UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

INSTITUTO DE QUÍMICA DE SÃO CARLOS

PATRÍCIA APARECIDA ALVES

Tratamento Eletroquímico e Eletroquímico Foto-Assistido na Degradação de Efluentes da Indústria Têxtil

Dissertação apresentada ao Instituto de Química de São Carlos, da Universidade de São Paulo, como um dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Ciências (Físico-Química).

Orientador: Prof. Dr. Artur de Jesus Motheo

São Carlos

2010

Ao meu amor, Rafael, pela indispensável presença, amor e confiança.

À minha mãe, Maria Ângela, por todo amor e incentivo, à minha dedicada e companheira irmã, Daniela, e ao meu sobrinho, Vinícius, pelos momentos de alegria e inspiração.

AGRADECIMENTOS

Na concretização deste trabalho, muitas pessoas contribuíram direta ou indiretamente. Não sendo possível lembrar de todos, deixo aqui minha sincera gratidão, reconhecendo que todo o apoio foi importante. Agradecimentos especiais:

- A Deus, por tudo.
- Ao meu orientador professor Doutor Artur de Jesus Motheo, pela orientação, apoio e ensinamentos e, principalmente, por oportunidade, confiança e amizade.
- Ao co-orientador professor Doutor Geoffroy R. P. Malpass, pela orientação e apoio durante toda a realização do trabalho. Pela paciência e amizade a mim dedicadas.
- Ao Instituto de Química de São Carlos / USP, pela oportunidade, apoio institucional e facilidades oferecidas.
- A CAPES pela bolsa e pelo financiamento deste trabalho.
- Aos colegas do Grupo de Eletroquímica Interfacial (GEqI): Álvaro, Ana Luiza, Bruno, Daniela, Douglas, Jéssica, Josias, Luciano, Sandra e Fernanda. Aos amigos Herbert, Sidney e Luiz Henrique por tanta colaboração.
- Aos meus queridos amigos: Murilo, Renata, Jairo, Leonardo e Alessandro. Em especial ao eterno amigo Pietro pelos inúmeros e valiosos ensinamentos (principalmente termodinâmica) e correção da dissertação. Obrigada pela paciência e carinho!
- Ao grande mestre e amigo professor Doutor André Luis Paschoal, pela confiança.
- A Tecelagem São Carlos S/A pela parceria neste projeto. Ao diretor Sr. Eduardo Abdelnur e aos colaboradores Srs. Darci Guaratini, Ademir Waldestes e Srta. Ana Aline Chimirre, pela ajuda e fornecimento das amostras dos efluentes.
- Aos professores Adalgisa Rodrigues de Andrade, Eduardo Azevedo Bessa e seus alunos, pelas parcerias no desenvolvimento do trabalho.
- A Silvia e Andréia da secretaria de pós-graduação, e a todos os funcionários do IQSC que colaboraram na execução desse trabalho.

“Se eu consegui ver mais longe do que os outros homens foi porque subi sobre ombros de gigantes”.

Isaac Newton

RESUMO

Este trabalho apresenta o estudo da degradação eletroquímica e eletroquímica foto-assistida de efluentes têxteis industriais usando ânodos dimensionalmente estáveis (ADE). As amostras analisadas foram coletadas diretamente do tanque de equalização (efluente bruto) e do tanque final (efluente biologicamente tratado) cedidas pela empresa Toalhas São Carlos, de São Carlos, São Paulo. As degradações foram realizadas em uma célula de fluxo do tipo filtro prensa com eletrodo ADE comercial (composição nominal $Ti/Ti_{0,7}Ru_{0,3}O_2$) sob recirculação constante. A fim de avaliar os melhores parâmetros de degradação, foram estudadas as influências do tipo de eletrólito suporte (NaCl e Na_2SO_4), concentrações de NaCl (0,05 a 0,30 mol L^{-1}), densidade de corrente (10 a 120 mA cm^{-2}) e pH (4, 7, 8, 9 e 12). Após definição dos melhores parâmetros, novas amostras do tanque de equalização foram coletadas, em dias alternados para avaliar a influência da composição do efluente. Ensaios eletroquímicos foto-assistidos foram realizados nas mesmas condições que os ensaios eletroquímicos visando a comparação dos métodos. Caracterizações do ADE foram realizadas por voltametria cíclica na ausência e presença de efluente e de luz. Durante as eletrólises de 2 horas, amostras foram coletadas e analisadas por espectroscopia UV vis, carbono orgânico total (COT) e demanda química de oxigênio (DQO). Análises da formação de subprodutos foram realizadas pelos métodos de fitotoxicidade e organoclorados que mostraram uma maior toxicidade após 10 horas de eletrolise. Avaliação do residual de cloro e cloreto complementaram os estudos. Observou-se que a degradação é mais efetiva pelo método eletroquímico foto-assistido em relação ao método eletroquímico. Também, a adição de NaCl favorece a degradação pela formação de agentes oxidantes, ao contrário do Na_2SO_4. Nas maiores concentrações de NaCl e densidades de corrente implicam em maior remoção de cor e DQO. Contudo no estudo com diferentes valores de pH, os melhores resultados foram em pH mais baixo. Considerando todos os resultados, os melhores parâmetros para degradação de efluentes têxteis industriais foram densidade de corrente de 40 mA cm^{-2}, pH 8, 0,15 mol L^{-1} de NaCl utilizado como eletrólito suporte e degradação com o método eletroquímico foto-assistido em efluente do tanque de equalização (efluente sem tratamento biológico).

ABSTRACT

This study presents the electrochemical and photo-assisted electrochemical degradation of real textile industrial effluent at Dimensionally Stable Anodes (DSA). The effluent samples were collected directly from the mixing tank and from the final effluent discharge after biological treatment. The effluent samples were provided by the company Toalhas São Carlos situated in the city of São Carlos, São Paulo state. The degradation assays were performed in a filter-press cell with a commercial DSA electrode (nominal composition $Ti/Ti_{0,7}Ru_{0,3}O_2$) under constant recirculation. In order to assess the best degradation parameters the influences of the type of electrolyte (NaCl and Na_2SO_4) was studied. NaCl concentrations (0.05 to 0.30 mol L^{-1}), current density (10 a 120 mA cm^{-2}) and pH (4, 7, 8, 9 and 12) were investigated. After defining the best parameters, new effluent samples were collected on alternate days to assess the influence of the effluent composition. Photo-assisted electrochemical tests were performed under the same conditions as the electrochemical tests in order to compare the two methods. Characterizations of the DSA materials were performed by cyclic voltammetry in the absence and presence of wastewater and light. During the 2 h electrolyses, samples were collected and analyzed by UV-vis spectroscopy, total organic carbon (TOC), chemical oxygen demand (COD) and conductivity. Analyses of the formation of degradation products were performed by phytotoxicity tests and AOX analysis. Greater toxicity was observed after 10 hours of electrolysis. Evaluation of residual chlorine and chloride complemented the studies. It was observed that degradation is more effective for the photo-assisted electrochemical method than electrochemical method. Also the addition of NaCl promotes degradation by in-situ generated oxidizing agents. Higher concentrations of NaCl and current densities increased color removal and COD. However in tests with different pH values, the best results were observed at lower pH. Considering all the results, the best parameters for degradation of real textile effluent were current density at 40 mA cm^{-2}, pH 8 and 0.15 mol L^{-1} NaCl used as supporting electrolyte and degradation using the photo-assisted electrochemical method.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Etapas características do processamento a úmido de tecidos de algodão 18

Figura 2 – Esquema generalizado da conversão (6) / combustão (5) eletroquímica de compostos orgânicos com evolução simultânea de oxigênio (3,4): (1) descarga de H_2O, (2) transição de O para OH na estrutura do ânodo de óxido 37

Figura 3 – Fotografia do reservatório com saída lateral (→) para coleta de amostras 47

Figura 4 – Fotografia do sistema eletroquímico: (1) reservatório, (2) bomba elétrica, (3) célula de fluxo, (4) fonte (modo galvanostático) e multímetros 47

Figura 5 – Célula de fluxo do reator eletroquímico: ET/ADE (eletrodo de trabalho ânodo dimensionalmente estável), M (membrana) e CE (contra-eletrodo) 48

Figura 6 – Fotografia da vista geral do sistema empregado para os ensaios de degradação eletroquímica foto-assistida. 49

Figura 7 – Fotografia da célula de fluxo e iluminação UV isolados no interior da caixa de madeira, com ventilação. 50

Figura 8 – Componentes da célula eletroquímica foto-assistida: (a) placa de quartzo, (b) eletrodo de trabalho (ADE), (c) contra eletrodo (malha de titânio), (d) membrana e (e) placas auxiliares. 50

Figura 9 – Fluxograma do processo têxtil com seus despejos característicos e pontos de coletas 51

Figura 10 – Resposta voltamétrica do eletrodo ADE para a solução contendo (—) efluente têxtil *in natura*; (—) 0,1 mol L^{-1} de Na_2SO_4 + efluente têxtil e (----) 0,1 mol L^{-1} de Na_2SO_4, após condicionamento do eletrodo 63

Figura 11 – Remoção de absorbância em 387 e 505 nm do efluente (tanque de equalização) após 120 minutos de degradação eletroquímica (40 mA cm^{-2}) em 0,05 mol L^{-1} com diferentes eletrólitos suporte: (○) NaCl em 505 nm (●) NaCl em 387 nm (□) Na_2SO_4 em 505 nm (■) Na_2SO_4 em 387 nm.....65

Figura 12 – Remoção de absorbância em 387 e 505 nm do efluente (tanque final) após 120 minutos de degradação eletroquímica (40 mA cm^{-2}) em em 0,05 mol L^{-1}

com diferentes eletrólitos suporte: (○) NaCl em 505 nm (●) NaCl em 387 nm (□) Na_2SO_4 em 505 nm (■) Na_2SO_4 em 387 nm. 66
Figura 13 - Remoção de cor em 505 nm do efluente do tanque de equalização após 120 minutos de degradação (40 mA cm^{-2}) com força iônica constante em 0,05 mol L^{-1} em diferentes concentrações de eletrólito suporte: (●) A; (■) B; (□) C; (●) D; (■) E; (○) F; (○) G (Tabela 8, p. 65).....66
Figura 14 - Remoção de cor em 505 nm do efluente do tanque final após 120 minutos de degradação (40 mA cm^{-2}) com força iônica constante em 0,05 mol L^{-1} em diferentes concentrações de eletrólito suporte: (●) A; (■) B; (□) C; (●) D; (■) E; (○) F; (○) G (Tabela 8, p. 65).....67
Figura 15 – Variação de absorbância após 120 minutos de degradação (40 mA cm^{-2}) em diferentes concentrações de NaCl, nos comprimentos de onda: (■) 226 nm; (●) 282 nm; (○) 387 nm; (□) 505 nm. 69
Figura 16 – Espectros de UV vis do efluente após 120 minutos de eletrólise (40 mA cm^{-2}), em diferentes concentrações de NaCl: (—) sem eletrólito suporte; (—) 0,05 mol L^{-1}; (—) 0,01 mol L^{-1}; (—) 0,15 mol L^{-1}; (—) 0,20 mol L^{-1}; (—) 0,30 mol L^{-1}. 70
Figura 17 – Variação de absorbância após 120 minutos de degradação (40 mA cm^{-2}) em diferentes valores de pH, nos comprimentos de onda:(■) 226 nm; (●) 282 nm; (○) 387 nm; (□) 505 nm.....71
Figura 18 – Fotografia das amostras degradadas eletroquimicamente após 0, 15, 30, 60, 90 e 120 minutos, respectivamente em: (a) 10 mA cm^{-2} e (b) 120 mA cm^{-2}.....74
Figura 19 – Concentrações de cloro e cloreto em g L^{-1} do efluente tratado por degradação eletroquímica, variando o tempo de eletrólise (0,15 mol L^{-1} de NaCl, 40 mA cm^{-2} e pH 8).. 79
Figura 20 – Resposta voltamétrica do eletrodo ADE após condicionamento para a solução contendo: (—) efluente têxtil sem presença de luz UV, (----) efluente têxtil com presença de luz UV (----) 0,1 mol.L^{-1} de Na_2SO_4 + efluente têxtil sem presença de luz UV, (—) 0,1 mol.L^{-1} de Na_2SO_4 + efluente têxtil sem presença de luz UV.....82
Figura 21 – Variação de absorbância após 120 minutos de degradação (40 mA cm^{-2}) em diferentes concentrações de eletrólito suporte no comprimento de onda de 282 nm (●) EQF e (○) EQ.....84
Figura 22 – Remoção de Cor (505 nm) em função da densidade de corrente (0,15 mol L^{-1} NaCl e pH 8)em diferentes valores pH: (●) EQ e (●) EQFA. 85

Figura 23 – Remoção de Cor (505 nm) em função da densidade de corrente (0,15 mol L^{-1} NaCl e pH 8)em diferentes valores pH: (●) EQ e (●) EQFA. 86
Figura 24 – Consumo de energia por ordem (kW h m^{-3} $ordem^{-1}$) variando a densidade de corrente (0,15 mol L-1 NaCl e pH 8): (●) EQ e (●) EQFA. 86
Figura 25 – Ensaios de fitotoxicidade com efluente tratado por degradação: (●) EQ e (○) EQFA, variando o tempo de eletrólise (40 mA cm^{-2}, 0,15 mol L^{-}1 NaCl e pH 8)..88
Figura 26 – Formação de AOX em função do tempo de eletrólise (●) EQ e (○) EQFA (40 mA cm^{-2}, 0,15 mol L^{-}1 NaCl e pH 8).....89
Figura 27 – Formação de Cl_2 em função do tempo de eletrólise (●) EQ e (●) EQFA (40 mA cm^{-2}, 0,15 mol L^{-}1 NaCl e pH 8).....90

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Classificação de um corante comercializado 20

Tabela 2 – Porcentagem de corante fixado e lançado no efluente conforme tipo de fibra e corante 21

Tabela 3 – Relação entre carga poluente e DQO dos efluentes têxteis.....24

Tabela 4 – Produtos auxiliares utilizados no processamento têxtil e suas aplicações 25

Tabela 5 – Fonte de contaminação de metais pesados na indústria têxtil 27

Tabela 6 – Limites de padrões para lançamentos de efluentes 29

Tabela 7 – Caracterização das amostras coletadas em diferentes etapas do processo têxtil 52

Tabela 8 – Concentrações molares dos eletrólitos suporte (NaCl e Na_2SO_4) adicionados ao efluente antes das eletrólises e condutividades medidas antes e após 2 horas de degradação eletroquímica (40 mA cm^{-2} e pH 9).....64

Tabela 9 – Redução de cor (505 nm) e consumo energético em função da concentração de NaCl como eletrólito suporte após 120 minutos de eletrólise.....69

Tabela 10 – Remoção de cor, COT e DQO e consumo energético da eletrólise em função do pH inicial (40 mA cm^{-2}).....72

Tabela 11 – Remoção de absorbância e COT em diferentes densidades de corrente e consumo energético da eletrólise..... 73

Tabela 12 – Remoção de cor e COT e DQO e consumo energético em diferentes amostras de efluente têxtil.....75

Tabela 13 – Ensaios de fitotoxicidade com efluente bruto e tratado por degradação eletroquímica, variando o tempo de eletrólise. 76

Tabela 14 – Ensaios de organoclorados (AOX) com efluente tratado por degradação eletroquímica, variando o tempo de eletrólise (0,15 mol L^{-1} de NaCl, 40 mA cm^{-2} e pH 8) ...78

Tabela 15 – Residual de cloro e cloreto do efluente tratado por degradação eletroquímica, variando o tempo de eletrólise (0,15 mol L^{-1} de NaCl, 40 mA cm^{-2} e pH 8) 79

Tabela 16 – Redução de cor, COT e DQO e consumo energético (505 nm) em função da concentração de NaCl como eletrólito suporte após 120 minutos de degradação foto-assistida.....83

INDICE

CAPÍTULO 1 – Introdução.....14

1.1. Considerações Iniciais.....14

1.2. A Indústria Têxtil e Seus Processos.....17

1.2.1. Corantes e Poluição Orgânica.....19

1.2.2. Produtos Auxiliares.....25

1.2.3. Efluentes Têxteis.....26

1.2.4. Legislação Ambiental.....28

1.3. Métodos de Tratamento de Efluentes.....30

1.4.Tratamento Eletroquímico e Eletroquímico Foto-Assistido.....33

1.5. Ânodos Dimensionalmente Estáveis - ADE.....42

1.6. Objetivo Geral e Hipóteses Formuladas.....45

CAPÍTULO 2 – Experimental.....46

2.1. Reator Eletroquímico.....46

2.2. Reator Eletroquímico Foto-Assistido.....49

2.3. Coleta das Amostras.....51

2.4. Caracterização do Eletrodo.....53

2.5. Métodos de Análises.....53

2.6. Ensaios Eletroquímicos e Eletroquímico Foto-Assistidos.....60

CAPÍTULO 3 – Degradação Eletroquímica de Efluentes Têxteis.....61

3.1. Caracterização do Eletrodo.....62

3.2. Efeito do Eletrólito Suporte.....63

3.3. Efeito do pH.....70

3.4. Efeito da Densidade de Corrente 73

3.5. Efeito de Diferentes Amostras 74

3.6. Toxicidade e Formação de Subprodutos 76

3.6.1. Fitotoxicidade 76

3.6.2. Organoclorados 77

3.6.3. Residual de Cloro e Cloreto 78

3.7. Conclusões Parciais 80

CAPÍTULO 4 - Degradação Eletroquímica Foto-Assistida de Efluentes Têxteis 81

4.1. Caracterização do Eletrodo 81

4.2. Efeito do Eletrólito Suporte 82

4.3. Efeito do pH 84

4.4. Efeito da Densidade de Corrente 85

4.5. Efeito de Diferentes Amostras 87

4.6. Toxicidade e Formação de Subprodutos 87

4.6.1. Fitotoxicidade 87

4.6.2. Organoclorados 88

4.6.3. Residual de Cloro e Cloreto 89

4.7. Conclusões Parciais 90

CAPÍTULO 5 – Conclusões 92

BIBLIOGRAFIA 92

CAPÍTULO 1

Introdução

1.1. CONSIDERAÇÕES INICIAIS

O desperdício de água potável é um sério problema mundial. Muitas atividades industriais e agrícolas utilizam água de maneira excessiva. Contudo, as reservas de água doce são limitadas e devem ser protegidas [1]. A disponibilidade de água limpa para as várias necessidades humanas nas próximas décadas representa um enorme desafio a ser superado.

Os problemas causados pela crescente contaminação ambiental vêm despertando interesses de pesquisadores, das autoridades e da população, uma vez que seus efeitos estão cada vez mais presentes no cotidiano. Parte dos efluentes industriais é eliminada em áreas de mananciais afetando lençóis freáticos, córregos e rios.

A indústria têxtil está amplamente presente em todo o mundo. Entre os processos produtivos empregados nesta indústria, a etapa de tingimento, por exemplo, utiliza grande volume de água para tingir, fixar o corante e lavar [2]. Assim a indústria têxtil gera um grande volume de efluentes, os quais, quando não tratados corretamente, podem causar sérios problemas de contaminação ambiental.

Os efluentes têxteis contêm sólidos suspensos, elevada quantidade de sólidos dissolvidos, corantes não reagidos e outros produtos utilizados no processo de fabricação [2]. Esses efluentes são em sua maioria heterogêneos, coloridos, tóxicos e quase sempre resistentes à degradação por métodos de tratamento biológico.

Descargas de corantes têxteis ou produtos de sua degradação podem gerar produtos e subprodutos tóxicos e / ou mutagênicos para a fauna e flora aquáticas [3,4]. Por razões bem conhecidas, tais como a alta toxidez e efeito cumulativo, o controle deve ser rigoroso e esses fatores devem ser considerados para o descarte final, pois essas características acarretam em modificações ambientais. Logo, o desenvolvimento de técnicas apropriadas para o tratamento de efluentes é de extrema importância, sem abrir mão de um processo de conscientização da atividade industrial.

Corantes têxteis são compostos cuja finalidade é conferir cor a fibra, sob condições de processo pré-estabelecidas [5,6]. Cerca de dois mil corantes estão disponíveis para a indústria têxtil [3]. Do ponto de vista ecológico e legislativo, não há regulamentação especifica sobre cor dos efluentes. Contudo, efluentes industriais com corantes são visíveis até mesmo em concentrações menores que 1 mg L^{-1} e a cor pode ser altamente interferente aos processos fotossintéticos naturais nos rios e lagoas [1].

Na área têxtil há necessidade de maiores esforços para desenvolver técnicas e aumentar o conhecimento visando a evitar a poluição ambiental [7]. Há uma enorme variedade de produtos químicos encontrados nestes efluentes, além de variações súbitas de vazão e condições de processo. Quanto à disposição de resíduos industriais, há uma intensa dificuldade devido ao crescente volume gerado,

complexidade e absoluta necessidade em se preservar o meio ambiente. Além disso, os métodos atuais de tratamento são, em geral, custosos e lentos.

Os sistemas de tratamentos utilizados para os efluentes têxteis devem ter como objetivos não somente reduzir a toxicidade e a carga orgânica, mas também atender outras premissas. Um ponto importante a ser considerado é a minimização ou não geração de resíduos desnecessários (por exemplo: lodo). Neste contexto, o tratamento de efluentes têxteis industriais, com a finalidade de gerar uma aplicação viável na indústria, constitui um grande desafio.

O melhoramento dos métodos de tratamento de efluentes é um campo de pesquisa interessante e crescente. A reutilização da água poderia ser viabilizada se, além da degradação da cor, a qualidade do efluente tratado fosse conhecida e adequada. Os estudos de degradação devem destacar a relação custo / benefício de novos tratamentos, os quais podem ser aplicados em conjunto com os tratamentos convencionais, ou em substituição a eles. Com o recrudescimento das legislações ambientais, os tratamentos convencionais poderão se tornar ineficazes / inapropriados. O efluente final deverá chegar a níveis mínimos de poluentes e o lodo deverá ter um descarte adequado. Tudo isso, aumentará o custo desses tratamentos.

Devido a essas implicações ambientais, é relevante o desenvolvimento de novas técnicas, que ao final do ciclo de vida do processo sejam mais econômicas e eficientes.

Assim, o aumento da eficiência poderia ser promovido pela inclusão de processos eletroquímicos, com ou sem foto-assistência. Esses processos eletroquímicos consistem basicamente na eletrólise dos efluentes sendo a foto-assistência relacionada ao efeito de radiação ultravioleta no eletrodo. Os métodos

eletroquímicos fornecem base para métodos ambientalmente compatíveis e sustentáveis para a produção química [8].

1.2. A INDÚSTRIA TÊXTIL E SEUS PROCESSOS

A indústria têxtil tem papel de grande importância na economia de vários países, sendo um dos segmentos de maior tradição dentro do setor industrial. No Brasil desempenha papel relevante no desenvolvimento do país. Em termos produtivos e de número de trabalhadores, é uma das maiores do mundo, incluindo processos industriais com alto grau de automação, e instalações menores, com processos artesanais [9].

Os substratos têxteis podem ser divididos em naturais (algodão, seda, lã, etc.) ou sintéticos (poliéster, poliamida, etc.). A variedade de matérias-prima, corantes e produtos químicos auxiliares, além das constantes alterações nos processos produtivos resultam na geração de diversos produtos finais [10].

Em relação ao meio ambiente, o setor têxtil contribui de maneira significativa para a poluição de rios, e outras reservas de água doce. Em seu processo de fabricação, operações químicas a úmido são necessárias para preparar, limpar, colorir e dar acabamento adequado ao produto final. Isso resulta na geração de grande volume de efluentes. A carga poluidora provém não somente da remoção de impurezas das matérias-primas, como também dos reagentes químicos e corantes residuais utilizados no processamento [11].

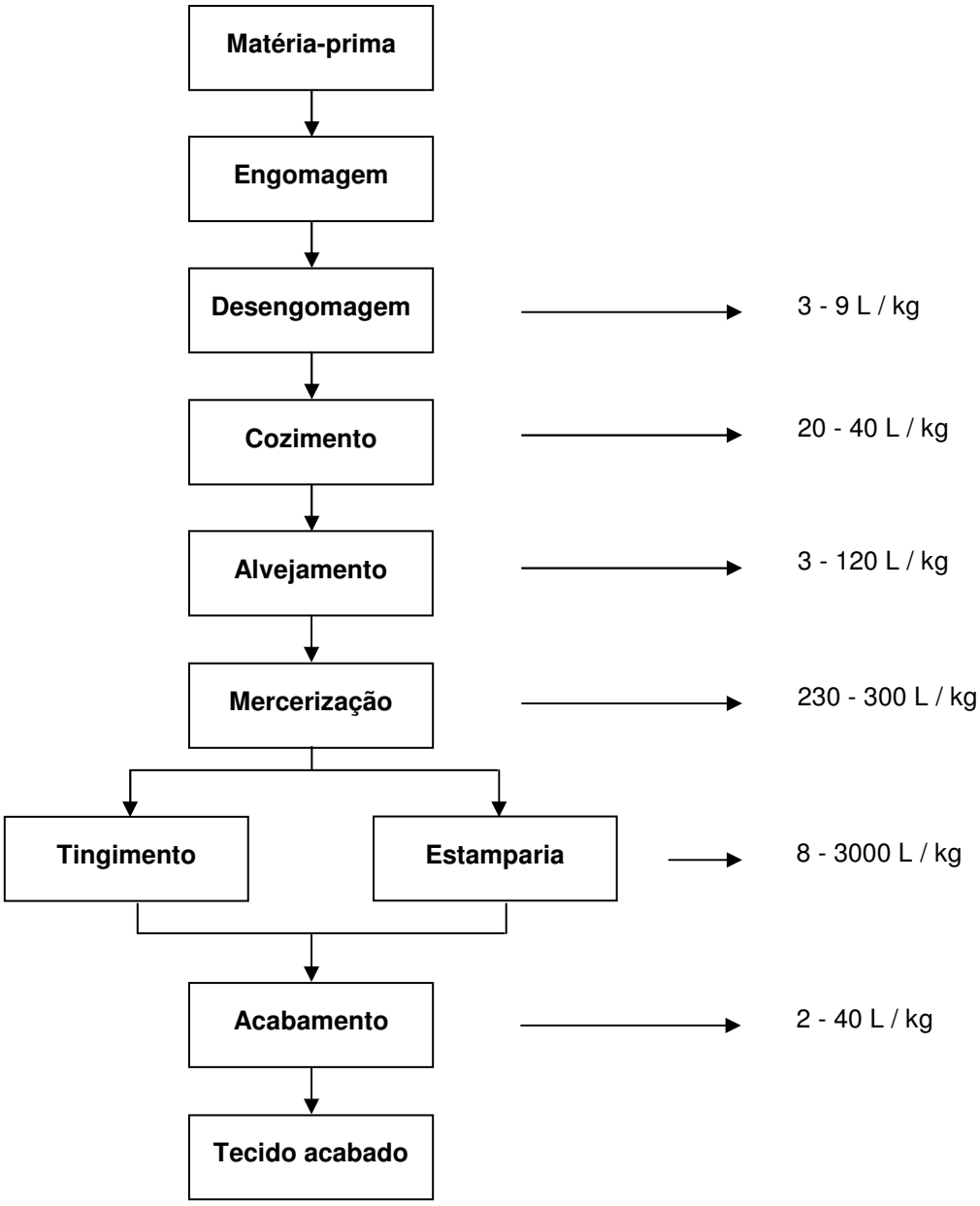

Figura 1 - Etapas características do processamento a úmido de tecidos de algodão (*Fonte: EPA, 1997).*

Os processos da indústria têxtil podem ser descritos de maneira genérica e divididos em algumas etapas: preparação do fio e fiação, engomagem, tecelagem, desengomagem e lavagem, alvejamento, tingimento, estampagem, secagem e acabamento [12]. Na maioria desses processos são gerados resíduos que formam o efluente têxtil.

Na Figura 1 são apresentadas etapas de processamento, realizadas a úmido em tecidos de algodão, relacionando-as ao consumo de água em litros por quilo e substrato processado [13].

A água é utilizada em quase todas as etapas. No tingimento e acabamento ocorre o maior consumo. O processo de tingimento é um dos fatores de sucesso comercial para os produtos têxteis. Neste processo, além de grande quantidade de água, são adicionados corantes e diversos produtos químicos auxiliares. A tecnologia de tingimento consiste em diversas etapas que são escolhidas de acordo com a natureza da fibra (substrato), características estruturais, classificação e disponibilidade de corante para aplicação, propriedades de fixação compatíveis com a finalidade do produto e considerações econômicas [14].

1.2.1. Corantes e Poluição Orgânica

Os corantes são substâncias orgânicas com alto grau de coloração. Impregnam os substratos têxteis, reagindo com o material. São moléculas orgânicas são altamente estruturadas e de difícil degradação biológica, normalmente aplicados em solução, os quais se fixam aos substratos. Sua concentração é menor do que outros produtos químicos encontrados nos efluentes, mas sua cor é visível em baixas concentrações [6].

Atualmente todos os corantes e pigmentos comerciais são sintéticos, com exceção de alguns pigmentos orgânicos [10]. O Brasil utiliza principalmente corantes reativos (fibras celulósicas), correspondendo a 57% do mercado, seguidos pelos corantes dispersos (fibras sintéticas), como por exemplo, poliéster, com 35% [5].

Tabela 1 - Classificação de um corante comercializado

Critério	Dados
Tipo de corante	Disperso Antraquinona
Nome sistemático	1 - (2-Hidroxietilamino)-4-metilaminoantraquinona
Nome comum:	Fast Blue FFR
Nomes comerciais	Altocyl Brilliant-Blue B; Artisil Direct Blue BSQ; Cibacete Brilliant Blue BG; Calcosyn Sapphire Blue R
CI nome	Disperse Blue BG
CI número	61505

Fonte: Colour Index.

O mesmo tipo de corante pode ter diferentes nomenclaturas, isto porque os corantes podem ser classificados pela estrutura química ou pelo modo de fixação ao substrato, resultando na complexidade da literatura sobre os corantes [14-16]. Muitos corantes possuem ainda estrutura e origens complexas, elaborados para propiciar alto grau de fixação, resistirem quando expostos à luz, ao suor, a lavagem, a agentes oxidantes, etc., sendo assim, difíceis também de serem degradados [17,18].

Para identificar os mesmos corantes, comercializados com diferentes nomes, utiliza-se o *Colour Index* (CI), que contém uma lista de nomes e números que designam cada tipo. Os números são atribuídos quando a estrutura química é definida e conhecida [19] como, por exemplo, na Tabela 1.

No Colour Index, os corantes e pigmentos podem ser classificados de acordo com a classe química a que pertencem e com as aplicações a que se destinam [19].

Tabela 2 - Porcentagem de corante fixado e lançado no efluente conforme tipo de fibra e corante

Classe de Corante	Tipo de Fibra	Grau de Fixação (%)	Perdas para o Efluente (%)
Ácidos	Poliamida	89 – 95	5 – 11
Diretos	Celulose	70 – 95	5 – 30
Dispersos	Poliéster	90 – 100	0 – 10
Reativos	Celulose	60 – 70	30 – 40
Sulfurosos	Celulose	60 – 90	10 – 40

Fonte: Adaptado de Ramos, 2002.

Devido ao problema de baixa eficiência de agregação dos corantes a fibra, os corantes não são completamente fixados [20,21]. Cerca de 20% das mais de 700.000 toneladas de corantes e pigmentos produzidas por ano, são descartadas em efluentes durante o processo produtivo [22]. Estes podem ser lançados no meio ambiente se o método de tratamento não for eficiente para degradar estruturas complexas e a diversificação da matriz durante o tingimento. Na tabela 2 encontram-se alguns valores estimados para o percentual de corante fixado de acordo com o tipo de fibra, para alguns dos principais tipos de corantes [23].

A molécula de corante utilizada em tingimentos pode ser dividida em duas partes principais: o grupo cromóforo e a estrutura responsável pela fixação na fibra (estruturas aromáticas que absorvem luz visível e fixam os corantes a fibra, respectivamente). O grupo cromóforo mais comum é o azo (-N=N-), representando 60% dos corantes atualmente [19] e o segundo grupo mais importante é o antraquinona [3].

A classificação dos corantes pode ser realizada de acordo com o modo de fixação, seguindo quatro tipos de interações: iônicas (interação mútua entre centro positivo de grupos amino e carboxilatos da fibra e a carga iônica do corante), Van der

Waals (interação proveniente da aproximação máxima entre orbitais π do corante e da molécula da fibra, ancoradas por afinidade), ligações de hidrogênio (ligação entre átomos de hidrogênio covalentemente ligados no corante e par de elétrons livres de átomos doadores no centro das fibras) e covalentes (ligação entre a molécula de corante contendo grupo reativo e resíduo nucleofílico da fibra) [14,20] ou pelo grupo funcional que atua como cromóforo (azo, antraquinona, indigóide, xanteno, etc.) [3]. Considerando o tipo de fibra que será tingida (algodão, poliéster, lã, etc.), o corante pode ser classificado pelos métodos de aplicação, ou seja, pela maneira na qual o corante será fixado à fibra (direto, disperso, reativo, ácidos, etc.).

Os principais corantes do ponto de vista de tinturarias são: reativos, ácidos, básicos, diretos, a cuba, azóicos, ao enxofre, dispersos, complexos metálicos branqueadores e pigmentos [15,18,24]. De acordo com o tipo de material a ser tingido, esses corantes possuem características químicas variadas. Em uma mesma etapa de tingimento podem ser usados mais de um tipo de corante, pertencentes a classes diferentes, resultando em grande variabilidade.

Os corantes reativos reagem com as fibras formando ligação covalente. Podem ser aplicados em fibras celulósicas, lã ou seda. São os corantes mais aplicados principalmente pela velocidade de tingimento, excelente solidez, facilidade de operação e baixo custo de energia aplicada. O maior problema está na competição entre reação com o substrato e a reação do corante com a água. A taxa de fixação é de 60 a 70% [4,25]. Os corantes ácidos são assim chamados, pois possuem grupos sulfônicos em sua estrutura. São solúveis em água e aplicados em lã, seda, nylon e fibras acrílicas modificadas e possuem ampla faixa de coloração e fixação. Ao contrário dos corantes ácidos, os corantes básicos possuem baixa fixação,

empregados em fibras naturais e contribuem com despejos alcalinos para as estações de efluentes [14].

Corantes dispersos são pigmentos, portanto insolúveis em água, o que resulta em mais de 20% de perda na etapa de tingimento [19]. São aplicados em poliéster, nylon e acrílicos sob a forma dispersa. Já os corantes diretos, ou substantivos são aplicados em banhos neutros, à temperatura de ebulição, com adição de eletrólitos para migração do corante na fibra, e possuem alto grau de exaustão, porém sua solidez é extremamente baixa.

Uma classe muito importante são os corantes a cuba, aplicados em algodão. Praticamente insolúveis em água, são reduzidos em solução alcalina, transformando em forma solúvel. Posteriormente a oxidação regenera a forma original fornecendo assim alta solidez. Os corantes azóicos, empregados em fibras celulósicas, apresentam difícil remoção no tratamento de efluentes. São compostos que apresentam o grupo azo em sua composição e reagem principalmente com grupos benzeno e naftaleno, podendo formar compostos tóxicos e aminas aromáticas durante o processo [14,19].

Corantes ao enxofre são empregados para obtenção de cor preta em fibras celulósicas. Produzem odor desagradável para o efluente e dificultam a retirada da cor do mesmo. Os complexos metálicos possuem desvantagem ecológica, associada ao alto grau do conteúdo de cromo nas águas de rejeito. Essa classe de corantes tinge principalmente fibras protéicas e poliamida [19].

Tabela 3 - Relação entre carga poluente e DQO dos efluentes têxteis

Produto Auxiliar	% sobre a DQO total
Agentes de engomagem	57
Molhantes de detergentes	18
Auxiliares de tingimento	07
Ácidos Orgânicos	07
Preparo na fiação	05
Redutores	03
Outros	03

Fonte: Silva Filho, 1994.

Com todas as características desejáveis aos corantes: estabilidade química, elevada solidez, entre outras, há intensa cobrança dos fabricantes pelo desenvolvimento de corantes que possam ser aplicados utilizando menor quantidade de produtos químicos auxiliares de forma a reduzir os problemas ambientais gerados pelos efluentes têxteis [19,26].

Na indústria têxtil os processos são muito variáveis: pode haver mudança de cor, pH e temperatura, associados à alteração dos índices de DQO, sais dissolvidos e metais pesados presentes. A carga poluente de efluentes têxteis tem DQO média de 1.700 mg L^{-1}. Os auxiliares de tingimento, agentes de engomagem, tensoativos entre outros, somam 89% sobre a DQO total [27], conforme Tabela 3.

De acordo com o processo, os indicadores de que a indústria têxtil gera excessiva carga poluidora são o grande volume gerado e a complexa composição dos efluentes [19]. Com isso, deve-se controlar o efluente bruto, caracterizando-o, realizar o monitoramento constante de sistemas de tratamento, além de investigar e desenvolver novos processos para evitar a contaminação do meio ambiente.

Tabela 4 - Produtos auxiliares utilizados no processamento têxtil e suas aplicações

Produto Auxiliar	Aplicação
Carriers Metilnaftaleno, benzoato de butila ácido benzóico, entre outros.	Tinturaria Estamparia
Hidrocarbonetos alifáticos clorados Tricloroetileno	Agentes de limpeza Solventes para remoção de manchas
Pentaclorofenol	Estamparia Preservante na engomagem Espessante
Fenol	Estamparia
Dietileno glicol	Estamparia Solvente
Formaldeído	Acabamentos resinados Solvente
Querosene	Estamparia Solvente
Acriloamida	Estamparia Espessante
Polímeros fluorocarbonados Álcool isopropilico	Acabamento químico
Xileno	Estamparia
Tolueno Butanona	Processos de revestimentos

Fonte: Guise, 2003.

1.2.2. Produtos Auxiliares

Os produtos auxiliares das indústrias têxteis são os produtos químicos utilizados durante algum processo para melhorar sua eficiência. Eles prepararam o substrato para o tingimento em processos como lavagem e desengomagem; alteraram as condições durante o tingimento como equalização, e estabilização do

meio reacional; promovem melhor acabamento como antimofo, antichamas, etc. ou ainda melhoram a solidez dos tintos e estampados [28]. Na Tabela 4 estão relacionados alguns produtos auxiliares utilizados.

1.2.3. Efluentes Têxteis

A água é o produto auxiliar mais utilizado na indústria têxtil [19]. As etapas de preparação (engomagem e desengomagem) e acabamento (tingimento, estamparia e lavagem) são as principais responsáveis pela geração de resíduos nos efluentes líquidos das indústrias têxteis [3].

Perante a diversidade de processos, os efluentes gerados são complexos e apresentam carga orgânica alta, pH alcalino, coloração variada, altas concentrações de organoclorados, sulfitos e metais pesados devido aos corantes e produtos auxiliares adicionados [29]. Assim, os contaminantes têxteis são difíceis de identificar, devido à falta de informação sobre a toxicidade e exata composição de corantes e auxiliares [30]. Quase todo o efluente gerado é descartado em esgoto urbano, onde são tratados, ou descartados nos leitos dos rios, após tratamento prévio na indústria [31].

Os corantes que contém metais pesados têm sido substituídos por outros, de forma a evitar seu uso [31]. Entre todas as classes de corantes, o que mais apresenta toxicidade é o grupo azo, pois pode sofrer clivagem redutiva nos anéis aromáticos e conseqüente formação de aminas aromáticas, com potencial carcinogênico e mutagênico [32]. Alguns pesquisadores afirmam que a toxicidade dos efluentes têxteis só existe se nele houver altas concentrações de corantes e de compostos organoclorados [10].

Tabela 5 - Fonte de contaminação de metais pesados na indústria têxtil

Fonte de Contaminação	Metal
Fibras e água industrial	Arsênio
Impurezas de sais	Cádmio
Corante	Cromo Cobalto Níquel
Corante, água industrial e fibras	Cobre
Corante e tubulação	Chumbo
Auxiliares têxteis de acabamento	Estanho
Corantes e impurezas químicas	Mercúrio
Fibras	Titânio
Corante, impurezas químicas, água industrial e tubulação	Zinco

Fonte: Carreira, 2006.

Muitas substâncias são produzidas e introduzidas nos ecossistemas aquáticos, podendo atuar na disponibilidade de oxigênio dissolvido ou agir diretamente pela toxicidade desses compostos [33]. A toxicidade dos efluentes têxteis é uma questão relevante, principalmente quando se faz uso de corantes e produtos auxiliares contendo metais pesados, fenóis, solventes aromáticos, enxofre ou produtos não degradáveis. Está relacionada com a presença de compostos resistentes a tratamentos biológicos [19].

A presença de metais pesados, atribuída aos corantes, fibras ou produtos auxiliares, pode inibir a ação de microorganismos e interferir diretamente no tratamento. [19]. A tabela 5 apresenta a relação de alguns metais que podem estar presentes no processo têxtil [10].

1.2.4. Legislação Ambiental

Estudos indicam que aproximadamente 20% da cor introduzida no meio ambiente são de responsabilidade da indústria têxtil. Mesmo não havendo restrições para a concentração de corantes, a descarga desse tipo de efluente não deve provocar coloração no corpo receptor [34].

A Resolução 357 do CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente descreve as condições e padrões de lançamento de efluentes, onde se podem relacionar os efluentes têxteis [35]:

- 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;
- Nas águas de classe especial é vedado o lançamento de efluentes industriais, mesmo que tratados;
- Nas demais classes de água, o lançamento de efluentes deverá, simultaneamente: atender às condições e padrões de lançamento de efluentes, e não ocasionar a ultrapassagem das condições e padrões de qualidade de água;
- O efluente não deverá causar ou possuir potencial para causar efeitos tóxicos aos organismos aquáticos no corpo receptor, de acordo com os critérios de toxicidade estabelecidos pelo órgão ambiental competente;
- Na classe II não será permitida presença de corantes artificiais que não possam ser eliminados por coagulação, sedimentação e filtração convencional.

Os limites de padrões de lançamentos são mostrados na Tabela 6. Apresentada a legislação estadual nº. 8.468, de 08/09/1976 e decreto estadual 15.425 de 23/07/1980, em comparação com a Resolução 357 do CONAMA.

Tabela 6 - Limites de padrões para lançamentos de efluentes

Parâmetro	Unidade	Resolução CONAMA n° 357 de 17/03/2005	Decreto Estadual n° 15.425 de 23/07/1980
pH	-	Entre 5 e 9	Entre 5 e 9
Temperatura	°C	Inferior a 40	Inferior a 40
Materiais sedimentáveis	mL/L	1,0	1,0
Óleos minerais	mg/L	20	20
Óleos vegetais e gorduras animais	mg/L	50	30
Materiais flutuantes	-	Ausência	Ausência
Arsênio total	mg/L	0,5	0,2
Bário total	mg/L	5,0	5,0
Boro total	mg/L	5,0	5,0
Cádmio total	mg/L	0,2	0,2
Chumbo total	mg/L	0,5	0,5
Cianeto total	mg/L	0,2	0,2
Cobre total	mg/L	1,0	1,0
Cromo total	mg/L	0,5	5,0
Estanho total	mg/L	4,0	4,0
Ferro dissolvido	mg/L	15,0	15,0
Fluoreto total	mg/L	10,0	10,0
Manganês dissolvido	mg/L	1,0	1,0
Mercúrio total	mg/L	0,01	0,01
Níquel total	mg/L	2,0	2,0
Nitrogênio amoniacal total	mg/L	20,0	10,0
Prata total	mg/L	0,1	0,02
Selênio total	mg/L	0,30	0,02
Sulfeto	mg/L	1,0	1,0
Zinco total	mg/L	5,0	1,0
Clorofórmio	mg/L	1,0	0,05
Dicloroetano	mg/L	1,0	0,05
Fenóis totais	mg/L	0,5	0,2
Tetracloreto de carbono	mg/L	1,0	0,05
Tricloroetano	mg/L	1,0	0,05

Fonte: CONAMA (2005) e Decreto Estadual (1980)

1.3. MÉTODOS DE TRATAMENTO DE EFLUENTES

Muitos estudos têm sido realizados para o desenvolvimento de tecnologias buscando minimizar o volume e a toxicidade dos efluentes da indústria têxtil, permitindo, não somente a remoção de substâncias contaminantes, mas também sua completa mineralização [19]. A seleção do método baseia-se na composição e natureza da solução a ser tratada, custo, seletividade do método e estabilidade dos materiais utilizados no processo [19,34].

Para eliminar o corante dos efluentes, e reduzir suas conseqüências ecológicas, muitas técnicas foram aplicadas [4,36-41]. Na indústria têxtil especificamente, o tratamento de efluentes consiste na aplicação conjunta dos métodos de coagulação química, tratamento biológico seguido, na maioria dos casos, pela adsorção por carbono ativado [2,4,36]

Tradicionalmente, os métodos de tratamento de efluentes são físicos, químicos e biológicos [3,19]. Os tratamentos físicos baseiam-se na remoção de sólidos suspensos por gradeamento, peneiramento, filtração, equalização, floculação, flotação e decantação. Estas técnicas apresentam elevada eficiência na remoção de material particulado. Contudo, são deficientes na remoção de cor e compostos orgânicos [3,36]. Além das desvantagens isoladas em cada processo físico, ainda existe o inconveniente de não serem processos destrutivos, e o volume de resíduo necessita de um lugar para disposição.

Os processos químicos são assim definidos por utilizarem reagentes químicos, tais como agente de coagulação e oxidantes. Os principais processos químicos são: adsorção por carvão ativado, precipitação, incineração, coagulação e oxidação [3,4,14], sendo que o processo de adsorção por carvão ativado apresenta uma eficiência significativa para adsorver solventes orgânicos, compostos de alto peso

molecular e metais pesados [3]. Porém, para corantes de caráter catiônico apresenta uma limitação, devido a superfície do carvão ser carregada positivamente.

A precipitação consiste na alteração do equilíbrio iônico de um composto metálico [3], adicionando coagulante, para formar precipitado insolúvel. Este método permite apenas a mudança de fase dos compostos, não eliminando completamente o problema [4]. Já a coagulação é um processo de desestabilização das partículas coloidais, a fim de que possam se agrupar e serem eliminadas na floculação.

A incineração possui alto custo, e pode levar a formação de compostos mais tóxicos que a substância tratada. Finalmente, a oxidação é um processo eficiente, mas possui o inconveniente de aumentar a toxicidade de alguns intermediários de reação. O cloro, por exemplo, é um agente oxidante mais barato, mas em certas situações podem formar subprodutos, como compostos organoclorados. Em geral, os processos químicos utilizados são, na maioria, caros, perigosos e poluentes, impróprios, ou aplicados somente como etapa preliminar do tratamento [4,36].

O método biológico é o mais utilizado para tratamento de efluentes têxteis, pois apresenta baixo custo. Sua aplicação varia em função da legislação ambiental que determina as características preponderantes atribuídas ao corpo receptor [42]. O método consiste em remover a matéria orgânica dissolvida ou em suspensão, visando à formação de lodo. Os principais processos biológicos são: lagoas anaeróbias e fotossintéticas, aeróbios (lodo ativado), facultativos (biofilme) e processos anaeróbios em lagoas anaeróbias e biodigestores. Porém o método apresenta algumas desvantagens [43]:

- Na maioria das aplicações são utilizadas grandes áreas físicas;
- Tempo prolongado para tratar totalmente o efluente, associado a custos para manter esses sistemas operando por um longo tempo, que é aumentado e

dependente de uma série de fatores externos (por exemplo: chuva e intempéries climáticas);

- O efluente pode ser parcialmente biodegradável e, neste caso, há a necessidade de um tratamento prévio ou posterior para adequá-lo;
- Acúmulo de lodo que, por conter elevado teor de corantes absorvidos, impede seu reaproveitamento [4];
- Baixa eficiência de degradação de cor por causa da presença de corantes de alto peso molecular inertes biologicamente.

A combinação dos métodos de tratamento de efluentes depende basicamente das características do efluente, qualidade requerida após o tratamento e o custo total do processo [3]

Muitos trabalhos realizados propõem métodos para tratamento de efluentes têxteis [1,2,44-46]. Nestes foram estudados métodos alternativos de oxidação como o ozonização, oxidação fotocatalítica [47], oxidação eletroquímica [40,41,46,48-50], degradação aeróbia / anaeróbia, coagulação e floculação e também processos fotoquímicos [1,38,51]. Outras técnicas incluindo radiação e descolorização com ozônio em combinação com H_2O_2 [37,52,53] também foram empregadas. Alguns métodos de oxidação em pequena escala utilizam o reagente de Fenton [1,45], o qual tem custos mais baixos em comparação com o processo do ozônio no tratamento de corantes líquidos [54]. O processo de ozonização foi aplicado para a remoção da cor e de DQO [34], mostrando menos remoção de DQO quando comparado a outros processos, além disso, apresenta o inconveniente do aumento da toxicidade do efluente, pela formação de subprodutos de reação [4].

1.4. TRATAMENTO ELETROQUÍMICO E ELETROQUÍMICO FOTO-ASSISTIDO

A grande diversidade e complexidade, aliada as imposições de legislação que exigem tratamentos eficientes, têm levado ao desenvolvimento de novas tecnologias, que buscam um melhor tratamento dos efluentes, considerando custos, tempo e eficiência do processo para eliminar a contaminação e reutilizar a água [7]. Essas tecnologias são alternativas para os inúmeros problemas ambientais, ocasionados pela atividade industrial.

O estudo de aplicação de técnicas eletroquímicas no tratamento terciário dos efluentes, para eliminação de cor, tem aumentado nos últimos anos [45,50-54]. Essas técnicas fornecem uma base para métodos ambientalmente compatíveis e podem oferecer opções viáveis para resolver problemas de contaminação.

O método eletroquímico consiste basicamente na eletrólise do efluente, com um potencial que seja capaz de oxidar ou reduzir substratos de interesse, transformando os poluentes em substâncias mais simples, e às vezes até a completa mineralização. Além disto, a adição de reagentes químicos é normalmente limitada à adição de substâncias que elevam a condutividade do meio - os chamados eletrólitos suporte. Com a utilização de um material eletródico adequado, a técnica eletroquímica previne a formação de lodo, além de que os parâmetros operacionais (corrente e potencial) podem ser controlados, facilitando a automação do sistema [55,56].

Dentre as características a se considerar nos processos eletroquímicos, as seguintes são vantajosas:

Eficiência de energia

- Geralmente operam à temperatura ambiente comparadas aos processos equivalentes não eletroquímicos (em particular incineração térmica). Há, portanto, redução do risco de corrosão, de falha material e liberação acidental [57,58];
- Os potenciais podem ser controlados. Os eletrodos e células são projetados de forma a minimizar as perdas de energia frente à má distribuição de corrente, quedas de corrente e reações laterais. A escolha do material eletródico pode garantir uma alta eficiência catalítica e menor custo operacional [58];

Facilidade para automação

- As oxidações, diretas ou indiretas, e reduções, separações de fase, concentrações ou diluições podem ser realizadas nos diversos poluentes (gases, líquidos e sólidos). Também podem ser tratadas pequenas ou grandes quantidades de efluentes [58];
- Sistemas inerentes de variáveis de processos eletroquímicos podem ser apropriados para facilitar o processo.

Comparando com os métodos de tratamentos convencionais: físicos, químicos, biológicos, ou ainda métodos combinados, os processos eletroquímicos apresentam algumas vantagens no tratamento de efluentes têxteis [8]:

- Os sistemas ocupam uma área substancialmente menor;
- Podem ser utilizados como tratamento pré ou pós emergente ao tratamento biológico, na decomposição dos poluentes orgânicos.

O tratamento eletroquímico assistido fotoquimicamente também é uma alternativa. A aplicação de tecnologias por radiação UV no tratamento de águas residuais para consumo humano remota ao inicio do século XX [19]. O potencial efeito sinergético devido à associação de fontes de radiação UV e UV-vis, com

adição de químicos oxidantes está entre os atuais processos de oxidação avançada (POA). Os processos fotoquímicos para degradação de efluentes ainda não são aplicados em processos de larga escala, mas somada ao processo eletroquímico tem se mostrado eficientes [19].

Apesar das vantagens, os processos eletroquímicos ainda são pouco empregados devido ao custo mais elevado, quando comparados aos processos biológicos de tratamento.

Na literatura, diversos estudos podem ser encontrados. Pesquisadores estudaram a viabilidade da degradação eletroquímica de efluentes têxteis usando diferentes materiais de eletrodo para o tratamento [40,45,59]. A degradação eletroquímica de corantes foi estudada utilizando eletrodos ADE [8,60-63], eletrodo de platina [64], eletrodos de diamante e de ligas metálicas [65], eletrodos de diamante dopados com boro [66], e eletrodos do carbono [48]. Outro eletrodo que se mostrou eficiente foi o eletrodo de fibra do carbono cujo desempenho é comparável com o reagente de Fenton [1]. Também, utilizou-se a degradação eletroquímica e eletroquímica foto-assistida, confirmando os efeitos sinérgicos, para melhorar a eficiência da degradação de corantes [22,34,38,41,48,50,61,64,67-69].

Reatores eletroquímicos e células podem ser classificados em dois grupos: dividido ou não dividido, ou seja, se há ou não uma separação entre os compartimentos anódico e catódico. Eles também podem ser classificados pelo regime de operação (contínuo ou descontínuo). Fatores importantes para o desenho de um reator eletroquímico são [70]:

- Produtividade;
- Fornecimento de energia e tensão na célula;

- Fatores operacionais do reator: controle de temperatura, hidrodinâmica e controle de massa;
- Eletrodos, membranas e outros materiais.

A oxidação eletroquímica de compostos orgânicos pode ocorrer direta ou indiretamente [70. 71]. Oxidação eletroquímica direta é quando há oxidação na superfície do eletrodo (ânodo com alta atividade catalítica). Envolve a transferência direta de elétrons ou ainda a reação com radicais, que estão adsorvidos na superfície do eletrodo.

No caso de oxidação indireta, a reação ocorre com espécies que são geradas eletroquimicamente e que são capazes de oxidar os poluentes orgânicos no seio da solução. A principal diferença é o caminho pelo qual o agente oxidante é gerado. Pode ser por simples adição ou pela geração *in situ* [72].

Na eletrólise direta, a taxa de oxidação é dependente da atividade do eletrodo, taxa de difusão dos poluentes e densidade de corrente. Assim as propriedades para um ânodo adequado são: alto sobrepotencial de oxigênio e estabilidade a corrosão [58]. Por outro lado, temperatura, pH e taxa de difusão de oxidantes gerados determinam a taxa de oxidação na eletrólise indireta [73].

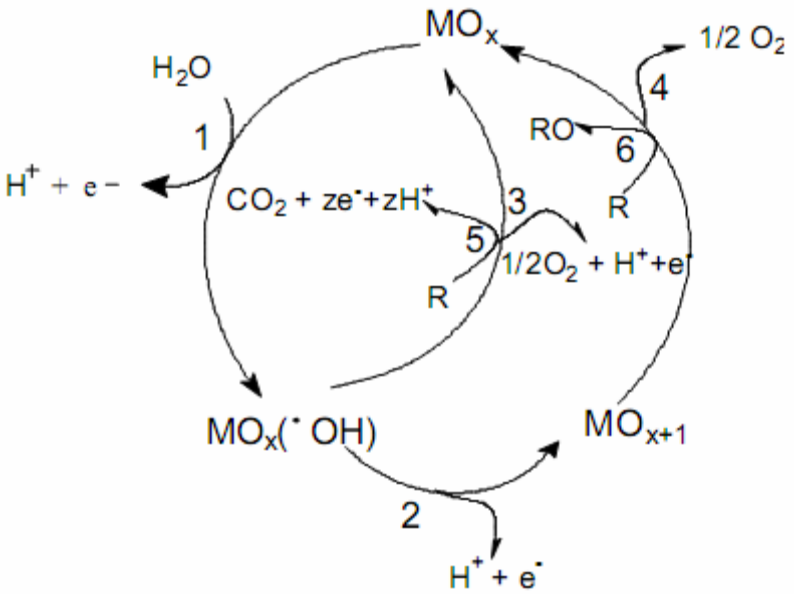

Figura 2 - Esquema generalizado da conversão (6) / combustão (5) eletroquímica de compostos orgânicos com evolução simultânea de oxigênio (3,4): (1) descarga de H_2O, (2) transição de O para OH na estrutura do ânodo de óxido [74,75].

A Figura 2 mostra o mecanismo de oxidação eletroquímica de compostos orgânicos em soluções aquosas, proposto por Comminellis. Este mecanismo considera a natureza do material eletródico e a oxidação das substâncias orgânicas ocorrendo, simultaneamente com o desprendimento de oxigênio (RDO) [8,74,75].

Primeiramente os radicais hidroxilas são formados no ânodo pela descarga de H_2O (eletrólise anódica) em meio ácido ou HO^- em meio alcalino (equação 1), sendo adsorvidos nos sítios M. Onde, MO_x é o óxido em seu estado normal, e o potencial de redução padrão de •OH é 2,8 eV, que o torna mais forte oxidante que o ozônio (2,07 eV) ou um átomo de oxigênio (2,42 eV):

$$MO_x + H_2O \rightarrow MO_x(\bullet OH) + H^+ + e^- \quad (1)$$

Em seguida, o mecanismo depende da natureza do eletrodo. Para óxidos que não possuem estado de oxidação maiores, o sítio $MO_x(\bullet OH)$ torna-se uma espécie catalítica. Desta forma, o oxigênio pode ser desprendido (equação 2), ou reage com espécies no meio reacional (equação 3):

$$MO_x(\bullet OH) \rightarrow \frac{1}{2} O_2 + MO_x + H^+ + e^- \quad (2)$$

$$MO_x(\bullet OH) + R \rightarrow CO_2 + MO_x + H^+ + e^- \quad (3)$$

Esse tipo de comportamento em um eletrodo o caracteriza como “não ativo”. Esta denominação se dá pela falta de interação do radical hidroxila adsorvido com a superfície do eletrodo (oxigênio fisicamente adsorvido). A geração *in situ* de um agente oxidante também é obtida com outros eletrodos, como no caso de β-PbO_2 que permite a geração de ozônio [76,77]. Portanto, se o óxido pode formar estados de oxidação superiores, interagindo com o oxigênio já presente no ânodo, a seguinte reação (equação 4) poderá ocorrer:

$$MO_x(\bullet OH) \rightarrow MO_{x+1} + H^+ + e^- \quad (4)$$

Neste caso, o estado elevado do óxido será a espécie catalítica que leva ao desprendimento de oxigênio (equação 5), ou reage com espécies no meio reacional (equação 6):

$$MO_{x+1} \rightarrow \frac{1}{2} O_2 + MO_x \quad (5)$$

$$MO_{x+1} + R \rightarrow RO + MO_x \quad (6)$$

Os eletrodos que apresentam estados de oxidação superiores são chamados “ativos”. Esta denominação se dá pela interação do radical •OH com a superfície do eletrodo (oxigênio quimicamente adsorvido). São exemplos de eletrodos ativos os ADE de RuO_2 e IrO_2. Quando o objetivo é a combustão completa para CO_2, um eletrodo não-ativo é atraente. Por outro lado, se for necessário à produção seletiva de um composto em particular, um eletrodo “ativo” é o mais apropriado. Também é mais apropriado o eletrodo “ativo” para uma degradação eletroquímica parcial de um composto orgânico de águas residuais [8,72].

Para as espécies de oxidação seletiva, a concentração de radicais hidroxilas adsorvido na superfície do ânodo deve ser praticamente zero. Para satisfazer esta

condição, a taxa de passagem de oxigênio para o óxido (equação 4) deve ser muito mais rápido do que a taxa de formação de radicais hidroxila (equação 1) [75].

A eficiência da corrente depende da velocidade relativa da oxidação seletiva de compostos orgânicos (equação 6) e a velocidade de evolução de oxigênio (reação secundária) para decomposição de óxidos superiores. Altas eficiências de correntes podem ser obtidas com compostos orgânicos reativos e ânodos de baixa velocidade de decomposição de seus óxidos. Para a combustão de compostos orgânicos, deve estar presente uma alta concentração de radicais hidroxila na superfície anódica equação 1 > equação 2.

A oxidação por espécies geradas no ânodo pode ser uma ajuda de suma importância para o tratamento de efluentes contendo cloretos e compostos clorados. Se a espécie gerada for cloro livre ou cloro monoatômico, esta reage com a espécie orgânica dissolvida, ou com os intermediários da oxidação. Quando, porém, compostos formados (ex. halogenados) são mais tóxicos do que seus antecessores, a oxidação com cloro é inaceitável. Neste caso, os catalisadores pobres para a evolução de cloro (óxido de estanho) devem ser usados como material anódico [70].

Na oxidação indireta, cloreto de sódio ou potássio é adicionado ao efluente para melhor a condutividade e gerar íons hipoclorito, aumentando a eficiência da degradação [73,78]. A reação de oxidação anódica de íons cloreto para formar cloro ($E° = +1,63$ V) é dada como (equação 7):

$$2Cl^- \rightarrow Cl_2 + 2e^- \qquad (7)$$

O cloro reage formando ácido hipocloroso (equação 8), que se dissocia em hipoclorito ($E° = +0,90$ V) atuando como o principal agente oxidante na degradação do efluente (Equação 9) [73,78]:

$$Cl_2 + H_2O \rightarrow H^+ + Cl^- + HOCl \qquad (8)$$

$$HOCl \leftrightarrow H^+ + OCl^- \quad (9)$$

Quando o NaCl está presente no efluente, ou é utilizado como eletrólito suporte, íons Cl^- podem reagir com MOx(•OH) para formar radicais •OCl adsorvidos (equação 10):

$$MO_x(\bullet OH) + Cl^- \rightarrow MO_x(\bullet OCl) + H^+ + 2e^- \quad (10)$$

Além disso, na presença do íon Cl^-, os radicais hipoclorito adsorvidos podem interagir com o oxigênio presente no ânodo para formar óxido de maior estado de oxidação (equação 11) e simultaneamente reagir com íons cloreto para gerar oxigênio ativo e cloro de acordo com a reação (equação 12):

$$MO_x(\bullet OCl) + Cl^- \rightarrow MO_{x+1} + Cl_2 + e^- \quad (11)$$

$$MO_x(\bullet OCl) + Cl^- \rightarrow MO_x + \tfrac{1}{2} O_2 + \tfrac{1}{2} Cl_2 + e^- \quad (12)$$

A função do hipoclorito de tratamento eletroquímico de efluentes contendo corantes, com geração de cloro é (equação 13):

$$\text{Efluente} + OCl^- \rightarrow CO_2 + H_2O + Cl^- + \text{Subprodutos} \quad (13)$$

Se as moléculas de corante do efluente são eletroquimicamente inativas, a reação que ocorre no ânodo é a oxidação de íons cloreto com a liberação de Cl_2, que é um agente oxidante forte. No que diz respeito às reações na solução, Cl_2 gasoso é dissolvido devido à ionização, como indicado na equação 8. A eficiência de reação é menor em solução ácida, devido à instabilidade OH^-, e consideravelmente maior em solução básica devido à formação imediata de íons OCl^- (pKa 7,44) (equação 9), o que implica que as condições básicas ou neutras de pH são mais favoráveis para a realização das reações [73].

A utilização dos eletrodos de óxido permite ainda que a eletrólise seja assistida pela fotocatálise heterogênea, quando a superfície do óxido apresenta fotoatividade [38]. No caso do eletrodo com TiO_2 imobilizado na superfície, o eletrodo é capaz de

realizar eletrólise e fotocatálise heterogênea na superfície do mesmo ânodo, levando a um aumento da formação de radicais hidroxilas, fisicamente adsorvidos [67].

Paralelamente a formação do radical hidroxila pela descarga de H_2O da equação 1, a incidência de radiação com energia hν, sobre o revestimento de óxido, promove a geração de elétrons na banda de condução, propiciando a separação de cargas, conforme reação (equação 14), onde h^+ representa uma lacuna na banda de valência, que possibilita a descarga anódica da água (equação 15) [38,79,80]:

$$MO_x + h\nu \rightarrow MO_x + h^+ + e^- \quad (14)$$

$$MO_x + H_2O + h^+ \rightarrow MO_x(\bullet OH) + H^+ \quad (15)$$

Os elétrons fotogerados podem reagir tanto com efluente quanto com elétrons aceptores (ex. oxigênio adsorvidas na superfície do eletrodo). Já as lacunas podem oxidar molécula orgânica ou reagir com água formando •OH [41].

Após a formação de $MO_x(\bullet OH)$, a oxidação ocorre pelos mecanismos de combustão direta (equação 3) ou de oxidação gradativa, com formação de óxidos superiores (equação 6).

A combinação dos métodos eletroquímico (potencial externo anódico que força a separação das espécies carregadas) e fotoquímico, que é denominado eletroquímico foto-assistido, impede a recombinação do elétron com a h^+, antes da interação com o corante, aumentando assim a eficiência do processo [41,79-82].

1.5. ÂNODOS DIMENSIONALMENTE ESTÁVEIS - ADE

A chave para um tratamento eletrolítico eficiente está fortemente relacionado à escolha do material do ânodo [83]. Avanços em estudos na área de eletrocatálise vêm aumentando e visam, principalmente, à aplicação de novos materiais [8]. Alta resistência à corrosão, estabilidade física e química acima de sobrepotenciais positivos, são necessários [83-85]. Os materiais mais utilizados são: platina, grafite, carbono, chumbo, titânio dopado com platina e ânodos dimensionalmente estáveis (ADE), produzidos de uma base metálica, como titânio, na qual óxido de rutênio ou outros metais similares (irídio, estanho) são depositados.

A seleção do material para cátodos não é tão restritiva, desde que não sejam materiais que reajam espontaneamente com o meio. Os mais utilizados são mercúrio, grafite, carbono, chumbo, níquel e platina [70].

Os ânodos dimensionalmente estáveis (ADE, do inglês - *Dimensionally Stable Anodes* (DSA®)) podem ser considerados como um importante estudo da eletroquímica. Dentre os vários tipos de eletrodos, os ADE têm apresentado resultados promissores [2,8,80,86]. Foram amplamente estudados para aplicação de oxidação de compostos orgânicos [38,41,50,83-86].

Os ADE são constituídos de um suporte metálico, geralmente titânio, sobre o qual se depositam os sais precursores (decomposição térmica entre 400 a 500°C), dissolvidos em um solvente apropriado. A forte adesão da mistura de óxidos ao suporte metálico é assegurada pela formação, a partir do Ti metálico, de uma camada de TiO_2 durante a calcinação da mistura precursora [8,56].

A seletividade na oxidação de substâncias orgânicas está intrinsecamente ligada ao tipo de material do ânodo, sendo que o grande número de variáveis que influencia as propriedades eletroquímicas torna difícil a padronização destes. Assim,

materiais com alto sobrepotencial para a reação de desprendimento de oxigênio (RDO), caso do SnO_2 dopado com outros metais, conduzem preferencialmente a uma degradação completa da substância orgânica formando CO_2, H_2O e outros intermediários. No entanto, materiais com menor sobrepotencial para a RDO (RuO_2, IrO_2, PtO_2), podem conduzir uma oxidação parcial e assim, uma síntese mais seletiva [8].

O ADE é empregado por ser economicamente viável para uma rota sintética em larga escala. De forma geral possuem propriedades favoráveis para sua utilização em reações de eletrólise [56]:

- O catalisador é estável, encontra-se imobilizado na superfície do eletrodo e seu custo é menor frente aos eletrodos de metais nobres;
- As interações reagentes e superfície dos óxidos podem conduzir a intermediários diferentes daqueles estabelecidos na catálise homogênea e, conseqüentemente, é obtida uma nova rota sintética;
- O intervalo de potencial é empiricamente acessível e facilmente modificado substituindo o material catalítico ou o solvente utilizado. A janela de potencial pode ser ajustada de acordo com o tipo de material utilizado;
- É possível explorar facilmente o Cl_2 e O_2 no seu estado nascente como oxidantes dos substratos orgânicos;

Devido à interação superficial dos óxidos com moléculas orgânicas grandes e o baixo sobrepotencial para desprendimento de oxigênio, estes eletrodos podem se utilizados para combustão oxidativa de contaminantes industriais.

No Brasil a companhia De Nora comercializa eletrodos do tipo ADE com composições variáveis, tradicionalmente usadas na indústria cloro-álcali e na produção de gases especiais. Este fato possibilita a utilização destes materiais em

larga escala em outras atividades, dentre as quais a de interesse específico do presente projeto, o tratamento de efluente da indústria têxtil. Estes eletrodos na presença de ânions cloreto possibilitam a formação de hipoclorito na superfície do eletrodo, o qual promove a oxidação das moléculas orgânicas em solução.

A oxidação de compostos orgânicos utilizando ADE pode ocorrer apenas sob certas condições de evolução simultânea de oxigênio, o que pode ser realizado tanto por oxidação eletroquímica de radicais hidroxilas adsorvidas fisicamente, ou por oxidação eletroquímica da superfície do próprio seguido pela liberação de oxigênio em uma etapa de decomposição química.

Estudos demonstraram que ADE são efetivos na oxidação eletroquímica foto-assistida para oxidar substâncias orgânicas e efluentes que contêm forte coloração [64,83-85]. A vantagem dessa aplicação, além do baixo custo e disponibilidade comercial, é que quando os catalisadores eletroquímico (Ru) e fotoquímico (Ti) são imobilizados sobre o eletrodo, uma grande melhoria é observada em comparação com o catalisador heterogêneo, uma vez que a etapa de separação pode ser eliminada [64]. Mesmo com tantos atrativos, os métodos eletroquímicos podem ser, ainda melhorados, pois cada efluente tem características próprias, o que leva a necessidade de serem estudados independentemente objetivando aumentar a eficiência do processo.

1.6. OBJETIVO GERAL E HIPÓTESES FORMULADAS

Este trabalho faz parte de uma seqüência de estudos com efluentes têxteis realizada anteriormente pelo Laboratório de Eletroquímica Interfacial (LEqI): Castanho [3] e Malpass [8], e tem como objetivo principal estudar a degradação eletroquímica e eletroquímica foto-assistida em efluente industrial têxtil, além de avaliar os melhores parâmetros para realização dos tratamentos e a formação de subprodutos no efluente final tratado.

O estudo foi conduzido sob as seguintes hipóteses, baseadas na literatura publicada por este laboratório:

1. A degradação eletroquímica é efetiva no tratamento de efluente têxtil [40];
2. O processo eletroquímico é mais eficiente se utilizado simultaneamente com a irradiação UV (processo foto-assistido) [3];
3. A cor do efluente pode ser removida rapidamente com o tratamento eletroquímico, porém outros poluentes e subprodutos podem ser formados durante a degradação;
4. Os subprodutos decorrentes da degradação podem ser tóxicos, dependendo das condições de eletrólise as quais o efluente é submetido.

CAPÍTULO 2

Experimental

Neste trabalho foi avaliada a degradação eletroquímica e eletroquímica foto-assistida do efluente têxtil da empresa Toalhas São Carlos S/A, instalada na cidade São Carlos, São Paulo. A empresa gera grande volume de efluente na fabricação de artigos de banho, com composição em algodão e poliéster. Os corantes utilizados no processamento têxtil, durante o desenvolvimento deste projeto, eram reativos (para algodão) e disperso (para poliéster) e o tratamento utilizado era o tratamento biológico por lodo ativado.

2.1. REATOR ELETROQUÍMICO

Os ensaios de degradação eletroquímica foram realizados em um reator de bancada. O volume máximo do reservatório era de 500 mL e na parte inferior do reator existia uma saída para a coleta de amostras (Figura 3). O sistema de degradação eletroquímica pode ser observado na Figura 4. A agitação era mantida por uma bomba elétrica e o sistema de refrigeração foi realizado por um banho termostático que permitiu manter a temperatura em 25±2 °C.

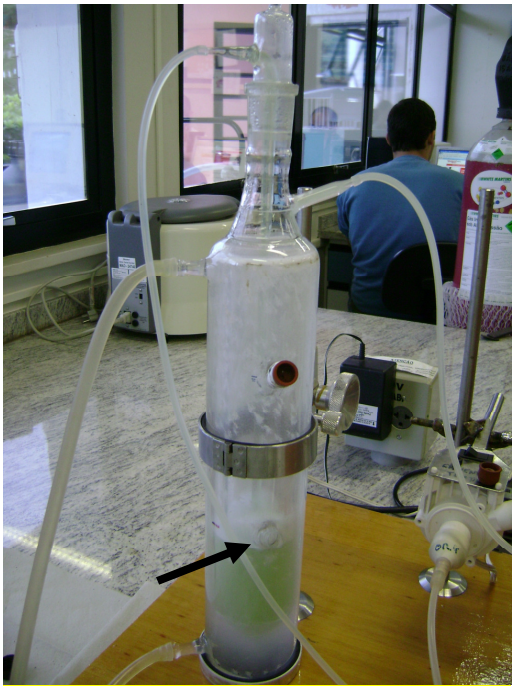

Figura 3 - Fotografia do reservatório com saída lateral (→) para coleta de amostras.

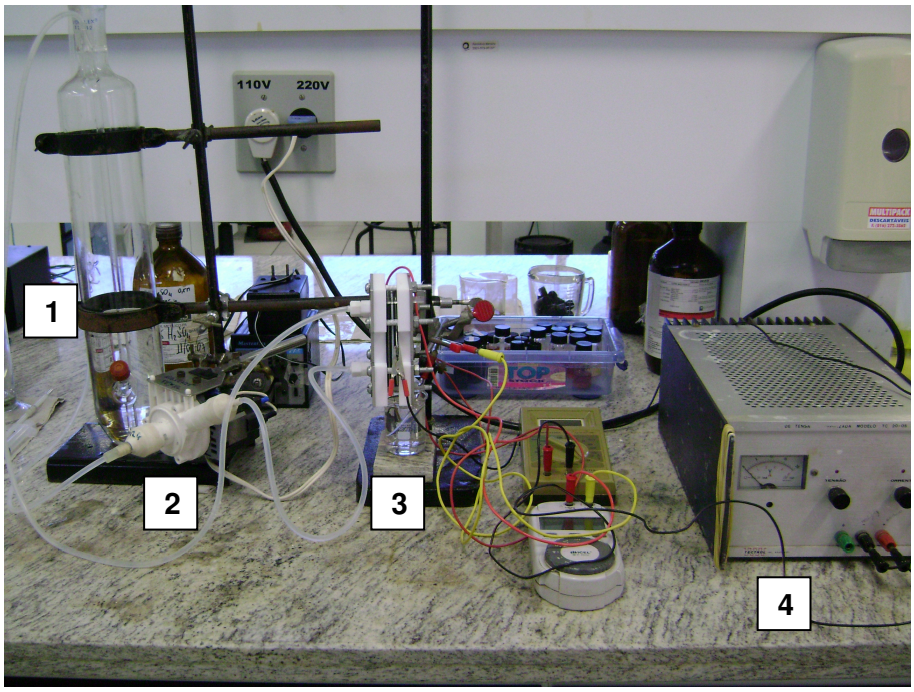

Figura 4 - Fotografia do sistema eletroquímico: (1) reservatório, (2) bomba elétrica, (3) célula de fluxo, (4) fonte (modo galvanostático) e multímetros.

Os ensaios foram realizados em uma célula de fluxo do tipo filtro-prensa de apenas um compartimento, como espaçadores de teflon, isolantes e vedantes de viton.

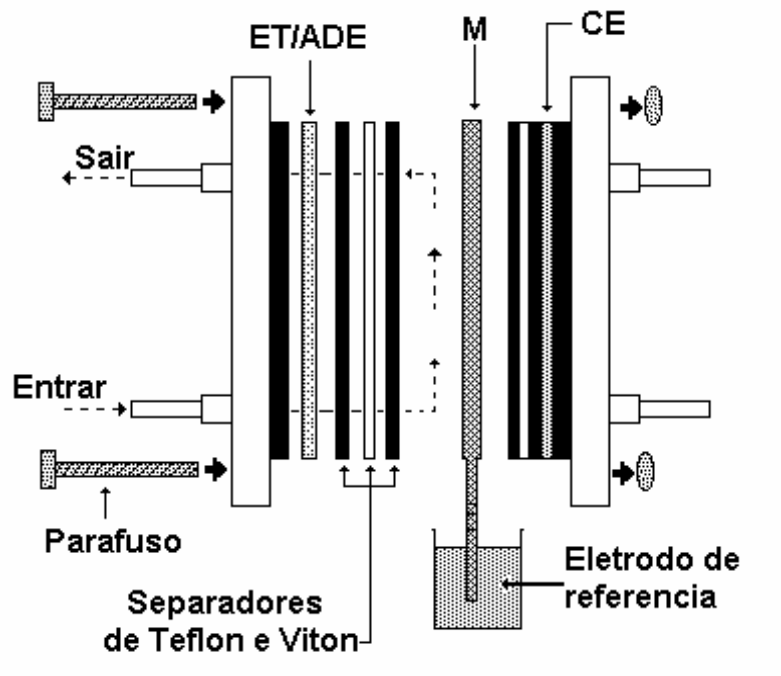

Figura 5 - Célula de fluxo do reator eletroquímico: ET/ADE (eletrodo de trabalho / ânodo dimensionalmente estável), M (membrana) e CE (contra-eletrodo).

A membrana (IONAC AM 470) utilizada teve como objetivo promover o contato elétrico do eletrodo de referência com a célula. A membrana foi introduzida dentro da célula e imersa em uma solução 0,05 mol L^{-1} de H_2SO_4, no qual também foi imerso o eletrodo de referência.

O eletrodo de trabalho utilizado foi um ADE, de composição nominal $Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,7}O_2$ (De Nora). A área de superfície eficaz total do ânodo era de 14,0 cm^2. Para contra eletrodo, foi utilizada uma chapa de aço inoxidável com área aproximadamente igual ao eletrodo de trabalho (Figura 5), e como eletrodo de referência (ER), foi utilizado o eletrodo reversível de hidrogênio (ERH).

Figura 6 - Fotografia da vista geral do sistema empregado para os ensaios de degradação eletroquímica foto-assistida.

2.2. REATOR ELETROQUÍMICO FOTO-ASSISTIDO

Os ensaios de degradação eletroquímica foto-assistida foram realizados em um reator de bancada que dispunha de uma fonte de radiação UV, assegurada por uma lâmpada de mercúrio de 250 W de potência, mostrados na Figura 6. O reator e a lâmpada estavam dentro de uma caixa de madeira, que foi adaptada com um ventilador para controle da temperatura (Figura 7).

Para contra eletrodo, foi utilizada uma malha de titânio, especialmente projetada com uma tela em seu interior, para a passagem da luz ultravioleta, com área aproximadamente igual ao eletrodo de trabalho. Para vedar a célula foi utilizada uma placa de quartzo. Os componentes podem ser verificados na Figura 8.

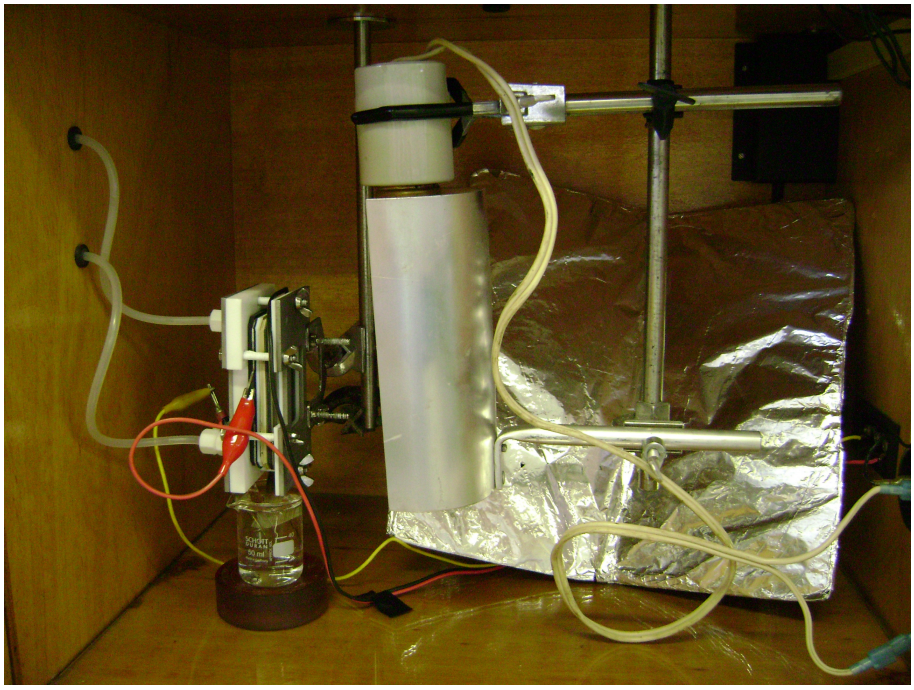

Figura 7 - Fotografia da célula de fluxo e iluminação UV isolados no interior da caixa de madeira, com ventilação.

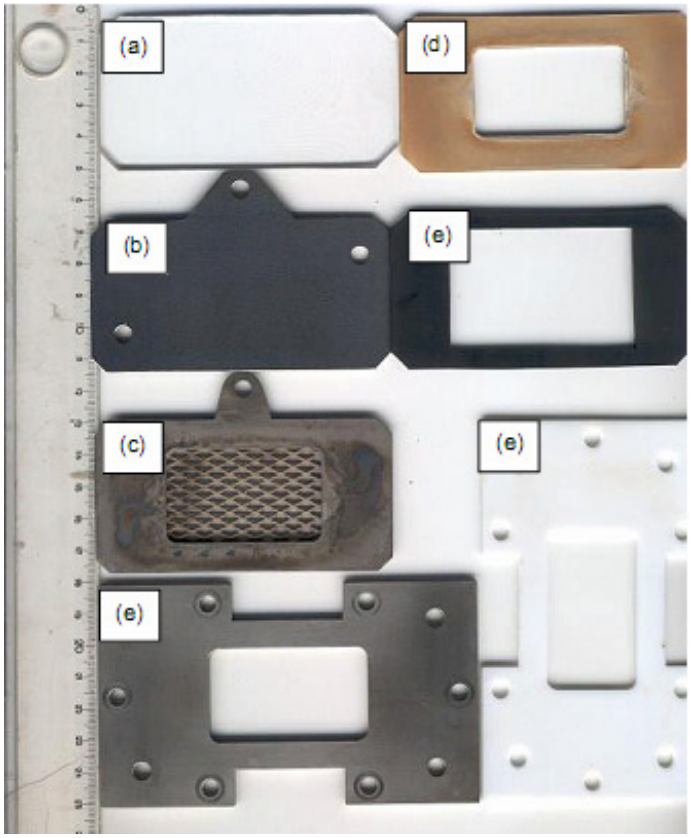

Figura 8 - Componentes da célula eletroquímica foto-assistida: (a) placa de quartzo, (b) eletrodo de trabalho (ADE), (c) contra eletrodo (malha de titânio), (d) membrana e (e) placas auxiliares.

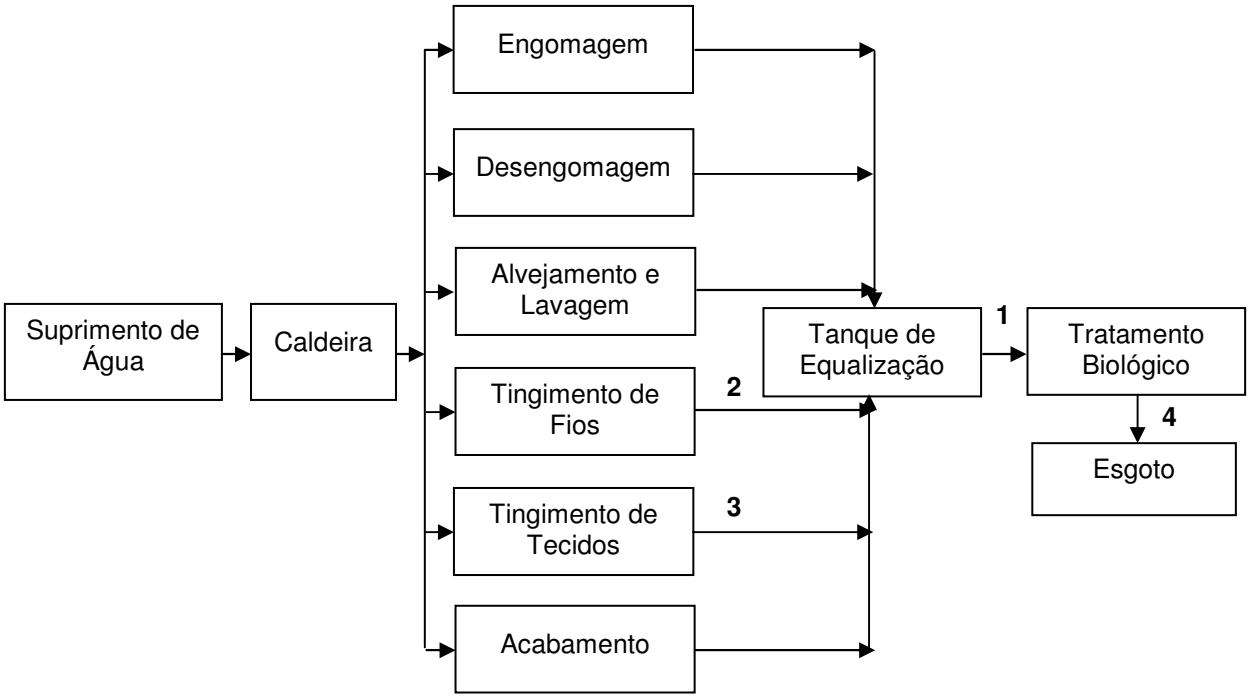

Figura 9 - Fluxograma do processo têxtil com seus despejos característicos e pontos de coletas.

2.3. COLETA DAS AMOSTRAS

No início do trabalho foram definidos diferentes pontos de coleta dos efluentes para o tratamento eletroquímico, conforme definidos no fluxograma do processo industrial (Figura 9). Esta definição foi realizada após visita na empresa que permitiu conhecer o processo industrial, caracterizar o efluente e identificar os pontos de lançamento.

Amostras *in natura* de diferentes pontos da indústria têxtil foram analisadas: (1) efluente bruto (tanque de equalização); (2) saída do processo de tingimento de fio, (3) saída do processo de tingimento de tecido (4) após tratamento biológico (tanque final). As principais características dos efluentes coletados estão demonstradas na Tabela 7.

Tabela 7 - Caracterização das amostras coletadas em diferentes etapas do processo têxtil

Parâmetros	Amostra 1	2	3	4
pH	8,70	11,87	13,28	8,29
Condutividade (mS cm^{-1})	3,16	12,6	9,37	2,48
Material Particulado	Presente	Presente	Presente	Presente
Salinidade (%)	1,6	7,2	5,3	1,3
Sólidos Totais Dissolvidos (mg L^{-1})	1.600	7.080	5.190	1.240
Cor	Azul	Amarelo	Amarelo	Vermelho

De acordo com os resultados foi possível observar que, embora as amostras dos pontos de coleta 2 e 3 apresentassem as condutividades mais alta, eram extremamente concentradas (corantes e produtos auxiliares), o que não viabiliza a inserção de processo eletroquímico na saída dos respectivos processos. O efluente concentrado dificulta o fluxo através da célula e requer mais tempo e consumo de energia para ser degradado. Os outros dois pontos (1 e 4) apresentaram condutividade e salinidade mais baixas, porém eram diluídas e foram os pontos considerados para a continuidade do trabalho.

Verificou-se ainda que, a presença de particulados no efluente impedia o fluxo da amostra através da célula. Assim todas as amostras foram previamente filtradas em filtro de tecido comum.

2.4. CARACTERIZAÇÃO DO ELETRODO

Voltametria cíclica (VC) é uma técnica útil para verificar processos que ocorrem na interface eletrodo / solução [40, 50]. É um conjunto de respostas de corrente em função do potencial aplicado em um eletrodo, em uma determinada solução. Fundamenta-se na varredura de um determinado intervalo de potencial no sentido direto e inverso, obedecendo a um padrão linear constante.

A medição da corrente que resulta quando o potencial é variado, pode fornecer valiosas percepções sobre as reações que ocorrem na superfície do eletrodo ou processos de transferência de carga decorrente das espécies em solução. Além disso, é amplamente aceito que a voltametria cíclica oferece a mais sensível resposta na caracterização *in situ* de materiais de óxido. No caso do óxido de eletrodos utilizados neste estudo, o experimento voltamétrico foi realizado na região de potencial onde nenhuma modificação permanente da superfície do óxido ocorre (0.4-1.4 V vs ERH).

Neste projeto, a técnica de voltametria cíclica foi utilizada para caracterização voltamétrica (resposta eletroquímica) do eletrodo em um potenciostato / galvanostato (Autolab / modelo PGSTAT30), com uma solução de Na_2SO_4 0,1 mol L^{-1}.

2.5. MÉTODOS DE ANÁLISES

Os métodos analíticos realizados durante as etapas deste trabalho foram:

- Condutividade: método de eletrometria com condutivímetro portátil da ORION (modelo 145);
- Residual de cloro: método iodométrico, no qual cloro irá liberar iodo a partir de soluções de iodeto de potássio em pH 8 ou menos. O iodo liberado é titulável

com uma solução padrão de tiossulfato de sódio e amido como indicador. A titulação é realizada em pH 3-4, porque a reação é não estequiométrica em pH neutro, devido à oxidação parcial de tiossulfato a sulfato;

- Residual de cloreto: método argentométrico: em solução neutra ou ligeiramente alcalina, o cromato de potássio indica o ponto final da titulação de cloreto com nitrato de prata;
- Eficiência de degradação: por medidas de absorbância em espectrofotômetro Shimadzu (MultiSpec-1501 modelo CPS-240A). Os espectros de ultravioleta-visível (UV-vis) foram obtidos utilizando cubeta de caminho óptico de 1 cm e varredura no comprimento de onda (λ) de 800 a 200 nm. As amostras foram diluídas (1:10) antes das leituras. As eficiências de degradação (%) foram calculadas em relação aos valores de absorbância inicial: [($valor_{Abs\ inicial}$ – $valor_{Abs\ final}$) / $valor_{Abs\ inicial}$ x 100];
- DQO: realizada em um aparelho Digital Reactor Block 200 (DRB200) da HACH além de um colorímetro DR 890, com método APHA 1999 (Standard Methods for Examination of Water and Wastewater – 20th Ed.).
- COT: as análises foram realizadas em um aparelho modelo TOC - V_{CPH} TOTAL ORGANIC ANALYSER da SHIMADZU.
- Toxicidade: fitotoxicidade aguda usando sementes da alface (*Lactuca Sativa*) como organismo-teste (EC_{50}). Baseado no *Standard Guide for Conducting Terrestrial Plant Toxicity Tests* (ASTM) e na *Guideline for the Testing of Chemicals – Proposal for Updating Guideline* 208 (OECD);
- Organoclorados: análises foram realizadas utilizando um instrumento multi X modelo 2000 (Analytila Jena). A medida envolve a adsorção dos organoclorados em carvão ativado, mineralização de halogênio organicamente vinculados por

combustão a 950ºC, e a determinação de cloreto por titulação micro-coulométrica. Residual de cloro e hipoclorito foi removido antes das análises.

- Energia por ordem (E_{E0}/ kW hm^{-3} $ordem^{-1}$): mede concentrações baixas de orgânicos, onde a remoção é de primeira ordem com respeito à substância de interesse é calcula. A energia por ordem é definida como o número de kW h de energia elétrica necessária para reduzir a concentração de um poluente por uma ordem de magnitude em 1 m^3 de água contaminada. A energia por ordem é calculada a partir das seguintes equações 16 e 17 [87]:

$$E_{E0} = P \times t \times 1000 / V \times 60 \times \log (C_i / C_f) \quad (16)$$

$$\ln (C_i / C_f) = k \times t \quad (17)$$

onde P é a potência nominal (kW), t é o tempo (min), V é o volume (L) tratado, C_i e C_f são as concentrações iniciais e finais de poluentes (mol L^{-1}) e k (min^{-1}) é a constante de pseudo-primeira ordem para o decaimento das concentração de poluentes [40,87].

Demanda química de oxigênio (DQO)

A demanda química de oxigênio (DQO) é utilizada para medir o equivalente de teor de oxigênio de matéria orgânica de uma amostra que é suscetível à oxidação por um oxidante químico forte. Muitos tipos de matéria orgânica são oxidados por uma mistura em ebulição de ácido crômico e sulfúrico. Após a digestão determina-se a quantidade de dicromato consumidos e a matéria orgânica oxidável é calculado em termos de equivalente de oxigênio.

O método por refluxo com dicromato é preferível a procedimentos com outros oxidantes por causa da capacidade oxidante superior, a aplicabilidade em uma

ampla variedade de amostras e facilidade de manipulação. É adequado para uma grande variedade de resíduos, onde a amostra é de grande tamanho.

Carbono orgânico total (COT)

Carbono orgânico total (COT) é o parâmetro mais relevante para a determinação global da poluição orgânica de água e efluentes [88]. Estabelece o conteúdo de matéria orgânica na solução, antes e após os tratamentos, monitorando o processo de mineralização da substância orgânica em função do tempo de tratamento.

Nas determinações de COT uma pequena quantidade de amostra é injetada em um forno de combustão (680°) com um meio químico oxidante. Os compostos orgânicos são oxidados até CO_2 na presença de um catalisador. A quantidade de CO_2 é medida por um analisador infravermelho não dispersivo, sendo que esta quantidade é proporcional ao teor de orgânicos contidos na amostra [3, 89]. O equipamento obtém o valor de carbono orgânico total (COT) ao fazer a subtração do carbono total (CT) do carbono inorgânico (CI). A concentração de CT e CI são obtidas por interpolação utilizando curvas analíticas (área do pico x concentração) feitas previamente por injeção de padrões [89].

Cinética de reação

A importância do estudo cinético é determinar a velocidade de degradação para em uma fase posterior permitir o dimensionamento de um reator para um sistema piloto de tratamento.

No processo de oxidação eletroquímica indireta, a taxa de remoção é proporcional à concentração de poluentes e da concentração de cloro / hipoclorito,

pois oxidação indireta é mediada pelo cloro / hipoclorito. Assim, a cinética de remoção é dada pela Equação 18 [90]:

$$-d / dt\ [C] = k\ [C]\ [Cl_2] \qquad (18)$$

O cloro e hipoclorito oxidam os compostos orgânicos e em seguida, são reduzidos a íons cloreto. O processo é repetido e a concentração de cloro e hipoclorito durante a eletrólise permanece constante. Assim a Equação 18 pode ser escrita como uma cinética de pseudo-primeira ordem (Equação 19):

$$-d / dt\ [C] = k'\ [C] \qquad (19)$$

As curvas de concentração de poluentes em escala logarítmica apresentam o seguinte comportamento (Equação 20):

$$\ln [C]_t / [C]_0 = -\ k't \qquad (20)$$

A inclinação da reta do log C_t / C_0 em função do tempo fornece o valor da constante de velocidade, k, onde C_0 é a concentração inicial do efluente, em miligramas por litro, e C_t é o valor da concentração no tempo [90]. O valor de C_0 / C_t foi definido como a razão A_0/A, ou seja, a absorção da solução no λ_{max}, no tempo zero dividido pela absorbância no tempo t [45].

Fitotoxicidade

Os testes de toxicidade consistem basicamente na exposição de organismos representativos, a concentrações conhecidas do agente tóxico por um período de tempo determinado. A magnitude da resposta desses organismos ao agente é avaliada através de algum efeito sobre os organismos, que tenha também significado ecológico. Neste sentido efeitos sobre funções biológicas fundamentais como reprodução, crescimento, mutagenicidade e morte, afetam diretamente as

características das diversas comunidades aquáticas em suas inter-relações recíprocas, e entre elas e o meio ambiente [19].

Os ensaios de toxicidade do presente estudo foram realizados com base em [91] por meio de métodos semente de alface (*Lactuca sativa*) como o organismo teste. A resposta foi o índice de germinação (%), mostrado na Equação (21), onde: G é o número de sementes germinadas, L é o comprimento da raiz média, e subscrito S e C referem-se a amostra e experiências de controle, respectivamente [92]. Água destilada foi utilizada nos experimentos de controle. A análise estatística realizada para determinar o parâmetro de EC_{50} (concentração da amostra na qual uma diminuição de 50% pode ser observada no índice de germinação) foram baseadas no método de Spearman-Karber ajustado [93].

$$GI\ (\%) = (G_s \times L_s) \times 100 / (G_c \times L_c) \qquad (21)$$

As análises de toxicidade foram realizadas pelo Laboratório de Ecotoxicologia do Departamento de Química e Física Molecular, no Instituto de Química de São Carlos, USP. Já as análises de organoclorados foram realizadas pelo Laboratório de Eletrocatálise e Eletroquímica Ambiental, no Departamento de Química, da USP Ribeirão Preto. Os ensaios foram realizados em amostras do efluente bruto e as amostras tratadas pelos métodos: eletroquímico e eletroquímico foto-assistido após, 2, 4, 6, 8, e 10 horas eletrólise.

Organoclorados

A presença de uma ligação Cl-C afeta as propriedades químicas de um composto orgânico e seu comportamento toxicológico. Trabalhos mostram que esses compostos são responsáveis por diferentes efeitos mutagênicos e carcinogênicos [94]. Propriedades e características como estas fazem com que a determinação e

quantificação desses compostos durante as eletrólises sejam de grande importância, principalmente quando é proposta uma alternativa de tratamento de águas residuais que permite a formação desses compostos em solução [95]. A análise de halogênios organicamente ligados (AOX) envolve a determinação de halogênios ligados covalentemente a compostos orgânicos. Para converter os compostos AOX em uma forma analisável, é adotado o seguinte procedimento de análise: o material orgânico dissolvido é concentrado via adsorção em carvão ativado. Em seguida, íons nitratos são adicionados para eliminar, por um processo de competição, o cloreto inorgânico adsorvido no carvão ativado. Então, o carvão ativado "carregado" com a amostra é queimado em um forno a aproximadamente 950ºC, no qual os haletos de hidrogênio, dióxido de carbono e água são formados. Após secagem dos gases originados da combustão, os haletos são determinados por microcoulometria; processo que ocorre em meio de ácido acético de acordo com a seguinte equação [95]:

$$Ag^{+} + X \rightarrow AgX \qquad (22)$$

Os íons prata utilizados para a precipitação dos haletos são gerados eletroliticamente no ânodo de prata. Após conversão quantitativa dos haletos, a concentração de íons prata no eletrólito aumenta, nesse momento tem-se o ponto final da titulação, o qual pode ser determinado por meio de um par de eletrodos indicadores polarizados. A quantidade de haletos presente na amostra é quantificada utilizando-se a lei de Faraday, por meio da quantidade de carga consumida até que se tenha a conversão completa do analito.

2.6. ENSAIOS ELETROQUÍMICOS E ELETROQUÍMICO FOTO-ASSISTIDOS

Os experimentos de degradação eletroquímica foram realizados em bateladas, com efluente bruto (tanque de equalização) e efluente tratado biologicamente (tanque final). As coletas foram em quantidades suficientes para uma bateria de experimentos. O efluente no reator ficou recirculando através de uma bomba elétrica, com vazão de recirculação de 6,40 mL s^{-1}. As eletrólises foram realizadas por 2 horas e amostras para as análises posteriores foram coletadas, a intervalos de 15, 30, 60, 90 e 120 minutos. Os sais NaCl e Na_2SO_4 (ambos 99%) foram obtidos da Malinkrodt e utilizados como eletrólito suporte..

A primeira verificação foi realizada sem adição de eletrólito suporte em efluente bruto (tanque de equalização) e tratado biologicamente (tanque final). Por não haver eficiência nas degradações (< 10%), as etapas seguintes foram realizadas com adição de eletrólito suporte, a fim de aumentar a condutância e, consequentemente a eficiência do tratamento eletroquímico.

Para a otimização do processo eletroquímico neste trabalho, foram realizadas as seguintes variações: ponto de coleta (tanque de equalização e tanque final), tipo e concentrações molares de eletrólito suporte (NaCl e Na_2SO_4), densidade de corrente (10 a 120 mA cm^{-2}), pH e dias de coleta do efluente. As concentrações de cloreto variaram de 0,05 a 0,30 mol L^{-1} e valores de pH testados em 4, 7, 8, 9 e 12.

As amostras utilizadas para realização dos ensaios eletroquímicos foto-assistidos foram as mesmas utilizadas para os ensaios somente eletroquímicos, a fim de comparar os métodos. Para esses experimentos foram consideradas somente amostras do tanque de equalização (efluente bruto) e NaCl como eletrólito suporte.

CAPÍTULO 3

Degradação Eletroquímica de Efluentes Têxteis

Este capítulo apresenta aos resultados da degradação eletroquímica dos efluentes da indústria têxtil (bruto e após tratamento biológico industrial). Tendo em vista as hipóteses formuladas no Capítulo 1 esta etapa teve como objetivos específicos:

- Definir a etapa de processo têxtil onde melhor se aplicaria o tratamento eletroquímico;
- Determinar a influência do eletrólito suporte e avaliar a melhor dosagem em função do potencial da célula e degradação do efluente;
- Determinar o melhor pH e densidade de corrente para o processo de degradação;
- Avaliar a degradação eletroquímica do efluente da indústria têxtil em diferentes amostras;
- Avaliar a toxicidade e formação de subprodutos no efluente final tratado.

3.1. CARACTERIZAÇÃO DO ELETRODO

Com os limites anódicos e catódicos determinados, foi realizado o condicionamento do eletrodo para garantir a estabilidade eletroquímica do seu recobrimento. Primeiramente, foi realizada a ativação com aplicação de uma densidade de corrente de 10 mA cm^{-2} por uma hora em solução de Na_2SO_4 0,1 mol L^{-1}. Após, o condicionamento foi realizado com aplicação de 50 ciclos voltamétricos com velocidade de varredura de 50 mV s^{-1}, em um intervalo de potencial de 400 a 1600 mV *vs* ERH, utilizando uma solução de Na_2SO_4 0,1 mol L^{-1}.

Após as ativações foi observado pequeno aumento nos valores da carga voltamétrica anódica e diminuição do sobrepotencial da reação, que podem ser atribuídos à hidratação dos sitos mais internos das camadas de óxidos e aumentos dos defeitos na microestrutura, causadas pelo desprendimento de oxigênio [8].

A Figura 10 apresenta o comportamento voltamétrico do eletrodo na presença de sulfato de sódio e do efluente após condicionamento. A adição do eletrólito suporte diminui a resistência da célula mostrada pela inclinação da curva i *vs* E. Os voltamogramas cíclicos mostram o comportamento típico associado com esse tipo de material eletródico [8,40]. Pode ser observado o deslocamento do sobrepotencial relacionado com a reação de desprendimento de oxigênio (RDO) e o aumento da carga voltamétrica anódica. Em presença do efluente a corrente associada a RDO se desloca para valores mais positivos de sobrepotencial.

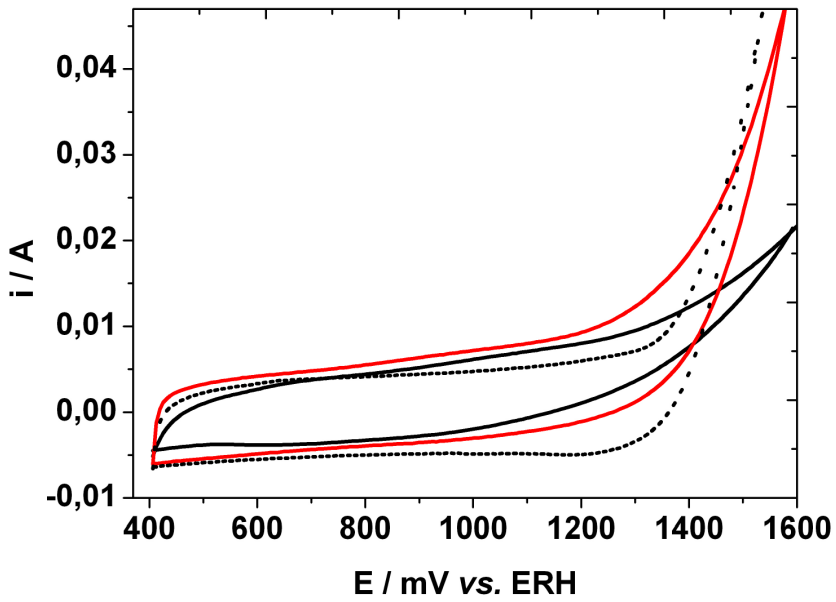

Figura 10 - Resposta voltamétrica do eletrodo ADE para a solução contendo (—) efluente têxtil *in natura*; (—) 0,1 mol L^{-1} de Na_2SO_4 + efluente têxtil e (----) 0,1 mol L^{-1} de Na_2SO_4, após condicionamento do eletrodo.

3.2. EFEITO DO ELETRÓLITO SUPORTE

A degradação eletroquímica para avaliar o efeito do eletrólito suporte foi realizada por eletrólise a 40 mA cm^{-2} (0,56 A). Os experimentos tiveram 2 horas de duração e amostras foram retiradas no início e intervalos de 15, 30, 60, 90 e 120 minutos. Os experimentos foram realizados com diferentes concentrações de eletrólito suporte adicionadas diretamente ao efluente (Na_2SO_4 ou NaCl) antes das eletrólises. A força iônica foi mantida constante em 0,05 mol L^{-1} (Tabela 8). A concentração de sais na solução foi ajustada devido à baixa condutividade elétrica dos efluentes quando coletados (tanque de equalização = 2,55 mS cm^{-1} e tanque final = 1,78 mS cm^{-1}), pois quanto maior a condutividade menor é a queda ôhmica (resistência) da célula [40].

Tabela 8 - Concentrações molares dos eletrólitos suporte (NaCl e Na_2SO_4) adicionados ao efluente antes das eletrólises e condutividades medidas antes e após 2 horas de degradação eletroquímica (40 mA cm^{-2} e pH 9)

Experimento	NaCl (mol L^{-1})	Na_2SO_4 (mol L^{-1})	Condutividade (mS cm^{-1})	
			Inicial	Final
A	0	0	2,55	2,05
B	0,05	0	7,59	6,12
C	0,025	0,0085	6,55	5,60
D	0	0,017	5,56	4,94
E	0,015	0,012	6,22	5,27
F	0,0075	0,0142	5,80	5,03
G	0,0025	0,0166	5,73	5,02

Na Tabela 8 são apresentadas as diferentes concentrações molares dos eletrólitos suporte utilizados. Foram realizados experimentos com amostra do tanque de equalização e repetidos, nas mesmas condições, com amostra do tanque final.

Na análise dos espectros UV vis referente às degradações com eletrólitos cloreto e sulfato, as bandas encontradas foram praticamente iguais, sendo analisadas neste trabalho: 226, 282, 387 e 505 nm, ocorrendo diminuição das mesmas bandas no decorrer do tratamento eletroquímico.

Os resultados destes experimentos (Figura 11) demonstram que após 120 min de tratamento eletroquímico na presença exclusiva de Na_2SO_4 (experimento D), a extensão da remoção de absorbância (26,3% em 387 nm e 29,7% em 505 nm) é muito menor quando comparada à obtida na presença exclusiva de NaCl, como no experimento B (48,5 e 61,1%), com a mesma força iônica.

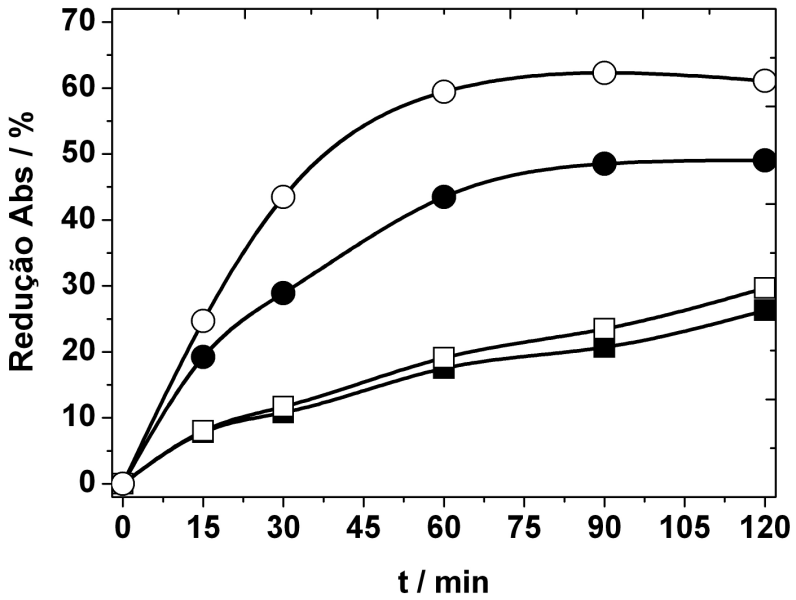

Figura 11 - Remoção de absorbância em 387 e 505 nm do efluente (tanque de equalização) após 120 minutos de degradação eletroquímica (40 mA cm^{-2}) em 0,05 mol L^{-1} e diferentes eletrólitos suporte: (○) NaCl em 505 nm (●) NaCl em 387 nm (□) Na_2SO_4 em 505 nm (■) Na_2SO_4 em 387 nm.

Na Figura 12 observa-se que o comportamento na degradação é o mesmo para a amostra do efluente do tanque final (após tratamento biológico), sendo o tratamento eletroquímico, em presença exclusiva de NaCl, mais eficiente em termos de redução de absorbância, do que em presença exclusiva de Na_2SO_4.

Comparando os resultados das eletrólises em todas as concentrações de eletrólito suporte, percebe-se que a maior remoção de cor (505 nm) e das absorbâncias nos demais comprimentos de onda, foi o experimento B (0,05 mol L^{-1} de NaCl), e o pior resultado foi o experimento D (0,017 mol L^{-1} de Na_2SO_4), até mesmo quando comparado ao efluente *in natura*, ou seja, sem adição de eletrólito suporte (Figura 13).

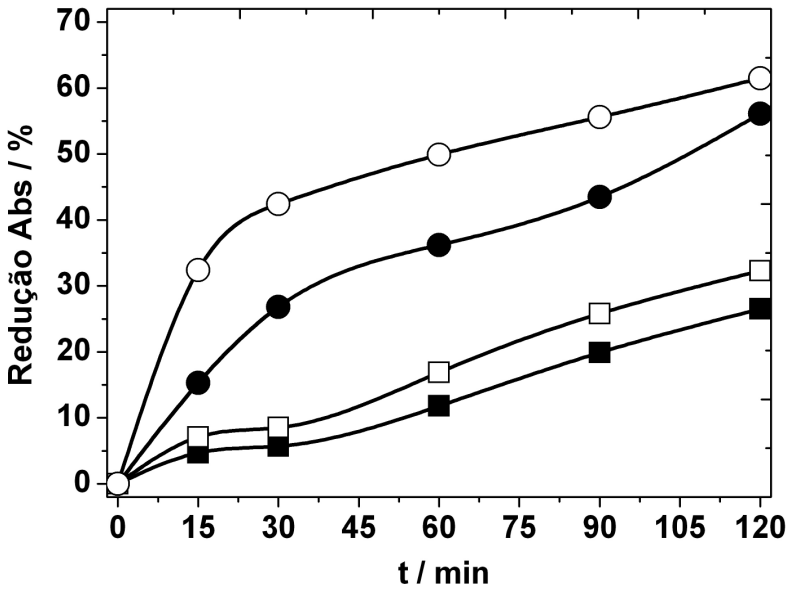

Figura 12 - Remoção de absorbância em 387 e 505 nm do efluente (tanque final) após 120 minutos de degradação eletroquímica (40 mA cm^{-2}) em 0,05 mol L^{-1} e diferentes eletrólitos suporte: (○) NaCl em 505 nm (●) NaCl em 387 nm (□) Na_2SO_4 em 505 nm (■) Na_2SO_4 em 387 nm.

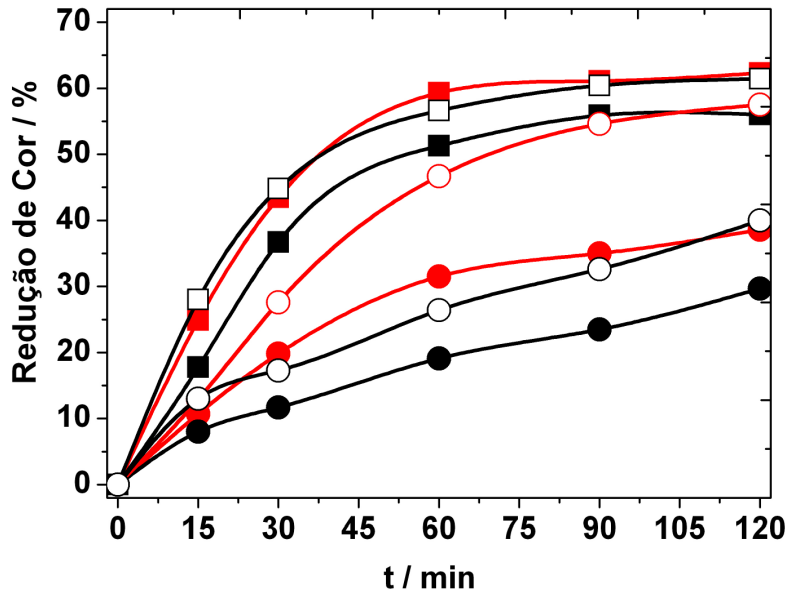

Figura 13 - Remoção de cor em 505 nm do efluente do tanque de equalização após 120 minutos de degradação (40 mA cm^{-2}) com força iônica constante em 0,05 mol L^{-1} em diferentes concentrações de eletrólito suporte: (●) A; (■) B; (□) C; (●) D; (■) E; (○) F; (○) G (Tabela 8, p. 65).

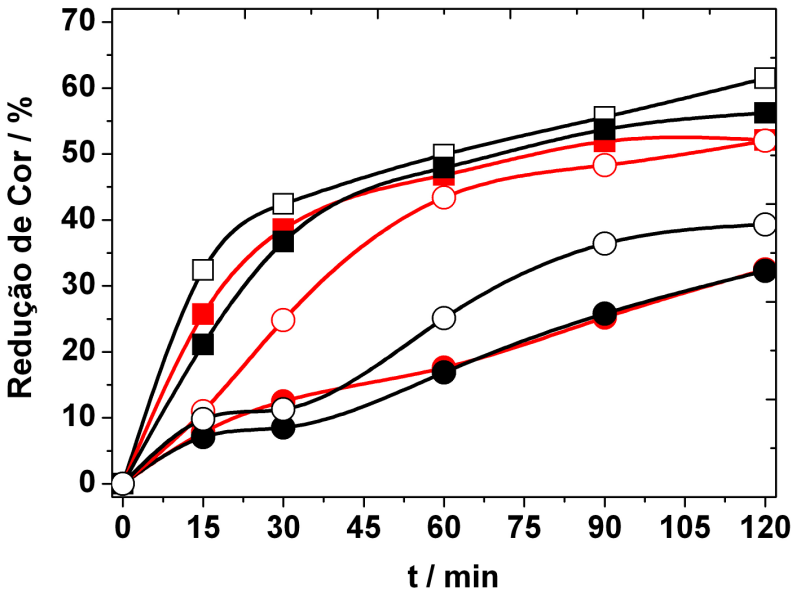

Figura 14 - Remoção de cor em 505 nm do efluente do tanque final após 120 minutos de degradação (40 mA cm^{-2}) com força iônica constante em 0,05 mol L^{-1} em diferentes concentrações de eletrólito suporte: (●) A; (■) B; (□) C; (●) D; (■) E; (○) F; (○) G (Tabela 8, p. 65).

A razão para a maior remoção de cor quando NaCl é utilizado no efluente como eletrólito suporte, é a formação eletroquímica de Cl_2 no ânodo (Equação 7) e sua reação no seio da solução com OH^- formado no cátodo (Equação 25) para produção de ácido hipocloroso (HOCl, Equação 8) [50].

$$2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2OH^- \qquad (25)$$

Observa-se na Figura 14, na degradação eletroquímica com efluente do tanque final, um comportamento similar ao efluente do tanque de equalização, porém neste caso o resultado da degradação da eletrólise da amostra D (0,017 mol L^{-1} de Na_2SO_4) foi similar ao da eletrólise do efluente *in natura.*

A análise dos resultados obtidos indica também que a diminuição de cor com o tempo de eletrólise obedece a uma cinética de pseudo 1ª ordem, de acordo com resultados anteriormente obtidos neste laboratório, de forma estática [96] e reatores de fluxo [40, 83,86].

Para as eletrólises com duração de duas horas, as remoções de COT e de DQO foram, respectivamente, para a eletrólise D (0,017 mol L^{-1} Na_2SO_4) de 11,6 e 11,8% e para a eletrólise B (0,15 mol L^{-1} NaCl) de 15,6 e 40,8%. Comparando com trabalhos anteriores realizados no laboratório com efluentes simulados, por este laboratório, os resultados observados divergem de em 4,4% para COT e 34% para DQO.

Com a avaliação de todos os resultados obtidos até o momento, conclui-se que a utilização de NaCl como eletrólito suporte é mais eficiente que a utilização do sulfato de sódio, de acordo com a literatura publicada anteriormente por este laboratório [40,50]. A partir destes resultados, todos os demais experimentos foram estudados somente com NaCl.

Por estarem os resultados dos efluentes de tanque de equalização (efluente bruto) e tanque final (efluente tratado biologicamente) muito próximo, definiu-se que a melhor opção seria o tratamento eletroquímico nas amostras do tanque de equalização (efluente bruto), buscando a redução do tratamento biológico no processo industrial. A finalidade é viabilizar a aplicação do tratamento eletroquímico como medida alternativa ao tratamento biológico, considerando suas vantagens, já citadas neste trabalho.

Como as espécies de cloro formadas em Equações (7), (8) e (9) são ativas na degradação de orgânicos, foi estudada também a variação da concentração de cloreto de sódio (0,05 a 0,30 mol L^{-1}) adicionada ao efluente. A Figura 15 apresenta o grau de variação de absorbância em função da concentração de NaCl após 120 minutos de eletrólise. É evidente que, quanto maior a quantidade de NaCl adicionada, maior a extensão da remoção de cor, demonstrado no comprimento de onda de 505 nm no decorrer do tratamento, e menor é o consumo (Tabela 9).

Tabela 9 - Redução de cor (505 nm) e consumo energético em função da concentração de NaCl como eletrólito suporte após 120 minutos de eletrólise

Concentração de NaCl (mol L^{-1})	Condutividade (mS cm^{-1})		Consumo Energético (E_{E0}/k W h m^{-3} $ordem^{-1}$)
	Inicial	Final	
0,05	7,03	6,51	151,4
0,10	11,9	11,1	84,8
0,15	17,0	15,0	67,3
0,20	21,3	19,6	46,2
0,30	30,5	27,5	37,7

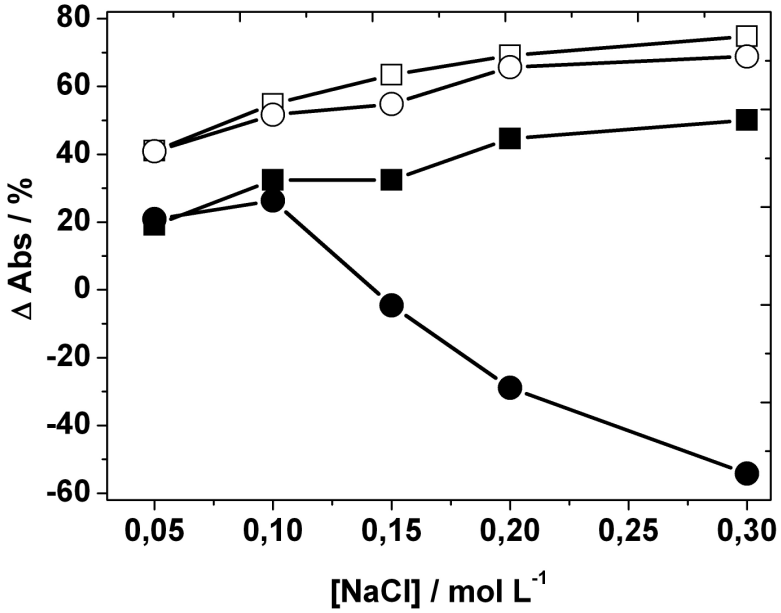

Figura 15 – Variação de absorbância após 120 minutos de degradação (40 mA cm^{-2}) em diferentes concentrações de NaCl, nos comprimentos de onda: (■) 226 nm; (●) 282 nm; (○) 387 nm; (□) 505 nm.

A adição da concentração de 0,15 mol L^{-1} de NaCl se torna limitante, pois além de ser praticamente a fase estacionária da reação, nesta concentração há maior formação de OCl^- e possível formação de subproduto de reação em 282 nm (Figuras 15 e 16), que é linear com a concentração de NaCl adicionada ao efluente.

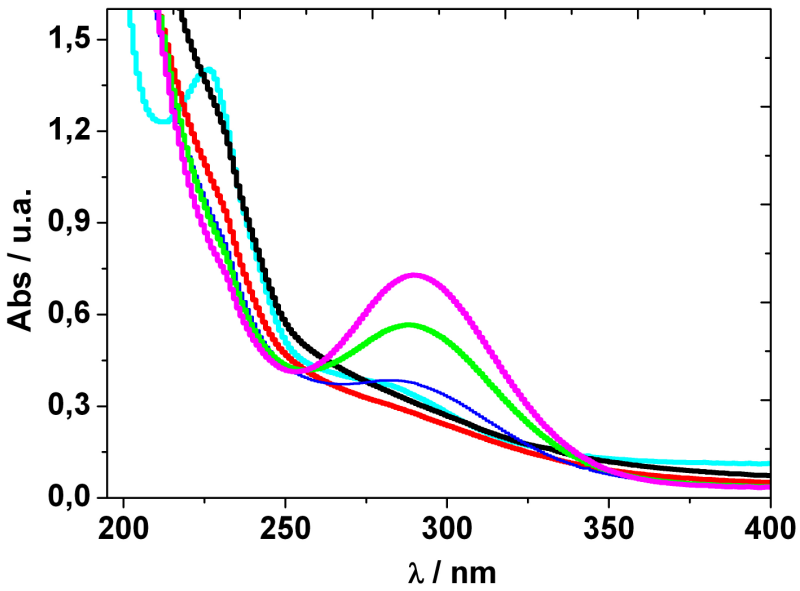

Figura 16 - Espectros de UV vis do efluente após 120 minutos de eletrólise (40 mA cm^{-2}), em diferentes concentrações de NaCl: (—) sem eletrólito suporte; (—) 0,05 mol L^{-1}; (—) 0,10 mol L^{-1}; (—) 0,15 mol L^{-1}; (—) 0,20 mol L^{-1}; (—) 0,30 mol L^{-1}.

Os resultados mostram que a remoção de DQO e COT são relativamente constantes entre as concentrações de NaCl após 0,15 mol L^{-1}, sendo os resultados: COT entre 18-21% e DQO entre 25-27%. Após avaliar todos os resultados, definiu-se que apenas NaCl (0,15 mol L^{-1}) seria utilizado como eletrólito suporte.

3.3. EFEITO DO pH

À medida que a indústria têxtil utiliza diferentes corantes e produtos auxiliares no processo industrial, o pH do efluente pode variar de um ciclo de produção para outro. Inicialmente, a degradação eletroquímica foi estudada com pH 9, próximo ao pH do efluente recebido (pH 8,6), mas o efeito do pH inicial na degradação eletroquímica foi avaliado também nos valores 4, 7, 8 e 12.

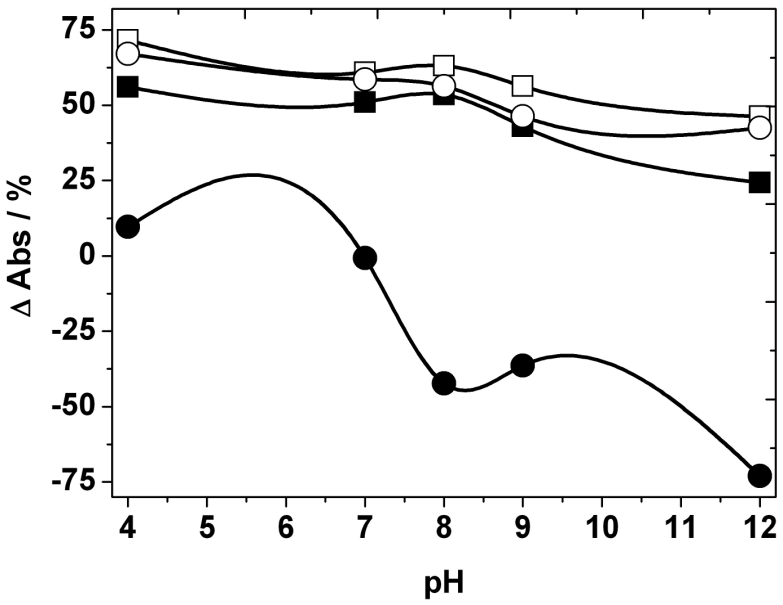

Figura 17 - Variação de absorbância após 120 minutos de degradação (40 mA cm^{-2}) em diferentes valores de pH, nos comprimentos de onda:(■) 226 nm; (●) 282 nm; (○) 387 nm; (□) 505 nm.

A remoção de cor (505 nm) aumentou quando o pH diminuiu. Isto pode ser explicado pelo fato de que em pH mais ácido o cloro está presente principalmente na forma de ácido hipocloroso (HOCl) que tem potencial de oxidação 1.49 V. Já em condições alcalinas prevalece o hipoclorito (OCl^-) com potencial de oxidação menor (0.94 V). A tabela 10 mostra valores de redução de cor (505 nm), remoção de COT e DQO e consumo energético em relação ao pH (Figura 17). Em pH 12 há um acréscimo da absorbância, provavelmente a formação de clorato / perclorato, o que diminui a produção de cloro / hipoclorito.

É possível observar que as taxas de remoção de aproximadamente 70% só são possíveis em pH 4 com 2 horas de degradação. Também foi observado que o pH diminui um pouco durante a eletrólise, e este foi mais pronunciado em pH 7-9. Por exemplo, em pH 7 o pH diminuiu para 6 após 1 h de eletrólise. Isto é devido ao fato de que o mecanismo proposto para a formação de O_2 (e sítios de oxidação ativos) no eletrodo utilizado ocorre concomitantemente com a formação de H^+ [97].

Tabela 10 - Remoção de cor, COT e DQO e consumo energético da eletrólise em função do pH inicial (40 mA cm^{-2})

pH	Redução de Cor em 505 nm (%)	Remoção de DQO (%)	Remoção de TOC (%)	Consumo Energético (E_{E0}/kW h m^{-3} $ordem^{-1}$)
4,0	67,1	59,0	37,8	44,23
7,0	58,6	56,0	36,2	44,28
8,0	56,4	48,5	35,0	66,85
9,0	46,3	45,0	22,5	114,44
12,0	42,5	10,0	8,5	101,58

Como foi constatado em resultados anteriores, a diminuição da cor obedece a cinética de pseudo 1ª ordem. Quando a cinética demonstra essa dependência é possível aplicar o cálculo de energia por ordem com o valor apropriado para a medição do consumo de energia, importante para este trabalho. Os resultados mostram que a energia por ordem (E_{E0}) diminui em pH mais baixo. O aumento da concentração de H^+ resulta em um menor potencial operacional da célula, por sua vez, um valor menor de potência na equação [16].

Após análise de todos os resultados, considerou os melhores valores 7 e 9 (próximo ao efluente recebido). Assim, novos experimentos foram realizados em pH 8, demonstrando bastante efetividade na degradação. Testes com um pH inicial menor a 4 não foi possível porque o efluente coagulou antes da eletrólise, formando lodo e deixando a solução bastante turva.

Tabela 11 - Remoção de absorbância e COT em diferentes densidades de corrente e consumo energético da eletrólise

Densidade Corrente (mA cm^{-2})	Remoção de COT (%)	Redução de Abs (%)		E_{E0} (kW h m^{-3} $ordem^{-1}$)
		387 nm	505 nm	
10	16,5	20,9	19,7	192,3
20	36,9	29,5	31,0	108,9
40	33,3	75,4	68,1	70,5
60	35,0	62,1	58,7	71,6
80	35,0	65,5	63,5	78,7
120	33,5	65,2	61,8	103,0

3.4. EFEITO DA DENSIDADE DE CORRENTE

A densidade de corrente foi variada de 10 a 120 mA cm^{-2}, em pH 8 e adição de 0,15 mo L^{-1} de NaCl como eletrólito suporte. Os resultados mostram claramente que o aumento da densidade de corrente aumenta a degradação do efluente pelo aumento da produção de cloro / hipoclorito [2].

Na Tabela 11 podem ser observados os resultados das reduções de absorbância e COT, além do consumo energético em 505 nm, em diferentes densidades de corrente após 120 minutos de eletrólise. É evidente que quanto maior a densidade de corrente maiores são as remoções, mas também maior é o consumo energético. Observa-se ainda, que partir de 40 mA cm^{-2} existe uma saturação, não havendo maiores reduções de COT e quase nenhuma diferença na redução de absorbância em 387 e 505 nm. O alto consumo energético (em 10 mA cm^{-2} e 20 mA cm^{-2}) pode ser devido a não atingir potenciais suficientemente positivos para gerar agentes oxidantes (Ex. Cl_2).

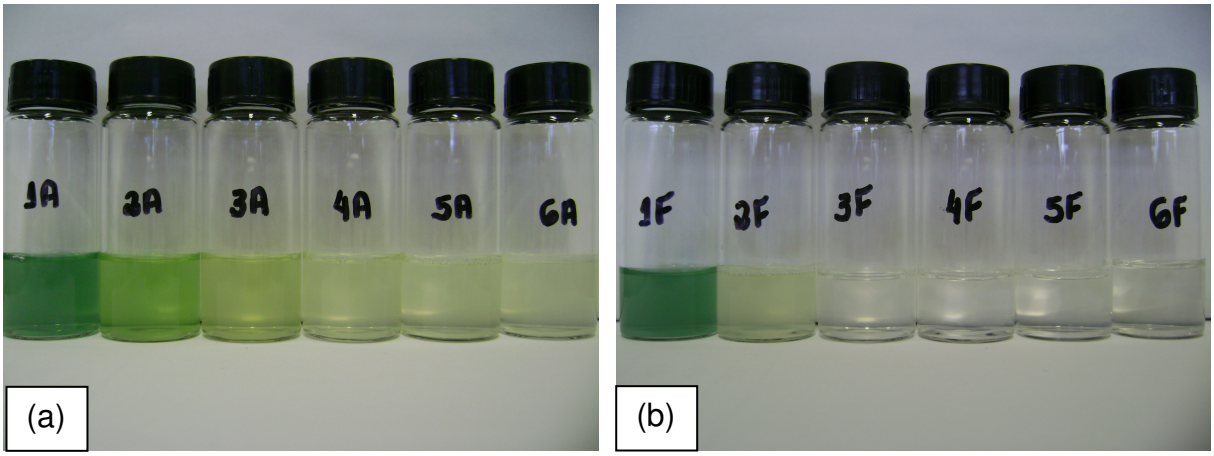

Figura 18 - Fotografia das amostras degradadas eletroquimicamente após 0, 15, 30, 60, 90 e 120 minutos, respectivamente em: (a) 10 mA cm^{-2} e (b) 120 mA cm^{-2}.

A cinética de reação do processo aumenta com o aumento da densidade de corrente. É possível observar a olho nu (Figura 18) a remoção de cor durante as eletrolises. Neste caso, a degradação em densidade de corrente de 10 mA cm^{-2} (Figura 18a) é menor do que em densidade de corrente 120 mA cm^{-2} (Figura 18b) e a relação consumo energético x degradação é bem maior em 120 mA cm^{-2}. Considerando todos os resultados, conclui-se que a melhor condição para as eletrólises de efluente têxtil é em 40 mA cm^{-2}.

3.5. EFEITO DE DIFERENTES AMOSTRAS

Foram coletadas novas amostras após as melhores condições estabelecidas para a degradação eletroquímica: densidade de corrente: 40 mA cm^{-2}, pH 8, e [NaCl] 0,15 mol L^{-1}. As coletas foram realizadas nos dias 3, 5, 7, 8 e 11 do mesmo mês e as eletrólises foram de 2 horas. Os resultados são apresentados na Tabela 12.

Tabela 12 - Remoção de cor e COT e DQO e consumo energético em diferentes amostras de efluente têxtil

Amostras	Remoção de Cor (%) 505 nm	Remoção de DQO (%)	Remoção de COT (%)	E_{E0} (kW h m^{-3} $ordem^{-1}$)
1	63,4	34,4	17,3	64,4
2	65,3	33,4	22,4	58,8
3	55,7	29,0	16,5	60,9
4	58,1	31,7	19,2	64,4
5	56,0	30,9	20,6	66,9

Pelos resultados apresentados conclui-se que, mesmo com variação diária dos processos da indústria têxtil, não houve muita variação nas degradações das amostras coletadas em dias alternados.

A remoção de cor (505 nm) variou entre 55,7 e 63,4%, enquanto que a remoção em 226 nm ficou entre 39,4 a 50,3%. As análises de COT e DQO seguiram a mesma tendência. Isto indica que o processo de degradação eletroquímica é robusto o suficiente para manter sua eficiência em diversas condições de produção da indústria.

Tabela 13 - Ensaios de fitotoxicidade com efluente bruto e tratado por degradação eletroquímica, variando o tempo de eletrólise

Tempo (h)	EC_{50} (%)
0	$25{,}63^{+1{,}92}_{-1{,}79}$
2	$22{,}21^{+5{,}65}_{-4{,}50}$
4	$21{,}20^{+3{,}00}_{-2{,}63}$
6	$4{,}74^{+5{,}75}_{-2{,}60}$
8	$3{,}16^{+2{,}57}_{-1{,}42}$
10	$1{,}54^{+0{,}99}_{-0{,}87}$

3.6. TOXICIDADE E FORMAÇÃO DE SUBPRODUTOS

3.6.1. Fitotoxicidade

Era necessário investigar se as soluções tratadas eletroquimicamente eram mais tóxicas do que o efluente inicial. Os testes de fitotoxicidade foram realizados com até 10 horas de eletrólise, a fim de acompanhar a variação ao longo do tempo. Esse tempo foi escolhido para garantir que as espécies mais tóxicas não se formassem ou fossem degradadas no decorrer da eletrólise.

A toxicidade do efluente foi avaliada por um teste de fitotoxicidade que emprega *Lactuca sativa* como o organismo teste Standard Guia de Condução Terrestre Plant Testes de Toxicidade [91]. Para eliminar a concentração de cloro e cloreto nas amostras foi adicionado tiossulfato de sódio, em excesso, em quantidades iguais em todas as amostras.

Os resultados de toxicidade são apresentados na Tabela 13. O valor de EC_{50} significa qual é a concentração (diluição) do efluente adicionado, no qual a taxa de

germinação das sementes é reduzida em 50%, sendo que quanto menor o valor de EC_{50}, maior é a toxicidade. É notável que, com degradação eletroquímica, o efluente tratado é mais prejudicial do que a amostra original, após 10 horas de eletrólise (de 26 para 1,5%). A razão para a diferença em toxicidade é provavelmente devido à formação de compostos organoclorados durante o tratamento eletroquímico. Outro possível problema é a formação de perclorato que pode ocorrer durante a eletrólise de soluções contendo cloro, porém a literatura demonstra que o uso de eletrodos contendo RuO_2 reduz a formação de perclorato quando comparados a outros materiais, por exemplo, eletrodo de diamante dopado com boro [98].

3.6.2. Organoclorados

Foram realizadas análises de formação de compostos organoclorados nos efluentes após degradação eletroquímica. As mesmas amostras submetidas aos testes de fitotoxicidade foram avaliadas. A análise experimental demonstrou que a degradação eletroquímica, utilizando NaCl como eletrólito suporte, mesmo com a degradação da cor, aumenta a concentração de subprodutos organoclorados, conforme tabela 14.

A remoção de cor se dá pela clivagem da ligação do cromóforo na molécula do corante, porém a oxidação de compostos de anel aromático leva mais tempo e, portanto, a remoção de DQO e COT é muito menor. Ainda existe possibilidade de formação de compostos alifáticos de peso molecular menor, e resistente a degradação [2]. Os resultados também mostraram que há uma tendência de redução dos compostos formados após 6 horas de eletrólise.

Tabela 14 - Ensaios de organoclorados (AOX) com efluente tratado por degradação eletroquímica, variando o tempo de eletrólise (0,15 mol L^{-1} de NaCl, 40 mA cm^{-2} e pH 8)

Tempo de Eletrólise / h	[AOX] EQ / mg L^{-1}
0	1
2	32
4	66
6	52
8	47
10	40

3.6.3. Residual de Cloro e Cloreto

Os experimentos realizados neste trabalho demonstraram que a utilização de cloreto de sódio como eletrólito suporte e mais eficiente do que a utilização de sulfato de sódio, porém a formação de subprodutos clorados durante a degradação é indesejável.

Para avaliar o comportamento da concentração de cloreto adicionada ao efluente e a formação de Cl_2, análises de residuais foram também realizadas. A Tabela 15 apresenta os resultados. Na Figura 19 pode ser observada a tendência de redução de cloreto e formação de cloro, em g L^{-1}, durante a eletrólise. No tempo de 6 a 8 horas de tratamento, os valores permanecem quase que constantes.

Tabela 15 - Residual de cloro e cloreto do efluente tratado por degradação eletroquímica, variando o tempo de eletrólise (0,15 mol L^{-1} de NaCl, 40 mA cm^{-2} e pH 8)

Tempo de Eletrólise / h	Residual de Cloro		Residual de Cloreto	
	mol L^{-1}	mg L^{-1}	mol L^{-1}	mg L^{-1}
0	0	0	0,144	5,1
2	0,099	7,0	0,104	3,7
4	0,248	17,6	0,074	2,6
6	0,325	23, 0	0,053	1,9
8	0335	23,7	0,052	1,8
10	0,352	25,0	0,029	1,0

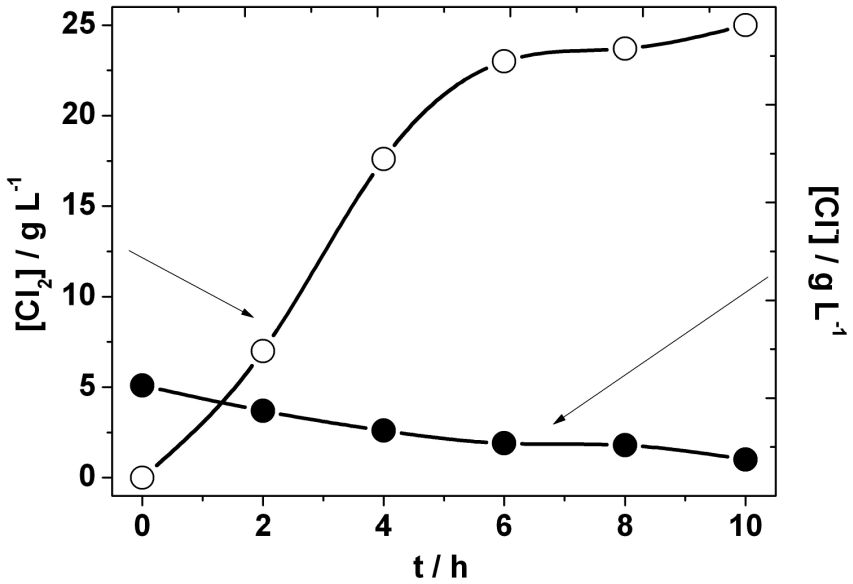

Figura 19 - Concentrações de cloro e cloreto em mg L^{-1} do efluente tratado por degradação eletroquímica, variando o tempo de eletrólise (0,15 mol L^{-1} de NaCl, 40 mA cm^{-2} e pH 8).

3.7. CONCLUSÕES PARCIAIS

O objetivo principal desta etapa foi o estudo da degradação eletroquímica dos efluentes têxteis industriais e definição dos melhores parâmetros. Os ensaios foram realizados por bateladas com amostras do efluente bruto e efluente tratado biologicamente. Pôde ser observado que o processo é uma alternativa efetiva no tratamento dos efluentes provenientes da indústria têxtil.

As seguintes conclusões podem ser obtidas dos resultados desta etapa:

- A eficiência de degradação é equivalente para os efluentes coletados, porém a degradação do primeiro poderia eliminar o tratamento biológico;
- A adição de eletrólito suporte é necessária para aumentar a condutividade do efluente, porém a adição de cloreto é mais efetivo devido a formação de espécies oxidantes efetivas para a oxidação indireta;
- Os ensaios demonstram que a degradação dos efluentes têxteis seguiu uma cinética de primeira ordem em relação à degradação de cor;
- As degradações são influenciadas pela concentração de eletrólito suporte que quanto maior mais efetiva, embora concentrações de NaCl acima de 0,15 $mol.L^{-1}$ de NaCl apresenta formação de subprodutos em 282 nm;
- Também há influência da densidade de corrente na degradação, pois quanto maior, maior a degradação, sendo o valor de corrente 40 mA cm^{-2} o mais indicado, considerando a relação de redução de cor e consumo energético;
- O pH inicial mais baixo favorece a degradação pela presença de H^+;
- O efluente apresentou maior toxicidade após o tratamento, indicando que houve formação de produtos tóxicos durante o processo eletroquímico.
- Melhores condições foram obtidas em densidade de corrente de 40 mA cm^{-2}, pH 8 e adição de 0,15 mol L^{-1} de NaCl como eletrólito suporte.

CAPÍTULO 4

Degradação Eletroquímica Foto-Assistida de Efluentes Têxteis

Este capítulo apresenta os resultados da degradação eletroquímica foto-assistida de efluente têxtil. Tendo em vista as hipóteses formuladas no Capítulo 1 e os resultados e discussões do Capítulo 3, os objetivos específicos para esta etapa são:

- Determinar a influência da concentração de eletrólito suporte em função do potencial da célula;
- Determinar o melhor pH e densidade de corrente para o processo de degradação;
- Avaliar a toxicidade e formação de subprodutos no efluente final tratado;
- Avaliar a degradação foto-eletroquímica do efluente da indústria têxtil em comparação ao método eletroquímico já estudado.

4.1. CARACTERIZAÇÃO DO ELETRODO

Após o condicionamento do eletrodo já descrito anteriormente, foi realizada voltametria com e sem foto-assistência para o eletrólito e efluente têxtil *in natura*.

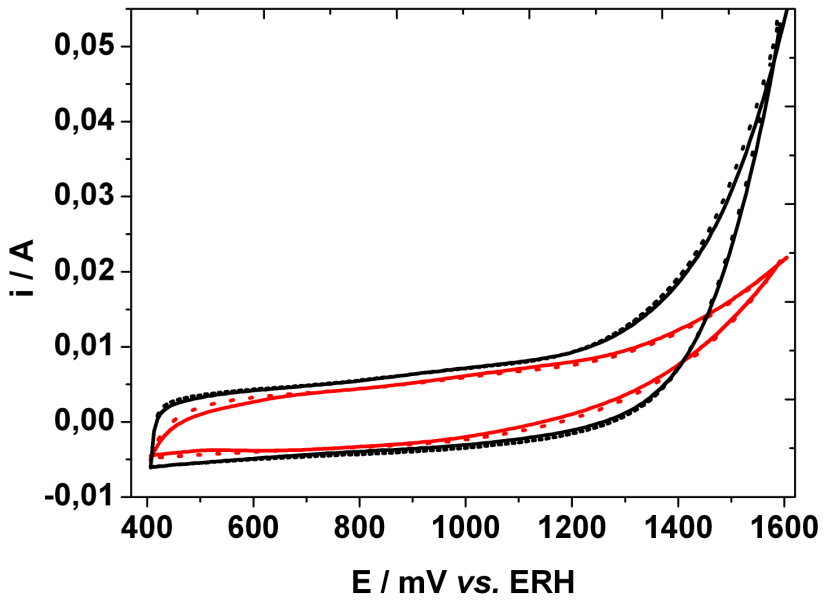

Figura 20 - Resposta voltamétrica do eletrodo ADE após condicionamento para a solução contendo: (—) efluente têxtil *in natura* sem presença de luz UV, (----) efluente têxtil *in natura* com presença de luz UV (----) 0,1 mol L^{-1} de Na_2SO_4 + efluente têxtil sem presença de luz UV, (—) 0,1 mol L^{-1} de Na_2SO_4 + efluente têxtil sem presença de luz UV.

Observa-se na Figura 20 que quando a radiação UV vis é aplicada simultaneamente ao processo eletroquímico não há quase diferença. Isso provavelmente indica que o efeito que a utilização da radiação UV vis pode ter é principalmente químico (fotolítica).

4.2. EFEITO DO ELETRÓLITO SUPORTE

A degradação eletroquímica foto-assistida para avaliar o efeito do eletrólito suporte foi realizada por eletrólise em 40 mA cm^{-2} (0,56 A). Assim como os experimentos eletroquímicos, as degradações foram realizadas por 2 horas, com coletas de amostras no inicio e intervalos 15, 30, 60, 90 e 120 minutos. Os experimentos foram realizados variando a concentração de NaCl como eletrólito suporte (0,05 a 0,30 mol L^{-1}) adicionado diretamente ao efluente.

Tabela 16 - Redução de cor, COT e DQO e consumo energético (505 nm) em função da concentração de NaCl como eletrólito suporte após 120 minutos de degradação foto-assistida

Concentração de NaCl (mol L^{-1})	Remoção			Consumo Energético (E_{E0}/ kW h m^{-3} $ordem^{-1}$)
	Cor (%)	COT (%)	DQO (%)	
0,05	51,6	28,0	39,5	108,8
0,10	61,5	29,5	37,3	64,3
0,15	62,3	40,9	44,7	54,9
0,20	62,4	39,0	40,4	52,5
0,30	63,2	23,2	35,1	47,2

Na Tabela 16 são apresentados os resultados de remoção de cor, COT e DQO, além do consumo energético em 505 nm. No caso da degradação utilizando somente cloreto de sódio há um aumento da eficiência quando comparado ao método somente eletroquímico [83]. Para [0,15 M] de NaCl, a remoção de cor foi de 62,3%, que é quase a mesma quando comparada ao método eletroquímico estudado (61,1%).

Na Figura 21, os resultados de degradação dos eletroquímico ou eletroquímico foto-assistido são demonstrados e comparados. No comprimento de onda de 282 nm observa-se que a formação de subprodutos é menor quando a degradação é foto-assistida. Isto pode ser explicado, com base na literatura [99], devido decomposição (fotólise) de OCl^-, formando radicais hidroxila e Cl^- na solução.

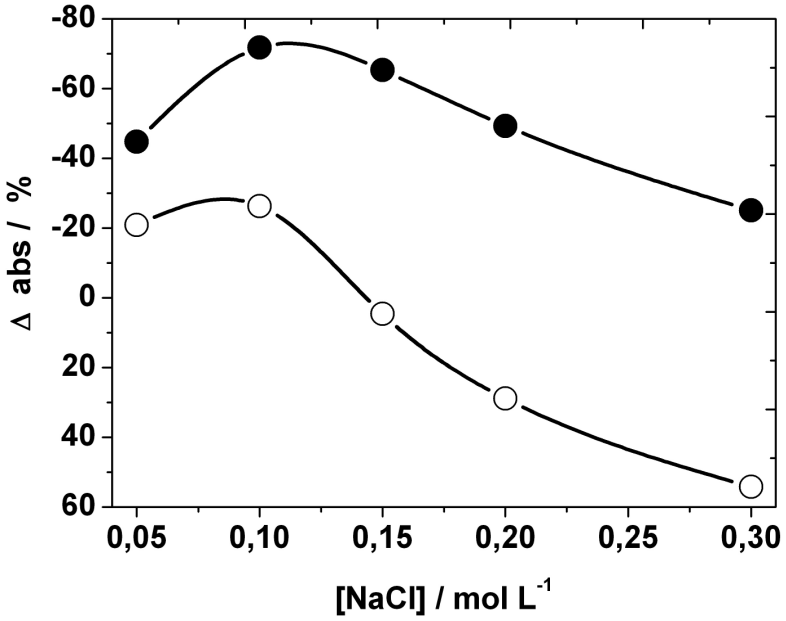

Figura 21 – Variação de absorbância após 120 minutos de degradação (0,15 mol L-1 NaCl em 40 mA cm^{-2}) em diferentes concentrações de eletrólito suporte no comprimento de onda de 282 nm (●) EQFA e (○) EQ.

4.3. EFEITO DO pH

A degradação eletroquímica foto-assistida foi estudada com valores de pH 4, 7, 8, 9 e 12. A remoção de cor (505 nm) aumentou quando o pH diminuiu, conforme já discutido anteriormente. É possível observar que as taxas de remoção permanecem praticamente constantes após 90 minutos de eletrólises, atingindo o estado estacionário (Figura 22).

Em comparação ao método eletroquímico (EQ), as degradações com foto-assistência (EQFA) tiveram valores muito semelhantes em 505 nm e pH 4 (EQ 67,1% e EQFA 72,4%). O consumo energético também se manteve neste comprimento de onda e pH. Já os resultados de remoção de COT foram muito melhores para o método foto-assistido, sendo EQ 37,8% e EQFA 60,1%.

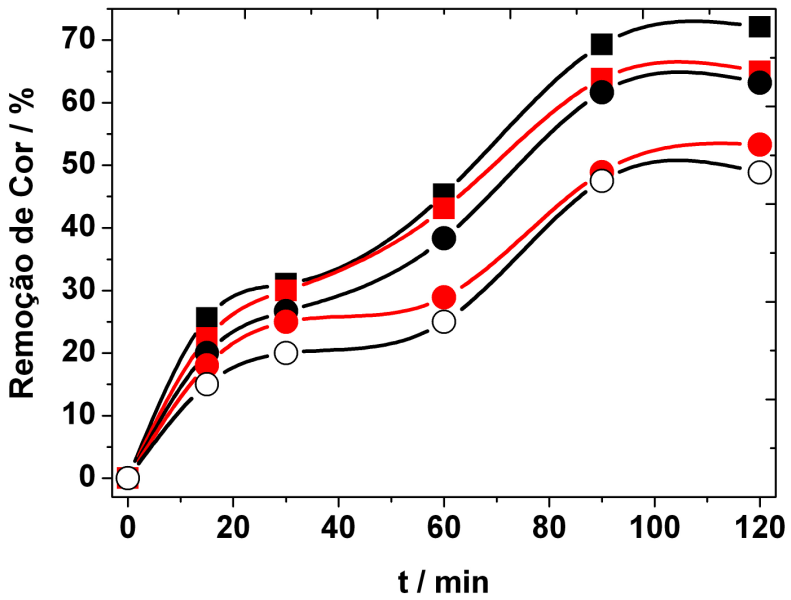

Figura 22 - Remoção de Cor (505 nm) em função do tempo de eletrólise após degradação eletroquímica foto-assistida (0,15 mol L-1 NaCl e 40 mA cm^{-2}) em diferentes valores pH: (■) 4; (■) 7; (●) 8; (●) 9 e (○) 12.

4.4. EFEITO DA DENSIDADE DE CORRENTE

A Figura 23 apresenta o efeito da densidade de corrente na remoção de cor. Pode ser observado que o método foto-eletroquímico resulta em uma redução mais acentuada do que o método eletroquímico. Resultados de COT também demonstram melhores resultados para o método foto-assistido, sendo em 40 mA cm^{-2} valores de 33,% para o método EQ e 51,8% para o método EQFA. Na Figura 24 o consumo de energia é apresentado para ambos os processos. Nesta figura pode ser visto que o consumo de energia é substancialmente mais baixo para o processo eletroquímico foto-assistido em todas as densidades de corrente estudadas, principalmente na densidade de corrente de 10 mA cm^{-2}, talvez pela resistência e falta de potenciais suficientemente positivos para formação de espécies oxidantes em quantidades necessárias.

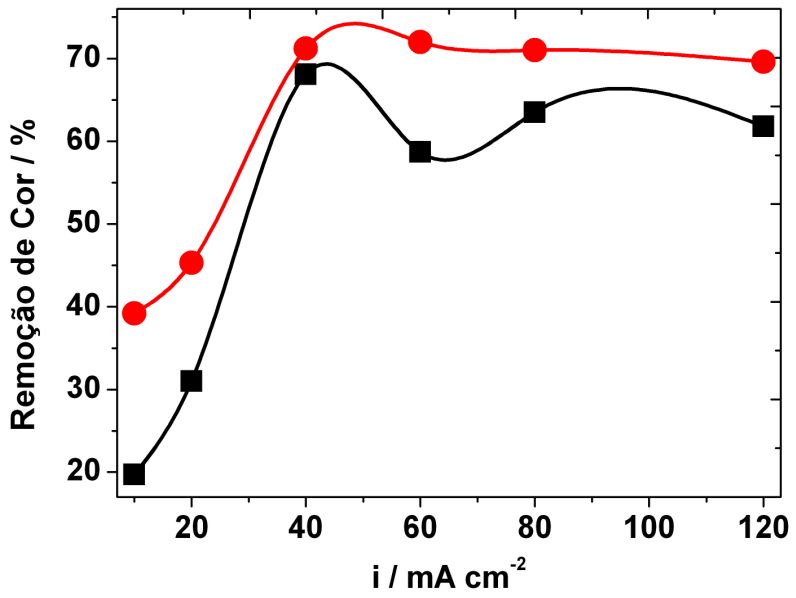

Figura 23 - Remoção de Cor (505 nm) em função da densidade de corrente (0,15 mol L^{-1} NaCl e pH 8)em diferentes valores pH: (●) EQ e (●) EQFA.

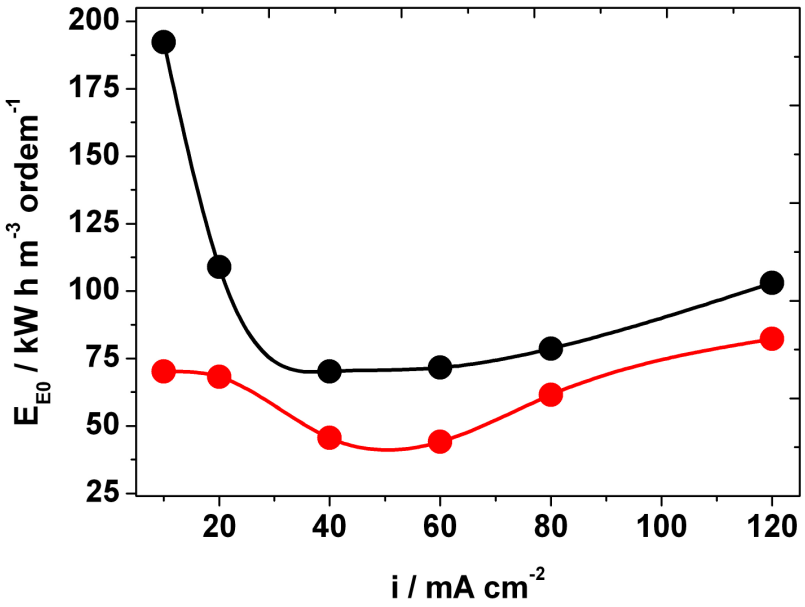

Figura 24 – Consumo de energia por ordem (kW h m^{-3} $ordem^{-1}$) variando a densidade de corrente (0,15 mol L-1 NaCl e pH 8): (●) EQ e (●) EQFA.

4.5. EFEITO DE DIFERENTES AMOSTRAS

As mesmas amostras foram submetidas a degradação pelo tratamento eletroquímico foto-assistido. Os resultados confirmam de que, mesmo com variação diária dos processos da indústria têxtil, não houve muita variação.

A remoção de cor (505 nm) variou entre 63,2 e 65,8%, enquanto que as análises de COT e DQO seguiram a mesma tendência.

4.6. TOXICIDADE E FORMAÇÃO DE SUBPRODUTOS

4.6.1. Fitotoxicidade

A toxicidade do efluente tratado pelo processo foto-eletroquímico aumentou até aproximadamente 6 horas e depois diminuiu até as 10 horas de tratamento. Mesmo assim, a toxicidade da amostra inicial não foi removida sendo a EC_{50} final estatisticamente igual a inicial. Já o tratamento eletroquímico, além de não remover a toxicidade da amostra inicial aumentou com o passar do tempo de tratamento, principalmente 4 horas, tendo se mantido estatisticamente constante a partir de 6 horas de eletrólise, conforme já discutido.

O resultado é melhor quando é realizado o tratamento eletroquímico com foto-assistência, provavelmente pela degradação ou pela não formação de subprodutos, quando a luz UV é aplicada simultaneamente.

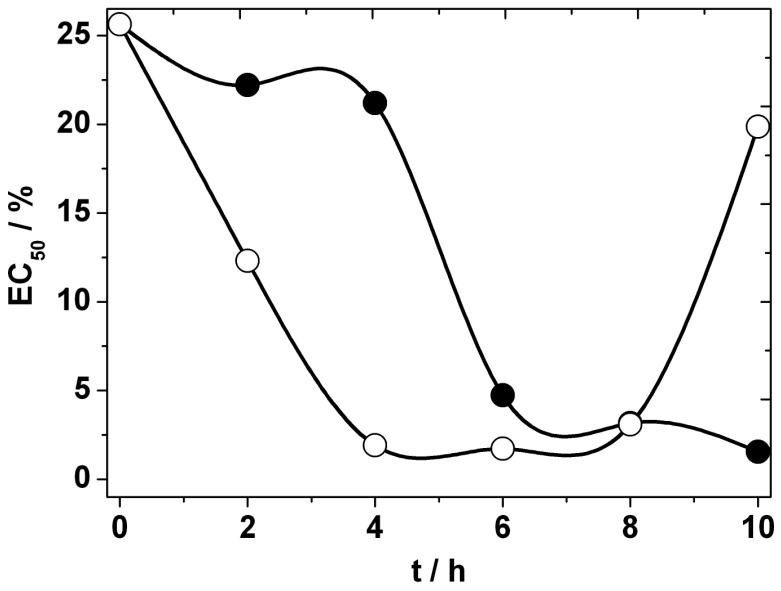

Figura 25 - Ensaios de fitotoxicidade com efluente tratado por degradação: (●) EQ e (○) EQFA, variando o tempo de eletrólise (40 mA cm^{-2}, 0,15 mol L^{-1} NaCl e pH 8).

4.6.2. Organoclorados

Foram realizadas análises de formação de compostos organoclorados nos efluentes após degradação eletroquímica foto-assistida. As mesmas amostras submetidas aos testes de fitotoxicidade foram avaliadas. A análise experimental demonstrou que a degradação eletroquímica, utilizando NaCl como eletrólito suporte, mesmo com a degradação da cor, aumenta a concentração de subprodutos organoclorados, assim como na degradação foto-assistida.

Os resultados demonstram, porém, que há menor formação de organoclorados quando a degradação é foto-assistida (Figura 26), confirmando que a aplicação simultânea de radiação UV favorece a quebra de espécies oxidantes cloradas, evitando a formação de subprodutos.

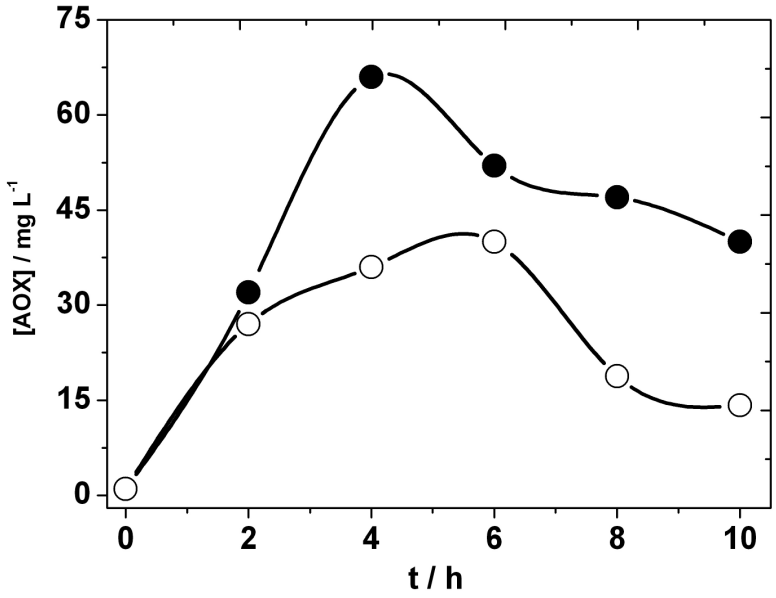

Figura 26 - Formação de AOX em função do tempo de eletrólise (●) EQ e (○) EQFA (40 mA cm^{-2}, 0,15 mol $L^{-}1$ NaCl e pH 8).

4.6.3. Residual de Cloro e Cloreto

Para avaliar o comportamento da concentração de cloreto adicionada ao efluente e a formação de Cl_2, com foto-assistência, foram também realizadas análises de residuais. A Figura 27 apresenta os resultados de formação de cloro.

Com o decorrer das eletrólises a formação de cloro é praticamente constante no tratamento eletroquímico foto-assistido, o que confirma as discussões anteriores deste trabalho. O consumo de cloreto também é menor que o processo somente eletroquímico, sendo que após 10 horas o resultado foi de 2,7 mg L^{-1} para EQFA e 1,1 mg L^{-1} para EQ.

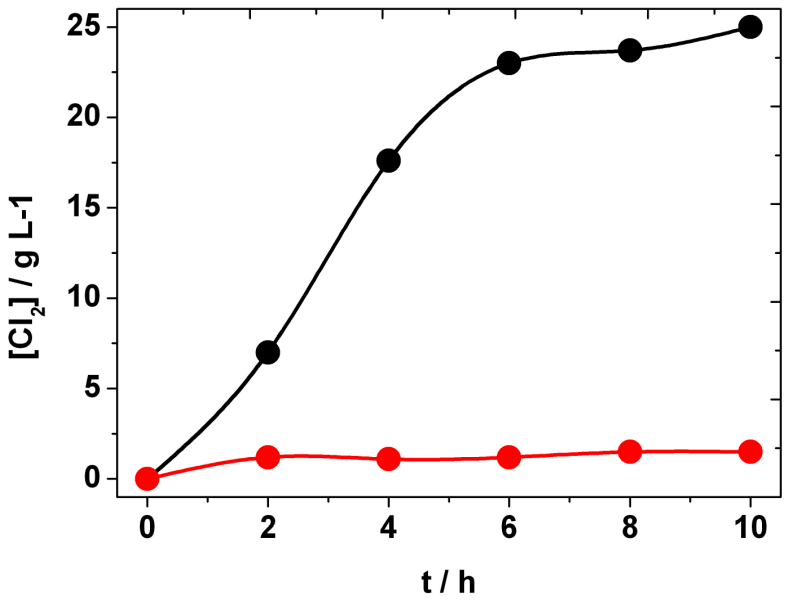

Figura 27 - Formação de Cl_2 em função do tempo de eletrólise (●) EQ e (●) EQFA (40 mA cm^{-2}, 0,15 mol $L^{-}1$ NaCl e pH 8).

4.7. CONCLUSÕES PARCIAIS

O objetivo principal desta etapa foi o estudo da degradação eletroquímica foto-assistido dos efluentes têxteis industriais. Os ensaios foram realizados por bateladas com amostras do efluente bruto. Pôde ser observado que o processo com foto-assistência também é uma alternativa no tratamento dos efluentes provenientes da indústria têxtil.

As seguintes conclusões podem ser obtidas dos resultados desta etapa:

- Os ensaios demonstram que a degradação dos efluentes têxteis seguiu uma cinética de primeira ordem em relação à degradação de cor;
- Assim como no processo eletroquímico foto-assistido a adição de cloreto é mais efetivo devido a formação de espécies oxidantes efetivas para a oxidação indireta;

- As degradações são influenciadas pela concentração de eletrólito suporte, densidade de corrente e pH, assim como na etapa anterior;
- O consumo energético é menor quando comparado ao método somente eletroquímico, pela sinergia entre os métodos;
- O efluente não apresentou maior toxicidade após o tratamento, porém não houve redução em relação a amostra inicial;
- As melhores condições foram obtidas foram as mesmas do estudo anterior: densidade de corrente de 40 mA cm^{-2}, pH 8 e adição de 0,15 mol L^{-1} de NaCl como eletrólito suporte.

CAPÍTULO 5

Conclusões

Considerando o impacto ambiental das indústrias têxteis no meio ambiente, a etapa experimental deste trabalho e as discussões aqui apresentadas, conclui-se que há possibilidade real de tratamento dos efluentes industriais gerados, levando a minimização de resíduos, pelos métodos propostos.

De um modo geral, o tratamento de efluentes da indústria têxtil requer programas de investimento de logo prazo e alto custo. A implantação destes sistemas certamente querer trabalho substancial de engenharia e altos investimentos. É importante salientar que a adequação de qualquer método será efetiva, mais fácil e mais barato se for realizado na indústria, antes de atingirem mananciais e leitos de rios.

Os métodos de tratamentos eletroquímico e eletroquímico foto-assistido, em efluentes reais da indústria têxtil apresentam vantagens como a não formação de lodo, há possibilidade de utilização complementar com outros métodos e é compatível do ponto de vista ambiental, por serem métodos limpos. Uma dificuldade é a inserção dos equipamentos e operação para que o processo de tratamento seja contínuo e eficiente, o que pode ser alcançado por uma adequada projeção.

A degradação dos efluentes têxteis industriais foi realizada pelos dois métodos propostos (eletroquímico e eletroquímico foto-assistido), sendo o eletroquímico foto-assistido mais promissor. Durante a primeira etapa do trabalho buscou-se determinar as variáveis do processo têxtil e determinar os parâmetros para melhor degradação, pH, concentração de eletrólito suporte e densidade de corrente. A segunda etapa comparou os métodos.

Todos os experimentos realizados neste trabalho mostraram que a degradação do efluente depende do tipo e quantidade de eletrólito suporte (NaCl, Na_2SO_4), do pH inicial e da densidade de corrente. A eficiência do eletrodo ADE foi aumentada com o uso simultâneo da lâmpada UV, o que também indica a viabilidade do eletrodo para a degradação de efluentes têxteis, explorando características fotocatalíticas do eletrodo de óxido.

O efluente tratado apresentou maior toxicidade do que o efluente bruto, indicando a formação de subprodutos durante o processo. Também foi possível concluir que subprodutos formados durante eletrólise são reduzidos com o tratamento foto-assistido, e a toxicidade é estatisticamente igual ao efluente original.

Este trabalho propor uma forma de tratamento eficiente e diferenciada das utilizadas nas indústrias têxteis atualmente. A motivação se dá pela deficiência nos processos convencionais devido ao acúmulo de lodo e a dificuldade de degradação de cor. Ainda, a importância na reutilização da água nos processos, a fim de evitar a utilização de águas limpas. A grande diferença foi à utilização de efluentes reais com resultados satisfatórios, validando assim os métodos propostos.

Referências Bibliográficas

[1] LAHKIMI, A.; OTURAN, M. A.; OTURAN, N.; CHAOUCH, M. Removal of textile dyes from water by the electro-Fenton process. **Environmental Chemistry Letters**, v. 5, p. 35-39, 2007.

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

[3] CATANHO, M. **Degradação fotoeletroquímica de corantes reativos característicos de efluentes industriais têxteis**. 2005. 148f. Tese (Doutorado em Físico-Química) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2005.

[4] KUNZ, A.; PERALTA-ZAMORA, P.; MORAES, S. M.; DURÁN, N. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. **Química Nova**, v. 25, n. 1, p. 78-82, 2002.

[5] CORANTES. Produzido pela Comissão Setorial de Corantes e Pigmentos da Associação Brasileira da Indústria Química - ABIQUIM. Disponível em: <http://www.abiquim.org.br/corantes/cor.asp> Acesso em: 17 de jun. 2010.

[6] SARASA, J.; ROCHE, M. P.; ORMAD, M. P.; GIMENO, E.; PUIG, A.; OVELLEIRO, J. L. Treatment of a wastewater resulting from dyes manufacturing with ozone and chemical coagulation. **Water Research**, v. 32, p. 2721-2727, 1998.

[7] KAMIDA, H. M.; DURRANT, L. R. Biodegradação de efluente têxtil por Pleurotus sajor-caju. **Química Nova**, v. 28, n. 4, p. 629-632, 2005.

[8] MALPASS, G. R. P. **Eletro-oxidação de aldeídos sobre ânodos do tipo dimensionalmente estáveis**. 2004. 136f. Tese (Doutorado em Físico-Química) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2004.

[9] ALCANTÂRA, D. G. G. **Salário e qualidade do emprego feminino na indústria têxtil de fiação e tecelagem do algodão da Paraíba**. 1998. 86f. Dissertação (Mestrado em Economia) – Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 1998.

[10] CARREIRA, M. F. **Sistemas de tratamento de efluentes têxteis – uma análise comparativa entre as tecnologias usadas no Brasil e na península Ibérica**. 2006.

154f. Tese (Doutorado em Engenharia de Produção) - Departamento de Engenharia de Produção, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2006.

[11] CAMMAROTA, M. C.; COELHO, M. A. Z. Tratamento enzimático para remoção de cor de efluentes da indústria têxtil. **Revista Química Têxtil**, v. 65, p. 40-47, 2001.

[12] COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL (CETESB). **Notas técnicas sobre tecnologia de controle: indústria têxtil**. São Paulo: CETESB, 1991. 31p.

[13] ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (EPA). Profile of the textile industry. Washington: EPA, 1997. p.17-22.

[14] GUARATINI, C. C. I; ZANONI, M. V. B. Corantes têxteis. **Química Nova**, v. 23, n. 1, p. 71-78, 2000.

[15] ZOLLINGER, H. Syntheses, properties and applications of organic dyes and pigments. **Color Chemistry.** 2. ed. New York: VCH, 1991. 496p.

[16] ALCÂNTARA, M. R.; DALTIN, D. A. A química do processamento têxtil. **Química Nova**, v. 19, n. 3, p. 320-330, 1996.

[17] COLOUR Index. 3rd ed. Bradford: Society of Dyers and Colorists, 1971. 731p.

[18] BANAT, I. M.; NIGAM, P.; SINGH, D.; MARCHANT, R. Microbial decolorization of textile-dye-containing effluents: a review. **Bioresource Technology**, v. 58, p. 217-227, 1996.

[19] HASSEMER, M. E. N. **Oxidação fotoquímica - UV/H_2O_2 - para degradação de poluentes em efluentes da indústria têxtil**. 2006. 175f. Tese (Doutorado em Engenharia Ambiental) - Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2006.

[20] CARNEIRO, P. A. **Determinação cromatográfica e degradação fotoeletrocatalítica do corante disperso Dispersol Black CVS**. 2007. 181f. Tese (Doutorado em Química) - Departamento de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2007.

[21] ZHENGHUA, Z.; KONGCHANG, Y. Alcoholys and hydrolysis of vinylsulfonyl reactive dyes. **Dyes and Pigments**, v. 14, p. 129-142, 1990.

[22] ARSLAN, I.; BALCIOGLU, I. A. Oxidative treatment of simulated dyehouse effluent by UV near UV light assisted Fenton´s reagent. **Chemosphere**, v. 39, n. 15, p. 2767-2783, 1999.

[23] RAMOS, J. R. A. **Aplicação de membranas dinâmicas ao tratamento de efluentes da indústria têxtil**. 2002. 129f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia do Ambiente) - Departamento de Engenharia Têxtil, Universidade do Minho, Portugal, 2002.

[24] WARING, D. R.; HALLS, G. **The chemistry and application of dyes**. New York: Plenum, 1990. 414 p.

[25] MARTINS, G. B. **Práticas limpas aplicadas as indústrias têxteis de Santa Catarina**. 1997. 76f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Produção) - Departamento de Engenharia de Produção, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 1997.

[26] TEIXEIRA, J. Cadeia volta a ter superávit. **Química e Derivados**, v. 412, p. 54-59, 2003.

[27] SILVA FILHO, M. N. Produtos químicos utilizados na indústria têxtil e a questão ecológica. **Nova Têxtil**, v. 34, p. 35-46, 1994.

[28] GUISE, L. M. T. **Estudo da degradação de compostos orgânicos voláteis por radiação ultravioleta**. 2003. 104f. Dissertação (Mestrado em Química Têxtil) - Departamento de Engenharia Têxtil, Universidade do Minho, Portugal, 2003.

[29] BITENCOURT, M. P. **Reaproveitamento do lodo gerado no processo de tratamento dos efluentes de lavanderia (tingimento e lavagem)**. 2002. 88f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Departamento de Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá, Paraná, 2002.

[30] ABRAHÃO, J. A.; SILVA, G. A. Influência de alguns contaminantes na toxicidade aguda de efluentes da indústria têxtil. **Revista Química Têxtil**, v. 67, p. 8-34, 2002.

[31] GUTIÉRREZ, M. C.; CRESPPI, M.; LÓPEZGRIMAU, V.; VALLDEPERAS, J. Reutilização de águas residuais descoloridas mediante um tratamento eletroquímico. **Revista Química Têxtil**, v. 87, p. 38-50, 2007.

[32] PINHEIRO, H. M.; TOURAUD, E.; THOMAS, O. Aromatic amines from azo dye reduction: status review with emphasis on direct UV spectrophotometric detection in textile industry wastewaters. **Dyes and Pigments**, v. 61, n. 2, p. 121-139, 2004.

[33] FORGIARINI, E.; SOUZA A. A. U.; SOUZA, S. M. A. G. U. Aplicação de enzimas para o tratamento de indústria têxtil. **Revista Química Têxtil**, v. 85, p. 24-31. 2006.

[34] PERALTA-ZAMORA, P; KUNZ, A.; MORAES, S. M.; PELEGRINI, R.; MOLELRA, P. C.; REYES, J.; DURÁN, N. Degradation of reactive dyes: a comparative study of ozonation, enzimatic and photochemical processes. **Chemosphere**, v. 38, p. 835-852, 1999.

[35] BRASIL. Ministério do Desenvolvimento Urbano e Meio Ambiente. CONAMA. Resolução n. 357 de 17 de março de 2005. **Diário Oficial da União**, Brasília, 18 de março de 2005. Seção 1, p. 58-63.

[36] ROBINSON, T., MCMULLAN, G., MARCHANT, R., NIGAM, P. Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. **Bioresourse Technology**, v. 77, p. 247-255, 2001.

[37] ARAÚJO, F. V.; YOKOYAMA, L. Remoção de cor em soluções de corantes reativos por oxidação com H_2O_2 / UV. **Química Nova**, v. 29, n. 1, p. 11, 2006.

[38] BERTAZZOLI, R.; PELEGRINI, R. Descoloração e degradação de poluentes orgânicos em soluções aquosas através do processo fotoeletroquímico. **Química Nova**, v. 25, n. 3, p. 477-482, 2002.

[39] GONÇALVES, M. S. T.; PINTO, E. M. S.; NKEONYE, P.; OLIVEIRA-CAMPOS, A. M. F. Degradation of C.I. Reactive Orange 4 and its simulated dyebath wastewater by heterogeneous photocatalysis. **Dyes and Pigments**, v. 64, p. 135-139, 2005.

[40] MALPASS, G. R. P.; MIWA, D. W.; MORTARI, D. A.; MACHADO, S. A. S.; MOTHEO, A. J. Decolorisation of real textile waste using electrochemical techniques: effect of the chloride concentration. **Water Research**, v. 41, n. 13, p. 2969-2977, 2007.

[41] CATANHO, M.; MALPASS R. P.; MOTHEO, A. J. Avaliação dos tratamentos eletroquímicos e fotoeletroquímicos na degradação de corantes têxteis. **Química Nova**, v. 29, n. 4, p. 983-989, 2006.

[42] MOTA, S. **Preservação e conservação de recursos hídricos**. 2. ed. Rio de Janeiro: Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental, 1995. p. 46.

[43] TATAPUDI. P.; FENTON, J. M. Electrolytic processes for pollution treatment and pollution prevention. **Advances in Electrochemical Science and Engineering**, v. 4. p.155, 1994.

[44] SANROMÁN, M. A.; PAZOS, M.; RICART, M. T.; CAMESELLE, C. Electrochemical decolorisation of structurally different dyes. **Chemosphere**, v. 57, p. 233-239, 2004.

[45] SZPYRKOWICZ L.; JUZZOLINI, C.; KAUL, S. N. A comparative study on oxidation of dispersive dyes by electrochemical process, ozone, hypochlorite and Fenton reagent. **Water Research**, v. 35, n. 9, p. 2129-2136, 2001.

[46] YANG, C.; MCGARRAHAN, J. Electrochemical coagulation for textile effluent decolorisation. **Journal of Hazardous Materials**, v. 127, p. 40-47, 2005.

[47] BILGI, S.; DEMINR, C. Identification of photooxidation degradation products of C.I. Reactive Orange 16 dye by gas chromatography-mass spectrometry. **Dyes and Pigments**, v. 66, n. 1, p. 69-76, 2005.

[48] CARNEIRO, P. A.; BORALLE, N.; STRADIOTTO, N. R.; FURLAN, M.; ZANONI, M. V. B. Decolorisation of anthraquinone reactive dye electrochemical reduction on reticulated glass carbon electrode. **Journal of Brazilian Chemical Society**, v. 15, n. 4, p. 587-594, 2004.

[49] FERNANDES, A.; MORÃO, A; MAGRINHO, M.; LOPES, A.; GONÇALVES, I. Electrochemical degradation of C. I. Acid Orange 7. **Dyes and Pigments**, v. 61, n. 3, p. 287-296, 2004.

[50] ALVES, P. A.; MALPASS, G. R. P.; JOHANSEN, H. D.; AZEVEDO, E. B.; GOMES, L. M.; VILELA, W. F. D.; MOTHEO, A. J. Photo-assisted electrochemical degradation of real textile wastewater. **Water Science & Technology**, v. 61, n. 2, p. 491-498, 2010.

[51] STYLIDI, M.; KONDARIDES, D. I.; VERYKIOS, X. E. Pathways of solar light-induced photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous TiO2 suspensions. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 40, p. 271-286, 2003.

[52] HALL, S. B.; KHUNDAISH, E. A.; HART, A. L. Electrochemical oxidation of hydrogen peroxide at platinum electrodes. Part I: an adsorption controlled mechanism. **Electrochimica Acta**, v. 43, p. 579, 1998.

[53] HALL, S. B.; KHUNDAISH, E. A.; HART, A. L. Electrochemical oxidation of hydrogen peroxide at platinum electrodes. Part II: effect of potential. **Electrochimica Acta**, v. 43, p. 2015, 1998.

[54] CARNEIRO, P. A.; OSUGI, M. E.; FUGIVARA, C. S.; BORALLE, N.; FURLAN, M.; ZANONI, M. V. B. Evaluation of diffrent electrochemical methods on the oxidation and degradation of Reactive Blue 4 in aqueous solution. **Chemosphere**, v. 59, n. 3, p. 431-439, 2005.

[55] RAJESHWAR, K.; IBANEZ, J. **Environmental electrochemistry fundaments and applications in pollution sensors and abatement**. San Diego: Academic Press, 1997. 176 p.

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

[57] MATTHEWS, M. A. Green electrochemistry. Examples and challenges. **Pure Applied Chemical**, v. 73, n. 8, p. 1305-1308, 2001.

[58] JUTTNER, K.; GALLA, U.; SCHMIEDER, H. Electrochemical approches to environmental problems in the process industry. **Electrochimica Acta**, v. 45, p. 2575-2594, 2000.

[59] ANDRADE, L.S. **Produção e caracterização de eletrodos de Ti-Pt/PbO_2 dopados e seu uso no tratamento eletroquímico de efluentes simulados**. 2006. 112f. Tese (Doutorado em Físico-Química) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2006.

[60] NAUMCZYK, J.; SZPYRKOWICZ, L.; ZILIO-GRAND, F. Electrochemical treatment of textile wastewater. **Water Science Technology**, v. 34, n. 11, p. 17-24, 1996.

[61] RIBORDY, P.; PULGARIN, C.; KIWI, J.; PÉRINGER, P. Electrochemical versus photochemical pretreatment of industrial wastewaters. **Water Science Technology**, v. 35, n. 4, p. 293-302, 1997.

[62] MOTHEO, A. J.; PINHEDO, L. Electrochemical degradation of humic acid. **The Science of the Total Environment**, v. 256, p. 67-76, 2000.

[63] AZZAM, M. O.; AL-TARAZI, M.; TAHBOUB, Y. Anodic destruction of 4-chlorophenol solution. **Journal of Hazardous Materials**, v. 75, p. 99-113, 2000.

[64] PELEGRINI, R.; PERALTA-ZAMORA, P.; DE ANDRADE, A. R.; REYES, J.; DURÁN, N. Electrochemically assisted photocatalytic degradation of reactive dyes. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 22, n. 2, p. 83-90, 1999.

[65] CÉRON-RIVERA M.; DÁVIL-JIMÉNEZ M. M.; ELIZALDE-GONZÁLEZ, M. P. Degradation of the textile dyes Basic yellow 28 and Reactive black 5 using diamond and metal alloys electrodes. **Chemosphere**, v. 55, n. 1, p. 1-10, 2004.

[66] CODOGNOTO, L.; MACHADO, S. A. S.; AVACA, L. A. Selective oxidation of pentachlorophenol on diamond electrodes. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 33, p. 951-957, 2003.

[67] PINHEDO, L.; PELEGRINI, R.; BERTAZZOLI, R.; MOTHEO, A. J. Photoelectrochemical degradation of humic acid on a (TiO2)0.7(RuO2)0.3 dimensionally stable anode. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 57, p. 75-81, 2005.

[68] ZANONI, M. V. B.; SENE, J. J.; ANDERSON, M. A. Photoelectrocatalytic degradation of Remazol Brilliant Orange 3R on titanium dioxide thin-film electrodes. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 157, p. 55-63, 2003.

[69] ZAMORA, P. P.; KUNZ, A.; MORAES, S. G.; PELEGRINI, R.; MOLEIRO, P. C.; REYES, J.; DURÁN, N. Degradation of reactive dyes a comparative study of ozonation, enzymatic and photochemical processes. **Chemosphere,** v. 38, n. 4, p. 835-852, 1999.

[70] GUTIÉRREZ, M. C.; CRESPI, M. A review of electrochemical treatments of colour elimination. **Journal of the Society of Dyers and Colourists**, v. 115, p. 342-345, 1999.

[71] OLIVEIRA, G. A.; SALES, P. T. F.; BRITO, N. N.; MONTEIRO, F. S. Eletroquímica e meio ambiente - estudos mecanísticos e possibilidades de aplicação. In: FÓRUM DE ESTUDOS CONTÁBEIS III., 2001, Goiânia. **Livro de resumos...** Goiás: Centro Federal de Educação Tecnológica de Goiás, 2001. 1v.

[72] INCE, N. H.; TEZCANLI, G. Treatability of textile dye-bath efluents by advanced oxidation: preparation for reuse. **Water Science Technology**, v. 40, n. 1, p. 183-190, 1999.

[73] MOHAN, N.; BALASUBRAMANIAN, N.; AHMED BASHA, C. Electrochemical oxidation of textile wastewater and its reuse. **Journal of Hazardous Materials**, v. 147, n. 1-2, p. 644-651, 2007.

[74] COMNINELLIS, Ch.; DE BATTISTI, A. Electrocatalysis in anodic oxidation of organics with simultaneous oxygen evolution. **Journal Chimie Physique et de Physico-Chimie Biologique**, v. 93, n. 4, p. 673-679, 1996.

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

[76] ANDRADE, L. S.; RUOTOLO, L. A.; ROCHA FILHO, R.; BOCCHI, N.; BIAGGIO, S. R.; INIESTA, J.; GARCIA, V.; MONTIEL, V. On the performance of Fe and Fe,F doped Ti–Pt/PbO_2 electrodes 3 in the electrooxidation of the Blue Reactive 19 dye in simulated 4 textile wastewater. **Chemosphere**, v. 66, p. 2035-2043 , 2006.

[77] AMADELLI, R.; VELICHENKO, A. B.; TONDELLO, E.; ARMELAO, L.; DAOLIO, S.; FABRIZIO, M. Ion bombardment of PbO2 films: water influence of cluster production. **International Journal of Mass Spectrometry**, v. 180, p. 309, 1998.

[78] MARTINEZ-HUITLE, C. A.; FERRO, S. Electrochemical oxidation of organic pollutants for the wastewater treatment: direct and indirect processes. **Chemical Society Reviews**, v. 35, n. 17, p. 1324-1340, 2006.

[79] KONSTANTINOU, I. K.; ALBANIS, T. A. TiO_2-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanisitic investigations. A review. **Applied Catalysis**, v. 49, n. 1, p. 1-14, 2004.

[80] OSUGI, M. E.; UMBUZEIRO, G. A.; ANDRESON, M. A.; ZANONI, M. V. B. Degradation of metallophtalocyanine dye by combined processes of electrochemistry and photoelectrochemistry. **Electrochimia Acta**, v. 50, p. 5261-5269, 2005.

[81] CATANHO, M.; MALPASS, G. R. P.; MOTHEO, A. J. Evaluation of electrochemical and photoelectrochemical method for the degradation of three textile dyes. **Química Nova**, v. 29, n. 5, p. 983-989, 2006.

[82] VINODGOPAL, K.; KAMAT, P. V. Combine electrochemistry with photocatalysis. **Chemteck**, v. 26, n. 4, p. 18-22, 1996.

[83] MALPASS, G. R. P.; MIWA, D. W.; MIWA A. C. P.; MACHADO, A. S.; MOTHEO, A. J. Photo-assisted electrochemical oxidation of atrazine on a commercial $Ti/Ru_{0.3}Ti_{0.7}O_2$ DSA electrode. **Environmental Science & Technology**, v. 41, p. 7120-7125, 2007.

[84] PELEGRINO, R. L.; DI IGLIA, R. A.; SANCHES, C. G.; AVACA, L. A.; BERTAZZOLI, R. Comparative study of commercial oxide electrodes performance in electrochemical degradation of organics in aqueous solutions. **Journal Brazilian Chemical Society**, v. 13, n. 1, p. 60-65, 2002.

[85] CATANHO, M.; MALPASS, G. R. P.; MOTHEO, A. J. Photoelectrochemical treatment of the dye reactive red 198 using DSA® electrodes. **Applied Catalysis**, v. 62, n. 3-4, p. 193-200, 2006.

[86] MALPASS, G. R. P.; MIWA, D. W. MACHADO, S. A. S.; MOTHEO, A. J. Decolourisation of real textile waste using electrochemical techniques: effect of the electrode composition. **Journal Hazardous Materials**, v. 156, n. 1-3, p. 170-177, 2008.

[87] DANESHVAR, N.; ALBOYEH, A.; KHATAEE, A. R. The evaluation of electrical energy per order (E_{E0}) for photooxidative decolorization of four textile dye solutions by the kinetic model. **Chemosphere**, v. 59, p. 761-767, 2005.

[88] THOMAS, O.; KHORASSINI, H. E.; TOURAUD, E.; BITAR, H. TOC versus UV spectrophotometry for wastewater quality monitoring. **Talanta**, v. 50, n. 4, p. 743-749, 1999.

[89] FONSECA, J. C. L.; SILVA, M. R. A.; BAUTITZ, I. R.; NOGUEIRA, R. F. P.; MARCHI, M. R. R. Avaliação da confiabilidade analítica das determinações de carbono orgânico total (COT). **Eclética Química**, v. 31, p. 47-52, 2006.

[90] RAJKUMAR, D.; PALANIVELU, K. Electrochemical treatment of industrial wastewater. **Journal of Hazardous Materials**, v. 113, n. 1-3, p. 123-129, 2004.

[91] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard Guide for Conducting Terrestrial Plant Toxicity. Philadelphia: ASTM, 1998. 1963–98.

[92] ROSSI, D.; BELTRAMI, M. Sediment ecological risk assessment: in situ and laboratory toxicity testing of Lake Orta sediments. **Chemosphere**, v. 37, n. 14-15, p. 2885–2894, 1998.

[93] HAMILTON, M. A.; RUSSO, R. C.; THURSTON, R. V. Trimmed Spearman–Karber method for estimating median lethal concentrations in toxicity bioassays. **Environmental Science Technology**, v. 11, n. 7, p. 714–719, 1977.

[94] HENSCHLER, D. Toxicity of chlorinated organic compounds: effects of the introduction of chlorine in organic molecules. **Angewandte Chemie Internation Edition**, v. 33, p. 1920, 1994.

[95] AQUINO NETO, S. **Degradação do herbicida glifosato e suas formulações comerciais: uma comparação entre processos eletroquímicos.** 2009. 134f. Dissertação (Mestrado em Química) - Departamento de Química, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2009.

[96] MALPASS, G. R. P.; MIWA, D. W. MACHADO, S. A. S.; OLIVI, P.; MOTHEO, A. J. Oxidation of the pesticide atrazine at DSA® electrodes. **Journal Hazardous Materials**, v. 137, n. 1, p. 565-572, 2006.

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

[98] BERGMANN, M. E. H.; ROLLIN, J.; IOURTCHOUK, T. The occurrence of perchlorate during drinking water electrolysis using BDD anodes. **Electrochimica Acta**, v. 54, n. 7, p. 2102-2107, 2009.

[99] FENG, Y.; SMITH, D. W.; BOLTON, J. R. Photolysis of aqueous free chlorine species (HOCl and OCl-) with 254 nm ultraviolet light. **Journal of Environmental Engineering and Science,** v. 6, p. 277-284, 2007.