



UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS  
INSTITUTO DE QUÍMICA E BIOTECNOLOGIA – IQB  
CURSO DE LICENCIATURA EM QUÍMICA

TAYNÁ LOPES DE LIMA

**DEGRADAÇÃO ELETROQUÍMICA DO CORANTE AMARELO REATIVO 145  
UTILIZANDO ÂNODO DE DSA<sup>®</sup> COMERCIAL**

MACEIÓ – AL  
2020

TAYNÁ LOPES DE LIMA

**DEGRADAÇÃO ELETROQUÍMICA DO CORANTE AMARELO REATIVO 145  
UTILIZANDO ÂNODO DE DSA<sup>®</sup> COMERCIAL**

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao Instituto de Química e Biotecnologia (IQB) da Universidade Federal de Alagoas (UFAL), como requisito parcial para obtenção do grau de Licenciado em Química.

**Orientadora:** Prof<sup>ª</sup> Dr<sup>ª</sup> Carmem Lúcia de Paiva e Silva Zanta

**Coorientador:** Me. João Paulo Tenório da Silva Santos

MACEIÓ – AL

2020

**Catálogo na fonte**  
**Universidade Federal de Alagoas**  
**Biblioteca Central**  
**Divisão de Tratamento Técnico**

Bibliotecário: Marcelino de Carvalho Freitas Neto – CRB-4 – 1767

L732d Lima, Tayná Lopesde.

Degradação eletroquímica do corante amarelo reativo 145 utilizando ânodo de DSA®comercial / Tayná Lopes de Lima. – Maceió, 2020.  
68 f. : il.

Orientadora: Carmen Lúcia de Paiva e Silva Zanta.

Co-orientador: João Paulo Tenório da Silva Santos.

Monografia (Trabalho de Conclusão de Curso em Química: Licenciatura) – Universidade Federal de Alagoas. Instituto de Química e Biotecnologia. Maceió, 2020.

Bibliografia: f. 56-68.

1. Eletroquímica. 2. Degradação de resíduos químicos. 3. Produtos da oxidação avançada. 4. Compostos azo. I. Título.

CDU: 544.6.076.324

## FOLHA DE APROVAÇÃO

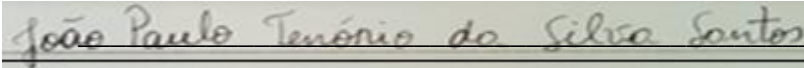
TAYNÁ LOPES DE LIMA

### DEGRADAÇÃO ELETROQUÍMICA DO CORANTE AMARELO REATIVO 145 UTILIZANDO ÂNODO DE DSA® COMERCIAL

Trabalho de conclusão de curso  
submetido ao corpo docente do Instituto de  
Química e Biotecnologia na Universidade  
Federal de Alagoas e aprovada em 11 de  
Maio de 2020.



Profa. Dra. Carmem L. de P. e Silva Zanta (Orientadora)



Me. João Paulo Tenório da Silva Santos (Coorientador)

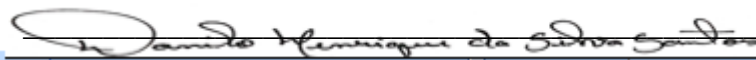
#### Banca Examinadora:



Profº Dr Júlio C. S. da Silva



Me. Marcela Gomes Tavares



Me. Danilo Henrique da Silva Santos

Dedico este trabalho,  
à Deus e a toda minha família.

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente à Deus, por ter me dado saúde, força, discernimento e determinação em toda graduação, me fazendo acreditar e me mostrando todos os dias, principalmente nos mais difíceis, que estava ao meu lado, quando eu achava que não tinha ninguém ali, o Senhor estendia sua mão e me provava que eu não estava só. Agradeço aos meus pais, Albégico e Edilene, por estarem ao meu lado, por cada conselho, por todo cuidado, carinho e amor, principalmente por acreditarem e me apoiarem em todos os momentos, me trazendo conforto nos momentos mais turbulentos. Ao meu irmão Júnior, que sei que posso contar para tudo. As minhas vovós, Luísa e Maria que estão ao meu lado, me apoiando, aconselhando e felizes sempre pelas minhas conquistas. Ao meu vovô Valdo in memoriam, que viu até metade da minha jornada e mesmo sem entender muito a profissional de Química, demonstrava todo orgulho, amor, carinho e cuidado comigo, sua benção era o motivo de todos os dias, fazer o caminho mais longo para ir até o ponto de ônibus, a tua benção e o teu amor eu carrego pra sempre comigo. Ao meu esposo Arthur, que desde o início esteve ao meu lado, cuidando, aconselhando, se preocupando e protegendo.

Ao meu coorientador João Paulo, que me acolheu, pela sua paciência, atenção, cuidado e companheirismo, saiba sempre que você é uma das melhores pessoas que conheci e uma das mais inteligentes também.

As minhas tias/tios, primas/primos, que estiveram ao meu lado e sempre acreditaram em mim, por demonstrarem todo orgulho, amor e cuidado, e por vibrar junto comigo mais uma conquista.

Aos meus amigos que conquistei durante a graduação, em especial a Mariana, juntas passamos por todas as dificuldades e por todos os bons momentos, está comigo desde o início e permanecerá.

## RESUMO

A indústria têxtil apresenta um elevado potencial poluente, principalmente devido à geração de grandes volumes de efluentes, contendo corantes não fixados durante o processo de tingimento de fibras. No processamento têxtil, uma ampla gama de corantes é liberada, entre eles destacam-se os azocorantes, que se caracterizam pela função azo (-N=N-) ligada a grupos aromáticos e podem ser tóxicos, carcinogênicos e/ou mutagênicos. O problema torna-se ainda mais crítico, em função da baixa eficiência dos processos usualmente utilizados no tratamento destes efluentes. Estudos mostram que compostos orgânicos poluentes podem ser eletrooxidados eficientemente em soluções aquosas, fazendo da eletroquímica uma tecnologia promissora para remediar problemas ambientais. Dentro desse contexto, o presente estudo consistiu em avaliar a eficiência da técnica eletroquímica na degradação do Amarelo Reativo 145 (AR145), com eletrodo de DSA<sup>®</sup> comercial, em diferentes composições de eletrólito, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 mol L<sup>-1</sup>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 mol L<sup>-1</sup>, NaCl 0,1 mol L<sup>-1</sup>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 mol L<sup>-1</sup> + NaCl 6,25 mmol L<sup>-1</sup> e Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,01 mol L<sup>-1</sup> + NaCl 0,05 mol L<sup>-1</sup>, sendo a última composição a que apresentou melhor eficiência. Foi estudada também a influência da variação da densidade de corrente aplicada ao ânodo (25, 50 e 100 mA cm<sup>-2</sup>), após 180 min de eletrólise. À medida que se aumenta a densidade de corrente se espera que haja o aumento da quantidade de espécies oxidantes formadas e conseqüentemente maior quantidade de matéria degradada, mas o aumento da quantidade de espécies formadas pode favorecer, além da reação de degradação, reações paralelas, adicionalmente a reação de oxidação do poluente ocorre simultânea, a reação de desprendimento de oxigênio (RDO) e cloro (RDCl), sendo que o aumento da corrente pode aumentar a eficiência destas reações e não a oxidação do poluente. Sendo assim, a melhor condição experimental determinada foi a utilização de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 mol L<sup>-1</sup> + NaCl 0,05 mol L<sup>-1</sup> como eletrólito de suporte e a densidade de corrente de 25 mA cm<sup>-2</sup>, porque, além de demonstrar um abatimento da concentração do AR145 e da DQO próximos das outras densidades de correntes utilizadas, foi com essa densidade em que obtivemos os melhores resultados de eficiência.

Palavras-chave: Eletroquímica, Degradação, Processos Oxidativos Avançados, Corante Reativo.

## ABSTRACT

The textile industry has a high pollutant potential, mainly due to the generation of large volumes of effluents, containing dyes not fixed during the fiber dyeing process. In textile processing, a wide range of dyes is released, among them the azo dyes, which are characterized by the azo function (-N = N-) linked to aromatic groups and can be toxic, carcinogenic and / or mutagenic. The problem becomes even more critical, due to the low efficiency of the processes usually used in the treatment of these effluents. Studies show that polluting organic compounds can be efficiently electrooxidized in aqueous solutions, making electrochemistry a promising technology to remedy environmental problems. Within this context, the present study consisted of evaluating the efficiency of the electrochemical technique in the degradation of Reactive Yellow 145 (AR145), with a commercial DSA® electrode, in different electrolyte compositions, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.1 mol L<sup>-1</sup>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.1 mol L<sup>-1</sup>, NaCl 0.1 mol L<sup>-1</sup>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.1 mol L<sup>-1</sup> + NaCl 6.25 mmol L<sup>-1</sup> and Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.01 mol L<sup>-1</sup> + NaCl 0.05 mol L<sup>-1</sup>, the last composition being the one with the best efficiency. The influence of the current density variation applied to the anode (25, 50 and 100 mA cm<sup>-2</sup>) was also studied, after 180 min of electrolysis. As the current density increases, it is expected that there will be an increase in the amount of oxidized species formed and, consequently, a greater amount of degraded matter, but the increase in the amount of formed species may favor, in addition to the degradation reaction, parallel reactions, additionally the oxidation reaction of the pollutant occurs simultaneously, the reaction of release of oxygen (RDO) and chlorine (RDCI), and the increase in the current can increase the efficiency of these reactions and not the oxidation of the pollutant. Therefore, the best experimental condition determined was the use of Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.1 mol L<sup>-1</sup> + NaCl 0.05 mol L<sup>-1</sup> as a support electrolyte and the current density of 25 mA cm<sup>-2</sup>, because, in addition to demonstrating a decrease in the concentration of AR145 and COD close to the other current densities used, it was with this density that we obtained the best efficiency results.

Keywords: Electrochemistry, Degradation, Advanced Oxidative Processes, Reactive Dye.



## Lista de Figuras

Figura 1 – Estrutura química do grupo azo.....	24
Figura 2 – Estrutura química do grupo nitro.....	24
Figura 3 – Estrutura química do grupo nitroso.....	24
Figura 4 – Técnicas de remoção de corantes.....	27
Figura 5 – Representação esquemática da (a) oxidação direta e (b) oxidação indireta....	32
Figura 6 – Fórmula estrutural do corante Amarelo Reativo 145.....	35
Figura 7 – Representação esquemática da célula eletroquímica utilizada no presente trabalho.....	38
Figura 8 – Caracterização por voltametria cíclica do eletrodo de DSA em $\text{H}_2\text{SO}_4$ $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em diferentes velocidades de varredura, (—) $200 \text{ mV s}^{-1}$ , (—) $100 \text{ mV s}^{-1}$ , (—) $50 \text{ mV s}^{-1}$ , (—) $20 \text{ mV s}^{-1}$ .....	41
Figura 9 – Caracterização morfológica do eletrodo de DSA® (a) $5000 \times$ , (b) $10000 \times$ .....	42
Figura 10 – Curva de calibração obtida por meio da espectroscopia de absorção molecular UV-Vis.....	43
Figura 11 – Dados da degradação Eletroquímica do corante AR-145. Espectro UV-Vis da solução em função do tempo de reação.....	44
Figura 12 – Curvas de degradação do AR-145 ( $500 \text{ mg L}^{-1}$ ) em diferentes meios no eletrodo de DSA: (■) $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ , (●) $\text{Na}_2\text{SO}_4$ $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , (▲) $\text{NaCl}$ $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , (▼) $\text{Na}_2\text{SO}_4$ $0,1 \text{ mol L}^{-1} + \text{NaCl}$ $6,25 \text{ mmol L}^{-1}$ . <i>Insert</i> : curvas cinéticas de primeira ordem.....	45
Figura 13 – Comparativo do desempenho das diferentes concentrações de cloreto utilizada. (a) $\text{Na}_2\text{SO}_4$ $0,1 \text{ mol L}^{-1} + \text{NaCl}$ $6,25 \text{ mmol L}^{-1}$ ; (b) $\text{Na}_2\text{SO}_4$ $0,1 \text{ mmol L}^{-1} + \text{NaCl}$ $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ .....	48
Figura 14 – Decaimento da concentração do corante AR-145 em função do tempo, (■) $j = 25 \text{ mA cm}^{-2}$ ; (●) $j = 50 \text{ mA cm}^{-2}$ ; (▲) $j = 100 \text{ mA cm}^{-2}$ , <i>insert</i> : curvas cinéticas de primeira ordem.....	50
Figura 15 – Voltamogramas cíclicos de comparação entre a resposta inicial do eletrodo (—) e após os experimentos de degradação (—). Eletrólito suporte: $\text{H}_2\text{SO}_4$ $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ; $v = 200 \text{ mV s}^{-1}$ .....	55

## Lista de Tabelas

Tabela 1 - Grupos Funcionais e sua respectiva reatividade.....	25
Tabela 2 – Lista de reagentes químicos utilizados no desenvolvimento do trabalho.....	36
Tabela 3 – Redução da concentração do corante ( $[AR-145]_{Red}$ ) e constantes cinéticas nos diferentes eletrolíticos (k).....	46
Tabela 4– Dados de redução de DQO (DQORed.) e consumo energético específico (ECCOD).....	47
Tabela 5 - Comparativo dos parâmetros avaliados na degradação do AR-145 para as diferentes concentrações de cloreto.....	49
Tabela 6 -Abatimento da concentração de amarelo reativo 145, abatimento da demanda química de oxigênio e constantes cinéticas para cada densidade de corrente aplicada....	52
Tabela 7 – Valores de consumo energético para cada densidade de corrente utilizada...	53

## **Lista de Gráficos**

Gráfico 1 - O crescimento no número de publicações sobre os Processos Oxidativos Avançado.....	30
--	----

## **Lista de Abreviaturas**

VC – Voltamograma Cíclico
DQO – Demanda Química de Oxigênio
AR(145) – Amarelo Reativo (145)
COT – Carbono Orgânico Total
ET – Eletrodo de Trabalho
CE – Contra-eletrodo
ER – Eletrodo de Referência
BO – Borbulhador
DSA <sup>®</sup> - Dimensionally Stable Anode

## Sumário

1	INTRODUÇÃO.....	13
2	OBJETIVOS .....	16
2.1	Objetivo Geral.....	16
2.2	Objetivos específicos .....	16
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	17
3.1	Água .....	17
3.4	Tintas e corantes.....	23
3.5	Tratamento de efluentes da indústria têxtil .....	26
3.6	Processos Oxidativos Avançados .....	28
3.7	Processo Eletroquímico Oxidativo Avançado .....	30
3.8	Eletroquímica para a remoção de corantes têxteis .....	33
3.9	O corante Amarelo Reativo 145 .....	35
4	METODOLOGIA.....	36
4.1	Materiais e Reagentes .....	36
4.2	Caracterização eletroquímica do Amarelo Reativo 145.....	37
4.3	Degradação do Amarelo Reativo 145.....	39
4.4	Demanda Química de Oxigênio (DQO) .....	40
5	resultados e discussões .....	41
5.1	Caracterização Eletroquímica e Morfológica do eletrodo de DSA® .....	41
5.2	Degradação eletroquímica do Amarelo Reativo (145) em diferentes meios eletrolíticos.....	43
5.3	Estudo da variação da densidade de corrente na degradação eletroquímica do Amarelo Reativo 145 .....	50
5.4	Estabilidade do eletrodo de DSA® .....	55
6	Conclusões.....	56
7	Perspectivas .....	56
8	Referências .....	57

# 1 INTRODUÇÃO

A indústria têxtil no Brasil tem grande valor socioeconômico, sendo este setor o segundo maior empregador da indústria de transformação, com aproximadamente 1,6 milhões de empregos diretos, além do país ser o 5º maior produtor mundial de têxteis (ABIT, 2016).

Apesar de todos os benefícios econômicos, esse segmento industrial é um dos maiores consumidores de água, quando comparado a outros setores industriais. O maior consumo ocorre, principalmente, nas etapas de tinturaria e acabamento, gerando em torno de 50 a 100 L de efluente por quilo de tecido produzido. Do ponto de vista ambiental, a etapa de tingimento é a mais preocupante devido à variedade e complexidade dos produtos químicos empregados no processo. Dentre os compostos químicos utilizados, os corantes têm atraído bastante atenção, devido ao seu alto potencial de poluição (ARSLAN-ALATON *et al.*, 2008; DUANet *et al.*, 2020).

As indústrias têxteis são responsáveis pela maior parte da produção, uso e descarte de efluentes contendo essas substâncias (DILARRI *et al.*, 2016). Durante a produção e consumo, cerca de 10% destes corantes são descartados em efluentes, causando diversos problemas ambientais (GHAZI MOKRI *et al.*, 2015).

O descarte de efluentes têxteis sem tratamento em ambientes aquáticos pode levar rapidamente ao esgotamento do oxigênio dissolvido. A presença de corantes em ambientes aquáticos impede a penetração da luz solar nas camadas mais profundas, alterando a atividade fotossintética do meio, resultando em deterioração da qualidade do ecossistema, diminuindo a solubilidade de oxigênio e resultando em efeitos tóxicos sobre a fauna e flora aquática (LALNUNHLIMI; KRISHNASWAMY, 2016).

Outra problemática dos corantes é a sua estrutura química, pois, em diversas situações, são compostos inibidores de micro-organismos, diminuindo ainda mais as chances de serem degradados naturalmente no meio ambiente (BAHADORI *et al.*, 2020). Quando realizada de forma incompleta, a degradação desses compostos pode gerar subprodutos altamente tóxicos ao homem e aos organismos aquáticos (CHEN *et al.*, 2020). Portanto, devido à toxicidade e persistência no meio ambiente, a remoção desses corantes das águas residuárias tornou-se questão de grande interesse da comunidade científica e de órgãos ambientais que regem as leis de

descarte de substâncias com alto poder de poluição nos ambientes aquáticos (ALMEIDA; CORSO, 2014).

A carência de sistemas de tratamento prático e eficiente para este tipo de resíduo tem incentivado a busca por novas tecnologias. Uma classe de tecnologias alternativas são os Processos Oxidativos Avançados (POAs), os quais, de maneira geral, permitem a degradação de inúmeros poluentes, em tempos de reação bastante reduzidos (PACHECO *et al.*, 2004). Os POAs têm recebido destaque como processos de tratamento alternativos que atingem a degradação de espécies orgânicas pela formação e ação de espécies altamente oxidantes, como o radical hidroxila (HO<sup>•</sup>) (AL MAYYAH; AL-ASADI, 2018).

Os POAs caracterizam-se por transformar, parcialmente ou totalmente, os poluentes em espécies mais simples como dióxido de carbono, água, ânions inorgânicos ou substâncias menos tóxicas e de fácil degradação por tecnologias convencionais (PIGNATELLO *et al.*, 2006; AMETA; AMETA, 2018).

Dezotti (2008) explicitou diversas vantagens que os POAs apresentam, como: forte poder oxidante; possível mineralização total dos poluentes e oxidação total de espécies inorgânicas; versatilidade e eficiência; decomposição dos reagentes utilizados como oxidantes em produtos de menor impacto ao meio ambiente; e condições operacionais de temperatura e pressão ambiente.

Dentre os POAs estão os Processos Eletroquímicos Oxidativos Avançados (PEOAs), que consistem em técnicas baseadas na imposição de corrente elétrica a um sistema eletroquímico para a degradação de poluentes (RADHA; SIRISHA, 2018).

No processo eletroquímico, a degradação de um poluente pode ocorrer diretamente na superfície do eletrodo ou pode haver a produção de espécies oxidantes a partir de compostos presentes no eletrólito suporte (MARSELLI *et al.*, 2003). Nos PEOAs o reagente principal é o elétron, sendo considerada uma forma limpa de energia e eficiente na degradação de poluentes, eliminando a necessidade da adição de substâncias redutoras ou oxidantes potencialmente tóxicas. Sua utilização tem larga importância, pois reduz a toxicidade dos efluentes por meio da transformação de substâncias persistentes em substâncias facilmente biodegradáveis (MARTÍNEZ-HUITLE; FERRO, 2006).

Portanto, sabendo que o tratamento via oxidação eletroquímica pode ser muito eficaz na degradação de diversos poluentes corantes, podendo gerar subprodutos inofensivos e

ambientalmente seguros, buscou-se, neste trabalho, avaliar a eficiência da eletrodegradação do corante Amarelo Reativo 145 utilizando como material eletródicos ânodos dimensionalmente estáveis (DSA<sup>®</sup>) comercial.

## **2 OBJETIVOS**

### **2.1 Objetivo Geral**

O objetivo do presente trabalho é analisar a viabilidade e a eficiência da degradação eletroquímica do amarelo reativo 145 (AR 145), utilizando um ânodo de DSA<sup>®</sup> comercial.

### **2.2 Objetivos específicos**

- Investigar o efeito de diferentes densidades de corrente aplicadas na degradação do Amarelo Reativo 145;
- Avaliar a eficiência de diferentes meios eletrolíticos na degradação do Amarelo Reativo 145;
- Determinar parâmetros cinéticos da reação de eletrodegradação do Amarelo Reativo 145;
- Determinar a eficiência energética da reação de degradação nas diferentes densidades de corrente utilizadas.



### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 Água

A água é o recurso natural de maior importância para o homem, é impossível imaginar vida e desenvolvimento humano sem ela, direta ou indiretamente todas as atividades humanas são dependentes do uso da água, desde o consumo direto e sobrevivência biológica até indústria, comércio, agricultura, todos necessitam de água para manterem suas atividades (JACOBI; GRANDISOLI, 2017).

De acordo com os levantamentos geoambientais, cerca de 70% da superfície do Planeta são constituídos por água, sendo que somente 3% são de água doce e, desse total, 98% estão na condição de água subterrânea. Isto quer dizer que, do total de água existente no Planeta, uma quantidade mínima é própria para consumo (MOREIRA, J. N. *et al.*, 2019).

As bacias hidrográficas no Brasil têm sido fortemente degradadas pelo crescimento desordenado das cidades, que somadas ao crescimento populacional potencializam os impactos existentes ao longo das bacias (BORSATO e MARTONI, 2004; ARAÚJO *et al.*, 2009). Os múltiplos usos da água alteram suas características e causam significativas alterações na qualidade dos recursos hídricos e contribuem para a mudança do equilíbrio e dinâmica dos recursos naturais (BLUME *et al.*, 2010; ANDRIETTI *et al.*, 2016).

Uma das agressões mais impactantes aos recursos hídricos é a falta de tratamento adequado dos resíduos industriais e domésticos que, constantemente, são despejados nos corpos d'água sem nenhum processo de tratamento. Quanto à racionalização do uso da água, há enormes desperdícios durante sua distribuição e utilização; dependendo da região metropolitana estima-se uma perda entre 40 e 75% do total de água fornecida à população (PEREIRA *et al.*, 2005).

Com o passar dos anos a água vem sendo consumida mais e mais devido ao crescimento populacional e também ao desenvolvimento tecnológico. Consequentemente, a quantidade de efluentes gerados se torna preocupante e é difícil conseguir evitar as contaminações ambientais (ROCHA; ROSA; CARDOSO, 2009; DIAS; KALBUSCH; HENNING, 2018). Em função disso, leis federais e municipais foram criadas visando controlar a qualidade dos corpos hídricos, bem como dos efluentes descartados.

Especificamente no Brasil, o Conselho Nacional de Meio Ambiente, por meio da Resolução CONAMA 357, de 17 de março de 2005 (BRASIL, 2005), estabeleceu condições de qualidade para o enquadramento dos corpos hídricos em território nacional, de acordo com os seus usos preponderantes, e para o lançamento de efluentes (REIS & MENDONÇA, 2009), estabelecendo que

Os efluentes de qualquer fonte poluidora somente poderão ser lançados, direta ou indiretamente, nos corpos de água, após o devido tratamento e desde que obedeçam às condições, padrões e exigências dispostos nesta Resolução e em outras normas aplicáveis (BRASIL, 2005).

Isto é, essa resolução, como instrumento jurídico, fixou limites para diversas variáveis em sistemas de água doce, salobra e salina. Desde o início de sua vigência, o documento tem sido analisado tecnicamente pela comunidade científica.

### **3.2. Tratamento de Água**

A água consumida pelo ser humano deve obedecer a critérios de qualidade definidos por normas nacionais ou internacionais. A obediência a esses critérios determina que a seleção da tecnologia de tratamento a ser adotada considere, além da qualidade da água a ser tratada, a própria característica da comunidade a ser beneficiada. Do ponto de vista tecnológico, água de qualquer qualidade pode ser, em princípio, transformada em água potável, porém, os custos envolvidos e a confiabilidade na operação e manutenção podem inviabilizar o uso de um determinado corpo d'água como fonte de abastecimento. Existe uma relação intrínseca entre o meio ambiente e as tecnologias de tratamento, isto é, em função da qualidade da água de um determinado manancial e suas relações com o meio ambiente, há tecnologias específicas para que o tratamento seja eficientemente realizado (DI BERNARDO *et al.*, 1999; POONAM; TANUSHREE; SUKALYAN, 2013; BOYD, 2019).

Os resíduos industriais e domésticos decorrentes das atividades humanas devem ser adequadamente tratados em estações de tratamento de efluentes (ETEs), a fim de remover a maior quantidade possível de poluentes, minimizar os efeitos adversos ao ambiente, prevenir a

poluição e proteger a saúde pública (LAMBOLEZ *et al.*, 1994; FERNÁNDEZ *et al.*, 1995; YASEEN; SCHOLZ, 2019).

Toda responsabilidade social relacionada aos aspectos ambientais fica na obrigação das indústrias e empresas, sendo estas obrigadas a realizar um gerenciamento adequado, para a destinação correta de seus resíduos e insumos provenientes de todas as atividades devido o passivo ambiental representar grandes agravos ao meio ambiente (CETESB, 2017).

São várias as possibilidades de tratamento de efluentes industriais. A escolha da tecnologia de tratamento mais apropriada é dependente do perfil da indústria, dos produtos utilizados, e do produto final acabado. Quando o efluente possui concentrações significativas de poluentes inorgânicos, cor, metais potencialmente tóxicos, material orgânico não biodegradável, os processos físico-químicos são empregados, pois ao contrário dos biológicos, não são vulneráveis a altas concentrações de matéria inorgânica (TERRA AMBIENTAL, 2013; FAVARETTO *et al.*, 2015).

Cada operação unitária do sistema de tratamento de efluentes tem por objetivo a remoção de determinados poluentes, variando de sólidos grosseiros a micropartículas em suspensão, agentes químicos ou patogênicos causadores de doenças, fazendo uso de processos físicos, físico-químicos, químicos ou biológicos para o controle das cargas emitidas junto com a água final no corpo receptor. Genericamente, os processos de tratamento de efluentes são divididos em 4 etapas: tratamento preliminar, tratamento primário, tratamento secundário e tratamento terciário ou polimento da água (COSTA *et al.*, 2016).

O tratamento preliminar consiste em uma separação do material grosseiro do efluente. Normalmente é uma sequência de gradeamento, caixa de gordura e um desarenador. Isso tudo para preparar o efluente para a próxima etapa (BRITO; REGINATO, 2018). Geralmente a etapa seguinte ao tratamento preliminar é o tratamento primário que é empregado quando se há a necessidade de remover sólidos suspensos e/ou material flotante. Neste ponto é provável a remoção de aproximadamente 40 a 70% dos sólidos em suspensão como também quase 35% da Demanda Biológica de Oxigênio (DBO). As técnicas comumente empregadas nessa etapa são: a sedimentação, a coagulação/floculação, a flotação e a precipitação química (CAMMAROTA, 2011).

Na etapa posterior em um sistema de tratamento convencional seria o tratamento secundário. Essa etapa aporta processos biológicos no tratamento do efluente, que podem ser por atividade aeróbia como também anaeróbios, que tem a finalidade de remover a matéria orgânica dissolvida e/ou em suspensão do efluente. As técnicas comumente empregadas são: reatores anaeróbicos, reatores aerados, lagoas de estabilização e tanques aerados. Por sua vez, o efluente que sai dessa etapa é mais estável e proporciona uma significativa redução dos poluentes e do material orgânico dissolvido (MEIRA *et al.*, 2014).

Fechando os tratamentos de efluentes convencionais, o processo químico ou tratamento terciário tem por objetivo remover poluentes específicos que não foram transformados no processo anterior. É altamente importante, pois, muitas vezes o efluente parece totalmente tratado após o processo biológico sendo que pode existir alguns fosfatos, metais potencialmente tóxicos, compostos orgânicos dissolvidos, dentre outros. Os métodos de remoção desses tipos de poluentes nessa etapa são geralmente: coagulação, floculação, filtração e desinfecção (cloração) (MARCONDES, 2012).

Os tipos de tratamento de efluentes tem algumas desvantagens que devem ser consideradas. Nos processos físicos existem alguns problemas como na parte do gradeamento que necessita de uma limpeza manual. No processo de decantação como é usado grandes decantadores é necessária uma grande área de implantação e também como é formado o lodo primário acaba desenvolvendo um problema de depósitos desses produtos (OLIVEIRA, 2010).

Na etapa biológica ou tratamento secundário a parte aeróbia do processo produz uma quantidade considerável de lodo e consome uma grande quantidade de energia, já na parte anaeróbia não tem uma remoção de nitrogênio e fosforo consideráveis e necessitam de um pós-tratamento. Uma consideração importante sobre o tratamentobiológico e que pode ser considerado sua maior desvantagem, é a dificuldade da disposição do lodo formado nessa etapa (SCHLUSAZ, 2014).

No tratamento terciário, o cloro advindo do processo de cloração pode formar intermediários que podem ser prejudiciais ao efluente. Já em relação a coagulação e floculação existe uma dependência das duas para que o processo seja efetivo, existe uma necessidade do controle de pH e de temperatura (SOARES, 2016).

Muitos dos processos envolvem a adição de agentes coagulantes e floculantes, como, por exemplo, polímeros e sais de ferro e de alumínio. Tratamentos com polímeros podem causar impactos ambientais devido à toxicidade de algumas moléculas usadas, podendo, mesmo em baixas concentrações, desequilibrar o meio ambiente em relação aos organismos aquáticos do corpo receptor. Outras substâncias que podem causar impacto ambiental, alterando o equilíbrio do corpo receptor, são as provenientes dos coagulantes usados no tratamento químico, em que normalmente ocorre uma alteração na concentração de ânions e, conseqüentemente, uma mudança na condutividade do efluente, quando comparada com a qualidade da água de entrada na indústria (OLIVEIRA *et al.*, 2009, CRINI; LICHTFOUSE, 2019).

Dependendo da fonte geradora do efluente, principalmente o industrial, se faz necessária a adequação total do tratamento, criando um espaço próprio para toda a instalação de equipamentos, tanques, lagoas e etc. Diferentemente dos efluentes domésticos, os contaminantes dos efluentes industriais são extremamente variáveis, em todos os aspectos físico-químicos e biológicos, o que exige métodos de tratamento bem mais rigorosos. Esses contaminantes se apresentam como compostos orgânicos voláteis ou semi-voláteis, agrotóxicos, óleos e gorduras, metais potencialmente tóxicos, recalcitrantes, surfactantes, lácteos, biocidas, entre outros (NAVES, 2009; YASEEN; SCHOLZ, 2019).

O tratamento escolhido varia de acordo com o efluente, com o intuito de que o tratamento seja efetivo e que esteja de acordo com a qualidade do corpo receptor e com a legislação vigente para os padrões de emissão daquele tipo de efluente. Portanto, a caracterização do efluente tem de ser feita criteriosamente a fim de que o tratamento atinja os padrões de qualidade propostos e que o efluente não seja transferido para o corpo receptor com qualquer tipo de poluição, que cause o desequilíbrio da fauna e da flora da região que o circunda (DEZOTTI, 2008).

Para que um tratamento de efluente seja adequado é preciso um rigoroso controle do sistema utilizado, entendimento sobre a influência dos compostos tóxicos no processo de depuração e quão eficiente é o sistema para remoção da carga tóxica, a qual, muitas vezes, é medida pela redução da demanda química de oxigênio (DQO), demanda bioquímica de oxigênio (DBO), toxicidade, ou outro composto cuja remoção é indispensável para disposição final (PATOINE *et al.*, 1997; UBAY ÇOKGÖR *et al.*, 1998; ARAÚJO *et al.*, 2005; BEAL *et al.*, 2006; SANTOS *et al.*, 2006; YASEEN; SCHOLZ, 2019).

### 3.3. A Indústria Têxtil

A indústria têxtil, desde a antiguidade, tem grande valor econômico, pois, este setor emprega uma grande quantidade de mão de obra contribuindo para o desenvolvimento social da população, sendo esse setor o segundo maior empregador da indústria de transformação (ALBUQUERQUE, J. C. *et al.*, 2015). Mas apesar de todos os benefícios econômicos, esse segmento industrial é um dos maiores consumidores de água, quando se compara os diferentes setores industriais.

Segundo Amaral e Silva *et al.*, (2011), a indústria têxtil, mais especificamente as lavanderias, possui potencial de degradação ambiental, pois, lança poluentes, altera os cursos de água e modifica ecossistemas de pequenas áreas (SANDIN; PETERS, 2018; BUSCIO *et al.*, 2019). O efluente de lavanderias têxteis possui algumas características que dificultam o tratamento, além do seu alto potencial poluente por possuírem elevados teores de sais, detergentes, diversos tipos de corantes contendo chumbo, ferro, cobre e uma baixa biodegradabilidade (PERREIRA NETO, 2017).

O segmento têxtil está entre as atividades industriais que denotam a atenção da área ambiental, sendo destacado como passível de estudo de impacto ambiental pela Resolução Conama 237/97 (1997) e complexidade química dos efluentes gerados (BERTOLETTI, 2013; BRASIL *et al.*, 2016). De acordo com a Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), a indústria têxtil produz resíduos classificados como de “Classe I e II” que são respectivamente considerados perigosos e não inertes. Entretanto, destaca-se os efluentes líquidos como sendo os de maiores impactos devido ao volume gerado (FERREIRA; KELLER; SILVA, 2009).

No processo têxtil, o setor de tingimento é de grande importância no acabamento dos produtos e essa é a etapa principal na geração de problemas ambientais. Os corantes utilizados durante o tingimento requerem características próprias, com alta afinidade, uniformidade na coloração, resistência ao desbotamento e ainda serem economicamente viáveis (BASTIAN, 2009).

Devido ao grande volume de água utilizada no beneficiamento dos produtos, chegando em alguns casos a 3.000 m<sup>3</sup> por dia, em consequência da presença de corantes que não se fixam na fibra durante o processo de tingimento, um grande volume de efluente altamente colorido,

com contaminantes complexos, quimicamente resistentes e altamente persistentes aos processos de biodegradação são produzidos diariamente (KUNZ *et al.*, 2002; QUEIROZ *et al.*, 2016).

O descarte irregular pode gerar fortes consequências aos ambientes aquáticos, nas diversas espécies de fauna e flora, e ao ser humano, como: levar ao esgotamento de oxigênio dissolvido através da alteração da coloração da água na qual a penetração de luz fica comprometida, prejudicando a fotossíntese no meio; além disso, esses corantes, também, se acumulam nas plantas, além de serem absorvidos por outros organismos, trazendo, assim, efeitos tóxicos a eles; podem reduzir a tensão superficial da água; alteram temperatura e pH do meio. Ao ser humano podem causar alergias, dermatites e irritações; a ingestão compromete o fígado e bexiga urinária, além de serem, potencialmente, cancerígenos e mutagênicos (BAËTA, 2012; GUSMÃO, 2014; MELO, 2015).

### **3.4 Tintas e corantes**

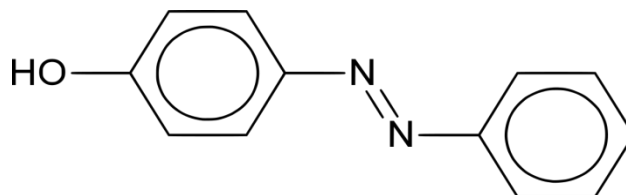
Um dos principais poluentes dos efluentes têxteis são os corantes. A utilização de corantes naturais é uma arte muito antiga, registros históricos do uso de corantes extraídos de plantas, vegetais, frutas, flores e até alguns insetos datam de 3500 a.C. Entretanto, para o meio industrial, os corantes naturais são limitados pelo fato de possuírem cores limitadas e apresentarem baixa solidez à lavagem e à luz solar. Por esse motivo foi necessário o desenvolvimento de corantes sintéticos. O primeiro corante sintético foi criado em 1856 por W.H. Perkins (KANT, 2012). A partir de então com pesquisa, tecnologia e investimentos desenvolveu-se uma indústria colorística forte com corantes brilhantes e com diversas tonalidades.

Os corantes utilizados atualmente são compostos químicos orgânicos capazes colorir um material, ou seja, substâncias capazes de modificar substratos têxteis ou não têxteis, fazendo com que haja a reflexão de ondas eletromagnéticas de comprimentos entre 400 nm e 720 nm (cor visível) aproximadamente. De forma que essas ondas refletidas apresentem relativa resistência (seja sólida) à luz e a tratamentos úmidos (SALEM, 2010; ROSA, 2010).

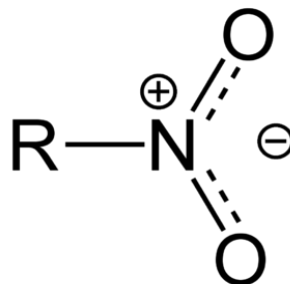
Os corantes podem ser classificados de acordo com as suas estruturas químicas (antraquinona, azo, entre outros) ou de acordo com o método pelo qual ele é fixado à fibra têxtil (GUARATINI; ZANONI, 1999; ALBUQUERQUE *et al.*, 2015). As substâncias corantes possuem

grupos chamados cromóforos (grupamentos azo (figura 1), nitro (figura 2), nitroso (figura 3)) em diversos arranjos e estes produzem coloração de diferentes tonalidades.

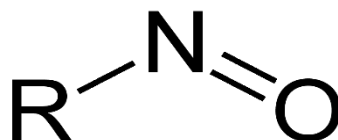
**Figura 1 – Estrutura do grupo azo**



**Figura 2 – Estrutura do grupo nitro**



**Figura 3 – Estrutura do grupo nitroso**



Além do componente cromóforo, os corantes possuem grupamentos denominados auxocromos (grupo amino, hidroxilas, carboxilas) e estes são responsáveis por definir a intensidade ou brilho das cores (MORAES, 2010).

O processo de fixação das moléculas de corante às fibras é realizado através de uma solução aquosa. Em virtude disso, é gerada uma acentuada quantidade de efluente com corantes que deve ser tratada corretamente, isto é, submetidos às várias etapas de tratamento com a finalidade de remover estas substâncias recalcitrantes que são prejudiciais ao meio ambiente e aos



seres humanos por possuírem características acumulativas e tóxicas(GUARATINI e ZANONI, 1999). Um dos maiores problemas enfrentados pelo setor têxtil é a remoção da cor dos efluentes,pois, a elevada estabilidade biológica dos corantes dificulta sua degradação pelos sistemas de tratamento convencionais empregados pelas indústrias (DALLAGO *et al.*, 2005).

Além da afinidade corante/fibra, estes compostos são diferenciados por fatores como método de aplicação, forma da interação com a fibra (ligação de hidrogênio, forças intermoleculares, impregnação e oxidação, ligação iônica, ligação covalente) e também pelas propriedades físico-químicas (aniônico, catiônico, solubilidade em água) (HONORIO, 2013).

Dentre esses compostos estão os corantes reativos que são aqueles que possuem um grupo eletrofilico (reativo) capaz de formar ligação covalente com grupos hidroxila das fibras celulósicas, com grupos amino, hidroxila e tióis das fibras proteicas e também com grupos amino das poliamidas. Existem numerosos tipos de corantes reativos e os principais contêm a função azo e antraquinona como grupos cromóforos e os grupos clorotriazinila e sulfatoetilsulfonila como grupos reativos(GUARATINI *et al.*, 2000).

Em termos gerais, os corantes reativos se destacam dentre as demais classes de corantes. Isso se deve ao fato deles formarem ligações fortes com as fibras têxteis. Com fibras celulósicas formam ligações covalentes, gerando boas características de solidez e brilho nos produtos, fazendo com que os corantes reativos sejam os mais utilizados mundialmente para o tingimento de fibras naturais (MATOS *et al.*, 2013; SILVA, 2017).

A reatividade desses corantes está diretamente associada aos grupos funcionais presentes na estrutura química do composto. Alguns exemplos são apresentados na Tabela 1.

**Tabela 1 - Grupos Funcionais e sua respectiva reatividade**

Grupo Funcional	Reatividade
Monoclorotriazinílicos	Baixa
Tricloropiramidínicos	Baixa
Vinilsulfônicos	Baixa
2,3 – Dicloroquinoxilina	Baixa
Diclorotriazílicos	Alta
Fluorcloropiramidínicos	Alta

Fonte: MORAES, 2010.

A reatividade influencia, diretamente, na temperatura do processo de tingimento, em outras palavras, corantes com menor reatividade necessitam de maior energia térmica em seus processos (SALEM, 2010).

Nos resíduos também estão presentes compostos orgânicos como aminas, dextrinas, gomas, graxas, pectinas, álcoois, ácido acético, sabões e detergentes, além de compostos inorgânicos como hidróxido de sódio, carbonato, sulfato e cloreto (QUEIROZ *et al.*, 2016).

Nesse tipo de efluente, observa-se que, em sua grande parte, a relação de DBO e DQO é de 1:4, indicando presença de substâncias não biodegradáveis (GHALY *et al.*, 2013). Além da alta carga orgânica e concentração de sólidos suspensos, os efluentes possuem concentração traço de metais como cromo, arsênio, cobre e zinco (ESWARAMOORTHY, 2010).

Os riscos toxicológicos de corantes sintéticos à saúde humana estão intrinsecamente relacionados ao modo (ingestão oral, sensibilização da pele, sensibilização das vias respiratórias) e tempo de exposição. (GUARATINI; ZANONI, 2000; SILVA FILHO *et al.*, 2007). O caráter prejudicial dos azo-corantes para a saúde humana vem sendo observado há muito tempo. Desde 1940 têm-se relatos de ensaios de toxicidade envolvendo resíduos contendo corantes. A ocorrência de um excesso de casos de câncer de bexiga em trabalhadores que manipulavam corantes foi reportada há mais de cinquenta anos. Alguns anos atrás, começou a se discutir na mídia, especialmente na Alemanha, o potencial nocivo das roupas para a saúde humana, principalmente devido aos corantes carcinogênicos ou aqueles que poderiam decompor-se em compostos carcinogênicos por meio do processo de redução enzimática ou, em geral, pelos compostos químicos utilizados nas indústrias têxteis (SOTTORIVA, 2002). Portanto, é notório, que se faz necessária a busca por tratamentos de efluentes que sejam eficazes para a eliminação desses compostos.

### **3.5 Tratamento de efluentes da indústria têxtil**

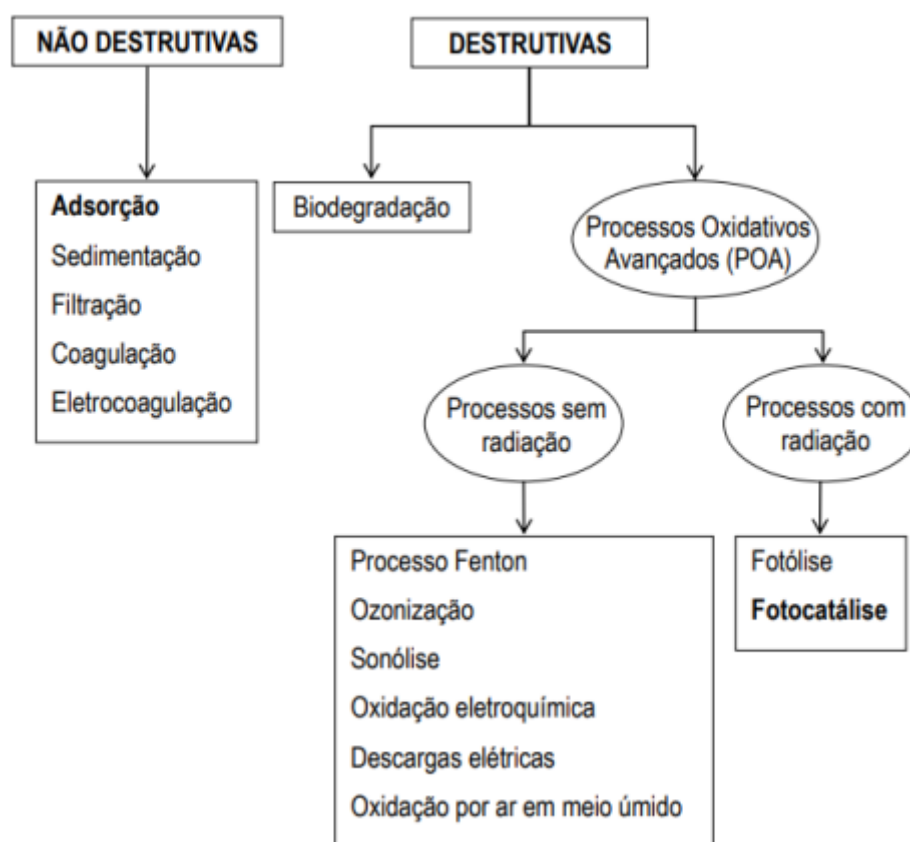
Os efluentes gerados na indústria têxtil, antes do descarte, passam por processos físico-químicos e biológicos (HOLKAR *et al.*, 2016), e a escolha do tratamento mais eficaz é feita através da característica do efluente. Segundo McMullan *et al.* (2001) a quantidade de corante perdida no processo depende da classe de aplicação do corante podendo variar de menos de 2% a valores próximos a 50% para alguns corantes reativos. É observada uma grande necessidade de

desenvolver procedimentos que apresentem uma maior eficácia no tratamento de efluentes líquidos (BRITO& SILVA, 2012).

Nos casos em que os tratamentos convencionais para efluentes têxteis não alcançam a eficiência necessária, os Processos Oxidativos Avançados vêm se mostrando uma alternativa para a remoção desses poluentes persistentes. Esse método baseia-se em processos físico-químicos que podem ocasionar alterações profundas na estrutura química dos poluentes, fazendo uso de agentes oxidantes fortes, principalmente os radicais hidroxila ( $\text{HO}^\bullet$ ), os quais atacam ligações azo insaturadas do cromóforo, descolorindo o efluente (DE AMORIM, LEÃO, MOREIRA, 2009).

Na literatura são relatadas diversas técnicas para o tratamento de efluentes têxteis. A Figura 4 apresenta um esquema das técnicas mais comuns usadas para remover corantes de águas de rejeito.

**Figura 4- Técnicas de remoção de corantes**



Fonte: ALMEIDA (2013)

Dentre essas, os métodos baseados em processos oxidativos avançados são os mais utilizados na remoção de corantes, devido à facilidade de aplicação e capacidade de degradação desse tipo de abordagem (ALMEIDA, 2013).

### 3.6 Processos Oxidativos Avançados

Os estudos sobre os Processos Oxidativos Avançados POAs foi descrito em 4 momentos. O primeiro se deu entre 1976 e 1985 através da publicação de poucos trabalhos científicos e a ausência de uma aplicação concreta para esses processos. Posteriormente entre os anos de 1985 e meados de 1990, segundo momento, com o crescimento das preocupações ambientais e sucesso nos experimentos, esses métodos começam a ser caracterizados como uma técnica para a remoção dos contaminantes orgânicos. Após o meio dos anos 1990 e até o seu final, a terceira etapa surge com debates e comprovações contraditórias, sobre as aplicações, as limitações e as inviabilidades desses processos. E a atual etapa, ou quarto momento, que traz para a técnica uma realidade de aplicação viável e competitiva (TEIXEIRA; JARDIM, 2004; NAVES 2009; DENG; ZHAO, 2015).

Os POAs são conhecidos por sua alta versatilidade e compatibilidade ambiental, que utilizam métodos químicos, fotoquímicos e eletroquímicos para gerar radicais livres oxidantes (como os radicais  $\cdot\text{OH}$ ) *in situ*, como principal oxidante. Através de reações muito rápidas, esses radicais degradam, de forma não seletiva, os compostos orgânicos presentes nos efluentes líquidos até sua completa mineralização, formando dióxido de carbono, água e íons inorgânicos (GANIYU *et al.*, 2015; SUZUKI *et al.*, 2015).

Segundo Tisaet *al.* (2014), a maioria dos processos convencionais disponíveis não são eficientes, gerando contaminantes intermediários e lodo, além disso, esses processos não são adequados para atingirem elevados percentuais de remoção de Demanda Química de Oxigênio (DQO), o que torna os POAs atrativos para o tratamento de efluentes, pois, são processos que demonstram ser efetivos na oxidação e mineralização de uma ampla quantidade de poluentes (MANSOURI, LOBNA; TIZAOUI, CHEDLY; GEISSEN, SVEN-UWE; BOUSSELMI, 2019).

Alguns exemplos de POAs são o processo de Fenton, ozonização, fotocatalise heterogênea, oxidação eletroquímica, além de haver a combinação desses processos (por exemplo, processo foto-Fenton e processo eletro-Fenton). Convencionalmente, esses processos

são classificados como heterogêneo ou homogêneo, dependendo se ocorre em uma única fase ou se utiliza algum catalisador heterogêneo (RIBEIRO *et al.*, 2015).

Devido ao fato de os radicais hidroxila serem eletrófilos reativos (preferindo elétrons), que reagem de forma rápida e não seletiva com quase todos os compostos orgânicos ricos em elétrons, eles são eficazes na destruição de diversos poluentes o que torna os POAs bastante atrativos em relação aos tratamentos convencionais (HERNANDEZ *et al.*, 2002).

Os processos oxidativos avançados apresentam as seguintes vantagens (POLEZI, 2003):

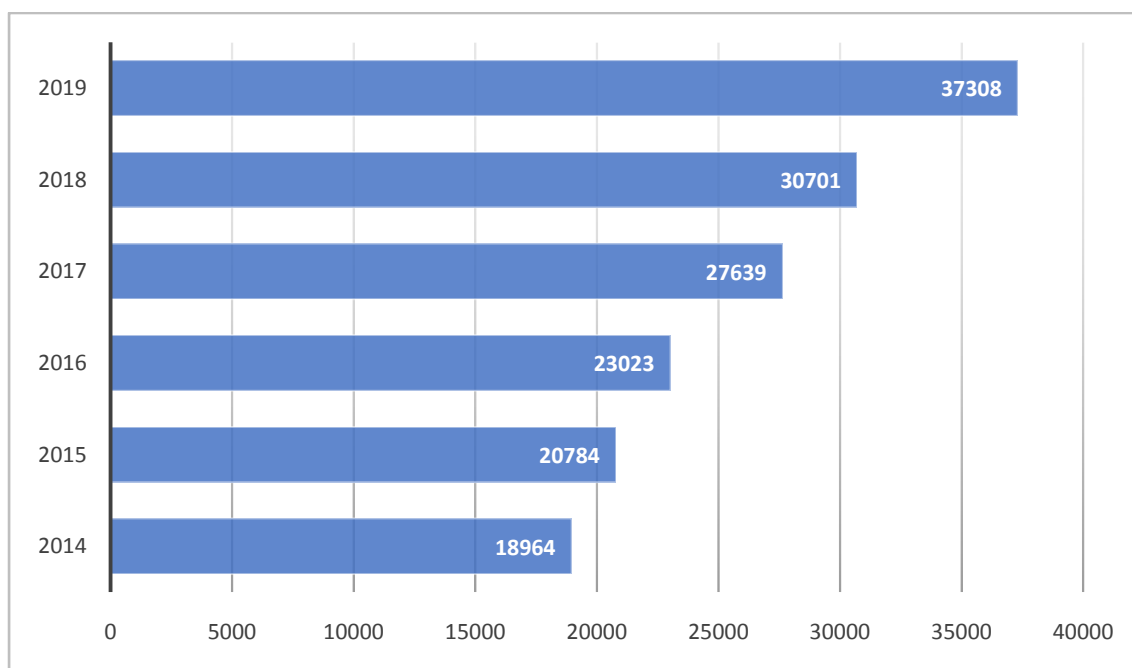
- Não trocam somente de fase o contaminante, e sim o transformam quimicamente;
- Geralmente, obtém-se a mineralização completa do contaminante;
- Usualmente não geram lodo, evitando processos de tratamento ou disposição posteriores;
- São muito úteis para contaminantes refratários que resistem a outros métodos de tratamento, principalmente o biológico;
- Tratam contaminantes em concentrações baixas (por exemplo, ppb);
- São ideais para diminuir a concentração de compostos formados por pré-tratamentos alternativos, como desinfecção;
- Geralmente, melhoram as qualidades organolépticas de água tratada;
- Eliminam os efeitos sobre a saúde humana provocada por desinfetantes e oxidantes;
- Os POAs podem auxiliar na degradação parcial dos contaminantes orgânicos não biodegradáveis, transformando em intermediários biodegradáveis, favorecendo a eficiência dos processos biológicos.

Apesar de alguns estudos mostrarem que o consumo energético pode ser reduzido, estes processos têm como desvantagem a limitação econômica que está relacionada ao alto custo da fonte de radiação UV quando comparado, por exemplo, com o custo de implementação do sistema eletroquímico, implicando em consumo de energia elétrica e custo de manutenção, e ao alto custo do agente oxidante (DEZOTTI, 2008).

A aplicação dos POAs no tratamento de efluentes tem sido observada em uma série de estudos ao longo dos anos. Para estabelecer uma comparação, levantou-se o número de artigos científicos e artigos de revisão, publicados entre 2014-2019, visando observar o perfil de publicação no assunto. Para tanto, realizou-se uma busca direcionada com as palavras-chave

“AdvancedOxidation Processes” na base de busca mundial ScienceDirect, buscando as publicações por ano dentro do período de 2014-2019. Com isso, observou-se, que de maneira geral houve um crescimento nas publicações relacionadas ao tema POAs, o gráfico 1, mostra essa tendência.

**Gráfico 1 - O crescimento no número de publicações sobre os Processos Oxidativos Avançados.**



Dentre os POAs, a abordagem eletroquímica para foi a escolhida para este trabalho. A mesma é baseada na imposição de uma diferença de potencial elétrico, ou corrente elétrica ao sistema com intuito de degradar completamente o poluente. (ORTS *et al.*, 2017; GARCIA-SEGURA, 2017; OCON; CHONG, 2017; FERREIRA, 2006).

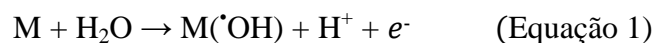
### **3.7 Processo Eletroquímico Oxidativo Avançado**

Os Processos eletroquímicos oxidativo avançado vêm ganhando uma crescente atenção por pesquisadores em consequência da sua alta eficiência na remoção/degradação de poluentes ambientais. Estes processos apresentam vantagens como: rápida degradação de poluentes orgânicos, operação sob condições seguras de temperatura e pressão, alta eficiência energética e a

mineralização de poluentes com diferentes características e estruturas complexas de serem degradadas (SIRÉS *et al.*, 2014; OTURAN; AARON, 2014; Brillas e Garcia-Segura 2020).

As variáveis envolvidas no tratamento eletroquímico são a corrente e o potencial, ambos de fácil controle e monitoramento, permitindo assim a automatização e amaniplação remota do sistema, bem como o tratamento em modo de fluxo contínuo (SOPAJ *et al.*, 2015).

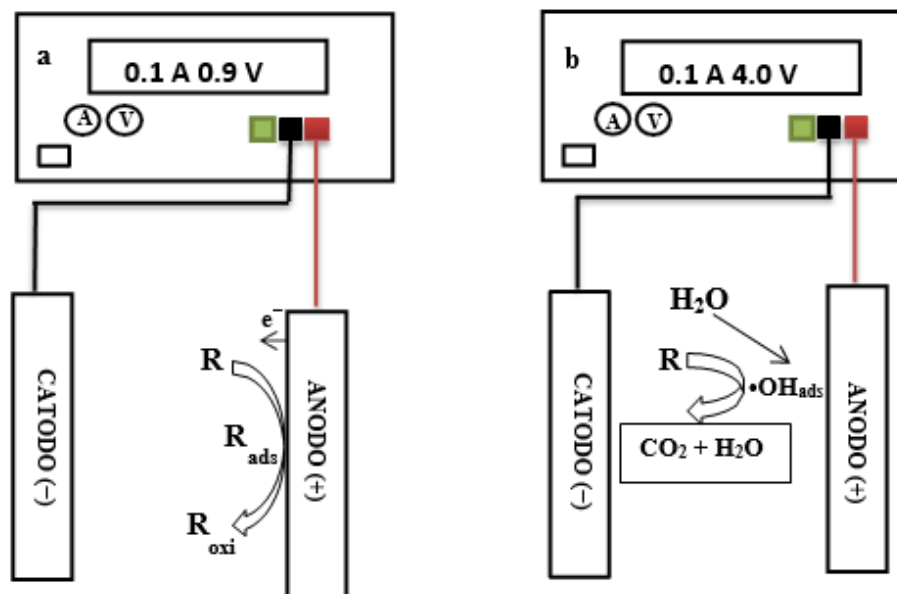
Neste processo os poluentes orgânicos podem ser diretamente oxidados na superfície do ânodo (M) e/ou mais rapidamente destruído pelo radical hidroxila ( $\cdot\text{OH}$ ) formado a partir da oxidação da água em altas correntes aplicadas, como mostra a Equação 1 (BRILLAS *et al.*, 2010; DBIRA *et al.*, 2015).



A mineralização do poluente é realizada por dois diferentes mecanismos: oxidação direta e oxidação indireta.

- Oxidação direta: o poluente é difundido da solução para a superfície do ânodo, sendo oxidado por transferência direta de carga. Geralmente a oxidação direta requer a adsorção prévia do poluente na superfície do eletrodo ( $R_{\text{ads}}$ ), quando a oxidação dos poluentes é conduzida em potenciais menores do que o potencial de oxidação da água, isso limita bastante o processo, pois ocorre envenenamento do eletrodo. A figura 5-a representa o esquema da oxidação direta do poluente orgânico (R).
- Oxidação indireta: São produzidos oxidantes a partir da eletrólise da água ou através de outras espécies que possam estar incluídas na solução; estas espécies são mediadoras no processo de oxidação do poluente orgânico (figura5-b) (SANTOS, 2018).

Figura 5 - Representação esquemática da (a) oxidação direta e (b) oxidação indireta mediada através de  $\cdot\text{OH}$ .



Fonte: SANTOS (2018)

As altas eficiências obtidas com os PEOAs para a remoção de poluentes orgânicos se devem em grande parte ao papel desempenhado pelas reações de oxidação mediadas que ocorrem durante todo o processo. A oxidação mediada em PEOAs pode ser entendida como a oxidação de poluentes presentes nas águas residuais pela reação química entre estes compostos e os oxidantes produzidos anteriormente nas superfícies dos eletrodos. Assim, na oxidação eletroquímica não ocorre apenas a oxidação direta de poluentes orgânicos na superfície do ânodo, pois a geração de enormes quantidades de oxidantes promove também a oxidação dos poluentes no interior da solução. Além disso, a eficiência dos PEOAs depende principalmente da atividade electrocatalítica, da estabilidade eletroquímica dos materiais eletródicos e da cinética de degradação dos poluentes (FARIA, 2018).

A principal vantagem dos PEOAs em relação aos outros processos oxidativos avançados na prevenção e remediação dos problemas de poluição ambiental é a utilização do elétron como principal reagente limpo. Outras vantagens incluem a alta eficiência energética, a facilidade de automação e manipulação, a segurança e a versatilidade, podendo ser aplicado a efluentes com



uma demanda química de oxigênio (DQO) na faixa de 0,1 g L<sup>-1</sup> a 100 g L<sup>-1</sup> (MARTÍNEZ-HUITLE; BRILLAS, 2009; MARTÍNEZ-HUITLE; FERRO, 2006).

Por isso, nas últimas décadas, as tecnologias eletroquímicas oxidativas, com sua versatilidade, eficiência energética, facilidade de automação, compatibilidade Ambiental e rentabilidade, têm alcançado um promissor estágio de desenvolvimento e agora podem ser usadas efetivamente para a destruição de compostos orgânicos tóxicos ou biorefratários (GHERNAOUT; NACEUR; AOUABED, 2011, Brillas; Sergi-Segura, 2020).

Assim, na atualidade, graças aos intensos esforços de pesquisa e inovação, os PEOAs alcançaram um estágio avançado de desenvolvimento que possibilitou que algumas plantas pilotos e outras industriais fossem efetivamente introduzidas no mercado para o tratamento de efluentes contendo poluentes orgânicos.

### **3.8 Eletroquímica para a remoção de corantes têxteis**

De acordo com Brillas e Martínez-Huitle (2015), a possibilidade de degradação via oxidação eletroquímica pelo processo direto, indireto ou até mesmo pela combinação de ambos amplia ainda mais a velocidade com que os processos de degradação ocorrem (LANZA *et al.*, 2016). Tudo isso torna o tratamento via oxidação eletroquímica muito eficaz na degradação dos corantes, gerando subprodutos inofensivos e ambientalmente seguros (SARATALE *et al.*, 2011).

Segundo Salles *et al.* (2006), o emprego de tratamento eletroquímico em efluente industrial contendo corantes reativos resultou na redução de 78% de coloração do efluente, em 40 minutos de tratamento. Além disso, apresentou reduções significativas da Demanda Química e Bioquímica de Oxigênio (DQO e DBO) e no Carbono Orgânico Total (COT), constituindo, então, uma tecnologia moderna e versátil que pode ser adaptada para o tratamento de diferentes águas residuárias (TROMBINI *et al.*, 2012).

Entre os vários eletrodos utilizados para processos eletroquímicos destacam-se os ânodos do tipo DSA (patenteado pela Diamond Shamrock Technologies S.A. em Genebra - Suíça com o nome de *Dimensionally Stable Anodes*, DSA<sup>®</sup>) os quais são constituídos de um suporte metálico barato e com resistência mecânica (tal como o titânio) sobre o qual são depositadas misturas de óxidos por decomposição térmica. A forte adesão da mistura de óxidos ao suporte metálico é

assegurada pela formação de uma camada de  $TiO_2$  a partir do Ti metálico, durante a calcinação da mistura precursora (TRASATTI, 2000).

Os óxidos industriais mais comuns são formados por  $RuO_2$  e  $TiO_2(Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,7}O_2)$ , os quais são estáveis para a produção de  $Cl_2$  e/ou processos de desprendimento de oxigênio em baixas correntes (chamados de DSA- $Cl_2$ ). Ânodos contendo Ir e Ta (com ou sem a presença de Sn) são estáveis em processos onde ocorre a produção de oxigênio e são conhecidos como DSA- $O_2$ . Diversos trabalhos na literatura reportam a oxidação eletroquímica de corantes têxteis, utilizando eletrodos do tipo DSA com proporções distintas (TERUMI *et al.*, 2008; AQUINO; ANDRADE, 2009).

Vasconcelos e coautores realizaram a degradação eletroquímica dos corantes reativos preto 5 e azul 19 utilizando ânodo de diamante dopado com boro não comercial. Os autores avaliaram a influência da concentração do eletrólito suporte, da temperatura e do pH, aplicando uma densidade de corrente fixa. Foi determinado que a maior taxa de mineralização dos poluentes, bem como redução da área dos cromatogramas, é alcançada com um eletrólito suporte mais concentrado, pois, haverá a formação de mais radicais hidroxila. Em pH mais ácido e temperatura mais alta a degradação foi mais eficiente, pois, há o favorecimento da formação de radicais persulfato, que aumentam a oxidação indireta do poluente (VASCONCELOS *et al.*, 2016).

Moura e colaboradores desenvolveram um trabalho utilizando a eletroquímica para degradação do corante ácido azul 113. Neste trabalho, os autores avaliaram a influência da densidade de corrente aplicada ao sistema e o desempenho de diferentes composições do ânodo. Das composições avaliadas, o eletrodo de Ti/ $TiO_2$ -Nanotubos/ $PbO_2$  foi o que apresentou a melhor eficiência de degradação (DE MOURA *et al.*, 2016).

Outro trabalho relatado na literatura fez o comparativo entre o uso do ânodo de diamante dopado com boro e o eletrodo de DSA<sup>®</sup>. Os autores avaliaram o desempenho de ambos os eletrodos em diferentes matrizes para a degradação do corante azulácido mordente 13. O ânodo de diamante foi aquele que apresentou um melhor desempenho na degradação desse poluente modelo (KENOVA *et al.*, 2018).

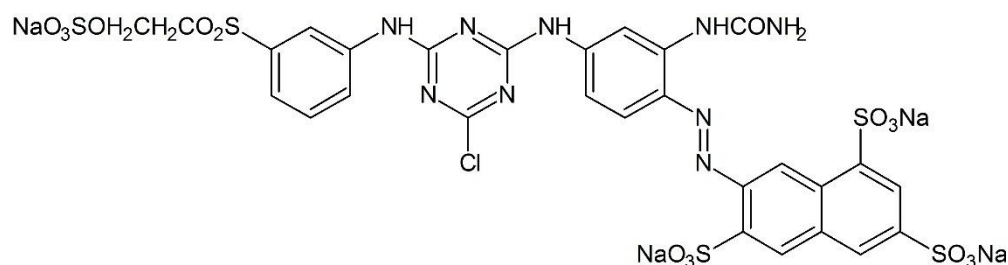
O presente trabalho buscou realizar o estudo da degradação eletroquímica do corante amarelo reativo 145 utilizando o ânodo de DSA<sup>®</sup> comercial, visto que esse é um material já utilizado na indústria, para avaliar a degradação em diferentes composições do eletrólito suporte,

visto que é uma variável importante para a degradação de poluentes. Além disso, buscamos avaliar a eficiência de diferentes densidades de corrente aplicadas ao ânodo.

### 3.9 O corante Amarelo Reativo 145

A escolha do corante Amarelo Reativo 145 se deu devido ao amplo uso dos corantes da classe azo na indústria têxtil. O AR145 (Figura 6) é classificado como corante reativo, pois possui grupos químicos eletrofílicos reativos, que formam ligações covalentes com os principais sítios de ligação da fibra do tecido. Devido a sua estrutura química conter anéis aromáticos, grupos aminas e azos, grupos sulfônicos, e íons metálicos em sua constituição, os corantes acabam sendo moléculas de difícil degradação, permanecendo no ambiente por um longo período de tempo. Seu pH natural: 5,9,  $\lambda_{\max}$ (visível): 422 nm, peso molecular: 1026,2 g mol<sup>-1</sup>(ALMEIDA; CORSO, 2014; GÜL; ÖZCAN-YILDIRIM, 2009).

**Figura 6 – Fórmula estrutural do corante Amarelo Reativo (145). Classe: diazo; grupo reativo: sulfato de etilsufona.**



## 4 METODOLOGIA

Todas as reações descritas foram realizadas no Laboratório de Eletroquímica Aplicada (LEAp), localizado no Instituto de Química e Biotecnologia (IQB), na Universidade Federal de Alagoas (UFAL).

### 4.1 Materiais e Reagentes

Os reagentes químicos empregados no desenvolvimento deste trabalho e suas respectivas marcas são apresentados na Tabela 2.

**Tabela 2– Lista de reagentes químicos utilizados no desenvolvimento do trabalho.**

Reagente	Fórmula molecular	Marca
Sulfato de Sódio	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Vetec
Cloreto de Sódio	NaCl	Dinâmica
Ácido Sulfúrico	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Panreac
Amarelo Reativo 145	C <sub>28</sub> H <sub>20</sub> ClN <sub>9</sub> O <sub>16</sub> S <sub>5</sub> Na <sub>4</sub>	Araqímica
Sulfato de Mercúrio	HgSO <sub>4</sub>	Vetec
Sulfato de Prata	Ag <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Vetec
Dicromato de Potássio	K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	Vetec

O eletrodo de trabalho (ânodo) com área de 4 cm<sup>2</sup> (2 x 2 cm) foi preparado a partir de uma placa de DSA<sup>®</sup> comercial (DeNora do Brasil) e o contato elétrico foi realizado através da soldagem com fio de cobre. As reações e caracterizações eletroquímicas foram realizadas em um potenciostato (PGSTAT302N da AUTOLAB). O pH das soluções foram verificados utilizando um pHmetro de bancada modelo pH 250(Policontrol).As análises de espectrofotometria na região UV foram realizadas num espectrofotômetro MultiSpec-150 (Shimadzu) utilizando cubeta de quartzo com 1 cm de caminho ótico. A eficiência da reação na degradação do Amarelo Reativo 145, foi determinada através da análise da demanda química de oxigênio (DQO) do efluente antes e após a reação.

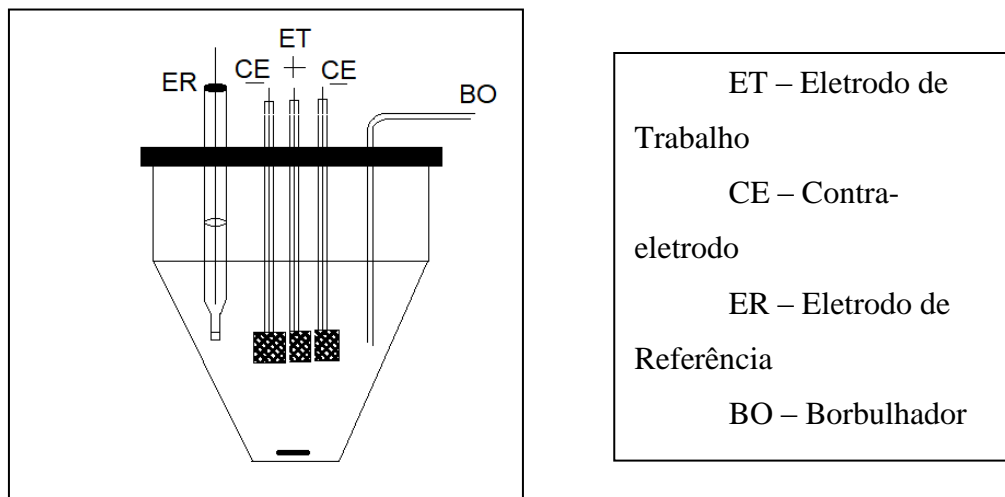
## 4.2 Caracterização eletroquímica do Amarelo Reativo 145

A caracterização eletroquímica do eletrodo de DSA foi realizada através da técnica de voltametria cíclica (VC) que é muito popular e poderosa na investigação de compostos passíveis de sofrer processos redox. Essa técnica consiste na aplicação de uma onda periódica triangular em um determinado intervalo de potencial (ELGRISHI *et al.*, 2017; FERNANDES *et al.*, 2014). A mesma apresenta grandes vantagens, permitindo, por exemplo: relação direta entre a concentração da amostra em análise e a intensidade de corrente; análise direta da amostra sem necessidade de passos de purificação; medição em amostras coloridas ou contendo partículas sólidas dispersas; menor custo de instrumentação e dos materiais utilizados quando comparadas às técnicas cromatográficas e espectroscópicas; alta sensibilidade também se comparadas com as técnicas espectrométricas e cromatográficas; eficiência na detecção de baixas concentrações; rapidez na realização das análises (SOUZA *et al.*, 2003; WANG, 2006; OTLES, 2016).

O sistema eletroanalítico foi composto por três módulos: um potenciostato, que permite fazer um varrimento do potencial em um intervalo definido e efetuar medições da intensidade de corrente; um computador, para armazenamento e processamento de dados da leitura do potenciostato; e uma célula eletroquímica, onde ocorrem as medições analíticas (OTLES, 2016).

No presente trabalho a célula eletroquímica foi constituída pelo eletrodo de trabalho (ET), dois contra-eletrodos (CE), eletrodo de referência (ER) e um borbulhador (BO) para realizar a purga do eletrólito suporte. A configuração utilizada nos experimentos de caracterização, por voltametria cíclica do eletrodo de trabalho e da solução contendo o Amarelo Reativo 145 é apresentada na Figura 7. Para os experimentos de degradação foram retirados o eletrodo de referência e o borbulhador, restando apenas dois cátodos e um ânodo.

**Figura 7 – Representação esquemática da célula eletroquímica utilizada no presente trabalho.**



O ET possibilita que o evento eletroquímico de interesse ocorra. Ele precisa ser constituído de um material redox inerte no potencial de interesse e estar com a superfície limpa, pois, a superfície é importante nas reações estudadas. O ER tem o potencial constante e tem o papel de servir como padrão para medir o potencial de outros eletrodos em uma célula eletroquímica. São muito utilizados o eletrodo de calomelano saturado (ECS), eletrodo de referência de hidrogênio (ERH) e o eletrodo de  $\text{AgCl}/\text{Ag}^+$ . Neste estudo foi utilizado o eletrodo de hidrogênio.

Por fim, o contra-eletrólito completa o sistema de uma célula eletroquímica convencional. Esse eletrodo tem como finalidade completar o circuito elétrico assim que é aplicada uma diferença de potencial ao eletrodo de trabalho. Assim, ocorre o registro da passagem de corrente elétrica entre o ET e o CE. Nesse estudo optou-se pela utilização de dois CE para garantir uma maior homogeneidade do campo elétrico gerado entre esses eletrodos, uma vez que o ET aqui utilizado possui duas faces (ELGRISHI *et al.*, 2017; PACHECO *et al.*, 2013).

A caracterização do ET foi realizada no eletrólito suporte constituído por ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) a  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ . O eletrólito suporte promove a condutividade ao meio, e possibilita que o transporte de massa e carga ocorra na solução. Algumas características são importantes para o eletrólito suporte: ele precisa estar em uma concentração que não cause resistência ao meio, o que pode dificultar o transporte de massa e carga, é preciso que ele seja solúvel no solvente, que seja quimicamente e eletroquimicamente inerte. Além disso, o solvente precisa ser estável, líquido em

temperatura experimentais e não pode ser reativo com o analito (ELGRISHI *et al.*, 2017; PACHECO *et al.*, 2013).

As varreduras de potenciais foram realizadas no intervalo de 50mV a 1500mV. A caracterização foi realizada nas seguintes velocidades de varredura ( $v$ ): 20, 50, 100 e 200 mV s<sup>-1</sup>. A técnica de VC também foi utilizada para verificar a resposta voltamétrica do eletrodo de trabalho após os experimentos de degradação.

### 4.3 Degradação do Amarelo Reativo 145

A solução do corante (AR145) estudada na degradação foi na concentração de 500 mg L<sup>-1</sup>. Em todos os experimentos o pH inicial e final das soluções foram verificados. O sistema para realizar a degradação foi constituído por uma fonte elétrica, um agitador magnético, a célula eletroquímica com um ânodo e dois cátodos, e uma barra magnética. O estudo foi conduzido utilizando-se 50 mL da solução com o corante e Ácido Sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) 0,1 mol L<sup>-1</sup>, em outro momento Cloreto de Sódio (NaCl) 0,1 mol L<sup>-1</sup>, Sulfato de Sódio (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) 0,1 mol L<sup>-1</sup> + Cloreto de Sódio (NaCl) 6,24 mmol L<sup>-1</sup>, por último utilizou-se o composto Sulfato de Sódio (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) 0,1 mol L<sup>-1</sup> + Cloreto de Sódio (NaCl) 0,05 mol L<sup>-1</sup>.

A degradação foi realizada em três densidades de corrente, a saber: 25, 50 e 100 mA cm<sup>-2</sup>. A Equação (2) foi utilizada no cálculo do valor da corrente elétrica necessária para atingir os valores de densidade de corrente.

$$j = \frac{i}{A} \quad (\text{Equação 2})$$

Onde:  $j$  é a Densidade de corrente, em mA cm<sup>-2</sup>;  $i$  é a corrente elétrica, em ampère (A);  $A$  é a área geométrica do eletrodo de trabalho, em cm<sup>2</sup>.

Para acompanhar a degradação do Amarelo Reativo 145, foi utilizado a técnica de espectroscopia de absorção UV/VIS. Esta técnica se baseia em medidas de absorção da radiação eletromagnética entre as regiões visível e do ultravioleta do espectro. A espectroscopia de absorção e transmissão molecular é também chamada de espectrofotometria. Ela é uma técnica muito conhecida e utilizada para medir a absorção e identificar espécies orgânicas, inorgânicas e biológicas (HOLLER; SKOOG; CROUCH, 2009).

#### 4.4 Demanda Química de Oxigênio (DQO)

A DQO pode ser definida, de acordo com Zhang (2007), como um indicador de matéria orgânica baseado na quantidade de moléculas de oxigênio consumidas para oxidar a matéria orgânica, biodegradável ou não, por ação de um agente químico oxidante forte. É uma análise muito importante principalmente em águas de efluentes domésticos e industriais para estimar o potencial poluidor, assim como também pode estimar o impacto dos mesmos sobre os ecossistemas aquático.

Em tubos de ensaio específicos para DQO foram introduzidos 2,5 mL da amostra da solução da reação contendo AR-145 juntamente com 1,5 mL de solução digestiva ( $\text{HgSO}_4 + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4$ ) e 3,5 mL da solução catalisadora ( $\text{AgSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ ). Os ensaios foram realizados com amostras coletadas no tempo inicial ( $T_0$ ) e no tempo final ( $T_{180}$ ). Os tubos foram levados ao bloco digestor permanecendo por duas horas à uma temperatura de  $150^\circ\text{C}$ . Após o resfriamento, limpou-se a parte externa do tubo com álcool etílico e por fim colocou-se cada tubo no leitor de DQO para obtenção dos valores de DQO das amostras.

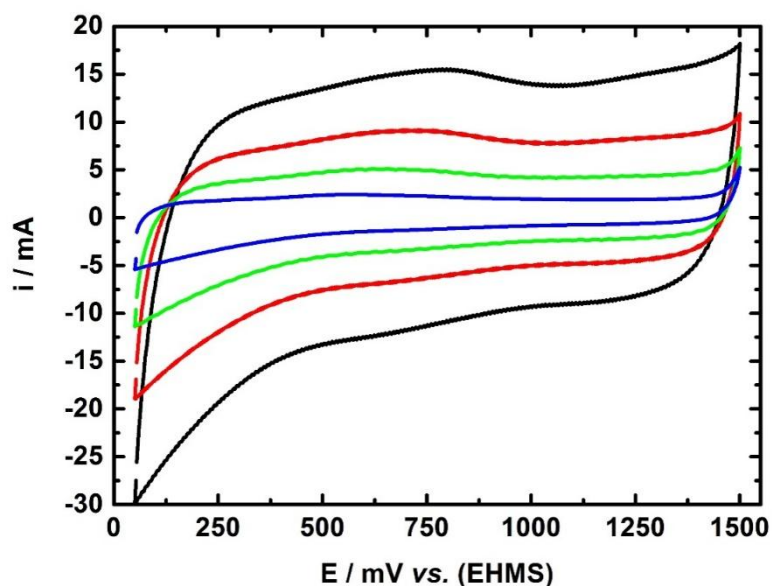


## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1 Caracterização Eletroquímica e Morfológica do eletrodo de DSA<sup>®</sup>

O eletrodo de DSA utilizado para a degradação do corante amarelo reativo 145 (AR-145) foi caracterizado por meio da técnica eletroquímica de voltametria cíclica em diferentes velocidades de varredura de potenciais. Os voltamogramas cíclicos (VCs) são apresentados na Figura 8.

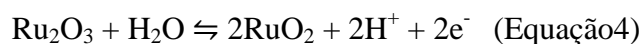
**Figura 8 – Caracterização por voltametria cíclica do eletrodo de DSA em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 mol L<sup>-1</sup> em diferentes velocidades de varredura, (–) 200 mV s<sup>-1</sup>, (–)100 mV s<sup>-1</sup>, (–) 50 mV s<sup>-1</sup>,(–)20 mV s<sup>-1</sup>.**



A VC do eletrodo de DSA<sup>®</sup> possui uma resposta típica em meio ácido que é característica de eletrodos contendo óxido de rutênio. No limite anódico (~1500 mV) dá-se início à reação de despreendimento de oxigênio (RDO) e no limite catódico (~100 mV) dá-se início à reação de despreendimento de hidrogênio (RDH). Dobholfer *et al.*, propuseram que eletrodos de RuO<sub>2</sub>, em meio ácido, apresentam transições redox de Ru(II) para Ru(VI) no intervalo de potencial entre 400 mV e 1400 mV (*vs.* ERH) (DOBLHOFER *et al.*, 1978), que foi confirmado por meio da microbalança a cristal de quartzo (MCQ) (SANTOS *et al.*, 2005; SANTOS *et al.*, 2006). Esse comportamento típico dos eletrodos de DSA<sup>®</sup> também foi observado por outros autores (LIU *et*

*al.*, 2019; LASSALI; CASTRO; BOODTS 1998; ROGINSKAYA *et al.*, 1991; ARDIZZONE; FREGONARA; TRASATTI, 1990).

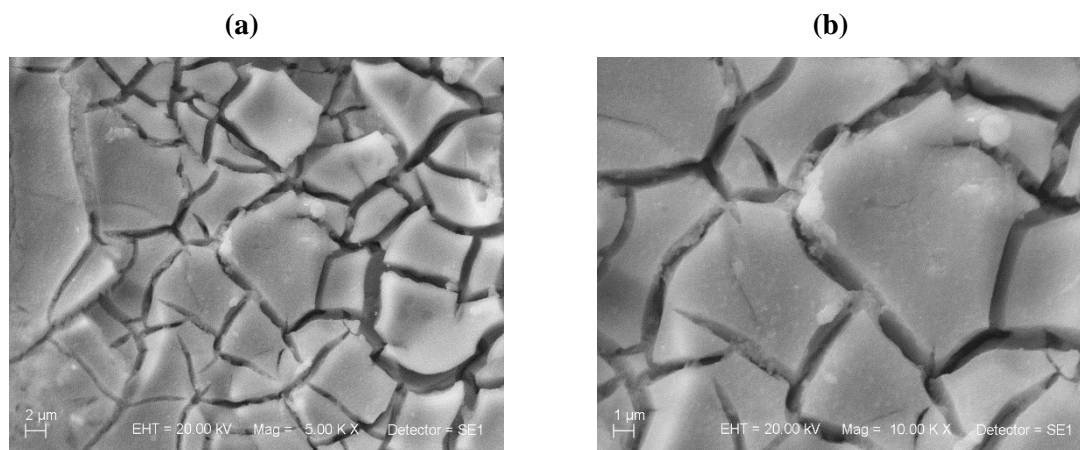
Nos VCs, o ombro observado em aproximadamente 750 mVvs. (ERH) é relacionado ao processo de oxidação de Ru (III) a Ru (IV) (Equação 4).



Os eletrodos DSA<sup>®</sup> se comportam como capacitores de prótons na faixa de potencial entre a RDH e a RDO. No intervalo em que a caracterização foi realizada, a superfície do eletrodo é oxidada e reduzida reversivelmente por meio de um mecanismo que envolve a troca de prótons entre o eletrodo e a solução. A partir de 1250 mVvs. (ERH) se inicia o processo de oxidação dos estados superiores (Ru (IV) a Ru (V)) e a RDO (ARDIZZONE; FREGONARA; TRASATTI, 1990; LIU *et al.*, 2019; LIU *et al.*, 2013; LASSALI; CASTRO; BOODTS 1998; ROGINSKAYA *et al.*, 1991).

O eletrodo também foi caracterizado morfológicamente por meio da técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). As micrografias são apresentadas na Figura 9.

**Figura 9– Caracterização morfológica do eletrodo de DSA<sup>®</sup> (a) 5000 x, (b) 10000 x.**



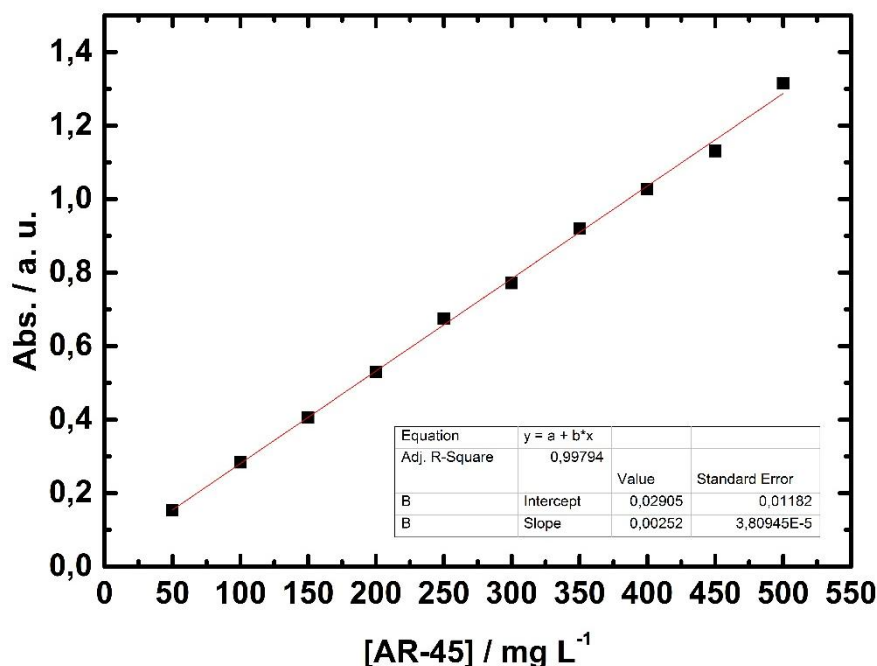
O padrão da superfície do eletrodo de DSA<sup>®</sup> observado nas micrografias apresentadas na Figura 9 é correspondente à estrutura denominada de barro rachado como descrito na literatura

(CARNEIRO *et al.*, 2016; LANZA; BERTAZZOLI, 2002; FORTI, OLIVI; ANDRADE, 2001; TILAK *et al.*, 2001).Essa estrutura confere uma grande área superficial característica desse tipo de eletrodo, o que pode favorecer uma elevada área eletroquimicamente ativa e conseqüentemente um melhor desempenho para as reações de degradação do poluente. Na próxima seção são apresentados os dados referentes ao estudo da variação da composição do eletrólito suporte e sua influência na degradação do poluente.

## 5.2 Degradação eletroquímica do Amarelo Reativo (145) em diferentes meios eletrolíticos

A concentração do AR145 pode ser determinada por meio da espectroscopia de absorção UV-VIS, como explicado no Item 4.3. Para isso foi construída uma curva de calibração, apresentada na Figura 10.

**Figura 10 – Curva de calibração obtida por meio da espectroscopia de absorção molecular UV-VIS.***Insert: equação da reta obtida a partir da curva de calibração.*

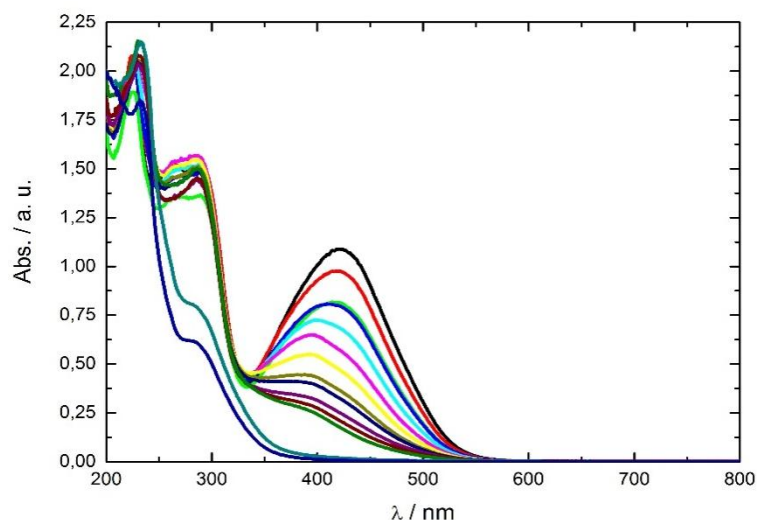


O procedimento de calibração é realizado por meio da resposta, no caso valores de absorvância, em função da concentração conhecida do analito. Essa resposta é organizada em gráfico que terá um comportamento linear e que será descrito por meio de uma equação da reta

(insert da Figura 10) que possibilitará que os cálculos de concentração sejam realizados (HOLLER; SKOOG; CROUCH, 2009).

Na Figura 11 são apresentados os espectros obtidos na degradação do poluente, na densidade de 25 mA cm<sup>-2</sup>. Em todos os casos não houve diferença no comportamento, isto é, houve o decaimento da banda principal, sem o aparecimento de novas bandas.

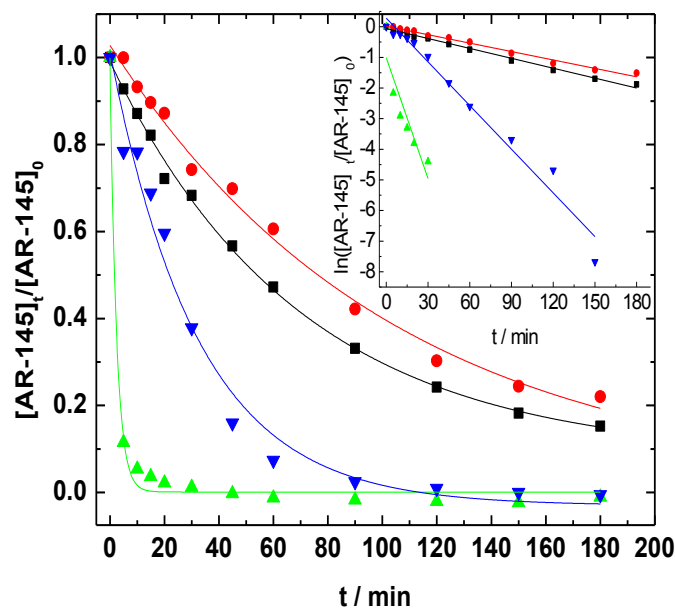
**Figura 11 – Dados da degradação Eletroquímica do corante AR- 145. Espectro UV-Vis da solução em função do tempo de reação: (–) 0 min; (–) 0,5 min; (–) 1,0 min (–) 1,5 min; (–) 2,0 min; (–) 2,5 min; (–) 3,0 min; (–) 3,5 min; (–) 4,0 min; (–) 4,5 min; (–) 5,0 min; (–) 5,5 min; (–) 60 min; (–) 180 min.**



Os corantes reativos pertencentes ao grupo diazo que são compostos ricos em insaturações, que são responsáveis pela riqueza de cor e consequente resposta espectral, nas ligações nitrogênio-nitrogênios (LAU *et al.*, 2014).

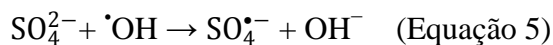
Os estudos da degradação do AR-145 em diferentes meios eletrolíticos utilizando eletrodo de DSA<sup>®</sup> comercial foram realizados visando avaliar a influência do meio na eficiência da degradação. As curvas de decaimento da concentração de corante em função do tempo de reação e em diferentes meios eletrolíticos são mostradas na Figura 12.

Figura 12 - Curvas de degradação do AR-145 (500 mg L<sup>-1</sup>) em diferentes meios no eletrodo DSA: (■) 0,1 mol L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, (●) Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 mol L<sup>-1</sup>, (▲) NaCl 0,1 mol L<sup>-1</sup>, (▼) Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 mol L<sup>-1</sup> + NaCl 6,25 mmol L<sup>-1</sup>. *Insert*: curvas cinéticas de primeira ordem.



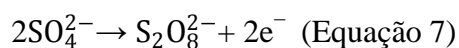
De acordo com a Figura 12 o meio de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 mol L<sup>-1</sup> apresentou a menor taxa de degradação do AR-145 (~75%), seguido pelo meio H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 mol L<sup>-1</sup> (~85%). Os melhores resultados foram obtidos com NaCl 0,1 mol L<sup>-1</sup> que houve abatimento da banda de absorção e Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 mol L<sup>-1</sup> + NaCl 6,25 mmol L<sup>-1</sup>, em que a redução da concentração de corante foi de 100%, após 2 horas de reação. A densidade de corrente utilizada foi de 25 mA cm<sup>-2</sup>. E a degradação deste composto segue uma cinética de primeira ordem, em todas as condições, como pode ser visto no *insert* da Figura 12.

O meio eletrolítico possui grande influência na degradação do poluente porque há a possibilidade de: (i) haver a formação de espécies fortemente oxidantes que degradam o poluente modelo; (ii) reação das espécies iônicas como dos radicais hidroxila, diminuindo a concentração destas espécies (Equação 5 e 6); e (iii) formação de organoclorados (MOREIRA *et al.*, 2017).





Pode ocorrer também a formação de persulfato ( $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ ), reação representada na Equação 7, que são espécies fortemente oxidantes, mas essa reação ocorre mais eficientemente em ânodos não-ativos, como BDD e  $\text{PbO}_2$  (CÃNIZARES; SÁEZ; LOBATO, 2004; CÃNIZARES; GADRI; LOBATO; PAZ, 2006).



Portanto, as considerações citadas acima justificam a menor eficiência de degradação do AR-145 nos meios contendo sulfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ ). Já para o meio contendo cloreto a melhor eficiência pode ser associada a atividade catalítica do DSA<sup>®</sup> na geração das espécies de cloro ativo, pois, esse material eletródico tem um baixo valor de sobrepotencial para a formação dessas espécies (SÁNCHEZ *et al.*, 2020; TRASATTI, 2000; MACOUNOVA *et al.*, 2018).

As constantes cinéticas ( $k$ ) e o percentual do abatimento da concentração inicial do AR-145 estão apresentados na Tabela 3.

**Tabela 3– Redução da concentração do corante ( $[\text{AR-145}]_{\text{Red.}}$ ) e constantes cinéticas nos diferentes eletrólitos ( $k$ ).**

Eletrodo – meio	$[\text{AR-145}]_{\text{Red.}}$ (%)	$k(\text{min}^{-1})$
Ti/Ru <sub>0,3</sub> Ti <sub>0,7</sub> O <sub>2</sub> –Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	75,65	0,0092
Ti/Ru <sub>0,3</sub> Ti <sub>0,7</sub> O <sub>2</sub> –H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	84,80	0,0108
Ti/Ru <sub>0,3</sub> Ti <sub>0,7</sub> O <sub>2</sub> – Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> +NaCl	100	0,0411
Ti/Ru <sub>0,3</sub> Ti <sub>0,7</sub> O <sub>2</sub> –NaCl	100	0,1313

Como observado na Tabela 3, os meios contendo cloreto apresentaram os melhores resultados de abatimento da concentração inicial do poluente. Além disso, foi nesses meios que as constantes cinéticas apresentaram os maiores valores, indicando uma maior velocidade de reação.

Outro parâmetro a ser avaliado na abordagem eletroquímica é o consumo energético do processo. Esse cálculo pode ser feito em relação ao abatimento da DQO por meio da Equação 8 (BRILLAS; MARTÍNEZ-HUITLE, 2015).

$$CE_{DQO}(kWh (gDQO)^{-1}) = \frac{E_{cel}It}{(\Delta DQO)V_s} \quad (\text{Equação 8})$$

Onde,  $E_{cel}$  é a diferença de potencial elétrico da célula eletroquímica (dado em Volts);  $I$  é a corrente elétrica (dada em Ampere);  $\Delta DQO$  é variação da demanda química de oxigênio;  $V_s$  é volume da solução (em L);  $t$  é o tempo (em h).

Na Tabela 4 são apresentados os valores da redução da DQO e os valores do consumo energético específico para cada meio.

**Tabela 4– Dados de redução de DQO ( $DQO_{Red.}$ ) e consumo energético específico ( $EC_{COD}$ ).**

Eletrólito	$DQO_{Red.}$ (%)	$EC_{COD}$ $kWh(gCOD)^{-1}$
$H_2SO_4 0,1 \text{ mol L}^{-1}$	18,11	0,0783
$Na_2SO_4 0,1 \text{ mol L}^{-1}$	14,11	0,4714
$NaCl 0,1 \text{ mol L}^{-1}$	39,75	0,03711
$Na_2SO_4 0,1 \text{ mol L}^{-1} + NaCl 6,25 \text{ mmol L}^{-1}$	60,8	0,0158

O meio de  $Na_2SO_4 0,1 \text{ mol L}^{-1} + NaCl 6,25 \text{ mmol L}^{-1}$  apresentou o melhor resultado no abatimento da DQO o que indica que houve maior mineralização do corante dentre os meios estudados. A composição contendo somente  $H_2SO_4 0,1 \text{ mol L}^{-1}$  e  $Na_2SO_4 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , apesar de terem apresentado uma redução considerável da concentração inicial do poluente, não apresentaram bons resultados em relação ao abatimento da DQO, o que pode ser indicativo de que nesses eletrólitos a formação de espécies oxidantes é baixa e, conseqüentemente, não há mineralização total do poluente. Em relação ao  $NaCl 0,1 \text{ mol L}^{-1}$  há também um menor abatimento da DQO que pode estar relacionado à formação de espécies cloradas intermediárias, apesar de haver uma rápida queda da banda de absorção do corante.

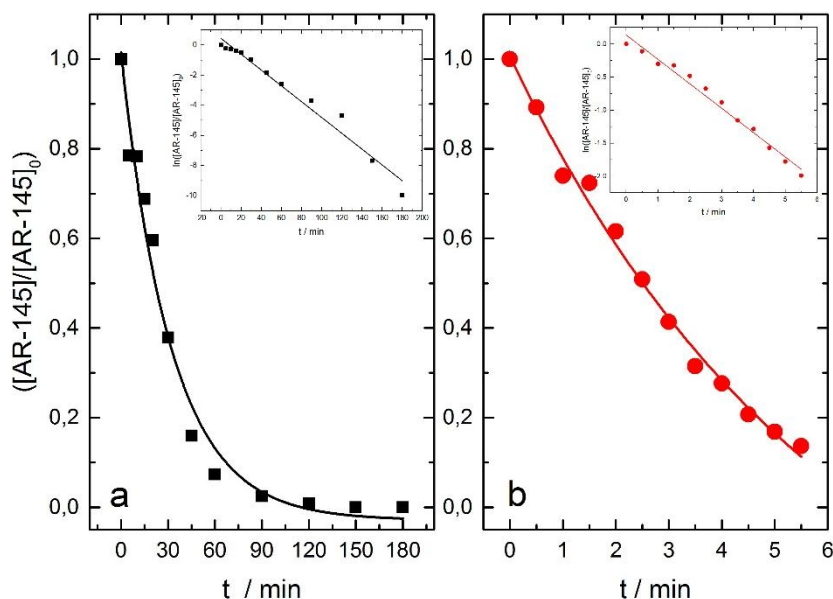
Nos processos eletroquímicos busca-se também atingir valores mais baixos de consumo de energia, pois esse parâmetro é importante para a viabilidade na prática do tratamento eletroquímico. Para este parâmetro o meio de  $Na_2SO_4 0,1 \text{ mol L}^{-1} + NaCl 6,25 \text{ mmol L}^{-1}$  também apresentou menor valor no consumo energético, sendo, portanto, essa condição a mais eficiente, dentre as avaliadas até este ponto, para a degradação do corante.

A presença de cloreto no meio aumenta consideravelmente a eficiência da reação de degradação do poluente, no entanto, existe a possibilidade de formação de espécies intermediárias de organoclorados que podem ser muito mais tóxicas que a molécula do poluente inicial (Aquino *et al.*, 2012; Solano, *et al.* 2013). No entanto, outros estudos indicam que os intermediários organoclorados podem ser removidos durante um processo de eletrooxidação prolongado (Rajkumar; Kim; Palanivelu; 2005; Alves *et al.* 2014).

Visando tentar atingir uma maior redução da DQO decidiu-se aumentar a concentração de cloreto para uma que fosse mais ou menos intermediária entre 0,1 mol L<sup>-1</sup> e 6,25 mmol L<sup>-1</sup> e avaliar a eficiência da reação. A concentração escolhida foi a de 0,05 mol L<sup>-1</sup> de NaCl. Lembrando que em todos esses experimentos utilizamos também o Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a 0,1 mol L<sup>-1</sup>.

Na Figura 13 são apresentadas as curvas de decaimento para Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 mol L<sup>-1</sup> + NaCl 6,25 mmol L<sup>-1</sup> e Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 mmol L<sup>-1</sup> + NaCl 0,05 mol L<sup>-1</sup>. Não consideramos para este estudo a concentração de NaCl 0,1 mol L<sup>-1</sup> porque consideramos que nessa concentração não houve um bom abatimento da DQO.

**Figura 13 – Comparativo do desempenho das diferentes concentrações de cloreto utilizada.**  
**(a) Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 mol L<sup>-1</sup> + NaCl 6,25 mmol L<sup>-1</sup>; (b) Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 mmol L<sup>-1</sup> + NaCl 0,05 mol L<sup>-1</sup>.**





Como observado na Figura 13(b) a cinética de reação é muito mais rápida que a cinética na Figura 13(a). Esse comportamento pode ser explicado por, possivelmente, haver uma maior formação de espécies de cloro ativo que serão responsáveis pela degradação desse poluente.

Na Tabela 5 são apresentados os valores dos parâmetros avaliados para as diferentes concentrações de cloreto utilizadas na mistura com sulfato de sódio.

**Tabela 5 - Comparativo dos parâmetros avaliados na degradação do AR-145 para as diferentes concentrações de cloreto.**

[Eletrólito]	[AR-145] <sub>Red</sub> (%)	DQO <sub>Red.</sub> (%)	EC <sub>COD</sub> kWh(gCOD) <sup>-1</sup>	k (min <sup>-1</sup> )
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,1 mol L <sup>-1</sup> +	100	60,8	0,0158	0,0411
NaCl 6,25 mmol L <sup>-1</sup>				
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,1mol L <sup>-1</sup> +	100	88,9	0,227	0,370
NaCl0,05 mol L <sup>-1</sup>				

Nas condições avaliadas na Tabela 5, a maior concentração de cloreto (0,05 mol L<sup>-1</sup>), isto é, uma concentração 8 vezes maior que 6,25 mmol L<sup>-1</sup> causa um abatimento da concentração inicial muito mais rápido, devido a maior formação de espécies de cloro com alta capacidade oxidante e que é evidenciado pelo valor da constante cinética. Para o abatimento da DQO, em ambos os casos, que foi avaliado após 3 horas de reação, o meio contendo NaCl 0,05 mol L<sup>-1</sup> apresentou uma maior redução dos valores de DQO, indicando maior eficiência na oxidação dos intermediários formados. Apesar da maior eficiência com o aumento da concentração de cloreto, ainda não se obteve a redução de 100% da DQO, indicando a presença de intermediários no final do processo. Isto sugere que novos estudos precisam ser realizados variando-se a concentração de cloreto, aumentando o tempo da reação e a densidade de corrente, até atingir a degradação total do poluente.

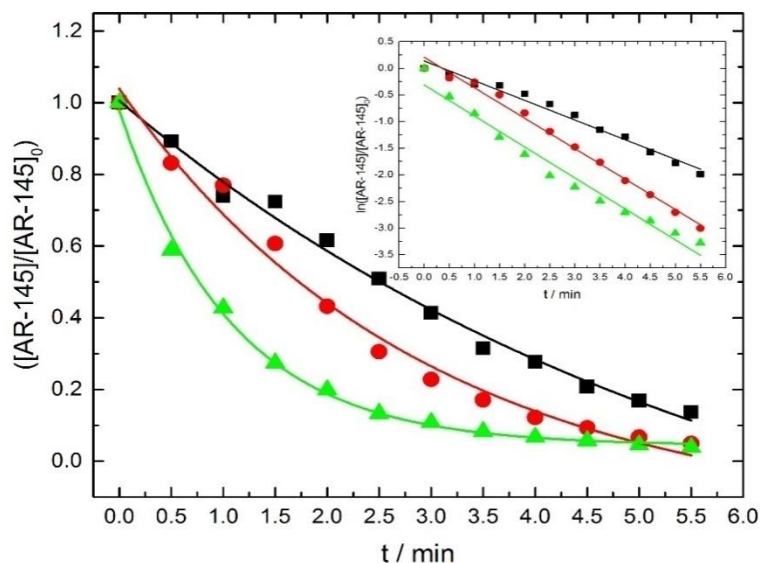
No meio contendo NaCl  $0,05 \text{ mol L}^{-1}$  houve um maior consumo energético, que pode ser devido às reações parasitárias, como a evolução de cloro e oxigênio que consomem parte da energia.

Outro parâmetro que precisa ser avaliado quando se usa um PEOA é a densidade de corrente aplicada ao ânodo porque essa é a variável que será responsável pela perturbação necessária no sistema para que ocorra a reação de degradação.

### 5.3 Estudo da variação da densidade de corrente na degradação eletroquímica do Amarelo Reativo 145

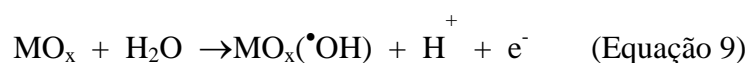
Neste estudo avaliou-se três diferentes densidades de corrente ( $25, 50$  e  $100 \text{ mA cm}^{-2}$ ), utilizando a seguinte composição de eletrólito suporte  $\text{Na}_2\text{SO}_4 0,1 \text{ mol L}^{-1} + \text{NaCl } 0,05 \text{ mol L}^{-1}$ . Na Figura 14 são apresentados os resultados do decaimento da concentração do corante em função do tempo.

Figura 14 –Decaimento da concentração do corante AR-145 em função do tempo, (■)  $j = 25 \text{ mA cm}^{-2}$ ; (●)  $j = 50 \text{ mA cm}^{-2}$ ; (▲)  $j = 100 \text{ mA cm}^{-2}$ , insert: curvas cinéticas de primeira ordem.

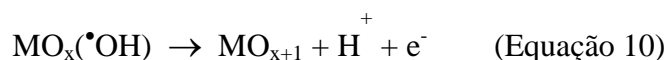


Quando uma densidade corrente constante é aplicada à célula eletroquímica, dizemos que ela está sendo operada no modo galvanostático. Como citado anteriormente, o estudo da variação da densidade de corrente é importante, pois, será este parâmetro que fará com que mais espécies oxidantes sejam formadas e, possivelmente, aumente a taxa de degradação do poluente (MOREIRA *et al.*, 2017).

Na oxidação, em caso de uso de eletrodos constituídos com óxidos metálicos haverá a formação de radicais hidroxila adsorvidos à superfície a partir da oxidação de uma molécula de água (Equação 9),



A partir da formação do radical hidroxila haverá a incorporação de oxigênio ao retículo cristalino do eletrodo, formando o que é chamado de óxido superior (Equação 10) (COMNINELLIS, 1994).



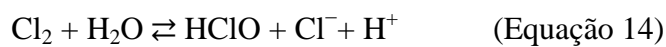
A partir daí é possível haver a reação de oxidação do poluente (Equação 11) ou pode ocorrer a reação de evolução de oxigênio (Equação 12).



O aumento da densidade de corrente pode levar a ocorrência de reações parasitárias, preferencialmente, como a evolução de oxigênio, e que pode ocasionar a diminuição da eficiência do processo de degradação (MOREIRA *et al.*, 2017).

Na presença de cloreto no meio reacional, pode ocorrer a formação de espécies de cloro ativo ( $\text{HClO}$  e  $\text{ClO}^-$ ) que são fortemente oxidantes, e aumentam a taxa de degradação do poluente (Equação 13a15) (MOREIRA *et al.*, 2017).





A partir do cloreto (Equação 13) haverá a formação de gás cloro sobre a superfície do eletrodo, esse gás formado reage com uma molécula de água (Equação 14) formando ácido hipocloroso, ácido que é instável e que rapidamente se ioniza e atinge o equilíbrio representado na Equação 15 gerando o íon hipoclorito (SÁNCHEZ *et al.*, 2020).

A mistura de íon hipoclorito ( $\text{ClO}^-$ ) e ácido hipocloroso é conhecida como cloro ativo e são espécies químicas responsáveis por reagir com os grupos cromóforos das moléculas, como o corante AR-145. Portanto, o aumento da degradação do poluente à medida que se aumenta a densidade de corrente aplicada pode ser devido não somente a formação dos óxidos superiores na superfície do DSA<sup>®</sup> e a formação de radicais hidroxilas adsorvidos, como também à formação de maiores quantidades de espécies de cloradas (MOREIRA *et al.*, 2017; SÁNCHEZ *et al.*, 2020).

Essa composição de eletrólito leva a uma rápida degradação do corante. À medida que a densidade de corrente é aumentada, a velocidade com que a reação se processa também aumenta, como observado nas curvas da Figura 14. Esse aumento da degradação é indicativo de que a densidade de corrente provoca o aumento da oxidação direta bem como o aumento da oxidação indireta, isto é, por meio de formação de mais espécies oxidantes (MOREIRA *et al.*, 2017).

Na Tabela 6 são apresentados os percentuais de abatimento da concentração do amarelo reativo após cinco minutos e meio de reação, o abatimento da demanda química de oxigênio após três horas de reação, bem como as constantes cinéticas para cada densidade de corrente utilizada.

**Tabela 6 - Abatimento da concentração de amarelo reativo 145, abatimento da demanda química de oxigênio e constantes cinéticas para cada densidade de corrente aplicada.**

$j$ (mA cm <sup>-2</sup> )	Abatimento (%) Após 5,5 min	Abatimento	
		DQO (%) após 180 min	$k$ (min <sup>-1</sup> )
25	86,3	88,9	0,370
50	95,0	85,8	0,571
100	96,2	87,1	0,581

O abatimento da demanda química de oxigênio somente foi avaliado após três horas de degradação, uma vez que inicialmente tem-se a oxidação do corante formando compostos intermediários, e necessita de mais tempo para a degradação total dos intermediários, ou seja, precisa mais tempo para atingir a mineralização do poluente (ELAISSAOUI *et al.*, 2019).

Como observado na Tabela 6, o aumento da densidade de corrente causou um maior abatimento da concentração inicial do poluente modelo e da constante cinética, no entanto, a diferença desse abatimento não foi tão grande quando comparamos as densidades de 50 e 100 mA cm<sup>-2</sup>, provavelmente porque o aumento da densidade de corrente pode estar chegando ao limite cinético da reação de oxidação do corante e as reações parasitárias, como a RDO e DRCl começam a dominar, diminuindo, assim, a eficiência da degradação do poluente em maiores densidades (MOREIRA *et al.*, 2017; NIDHEESH;ZHOU; OTURAN, 2018; PANIZZA; CERISOLA, 2009).

O abatimento de DQO, em todas as densidades de corrente, foi muito próximo, o que pode ser mais um indicativo de que o aumento da densidade de corrente pode estar favorecendo a ocorrência de reações paralelas e diminuindo a eficiência da degradação, além disso, um ótimo percentual de abatimento de DQO é atingido com uma menor densidade de corrente.

Os resultados do consumo energético para cada densidade de corrente são apresentados na Tabela 7.

**Tabela 7- Valores de consumo energético para cada densidade de corrente utilizada.**

$j(\text{mA cm}^{-2})$	$EC_{\text{COD}}$ $\text{kWh}(\text{gDQO L}^{-1})$
25	0,227
50	0,765
100	2,258

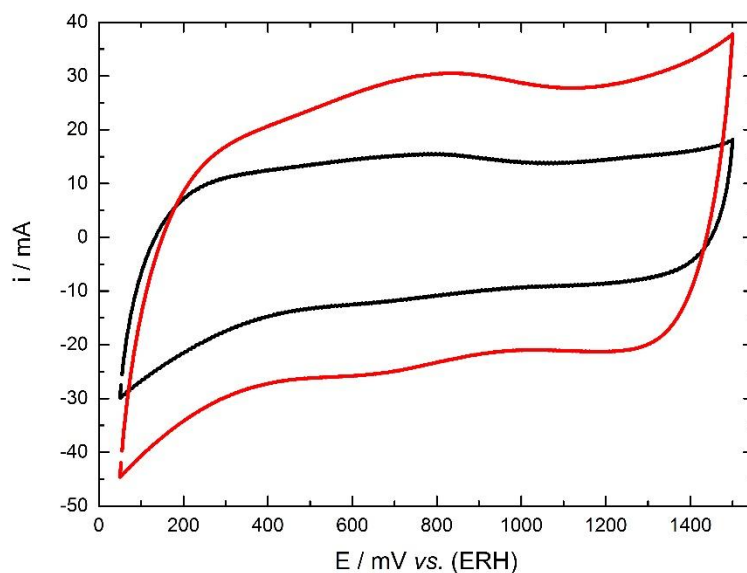
Como observado na Tabela 7, à medida que se aumenta a densidade de corrente ocorre, também, o aumento do consumo energético, isto é, mais energia é dispendida para que a degradação ocorra. Portanto, aliado aos valores de abatimento de DQO, podemos concluir que a melhor densidade de corrente a ser utilizada é a de 25 mA cm<sup>-2</sup>.

Novos estudos de otimização das condições experimentais precisam ser realizados, visando a oxidação total do poluente com o menor consumo de energia, possibilitando assim um processo eficiente e economicamente viável.

#### 5.4 Estabilidade do eletrodo de DSA®

A voltametria cíclica é uma importante aliada na garantia de que o eletrodo continua funcionando. Na Figura 15 são apresentados os VCs de comparação do antes e o após os experimentos de degradação.

**Figura 15 – Voltamogramas cíclicos de comparação entre a resposta inicial do eletrodo (—) e após os experimentos de degradação (—). Eletrólito suporte:  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,1 mol  $\text{L}^{-1}$ ;  $\nu = 200$  mV  $\text{s}^{-1}$ .**



A resposta voltamétrica do eletrodo após as eletrólises mostra os processos redox de um eletrodo de DSA® em meio ácido continuaram acontecendo, isto é, podemos afirmar que a superfície do eletrodo não sofreu desgaste e conseqüente perda de eficiência, indicando que o material que compõe o eletrodo possui boa estabilidade mecânica como indicado na literatura (TRASATTI, 2000). O aumento da corrente pode ser devido a um rearranjo da superfície devido à evolução de gases ao longo dos experimentos, causando a formação de novos sítios ativos que aumentam resposta voltamétrica.

## 6 CONCLUSÕES

Neste estudo, foi possível demonstrar a eficiência na degradação do corante amarelo reativo 145 através da oxidação eletroquímica. O primeiro parâmetro avaliado foi com relação ao meio reacional, comparando os meios contendo  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $\text{NaCl}$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  e  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{NaCl}$   $6,25 \text{ mmol L}^{-1}$ , os meios contendo cloreto foram os que apresentaram maior eficiência na redução da concentração do corante, da DQO e de consumo de energia. O estudo com a composição de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  +  $\text{NaCl}$   $0,05 \text{ mol L}^{-1}$  foi a que apresentou maior taxa de redução da DQO (88,9%), após 3 horas de reação, indicando menor quantidade de subprodutos formados. Outro parâmetro avaliado foi a variação da densidade de corrente aplicada, onde observou-se que o aumento da corrente aumenta a eficiência na redução da cor da solução e da cinética de oxidação do corante, no entanto na redução da DQO observou-se valores próximos, sendo a corrente mais baixa ( $25 \text{ mA cm}^{-2}$ ) a que apresentou melhor eficiência 88,9%. A corrente de  $25 \text{ mA cm}^{-2}$  também apresentou o menor valor do consumo energético ( $0,227 \text{ kWh}(\text{gCOD})^{-1}$ ).

## 7 PERSPECTIVAS

1. Modificação superficial do eletrodo de DSA<sup>®</sup>;
2. Avaliação do abatimento da DQO em função da concentração de cloreto em menores tempos reacionais;
3. Avaliação da toxicidade do efluente não tratado e tratado.



## 8 REFERÊNCIAS

ABIT– Associação Brasileira da Indústria Têxtil. Disponível em: <<http://www.abit.org.br>>. Acesso em 18 set. 2019.

AL MAYYAH, Ahmed; AL-ASADI, Hamid Ali Abed. Advanced Oxidation Processes (AOPs) for Wastewater Treatment and Reuse: A Brief Review. **Asian Journal of Applied Science and Technology (AJAST)**, v. 2, p. 18-30, 2018.

ALBUQUERQUE, JayneCosmeet *al.* II-122-AVALIAÇÃO DA DESCOLORAÇÃO DE ÁGUAS RESIDUÁRIAS CONTENDO CORANTES TÊXTEIS SINTÉTICOS, USANDO O PROCESSO H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV.

ALMEIDA, A. D. S. D. Avaliação da associação de processos oxidativos avançados e adsorção em carvão ativado na remoção de corante reativo em meio aquoso, p. 92. 2013. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal de Alagoas (UFAL). Programa de Pós Graduação em Recursos Hídricos e Saneamento. Maceió.

ALMEIDA, E. J. R.; CORSO, C. R. Comparative study of toxicity of azo dye Procion Red MX-5B following biosorption and biodegradation treatments with the fungi *Aspergillus niger* and *Aspergillus terreus*. *Chemosphere*, v. 112, p. 317–322, 2014.

ALVES PA, JOHANSEN HD, AQUINO NETO S, ANDRADE AR, MOTHEO AJ, MALPASS GRP Photo-assisted electrochemical degradation of textile effluent to reduce organic halide (AOX) production. *Water Air Soil Pollut. V.* 225, p.2144–2144, 2014.

AMARAL E SILVA, M. V.; SILVA, A. L.; BRITO, D. J. M.; BRANCO, D. K. S.; AMETA, Suresh; AMETA, Rakshit (Ed.). **Advanced oxidation processes for wastewater treatment: emerging green chemical technology**. Academic Press, 2018.

ANDRIETTI, G.; FREIRE, R.; AMARAL, A. G. D.; ALMEIDA, F. T. D.; BONGIOVANI, M. C.; SCHNEIDER, R. M. **Water quality index and eutrophication indices of Caiabi River, MT**. *Revista Ambiente e Água*, v. 11, n. 1, p. 162-175, 2016.

AQUINO N., S.; DE ANDRADE, A. R.; *J.Appl. Electrochem.* 2009, 39, 1863.

AQUINO, J.M; RODRIGO, M.A.; ROCHA-FILHO, R.C.; SÁEZ, C.; CAÑIZARES, P. **ChemicalEngineeringJournal**, v. 184, pp. 221-227, 2012.

ARAÚJO, C.V.M. *et al.* The use of Microtox to assess toxicity removal of industrial effluents from the industrial district of Camaçari (BA, Brazil). *Chemosphere*, v. 58, n. 9, p. 1277-1281, 2005.

- ARAÚJO, L. E.; SOUSA, F. D. A. S.; NETO, J. M. M.; SOUTO, J. S.; REINALDO, L. R. L. R. **Bacias hidrográficas e impactos ambientais.** *Qualitas Revista Eletrônica*, v. 8, n. 1, p. 1-18, 2009.
- ARDIZZONE, S.; FREGONARA, G.; TRASATTI, S. “Inner” and “outer” active surface of **RuO<sub>2</sub>electrodes.** *Electrochimica Acta*, v. 35, n. 1, p. 263-267, 1990.
- ARSLAN-ALATON, I.; GURSOY, B. H.; SCHMIDT, J. E. **Advanced oxidation of acid and reactive dyes: Effect of Fenton treatment on aerobic, anoxic and anaerobic processes.** *Dyes and Pigments*, v. 78, p. 117-130, 2008.
- AZBAR, N.; YONAR, T.; KESTIOGLU, K. **Comparison of various advanced oxidation processes and chemical treatment methods for COD and color removal from polyester and acetate fiber dyeing effluent.** *Chemosphere*, v. 55, n. 1, p. 35-43, 2004.
- BAÊTA, B. E. L. **Tratamento de efluentes de indústria utilizando reatores anaeróbios de membranas submersas (SAMBR) com e sem carvão ativado em pó (CAP),** 2012. Dissertação (Mestrado), Programa de pós-graduação em Engenharia Ambiental, Universidade federal de Ouro Preto.
- BAHADORI, Elnaz *et al.* Photochemical vs. photocatalytic azo-dye removal in a pilot free-surface reactor: Is the catalyst effective? **Separation and Purification Technology**, v. 237, p. 116320, 2020.
- BASTIAN, E. Y. O. **Guia técnico ambiental da indústria têxtil.** São Paulo: CETESB; SINDITEXTIL, 2009.
- BEAL, L.L. *et al.* **Otimização de uma estação de tratamento de efluentes de uma indústria de embalagens de papel.** *Revista Engenharia Sanitária e Ambiental*, v. 11, n. 3, p. 283-289, 2006.
- BERTOLETTI, E. **Controle Ecotoxicológico de Efluentes Líquidos no Estado de São Paulo.** São Paulo: Cetesb. 2013.
- BLUME, K. K.; MACEDO, J. C.; MENEGUZZI, A.; SILVA, L. B. D.; QUEVEDO, D. M. D.; RODRIGUES, M. A. S. **Water quality assessment of the Sinos River, southern Brazil.** *Brazilian Journal of Biology*, v. 70, n.4, p. 1185-1193, 2010.
- BORSATO, F. H.; MARTONI, A. M. **Estudo da fisiografia das bacias hidrográficas urbanas no Município de Maringá, Estado do Paraná.** *Acta Scientiarum - Human and Social Sciences*, v. 26, n. 2, p. 273-285, 2004.
- BOYD, Claude E. **Water quality: an introduction.** Springer Nature, 2019.

BRASIL, M. V. O. *et al.* **Relationship between eco-innovations and the impact on business performance: an empirical survey research on the Brazilian textile industry**. Revista de Administração, v. 51, p. 276-287, 2016.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente, Conselho Nacional de Meio Ambiente, CONAMA. **Resolução CONAMA nº 357, de 15 de Março de 2005** – In: Resoluções 2005.

BRILLAS, E., GARCIA-SEGURA, S. **Benchmarking recent advances and innovative technology approaches of Fenton, photo-Fenton, electro-Fenton, and related processes: a review on the relevance of phenol as model molecule**. Separation and Purification Technology, v. 237, p. 116337.

BRILLAS, E.; GARCIA-SEGURA, S.; SKOUMAL, M.; ARIAS, C. **Electrochemical incineration of diclofenac in neutral aqueous medium by anodic oxidation using Pt and boron-doped diamond anodes**. Chemosphere, 79, n. 6, p. 605-612, 2010.

BRILLAS, E.; MARTÍNEZ-HUITLE, C. A. **Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods**. An update review. Applied Catalysis B: Environmental, v. 166-167, p. 203-643, 2015.

BRITO, N. N.; SILVA, V. B. M. **Processo oxidativo avançado e sua aplicação ambiental**, REEC – Revista eletrônica de engenharia civil, v.1, n.3, p.36-47, 2012.

BURKINSHAW, S.; SALIHU, G. **The wash-off of dyeing using interstitial water Part 4: disperse and reactive dye on polyester/cotton fabric**. Dyes and Pigments, v. 99, p. 548-560, 2013.

BUSCIO, V. *et al.* **Reducing the environmental impact of textile industry by reusing residual salts and water: Ecuval system**. Chemical Engineering Journal, v. 373, p. 161-170, 2019

CAÑIZARES, P. *et al.* **Electrochemical oxidation of azoic dyes with conductive-diamond anodes**. Industrial & engineering chemistry research, v. 45, n. 10, p. 3468-3473, 2006.

CAÑIZARES, P. *et al.* **Electrochemical oxidation of polyhydroxybenzenes on boron-doped diamond anodes**. Industrial & engineering chemistry research, v. 43, n. 21, p. 6629-6637, 2004.

CARNEIRO, Jussara F. *et al.* **Morphological and electrochemical characterization of  $Ti/M_xTi_ySn_zO_2$  (M= Ir or Ru) electrodes prepared by the polymeric precursor method**. Engineering and Science, v. 6, p. 364-378, 2016.

CHEN, Qi *et al.* **Enhancing the acid orange dye degradation efficiency of Mg-based glassy alloys with inducing porous structure and zinc oxide**. Journal of Alloys and Compounds, p. 154817, 2020.

COLIN, N. *et al.* **Ecological impact and recovery of a Mediterranean river after receiving the effluent from a textile dyeing industry.** *Ecotoxicology and Environmental Safety*, v. 132, p. 295-303, 2016.

COMNINELLIS, C. **Electrocatalysis in the electrochemical conversion/combustion of organic pollutants for waste water treatment.** *Electrochimica Acta*, v. 39, n. 11/12, p. 1857-1862, 1994.

COSTA, GABRIELA; CANGERANA, F. **Estudo do processo oxidativo avançado como uma alternativa tecnológica e eficaz no tratamento de efluentes.** *Revista Eletrônica de Tecnologia e Cultura*, v. 19, p. 63-84, 2016.

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

DALLAGO, RM.; SMANIOTTO, A; OLIVEIRA, LC. A. **Resíduos sólidos de curtumes como adsorventes para a remoção de corantes em meio aquoso.** *Química Nova*, 28 (3), 433-437, 2005.

DBIRA, S.; BENSALAH, N.; CAÑIZARES, P.; RODRIGO, M. A.; BEDOUI, A. **The electrolytic treatment of synthetic urine using DSA electrodes.** *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 744, p. 62-68, 2015.

DE AMORIM, Camila Costa; LEÃO, Mônica Maria Diniz; MOREIRA, Regina de Fátima Peralta Muniz. **Comparação entre diferentes processos oxidativos avançados para degradação de corante azo.** *Engenharia Sanitária e Ambiental*, v. 14, n. 4, p. 543-550, 2009.

DE MOURA, Dayanne Chianca *et al.* **Electrochemical degradation of Acid Blue 113 dye using TiO<sub>2</sub>-nanotubes decorated with PbO<sub>2</sub> as anode.** *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, v. 5, p. 13-20, 2016.

DENG, Y.; ZHAO, R. **Advanced Oxidation Processes (AOPs) in Wastewater Treatment.** *Current Pollution Reports*, v. 1, p. 167-176, 2015.

DEZOTTI, M.; **Processo e Técnicas para o Controle Ambiental de Efluentes Líquidos.** 1ed. RJ: E-PAPERS, 2008.

DI BERNARDO, Luiz; CARVALHO, Eraldo Henriques de; SCALIZE, Paulo Sérgio. **Disposição de resíduos líquidos de ETAs em ETES. Noções gerais de tratamento e disposição final de lodos de estações de tratamento de água,** 1999.

DIAS, Talita Flores; KALBUSCH, Andreza; HENNING, Elisa. Factors influencing water consumption in buildings in southern Brazil. **Journal of Cleaner Production**, v. 184, p. 160-167, 2018.

DILARRI, G.; DE ALMEIDA, É. J. R.; PECORA, H. B.; CORSO, C. R. **Removal of Dye Toxicity from an Aqueous Solution Using an Industrial Strain of *Saccharomyces Cerevisiae* (Meyen).** *Water, Air, & Soil Pollution*, v. 227, p. 269, 2016.

DOBLHOFER, K. *et al.* **Electrochemical oxidation and reduction of the RuO<sub>2</sub>/Ti electrode surface.** *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*, v. 82, n. 10, p. 1046-1050, 1978.

DUAN, Zunbin *et al.* Towards cleaner wastewater treatment for special removal of cationic organic dye pollutants: A case study on application of supramolecular inclusion technology with  $\beta$ -cyclodextrin derivatives. **Journal of Cleaner Production**, v. 256, p. 120308, 2020.

ELAISSAOUI, Ines *et al.* **Effect of coating method on the structure and properties of a novel PbO<sub>2</sub> anode for electrochemical oxidation of Amaranth dye.** *Chemosphere*, v. 217, p. 26-34, 2019.

ELGRISHI, N. *et al.* **A Practical Beginner's Guide to Cyclic Voltammetry.** *Journal of Chemical Education*, Estados Unidos, v. 95, n. 2017, p. 197-206, nov./2017. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/acs.jchemed.7b00361>>. Acesso em: 27 fev. 2020.

ESWARAMOORTHY, S. **Designing Zero Discharge System for a Textile Waste Water Treatment Plant ecp consulting.** Ecpconsulting, 2010.

FARIA, E. R. CONFECÇÃO, **Caracterização e Aplicação de Eletrodos Permeáveis à Fluidos a Base de Óxidos Metálicos Mistos nos Processos Oxidativo Avançados Eletroquímicos.** 2018. Tese (Doutorado – Programa de Pós Graduação Multicentrico em Química de Minas Gerais). Universidade Federal dos Vales de Jequitinhonha e Mucuri, Diamantina, 2018.

FAVARETTO, D. P. C. *et al.* **Análise técnica do processamento de tratamento de efluentes de empresa de laticínios da região de Passo Fundo/RS.** *Revista de Ciências Exatas, Aplicadas e Tecnológicas: CIATEC*, v. 7, p. 18–30, 2015. Disponível em: Acesso em: 11 de fev. de 2020.

FERNANDES, K. H. A. A. *et al.* **Considerações técnicas quanto ao uso da voltametria de varredura escalonada em processos adsorptivos.** *Química Nova*, Brasil, v. 38, n. 3, p. 431-435, dez./2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.5935/0100-4042.20140317>>. Acesso em: 27 fev. 2020.

FERNÁNDEZ, A. *et al.* **Assessment of toxicity of river water and effluents by the bioluminescence assay using *Photobacterium phosphoreum*.** *Water Research*, v. 29, n. 5, p. 1281-1286, 1995.

FERREIRA L. H. **Remoção de sólidos em suspensão de efluente da indústria de papel por eletroflotação.** 2006. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Curso de Pós-graduação em Engenharia Química da Universidade Estadual de Campinas. Campinas, São Paulo.

FERREIRA, D. D. M.; KELLER, J.; SILVA, L. E. DA. **A Utilização da água pela indústria têxtil: Uma pesquisa no município de Brusque, SC.** Inter Science Place - Revista Científica Internacional, v. Ano 2- n o , p. 1–19, 2009.

FERREIRA, M. O. **A Questão Ambiental no Polo de Confecções de Caruaru: Um R.gestsustambient., Florianópolis, v. 8, n. 3, p. 312-324, jul/set. 2019.**

FORTI, Juliane Cristina; OLIVI, Paulo; DE ANDRADE, Adalgisa R. **Characterisation of DSA<sup>®</sup>-type coatings with nominal composition  $Ti/Ru_{0.3}Ti_{(0.7-x)}Sn_xO_2$  prepared via a polymeric precursor.** Electrochimica Acta, v. 47, n. 6, p. 913-920, 2001.

GANIYU, S. O.; HULLEBUSCH, E. D.; CRETIN, M.; ESPOSITO, G.; OTURAN, M. A. **Coupling of membrane filtration and advanced oxidation processes for removal of pharmaceutical residues: A critical review.** Separation And Purification Technology, v. 156, p.891-914, dez. 2015.

GARCIA-SEGURA, S.; OCON, J.D.; CHONG, M.N. **Electrochemical oxidation remediation of real wastewater effluents** — A review. Process Safety and Environmental Protection, Espanha, v. 1, n. 113, p. 48-67, set./2017.

GHALY, A., E. ANANTHASHANKAR, R. ALHATTAB, M. AND RAMAKRISHNAN, V. **Production, Characterization and Treatment of Textile Effluents: A Critical Review.** Journal of Chemical Engineering & Process Technology, v. 05, n. 01, p. 1–18, 2013.

GHAZI MOKRI, H. S.; MODIRSHAHLA, N.; BEHNAJADY, M. A.; VAHID, B. **Adsorption of C.I. Acid Red 97 dye from aqueous solution onto walnut shell: kinetics, thermodynamics parameters, isotherms.** International Journal of Environmental Science and Technology, v. 12, p. 1401-1408, 2015.

GHERNAOUT, D.; GHERNAOUT, B.; NACEUR, M. W. **Embodying the chemical water treatment in the green chemist**—A review. Desalination, v. 271, n. 1-3, p. 1–10, abr. 2011.

GOPAL, B.; WETZEL, R. G. **Limnology in Developing Countries.** International Association for Theoretical and Applied Limnology (SIL). New Delhi, 1995.

GUARATINI, Cláudia CI; ZANONI, Maria Valnice B. **Corantes têxteis.** Química nova, v. 23, n. 1, p. 71-78, 2000.

GUSMÃO, L. L. **Tratamento de efluentes de indústria têxtil pelo processo de adsorção-fotooxidação empregando-se o compósito magnético quitosana-TiO<sub>2</sub>- óxido de ferro,** 2014. Dissertação (Mestrado), Programa de pós-graduação em Agroquímica, Universidade federal de Viçosa.

HERNANDEZ, R., Zappi, M., Colucci, J., Jones, R., **Comparing the performance of various advanced oxidation processes for treatment of acetone contaminated water**, Journal of Hazardous Materials 92, p. 33-50, 2002;

HOLKAR, C. R. et al. **A critical review on textile wastewater treatments: Possible approaches.** Journal of Environmental Management, v. 182, p. 351–366, 2016.

HONORIO, J. F. **Emprego da casca de soja como adsorvente na remoção de corantes reativos têxteis.** 2013.

JACOBI, P. R.; GRANDISOLI, E. **Água e Sustentabilidade: Desafios, perspectivas e soluções.** 1ª edição. ed. São Paulo: IEE/USP, 2017.

KANT, R. **Textile dyeing industry an environmental hazard.** Natural Science, v. 4, n. 1, p. 22–26, 2012.

KENOVA, Tatyana A. et al. **Electrochemical degradation of Mordant Blue 13 azo dye using boron-doped diamond and dimensionally stable anodes: influence of experimental parameters and water matrix.** Environmental Science and Pollution Research, v. 25, n. 30, p. 30425-30440, 2018.

KUNZ, Airton; PERALTA-ZAMORA, Patricio; DE MORAES, Sandra Gomes; et al. **Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis.** Química Nova, v. 25, n. 1, p. 78–82, 2002.

LALNUNHLIMI, S.; KRISHNASWAMY, V. **Decolorization of azo dyes (Direct Blue 151 and Direct Red 31) by moderately alkaliphilic bacterial consortium.** Brazilian Journal of Microbiology, v. 47, p. 39-46, 2016.

LAMBOLEZ, L. et al. **The environmental risks of industrial waste disposal: an experimental approach including acute and chronic toxicity studies.** *Ecotoxicology and Environmental Safety*, v. 28, n. 3, p. 317-328, 1994.

LANZA, M.; VASCONCELOS, V.; SOUZA, F.; GUARALDO, T.; MIGLIORINI, F.; BALDAN, M.; FERREIRA, N.; **Quím. Nova** vol.39 no.9 São Paulo Nov. 2016.

LANZA, Marcos Roberto V.; BERTAZZOLI, Rodnei. **Selection of a commercial anode oxide coating for electro-oxidation of cyanide.** Journal of the Brazilian Chemical Society, v. 13, n. 3, p. 345-351, 2002.

LASSALI, T. A. F.; DE CASTRO, S. C.; BOODTS, J. F. C. **Structural, morphological and surface properties as a function of composition of Ru+ Ti+ Pt mixed-oxide electrodes.** *Electrochimica Acta*, v. 43, n. 16-17, p. 2515-2525, 1998.

LAU, Yen-Yie et al. Coagulation-flocculation of azo dye Acid Orange 7 with green refined laterite soil. **Chemical Engineering Journal**, v. 246, p. 383-390, 2014.

LIU, Bao *et al.* **Electrochemical behavior and corrosion mechanism of Ti/IrO<sub>2</sub>-RuO<sub>2</sub> anodes in sulphuric acid solution.** Journal of Electroanalytical Chemistry, v. 837, p. 175-183, 2019

LIU, Xuehua *et al.* **Capacitive properties and structure of RuO<sub>2</sub>-HfO<sub>2</sub> films prepared by thermal decomposition method.** Physics Procedia, v. 50, p. 416-420, 2013.

MACOUNOVÁ, Kateřina; Minhová *et al.* **Electrocatalytic Aspects of the Chlorate Process: A Voltammetric and DEMS Comparison of RuO<sub>2</sub> and DSA Anodes.** Journal of The Electrochemical Society, v. 165, n. 14, p. E751-E758, 2018.

MANAHAN, S.E. **Química Ambiental.** 9ª ed. Bookman, Porto Alegre. p. 15. 2013.

MANSOURI, LOBNA; TIZAOUI, CHEDLY; GEISSEN, SVEN-UWE; BOUSSELMI, L. **A comparative study on ozone, hydrogen peroxide and UV based advanced oxidation processes for efficient removal of diethyl phthalate in water.** Journal of Hazardous Materials, v. 363, n. September 2018, p. 401-411, 2019.

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

MARTÍNEZ-HUITLE, C.A.; BRILLAS, E. **Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by methods: A general review.** Applied Catalysis B: Environmental, v.87, p.105-145. 2009.

MATOS, T. T. S. *et al.* **Application of Industrial Byproducts Removal of Dyes Reactive Textile.** Revista Virtual Química, v. 5, p. 840-852, 2013.

MCMULLAN, G. *et al.* **Microbial decolourisation and degradation of textile dyes.** Applied Microbiology and Biotechnology, 2001.

MELO, R. P. F. **Remoção de corantes utilizando tensoativos: extração por ponto de nuvem e floculação iônica,** 2015. Tese (Doutorado), Programa de pós-graduação em Engenharia Química, Universidade federal do Rio Grande do Norte.

MILED, Wafa; SAID, A. Haj; ROUDESLI, S. **Decolorization of high polluted textile wastewater by indirect electrochemical oxidation process.** Journal of textile and apparel, Technology and management, v. 6, n. 3, 2010.



MORAES, C. M. **Estudo da difusão de corantes reativos em tecido de algodão.** [s.l.] Universidade Estadual de Campinas, 2010.

MOREIRA, Francisca C. *et al.* **Electrochemical advanced oxidation processes: a review on their application to synthetic and real wastewaters.** AppliedCatalysis B: Environmental, v. 202, p. 217-261, 2017.

MOREIRA, Jessica Nascimento *et al.*, **ANÁLISE DE ÁGUA. Anais do Salão Internacional de Ensino, Pesquisa e Extensão**, v. 10, n. 1, 2019.

MOREIRA, N. F. F.; SOUSA, J. M.; MACEDO, G.; RIBEIRO, A. R.; BARREIOS, L.; PEDROSA, M.; FARIA, J. L.; PEREIRA, M. F. R.; CASTRO-SILVA, S.; SEGUNDO, M. A.; MANAIA, C. M.; NUNES, O. C.; SILVA, A. M. T. **Photocatalytic ozonation of urban wastewater and surface water using immobilized TiO<sub>2</sub> with LEDs: Micropollutants, antibiotic resistance genes and estrogenic activity.** Water Research, v. 94, p. 10-22, 2016.

NAVES, F.L.; **Utilização dos processos oxidativos avançados no tratamento de efluentes a base de resina fenólica, proveniente de indústria de tintas e derivados.** Tese de Mestrado, Escola de Engenharia de Lorena, Lorena, Brasil, 2009.

NIDHEESH, P. V.; ZHOU, Minghua; OTURAN, Mehmet A. **An overview on the removal of synthetic dyes from water by electrochemical advanced oxidation processes.** Chemosphere, v. 197, p. 210-227, 2018.

OLIVEIRA, Gisele Santos Silva de; ARAÚJO, Cristiano Venícius de Matos; FERNANDES, José Gilson Santos. **Microbiologia de sistema de lodos ativados e sua relação com o tratamento de efluentes industriais: a experiência da Cetrel.** Engenharia Sanitária e Ambiental, v. 14, n. 2, p. 183-191, 2009.

ORTS, F. *et al.* **Electrochemical treatment of real textile wastewater: Trichromy Procion HEXL®.** Journal of Electroanalytical Chemistry, Espanha, v. 1, n. 808, p. 387-394, jun./2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jelechem.2017.06.051>>. Acesso em: 03 fev. 2020.

OTURAN, M.A.; AARON, J.J. **Advanced oxidation processes in water/wastewater treatment: principles and applications.** A review. Critical Reviews in Environmental Science and Technology, v. 44, p. 2577-2641, 2014.

PACHECO F., W. *et al.* **Voltamétrias: Uma Breve Revisão Sobre os Conceitos.** Revista Virtual de Química, Brasil, v. 5, n. 4, p. 516-537, ago./2013. Disponível em: <<https://doi.org/10.5935/1984-6835.20130040>>. Acesso em: 27 fev. 2020.

PACHECO, J. R.; ZAMORA, P. G. P. **Integração de Processos Físico-Químicos e Oxidativos Avançados para Remediação de Percolado de Aterro Sanitário (Chorume)**. Engenharia Sanitária e Ambiental, 9, 4, 2004, 306-311.

PANIZZA, Marco; CERISOLA, Giacomo. **Direct and mediated anodic oxidation of organic pollutants**. Chemical reviews, v. 109, n. 12, p. 6541-6569, 2009.

PATOINE, A. *et al.* **Toxicity reduction and removal of dehydroabiatic and abiatic acids in a continuous anaerobic reactor**. *Water Research*, v. 31, n. 4, p.825-831, 1997.

PEREIRA NETO, L.M. **Avaliação físico-química do rio Ipojuca e lavanderia têxtil de pequeno porte no município de caruaru - PE**. 2017. 63 f. TCC (Graduação) - Curso de técnico em Análises Químicas, Uninassau Recife, Recife, 2017.

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

POLEZI, M. **Aplicação de processo oxidativo avançado (H<sub>2</sub> O<sub>2</sub> /UV) no efluente de uma ETE para fins de reuso**. 2003. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Faculdade de Engenharia Civil, Universidade de Campinas, Campinas, 2003.

POONAM, Tirkey; TANUSHREE, Bhattacharya; SUKALYAN, Chakraborty. Water quality indices—important tools for water quality assessment: a review. **International Journal of Advances in chemistry**, v. 1, n. 1, p. 15-28, 2013.

QUEIROZ, Marluce Teixeira Andrade; DE LIMA, Leonardo Ramos Paes; ALVIM, Lucas Barbosa; *et al.* **Gestão De Resíduos Na Indústria Têxtil E Sua Relação Com a Qualidade Da Água : Estudo De Caso**. Revista Iberoamericana de Engenharia Industrial, v. 8, n. 15, p. 114–135, 2016.

RADHA, Kuravappullam V.; SIRISHA, Karunamoorthy. Electrochemical oxidation processes. In: **Advanced Oxidation Processes for Waste Water Treatment**. Academic Press, 2018. p. 359-373.

RAJKUMAR D, KIM JG, PALANIVELU K. **Indirect electrochemical oxidation of phenol in the presence of chloride for wastewater treatment**. ChemEngTechnol. v. 28, p. 98-105, 2005.

Reis Filho, R.W.; Luvizotto-Santos, R. y Vieira, E.M. **Poluentes Emergentes como Desreguladores Endócrinos**. Journal of the Brazilian Society of Ecotoxicology. 2; p. 283- 288. 2007.

REIS, J.A.T. & MENDONÇA, A.S.F. (2009). **Análise técnica dos novos padrões brasileiros para amônia em efluentes e corpos d'água**. Engenharia Sanitária e Ambiental, v. 14, n. 3, p. 353-362.

RIBEIRO, A. R.; NUNES, O. C.; PEREIRA, M. F. R.; SILVA, A. M. T. **An overview on the advanced oxidation processes applied for the treatment of water pollutants defined in the recently launched Directive 2013/39/EU.** *EnvironmentInternational*, v. 75, p.33-51, fev. 2015.

ROCHA, Julio Cesar; ROSA, André Henrique; CARDOSO, Arnaldo Alves. **Introdução à Química Ambiental.** 2. ed. Brasil: bookman, 2009.

ROGINSKAYA, Yu E. *et al.* **Formation, structure and electrochemical properties of IrO<sub>2</sub>-RuO<sub>2</sub> oxide electrodes.** *MaterialschemistARandphysics*, v. 30, n. 2, p. 101-113, 1991.

ROSA, Jorge Marcos *et al.* **Sustentabilidade no beneficiamento têxtil: produção de tingimentos com reuso de efluente tratado por fotocatalise via UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.** 2010.

SAFARIKOVÁ, M.; PTCÁKOVÁ, L.; KIBRIKOVÁ, I.; SAFARIKI, I. **Biosorption of water-soluble dyes on magnetically modified *Saccharomyces cerevisiae* subsp. Uvarumcells.** *Chemosphere*, v. 59, p. 831–835, 2005.

SALEM, Vidal. **Tingimento têxtil: fibras, conceitos e tecnologias.** São Paulo: Blucher, 2010.

SALLES, Paulo de Tarso Ferreira; PELEGRINI, Núbia Natália Brito; PELEGRINI, Ronaldo Teixeira. **Tratamento eletroquímico de efluente industrial contendo corantes reativos.** *Engenharia Ambiental*, v. 3, n. 2, p. 25-40, 2006.

SÁNCHEZ-MONTES, Isaac *et al.* **Assessing the performance of electrochemical oxidation using DSA® and BDD anodes in the presence of UVC light.** *Chemosphere*, v. 238, p. 124575, 2020.

SANDIN, G; PETERS, G. M. **Environmental impact of textile reuse and recycling – A review.** *JournalofCleanerProduction*, v. 184, p. 353-365, 2018.

SANTOS, A. J. **Tratamento de águas contaminadas com corantes azóicos pela aplicação de processos oxidativos avançados fotoquímicos, eletroquímicos e fotoeletroquímicos utilizando radiação UVA e solar.** 2018. Tese de Doutorado. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2018.

SANTOS, E.M.A. *et al.* **Influência do tempo de detenção hidráulica em um sistema UASB seguido de um reator biológico com fungos para tratar efluentes de indústria de castanha de caju.** *Revista Engenharia Sanitária e Ambiental*, v. 11, n. 1, p. 39-45, 2006.

SANTOS, M. C. *et al.* **A nanogravimetric investigation of the charging processes on ruthenium oxide thin films and their effect on methanol oxidation.** *Applied Surface Science*, v. 253, n. 4, p. 1817-1822, 2006.

SANTOS, M. C. *et al.* **An EQCM investigation of charging RuO<sub>2</sub> thin films prepared by the polymeric precursor method.** Journal of Solid State ElectrochemistAR, v. 9, n. 2, p. 91-95, 2005.

SARATALE, R. G.; SARATALE, G. D.; CHANG, J. S.; GOVINDWAR, S. P. **Bacterial decolorization and degradation of azo dyes:** A review. Journal of the Taiwan institute of Chemical Engineers, v. 42, p. 138-157, 2011.

GÜL, Şermin; ÖZCAN-YILDIRIM, Özlem. Degradation of Reactive Red 194 and Reactive Yellow 145 azo dyes by O<sub>3</sub> and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV-C processes. **ChemicalEngineeringJournal**, v. 155, n. 3, p. 684-690, 2009.

SILVA, A. C. O. **Estudo De Adsorção Do Corante Reativo Laranja 16 Com Quitosana E Seus Derivados.** p. 166, 2017.

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

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.** Applied Catalysis B: Environmental, v. 130, p. 112-120, 2013.

SOPAJ, F., RODRIGO, M.A., OTURANA, N., PODVORICAB, F.I., PINSOND, J., OTURANA, M. A., **Influence of the anode materials on the electrochemical oxidation efficiency. Application to oxidative degradation of the pharmaceutical amoxicillin,** Chemical Engineering Journal, vol. 262, p. 286-294, 2015.

SOTTORIVA, Patrícia Raquel da Silva. **Degradação de corantes reativos utilizando-se processos oxidativos avançados.**2002.

SUZUKI, H.; ARAKI, S.; YAMAMOTO, H. **Evaluation of advanced oxidation processes (AOP) using O<sub>3</sub>, UV, and TiO<sub>2</sub> for the degradation of phenol in water.** Journal Of Water Process Engineering, Osaka, v. 7, p.54-60, set. 2015. Elsevier BV.

TEIXEIRA, C. P. A. B, JARDIM, W. F.; **Processos Oxidativos Avançados – Caderno Temático – Volume 3.** Laboratório de Química Ambiental, Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas, Campinas, São Paulo, 2004.

TERRA AMBIENTAL. Empresa Privada de Tratamento de Efluentes e Reciclagem Agrícola. **A diferença entre o tratamento biológico e físico-químico.** Jundiaí, 2013.

TILAK, B. V. *et al.* **Deactivation of thermally formed Ru/Ti oxide electrodes: an AC impedance characterization study.** Journal of The Electrochemical Society, v. 148, n. 9, p. D112-D120, 2001.

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.** *Journal Of Environmental Management*, v. 146, p.260-275, dez. 2014.

TRASATTI, S. **Electrocatalysis: understanding the success of DSA®.** *Electrochimica Acta*, v. 45, n. 15-16, p. 2377-2385, 2000.

TROMBINI, R. B.; DOI, S. M. O. **Remoção de cor e análises físico-química de efluentes de indústrias têxteis tratados com Ganoderma spp.** *Revista Fapciência*, v. 9, n. 12, p. 101-122, 2012.

UBAY ÇOKGÖR, E. *et al.* **Respirometric analysis of activated sludge behaviour-I: assessment of the readily biodegradable substrate.** *Water Research*, v. 32, n. 2, p. 461-475, 1998.

VALLEJO, M.; ROMÁN, M. F. S. R.; ORTIZ, I.; IRABIEN, A. **Overview of the PCDD/Fs degradation potential and formation risk in the application of advanced oxidation processes (AOPs) to wastewater treatment.** *Chemosphere*, v. 118, p. 44-56, 2015.

VASCONCELOS, Vanessa M. *et al.* **Oxidação eletroquímica dos corantes reativos preto 5 e azul 19 utilizando um eletrodo de diamante dopado com boro não comercial.** *Química Nova*, v. 39, n. 9, p. 1051-1058, 2016.

YASEEN, D. A.; SCHOLZ, M. **Textile dye wastewater characteristics and constituents of synthetic effluents: a critical review.** *International journal of environmental science and technology*, v. 16, n. 2, p. 1193-1226, 2019.

ZHANG, Y., GAO, F., WANJALA, B., LI, Z., CERNIGLIARO, G., GU, Z. **High efficiency reductive degradation of a wide range of azo dyes by SiO<sub>2</sub>-Co core-shell nanoparticles.** *AppliedCatalysis B: Environmental*, v. 199, p. 504-513, 2016 b.