox. Environ. Safe.**, v. 74, p. 2057-2064, 2011.

CHUAH, T. G. et al. Rice husk as a potentially low-cost biosorbent for heavy metal and dye removal: an overview. **Desalination**, v.175, p.305-316, 2005.

COMNINELLIS, C.; SIMOND, O.; SCHALLER, V. Theoretical model for the anodic oxidation of organics on metal oxide electrodes. **Electrochim. Acta.**, v.42, n.13-14, p.2009-2012, 1997.

CONAMA Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resolução nº 357**, 17 de março de 2005. Diário oficial da união: 18/03/2005.

CORREIA, V. M.; STEPHENSON, T.; JUDD, S. J. Characterization of textile wastewater-a review. **Environ. Technol.**, v. 15, n.10, p. 917-929, Jun, 1994.

COUTO, S. R. Dye removal by immobilised fungi **Biotechnol. Adv.**, v. 27, p.227-35, 2009.

DASGUPTA, J. et al. Remediation of textile effluents by membrane based treatment techniques: A state of the art review, **J. Environ. Manage.**, v. 147, p. 55-72, 2015.

ELDEFRAWY, N. M. H.; SHAALAN, H. F. Integrated membrane solutions of grun textile industries. **Desalination**. v. 204, n. 1-3, p. 241-254, Feb. 2007.

EPA (*Environmental Protection Agency*). **PROFILE OF THE TEXTILE INDUSTRY**. WASHINGTON : P. 12-22., 1997.

EPA (*Environmental Protection Agency*). Ecological Effects Test Guidelines. Seed Germination / Root Elongation Toxicity Test, 1996.

FORGIARINI, E. **Degradação de corantes e efluentes têxteis pela enzima horseradishperoxidase (HRP)**, Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Universidade Federal de Santa Catarina- Florianópolis, 2006.

FORNAZARI, A. L. T. Application of Electrochemical Degradation of Wastewater Composed of Mixtures of Phenol – Formaldehyde. In: 2nd International Workshop - Advances in Cleaner Production, São Paulo, Brasil, 2009.

FREIRE, R. S. et. al. Novas tendências para o tratamento de resíduos industriais contendo espécies organocloradas. **Quim.Nova**, v.23, p.504-511, 2000.ISSN 0100-4042.

GARCIA-SEGURA, S.; BRILLAS, E. Combustion of textile monoazo, diazo and triazo dyes by solar photoelectro-Fenton: Decolorization, kinetics and degradation routes. **Appl. Catal. B-Environ.**, v. 181, p. 681-691, 2015.

GOLOB, V.; OJSTRSEK, A. Removal of vat and disperse dyes from residual pad liquors **Dyes Pigments.**, v. 64, p. 57–61, Jan. 2005.

GOPALAN, H.N.B. Ecosystem health and human well being: the mission of the international programme on plant bioassays. **Mutation Research**, v. 426, p. 99 –102, 1999.

GUARANI, C. C. I.; ZANONI, M. V. B. Corantes Têxteis. **Quim. Nova**, v. 23, n. 1, p.71- 78, 2000.

GUISE L. M. T. **Estudo da degradação de compostos orgânicos voláteis por radiação ultravioleta**. 2003.104f. Dissertação (Mestrado em Química Têxtil) – Departamento de Engenharia Têxtil, Universidade do Minho, Portugal, 2003.

GUPTA, V. K. et al. Decolorization of mixture of dyes: A critical review. **Global J. Environ. Sci. Manage.**, v.1, p. 71-94, 2015.

HAN, F. et al. Tailored titanium dioxide photocatalysts for the degradation of organic dyes in wastewater treatment: A review. **Appl. Catal.**, v.359, p.-25-40, 2009.

HIMANEN, M. et al. Phytotoxicity of lowweight carboxylic acids. **Chemosphere.**, v.88, p. 426-431, 2012.

KARIYAJJANAVAR, P. JOGTTAPPA, N. NAYAKA Y. A. Studies on degradation of reactive textile dyes solution by electrochemical method. **J. Hazard. Mater.**, v.199, p.952-961, 2011.

KHANDARE, R. et al. Development of a low-cost, phytotunnel system using *Portulaca grandiflora* and its application for the treatment of dye-containing wastewaters. **Biotechnol. Lett.**, v. 36, p.47–55, 2014.

KUNZ, A. et al. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. **Quim. Nova**, v.25, n.1, p. 78-82, jan./fev., 2002.

KURADE, M; WAGHMODE, T; GOVINDWAR, S. Preferential biodegradation of structurally dissimilar dyes from a mixture by *Brevibacillus laterosporus*. **J. Hazard. Mater**, v.192, p.1746–175, 2011.

MARTÍNEZ-HUITLE, C.A.; BRILLAS, E. Decontamination of wastewaters containing syntheticorganic dyes by electrochemical methods. A general review. **Appl. Catal. B- Environ.**, v.87, p 105-145, 2009.

MARTÍNEZ-HUITLE, C.A.; FERRO, S. Electrochemical Oxidation of Organic Pollutants for the Wastewater Treatment: Direct and Indirect Processes. **Chem. Soc. Rev.**, v.35, p. 1324-1340, 2006.

MORAES, S. G.; FREIRE, R. S.; DURÁN, N. Degradation and toxicity reduction of textile by combined photocatalytic and ozonation processes, **Chemosphere.**, v.40, p. 369–373, 2000.

OECD (*Organisation for Economic Co-operation and Development*). **Guideline for the testing of chemicals**. Proposal for updating guideline 208. Terrestrial Plant Test: 208: Seedling Emergence and Seedling Growth Test, 2003.

OKETOLA, A.A.; OSIBANJO, O. Estimating sectoral pollution load in Lagos by Industrial Pollution Projection System (IPPS). **Sci. Total Environ**, v. 377, n.2-3, p. 125-141 May. 2007.

OTURAN, M. A.; AARON, J. J. Advanced Oxidation Processes in Water/Wastewater Treatment: Principles and Applications. **Crit. Rev. Solid State Mater.**, v.44, p.2577- 2641, 2014.

PALÁCIO, S. M. et al. Toxicity assessment from electro-coagulation treated-textile dye wastewaters by bioassays. **J. Hazard. Mater.**, v.172, p.330–337, 2009.

PANIZZA, M.; CERISOLA, G. Direct and mediated anodic oxidation of organic pollutants. . **Chem. Rev.**, v. 109, p. 6541-6569, 2009.

PEIXOTO, F; MARINHO, G.; RODRIGUES; K. Corantes têxteis: uma revisão. **Holos**, v. 29, p. 98-106, 2013.

PERALTA-ZAMORA, P.; TIBURTIUS E. R. L.; LEAL E. S. Contaminação de águas por BTXs e processos utilizados na remediação de sítios contaminados. **Quim. Nova**, v.27, n.3, p. 441-446, mai./jun. 2004.

PINHEIRO H.M.; TOURAUD E.; THOMAS, O. Aromatic amines from azo dye reduction: status review with emphasis on direct UV spectrophotometric detection in textile industry wastewater. **Dyes Pigments**., p.121-139, 2004.

PIRILLO, S. et al. Eriochrome Blue Black R and Fluorescein degradation by hydrogen peroxide oxidation with horseradish peroxidase and hematin as biocatalysts. **J. Mol. Catal. B: Enzymatic.**, v. 66 , p. 63–71, 2010.

PUNZI, M. et al. Degradation of a textile azo dye using biological treatment followed by photo-Fenton oxidation: Evaluation of toxicity and microbial community structure. **Chem. Eng. J.**, v. 270, p. 290-299, 2015.

RAJESHWAR, K.; IBANEZ, J. G.; SWAIN, G. M. Electrochemistry and the Environment, **J. Appl. Electrochem**, v. 24, n. 11, p. 1077-1091, Nov.1994.

RAJESHWAR, K.; IBANEZ J. G. Fundamentals and application in pollution abatement. *Environ. Electrochem.*: ed. New York: Academic press, 1997.

RAJKUMAR, D.; KIM, J. G. Oxidation of various reactive dyes with in situ electro-generated active chlorine for textile dyeing wastewater treatment. **J. Hazard. Mat.**, v. 135, n. 2, p.203-212, Aug.2006.

RAJKUMAR, D.; SONG, B. J.; KIM, J. G. Electrochemical degradation of reactive blue 19 in chloride medium for the treatment of textile dyeing wastewater with identification of intermediate compounds. **Dyes Pigments**, v. 72, n.1, p, 1-7, 2007.

RIBEIRO, M. A.; GUERRA, N. M. M.; BIDOIA, E. D. **Arq. Inst. Biol.**, v. 71, P.255, 2004.

SANIN, L. B. B. A Indústria Têxtil e o meio Ambiente. **Quím. Têxtil**, p. 13-34, 1997.

SANTOS A.B., CERVANTES F.J., VAN LIER J.B., Review paper on current technologies for decolourisation of textile wastewaters: perspectives for anaerobic biotechnology. **Bioresour Technol.** v. 28, n. 12, p. 2369-2385, Sep. 2007.

SARATALE, R.G; SARATALE, G D; CHANG, J.S; GOVINDWAR, S.P. Bacterial decolorization and degradation of azo dyes: a review. **J Taiwan Inst Chem Eng**, V. 42, p.138-57, 2011.

SAVIN, I-I.; BUTNARU, R. Wastewater Characteristics in Textile Finishing Mills, **Environ. Eng. Manag. J.**, v.7, p. 859-86, 2008.

SHEN, Z. Degradation of dye solution by activated carbon fiber electrode electrolysis system **J. Hazard. Mater.**, v. 84, n. 1, p. 107–116, 2001.

SILVA J. D. et al. Atividade metanogênica específica (AME) de lotos industriais provenientes do tratamento biológico aeróbio e anaeróbio. **Rev. Ambient. Água**, v. 8, 2013.

SILVA, R.G.; AQUINO NETO, S.; DE ANDRADE, A.R. Electrochemical Degradation of Reactive Dyes at Different DSA[®] Compositions, **J. Braz. Chem. Soc.**, v. 22, p.126-133, 2011.

SILVESTRE, W. K. G. Água: Elemento Precioso e Ameaçado. **Textila**, v.18, p. 69, 1995.

SOLANO, A.M.S, et. Al. Decontamination of real textile industrial effluent by strong oxidant species electrogenerated on diamond electrode: Viability and disadvantages of this electrochemical technology. **Appl. Catal. B-Environ.**, v.130–131, p. 112–120, 2013.

TEXEIRA, C. P. A.; JARDIM, W. F. Processos Oxidativos Avançados – Conceitos teóricos, UNICAMP, caderno temático, v. 3, 2004.

TISA, F.; RAMAN, A.A.A.; DAUD, W.M.A.W. Applicability of fluidized bed reactor in recalcitrant compound degradation through advanced oxidation processes: A review. **J. Environ. Manage.**, v146, p. 260-275, 2014.

TRASATTI S. Electrocatalysis: understanding the success of DSA[®]. **Electrochim. Acta.**, v.45, p.2377–2385, 2000.

VALERIO, M.E.; GARCIA, J.F.; PEINADO, F.M. Determination of phytotoxicity of soluble elements in soils, based on a bioassay with lettuce (*Lactuca sativa* L.). **Sci. Total Environ.**, v. 378, p. 63-66, 2007.

VAN DER ZEE, F. P. et al. Activated carbon as an electron acceptor and redox mediator during the anaerobic biotransformation of azo dyes, **Environ. Sci. Technol.**, v. 37, p. 402-408, 2003.

VAN HAANDEL, A.; LETTINGA, G. Tratamento anaeróbio de esgotos: Um manual para regiões de clima quente. Campina Grande, PB, p.240. 1994.

VELLA, P.A.; MUNDER, J.A. Emerging technologies in hazardous waste management III; Tedder, D. W.; Pohland, F. G., eds.; American Chemical Society: Washington, cap. 5, 1993.

VERMA, A.K.; DASH, R.R.; BHUNIA, P.A. Review on chemical coagulation/flocculation technologies for removal of colour from textile wastewaters, **J. Environ. Managem.**, v. 93, n. 1, p. 154-168, 2012.

VLYSSIDES, A. G. et al. Electrochemical treatment in relation to pH of domestic wastewater using Ti/Pt electrodes, **J. Hazard. Mater.**, v. 95, n.1-2, p. 215-226, 2002.

YOUNG, B. J. et al. Toxicity of the effluent from an anaerobic bioreactor treating cereal residues on *Lactuca sativa*. **Ecotox. Environ Safe.**, v.76, p.182-186, 2012.