

**Universidade Federal Do Triângulo Mineiro**  
**Instituto de Ciências Exatas e Tecnológicas**  
**Programa de Mestrado Profissional em Inovação Tecnológica**

**Thaíla de Mello Florêncio**

**Influência de íons cloreto na degradação eletroquímica de efluente têxtil**

**Uberaba**

**2014**

Thaíla de Mello Florêncio

Influência de íons cloreto na degradação eletroquímica de efluente têxtil

Dissertação apresentada ao Programa de Mestrado Profissional em Inovação Tecnológica da Universidade Federal do Triângulo Mineiro, como requisito final para obtenção do título de Mestre.

Orientador: Prof. Dr. Geoffroy Roger Pointer Malpass

Co-orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Ana Claudia Granato Malpass

Uberaba

2014

**Catálogo na fonte: Biblioteca da Universidade Federal do  
Triângulo Mineiro**

F654i Florêncio, Thaíla de Mello  
Influência de fons cloreto na degradação de efluente têxtil / Thaíla  
de Mello Florêncio. -- 2014.  
90 f. : il., fig., graf., tab.

Dissertação (Mestrado em Inovação Tecnológica) – Universidade  
Federal do Triângulo Mineiro, Uberaba, MG, 2014.

Orientador: Prof. Dr. Geoffroy Roger Pointer Malpass

Coorientadora: Profª Drª Ana Claudia Granato Malpass

1. Resíduos industriais. 2. Águas residuais – Purificação – Oxidação.  
3. Eletroquímica. 4. Radiação ultravioleta. 5. Corantes. I. Malpass,  
Geoffroy Roger Pointer. II. Universidade Federal do Triângulo Mineiro.  
III. Título.

CDU 628.4.038

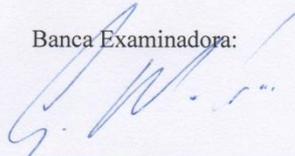
THAÍLA DE MELLO FLORÊNCIO

**INFLUÊNCIA DE ÍONS CLORETO NA DEGRADAÇÃO  
ELETROQUÍMICA DE EFLUENTES TÊXTIL**

Trabalho de conclusão apresentado ao  
Programa de Mestrado Profissional em  
Inovação Tecnológica da Universidade  
Federal do Triângulo Mineiro, como requisito  
para obtenção do título de mestre.

Uberaba, 04 de fevereiro de 2014

Banca Examinadora:



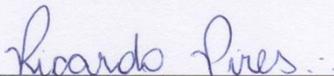
---

Prof. Dr. Geoffroy Roger Pointer Malpass  
Orientador – PMPIT - UFTM



---

Prof. Dr. Artur de Jesus Motheo  
Membro titular – IQSC-USP



---

Prof. Dr. Ricardo Francisco Pires  
Membro Titular – UFTM

À Vanda, Elvio, Thaísa.

## AGRADECIMENTOS

A Deus e a Jesus,

“Inteligência suprema, causa primária de todas as coisas”. – Allan Kardec, O Livro dos Espíritos.

“Em vão tentamos articular, diante de ti, a nossa gratidão jubilosa!... Permite, pois, agradeçamos em prece a tua abnegação tutelar e, enlevados ante o Livro Sublime, que te revive a presença entre nós, deixa que te possamos repetir, humildes e reverentes:

–Obrigado, Senhor!...” – Emmanuel / Francisco C. Xavier, Livro da Esperança.

Obrigada pelo amparo nos momentos de dor, de alegria, de incompreensão, de ansiedade e de luz. Principalmente por colocar as pessoas certas no meu caminho e fornecer as provas necessárias à minha evolução. Eu nada seria sem o perdão amparo espiritual.

À minha querida e amada irmã, Thaísa,

“Filhos da mesma família, do mesmo sangue, com os mesmos hábitos e recordações de infância, têm em seu poder certa maneira de encontrar a alegria, que nenhuma ligação subsequente pode conseguir”. – Jane Austen, Mansfield Park.

Foi você quem me mostrou o universo acadêmico, suas sutilezas e demandas. Você é para mim a melhor amiga, a mais dedicada profissional, a majestosa concepção humana de amor fraternal e filial, o mais admirado e belo exemplo e o mais doce sorriso. Seria impossível explicar a felicidade que encontro em seu olhar e como a amo, a admiro, e como você é importante para mim.

É indescritível o contentamento que me invade por ter você como minha doce, amada, querida irmã. A você, mestra dos meus passos, meu mais profundo, terno amor.

Aos amados pais, Vanda e Elvio,

“Os espíritos que se encarnam numa mesma família, sobretudo entre parentes próximos, são, o mais frequentemente, Espíritos simpáticos, unidos por relacionamentos anteriores, que se traduzem por sua afeição durante a vida terrestre; mas pode ocorrer que esses Espíritos sejam completamente estranhos uns aos outros (...). Ai! pois, daquele que esquece o que deve aos que o sustentaram em sua fraqueza, que com a vida material lhe deram a vida moral, que frequentemente se impuseram duras privações para assegurar seu bem-estar!” – Allan Kardec, O Evangelho segundo o Espiritismo.

Este título não é apenas meu, é nosso. Tudo o que consegui até hoje, devo a vocês.

Ao cunhado, D'Angelo, e ao meu sobrinho e afilhado Emílio,

Obrigada por fazer parte da família, pelo amor fraternal que temos, pelas discussões, brincadeiras e zombarias, vídeos e risadas entre você, minha irmã e eu. Obrigada por você e minha irmã confiarem em mim para ser madrinha daquele que nos é mais precioso, o motivo de toda nossa dedicação e alvo do nosso amor incondicional!

Emílio, graças a você tenho os dias mais alegres, iluminados, e talvez um pouco mais cansados, porém sempre completos. Cada dia sem você é um dia em branco e silenciosamente triste. Obrigada por ampliar meu conhecimento em carrinhos.

À família Mello Florêncio, primos, tios, avós e mascote Liz,

Meu agradecimento enternecido pela compreensão dos frequentes momentos de ausência no círculo familiar e por entender quando mesmo presente fisicamente eu estava distante pelas responsabilidades, pensamentos e preocupações resultantes desta caminhada no Mestrado. Aos avós, peço as suas bênçãos.

À mascote, participante da família, por aliviar a tensão e a tristeza apenas com o seu miado!

À família espiritual, ao anjo guardião, aos bons mentores, à equipe espiritual e terrena do Centro Espírita Convívio Cristão,

Aos amigos e amigas,

“É verdade: vidas se afastam, sem razão aparente. Somos todos pessoas ocupadas, não podemos gastar nosso tempo simplesmente tentando manter contato. O teste de uma amizade é se ela pode resistir a essas lacunas inevitáveis.” – William Boyd, Any Human Heart (tradução livre).

A distância não supera a alegria que sinto quando nos encontramos. A vocês, poucos e bons, meus sinceros agradecimentos!

Aos professores e mestres, da pré-escola à Universidade, ao professor Geoffroy R. P. Malpass (UFTM), à Professora Ana Claudia G. Malpass (UFTM), ao Professor André Luís Teixeira Fernandes (UNIUBE), ao Professor Paulo C. Franco (UNIUBE), ao Professor Ricardo Pires (UFTM), à professora Monica Okura (UFTM),

“Se precisamos de amigos que nos estimulem, necessitamos igualmente de alguém que indique nossos erros [...] A prova tortura. Sem ela, entretanto, é impossível a aprendizagem”. – André Luís / Francisco C. Xavier, Agenda Cristã.

Meus respeitosos e mais sinceros agradecimentos por lapidarem a mente, ignorante e ávida de conhecimento, por abrirem as portas e por me auxiliar a entender alguns dos mistérios da Ciência.

Aos alunos do grupo BBS em geral,

Às escolas que me acolheram, à Universidade de Uberaba, à Universidade Federal do Triângulo Mineiro e o Programa de Mestrado Profissional em Inovação Tecnológica,

À AUPICOR, CAPES, FAPEMIG.

Quanto mais aumenta nosso conhecimento, mais evidente fica nossa ignorância.

John F. Kennedy

## RESUMO

FLORÊNCIO, Thaíla de Mello. Influência de íons cloreto na degradação eletroquímica de efluente têxtil. 2014. 91 f. Dissertação (Mestrado Profissional em Inovação Tecnológica) – Instituto de Ciências Exatas e Tecnológicas, Universidade Federal do Triângulo Mineiro, Uberaba, 2014.

Dentre os métodos de degradação, destacam-se os processos oxidativos avançados, como os de fotoeletrocatalise. Neste aspecto, o presente estudo buscou avaliar a influência da presença de íons cloreto na degradação eletroquímica fotoassistida de corantes reativos, subprodutos e efluentes simulados da indústria têxtil, a avaliação da eficiência do processo através da análise de demanda química de oxigênio (DQO) e carbono orgânico total (COT) e da presença de produtos organoclorados que porventura tenham sido formados durante o tratamento empregado. Foram utilizados na montagem experimental uma célula eletroquímica com ânodo de  $Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,7}O_2$  (De Nora Brazil); dois contra-eletrodos de Ti, referência de eletrodo padrão de hidrogênio e fonte ultravioleta PenRay® (UVP LLC). Foram avaliados os efeitos da corrente e da concentração de eletrólito suporte na geração de espécies de cloro livre (ECL) em 90 minutos de experimento. Concentrações de 0,2 e 0,3 M NaCl produziram valores próximos na produção de ECL. O comportamento de produção pôde ser dividido em dois momentos, aonde no primeiro (até 30 minutos de eletrólise) a tendência de produção é crescente. Após os 30 minutos, o comportamento varia conforme a concentração de sais (tendência decrescente ou levemente crescente). Sob irradiação UV, a produção de ECL torna-se menor e a degradação eletrocatalítica fotoassistida foi mais eficiente para remoção de DQO e COT do que a não-fotoassistida. Observam-se picos de absorbância na região de 290 nm durante e após a degradação, sendo que os mesmos foram maiores no tratamento irradiado de 90 minutos, diminuindo sensivelmente com 300 minutos de tratamento irradiado. Os picos podem se referir à produção de hipoclorito ou à formação de subprodutos clorados.

**Palavras-chave:** Processos oxidativos avançados. Fotoeletrocatalise. Hipoclorito. Efluente têxtil. Corantes.

## ABSTRACT

FLORÊNCIO, Thaíla de Mello. Influence of chloride ions on electrochemical degradation of textile wastewater. 91 p. Masters Thesis (Mestrado Profissional em Inovação Tecnológica) – Instituto de Ciências Exatas e Tecnológicas, Universidade Federal do Triângulo Mineiro, Uberaba, 2014.

The advanced oxidation processes stand out amongst other methods of degradation through the process of photoelectrocatalysis. The present study aimed to evaluate the influence of chloride ions on photoassisted electrochemical degradation of reactive dyes, byproducts and simulated effluents of textile industry, the evaluation of the efficiency of the process through the analysis of chemical oxygen demand (COD) and total organic carbon (TOC) and of the presence of organochlorine products which could have eventually been generated during the treatment employed. Materials used included an electrochemical cell with a Ti/Ru<sub>0,3</sub>Ti<sub>0,7</sub>O<sub>2</sub> anode (De Nora Brazil), two Ti counter electrodes, standard hydrogen electrode and ultraviolet PenRay® (UVP LLC). It was evaluated the effect of electric current and concentration of supporting electrolyte on the generation of free chlorine species (FCS) in 90 minutes of experiment. Concentrations of 0.2 and 0.3 M NaCl produced similar concentrations of FCS. The behavior of production could be divided in two definite moments. In the first moment, until 30 minutes of electrolysis, production tends to grow. After 30 minutes, the behavior varied according to concentration of salts (descending or slightly ascending behavior). Under UV irradiation, it was obtained a lower production of FCS. Photo-assisted electrochemical degradation was more efficient to remove COD and COT than the one not photo-assisted. It was observed during and after the degradation experiment, absorbance peaks on 290 nm. Such peaks were higher on the irradiated treatment of 90 minutes, decreasing notably after 300 minutes of irradiated treatment. This peak could refer to the absorbance of hypochlorite or chlorinated products.

**Keywords:** Advanced oxidation processes. Photoelectrocatalysis. Hypochlorite. Textile wastewater. Dyes.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1: Cadeia Têxtil.....	19
Figura 2a: Fibras têxteis naturais.....	25
Figura 2b: Fibras têxteis sintéticas.....	25
Figura 3a: Corante Acid Blue 62.....	26
Figura 3b: Corante Basic Violet 3.....	26
Figura 3c: Corante Direct Blue 71.....	26
Figura 3d: Reactive Red 195.....	26
Figura 3e: Corante Mordant Red 3.....	26
Figura 3f: Corante branqueador Fluorescente 32.....	26
Figura 4: Diagrama ilustrativo do princípio de separação de cargas em um sistema semicondutor de SnO <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub> acoplado.....	45
Figura 5: Degradação foto-sensibilizada de poluente colorido.....	47
Figura 6a: Célula eletroquímica utilizada para parte experimental: Esquema representativo.....	52
Figura 6b: Célula eletroquímica em ensaio sem irradiação ultravioleta abrigada em caixa escura.....	52
Figura 7: Esquema de realização da eletrólise para produção de ECL em função da irradiação e da corrente aplicada.....	53
Figura 8: Esquema ilustrativo da coleta e análise de amostras para a quantificação de ECL.....	53
Figura 9: Esquema ilustrativo da coleta e análise de amostras para a quantificação de ECL conforme concentração de eletrólito-suporte. ....	54
Figura 10: Efeito da corrente (A) na produção de espécies de cloro livre (mol.L <sup>-1</sup> ), NaCl 0,1 M de acordo com o tempo, T=25°C.....	57
Figura 11: Diagrama de Pourbaix (potencial versus pH) para o cloro.....	60
Figura 12: Perfil da produção de ECL versus tempo da solução 6.....	61
Figura 13: Perfil da produção de ECL versus tempo da solução 7.....	62
Figura 14: Perfil da produção de ECL versus tempo da solução 8.....	62
Figura 15: Espectro da absorbância do efluente bruto e do efluente tratado em ambas as condições de exposição à irradiação.....	67
Figura 16: Efluente a) antes e b) após degradação eletroquímica.....	68

Figura 17: Valores comparativos de DQO para as condições de efluente bruto, efluente com tratamento eletroquímico fotoassistido e tratamento eletroquímico.....	70
Figura 18: Valores comparativos de COT para as condições de efluente bruto, efluente com tratamento eletroquímico fotoassistido e tratamento eletroquímico.....	71
Figura 19: Valores comparativos de DQO para as condições de efluente bruto, efluente com tratamento eletroquímico fotoassistido e tratamento eletroquímico em 300 minutos.....	74
Figura 20: Espectro da absorbância do efluente bruto e do efluente tratado em diferentes momentos do tratamento a) eletroquímico fotoassistido e b) eletroquímico.....	75
Figura 21: Perfil da absorbância do efluente a 290 nm em diferentes momentos do tratamento fotoeletrocatalítico e eletrocatalítico.....	75
Figura B1: Perfil da produção de ECL versus tempo da solução 1.....	87
Figura B2: Perfil da produção de ECL versus tempo da solução 2.....	87
Figura B3: Perfil da produção de ECL versus tempo da solução 3.....	88
Figura B4: Perfil da produção de ECL versus tempo da solução 4.....	88
Figura B5: Perfil da produção de ECL versus tempo da solução 5.....	89

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Potencial de redução para variados agentes oxidantes – soluções aquosas a 25°C versus o eletrodo padrão de hidrogênio (EPH).....	31
Tabela 2: Composição do efluente têxtil para o presente estudo.....	55
Tabela 3: Valores para k em dois momentos da eletrólise não-irradiada na produção de espécies de cloro livre (ECL).....	67
Tabela 4: Valores para k em dois momentos da eletrólise fotoassistida e não-fotoassistida na produção de espécies de cloro livre (ECL).....	64
Tabela A1: Composição do efluente têxtil usado por Pekakis <i>et al.</i> (2006).....	85
Tabela A2: Composição de efluente simulado e suas funções por Cho <i>et al.</i> (2009).....	86

## LISTA DE QUADROS

Quadro 1: Resumo dos impactos ambientais potenciais.....	20
Quadro 2: Principais processos de Beneficiamento e Enobrecimento na Indústria Têxtil.....	21
Quadro 3: Classificação de corantes.....	27
Quadro 4: Relação de reagentes empregados para os ensaios e análises.....	50
Quadro 5: Relação de equipamentos empregados para os ensaios e análises.....	51

## LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

A	Ampère
ADE	Ânodo dimensionalmente estável
DQO	Demanda química de oxigênio
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
COT	Carbono orgânico total
ECL	Espécies de cloro livre
EPH	Eletrodo padrão de hidrogênio
IC	Carbono inorgânico
ICTE	Instituto de Ciências Exatas e Tecnológicas
IQSC	Instituto de Química de São Carlos
L, mL	Litro, mililitro
POA	Processos oxidativos avançados
UV	Ultravioleta
V	Volt
Nm	Nanômetros
pH	Potencial hidrogeniônico
pKa	Cologaritmo da constante de acidez
TC	Carbono total
$E^0$	Potencial de redução
g,mg, Kg	Gramas, miligramas, quilograma
kWh	Quilowatt-hora
kg	quilograma
M	Molaridade
k	Coeficiente angular de uma reta
cm	centímetro
eV	elétron-volt
ddp	Diferença de potencial
$\lambda$	Comprimento de onda
$h_{BV}^+$	Lacuna positiva banda de valência
$e_{BC}^-$	Elétron da banda de condução
$h_\nu$	raio ultravioleta

$\pi - \pi^*$

Transição pi-pi\*

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO.....</b>	<b>17</b>
<b>2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>19</b>
2.1 A INDÚSTRIA TÊXTIL E OS PRINCIPAIS PROCESSOS PRODUTIVOS .....	19
2.2 PRINCIPAIS CONSTITUINTES DO EFLUENTE TÊXTIL.....	22
2.3 CORANTES E FIBRAS.....	24
2.4 PROCESSOS E TECNOLOGIAS DE TRATAMENTO UTILIZADOS .....	29
2.5 PROPOSIÇÃO DO MÉTODO FOTOELETROCATALÍTICO E SEUS CONCEITOS FUNDAMENTAIS .....	30
2.6 A ELETRÓLISE E OS PROCESSOS ELETROQUÍMICOS .....	32
2.7 ELETRO-OXIDAÇÃO COM CLORO ATIVO .....	33
2.8 FOTOELETROCATÁLISE .....	41
<b>3. MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>50</b>
3.1 MONTAGEM EXPERIMENTAL .....	51
3.2 ELETRÓLISE PARA PRODUÇÃO DE ESPÉCIES DE CLORO LIVRE (ECL) ..	52
3.3 SIMULAÇÃO DE EFLUENTE TÊXTIL.....	55
3.4 ANÁLISES DO CONSUMO DE REAGENTES E DA FORMAÇÃO DE PRODUTOS DE REAÇÃO .....	55
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>57</b>
4.1 PRODUÇÃO DE ESPÉCIES DE CLORO LIVRE .....	57
4.1.1 Efeito da corrente .....	57
4.1.2 Efeito da concentração de eletrólito-suporte .....	59
4.2 DEGRADAÇÃO ELETROQUÍMICA E ELETROQUÍMICA-FOTOASSISTIDA	65
4.2.1 Espectrofotometria em UV-Visível .....	65
4.2.2 Demanda Química de Oxigênio e Carbono Orgânico Total .....	69
4.2.3 Experimentos eletroquímicos de 300 minutos .....	72
4.2.4.1 Demanda Química de Oxigênio .....	73
4.2.4.2 Espectrofotometria em UV-Visível .....	74
<b>5. CONSIDERAÇÕES FINAIS.....</b>	<b>77</b>
<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>78</b>
<b>APÊNDICE A.....</b>	<b>85</b>
<b>APÊNDICE B .....</b>	<b>87</b>
<b>CURRÍCULO .....</b>	<b>90</b>

## 1. INTRODUÇÃO

A Confederação Nacional das Indústrias (2011) relata, em seu último relatório, um crescimento em 27,6% entre os anos de 2009 e 2010, com uma produção acumulada no ramo têxtil e de confecção na ordem de US\$ 60,5 bi. A indústria têxtil contribuiu com 5,5% do total da receita líquida da transformação e com participação de 16,4% do total de empregos na indústria de transformação nacional (IEMI, 2011).

O país é um dos maiores produtores têxteis e de confecção no mundo e em 2009 estava na 5ª posição na produção mundial por tonelada, com uma participação de 3,07% e o maior parque produtivo integrado (da fibra ao produto final) do ocidente. As primeiras posições na participação mundial de têxteis foram ocupadas por China (48,78%), Índia (8,07%), Estados Unidos (5,31%) e Paquistão (3,90%). No Brasil, as pequenas empresas englobam 83,30% da distribuição das empresas da cadeia têxtil (IEMI, 2011).

No passado, o foco de interesse da área ambiental era nos efeitos diretos de poluentes individuais e nos impactos negativos em curto prazo. Com o aumento do conhecimento científico, as avaliações ambientais revelaram a importância de outros poluentes não tão concentrados, mas ainda persistentes no ecossistema, e suas interações na biota em geral (OLLER *et al.*, 2011).

As principais rotas de destruição de compostos tóxicos em água, como os provenientes da indústria têxtil, são a biodegradação e a fotodegradação. Esta última é um importante mecanismo para degradar hidrocarbonetos aromáticos, hidrocarbonetos aromáticos clorados e fenóis clorados (OLLER *et al.*, 2011). Aliado a outros processos oxidativos como a eletro-oxidação com cloro ativo, a fotoeletrocatalise já foi avaliada como um método mais eficiente do que métodos isolados de eletro-oxidação ou eletro-Fenton (MARTÍNEZ-HUITLE; BRILLAS, 2009). Segundo Zhang *et al.* (2012), a tecnologia foto-eletrocatalítica tem demonstrado alta eficiência na remoção de compostos recalcitrantes. Entretanto, essa tecnologia também se encontra em fase exploratória, sendo necessário avaliar a influência de outros fatores, como por exemplo o uso de eletrólitos adicionais (ZHANG *et al.*, 2012).

Assim sendo, o objetivo geral do presente estudo foi o de avaliar a influência da presença de íons  $\text{Cl}^-$  na degradação eletroquímica fotoassistida de duas classes de poluentes: corantes e efluentes da indústria têxtil. Como objetivos específicos, estabeleceu-se a avaliação da eficiência do processo através dos espectros de absorbância das amostras, a análise de Demanda Química de Oxigênio e Carbono Orgânico Total.

O presente estudo apresenta uma revisão bibliográfica referente à indústria têxtil, os processos produtivos envolvidos, a geração de efluentes e seus constituintes principais, ressaltando-se os corantes. Adicionalmente, são citados os principais métodos de tratamento, com ênfase na revisão bibliográfica do método de eletrocatalise fotoassistida na geração de espécies de cloro livre e tratamento dos poluentes recalcitrantes. Em seguida, é detalhada a metodologia de trabalho, com posterior apresentação e discussão dos resultados obtidos.

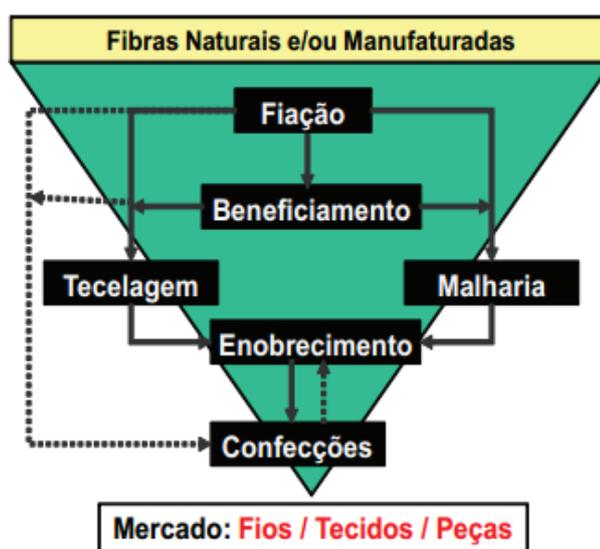
A fim de verificar o comportamento da possível produção de organoclorados, foram realizados ensaios fotoeletrocatalíticos adicionais, com posterior análise de amostras coletadas em diferentes momentos do processo.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 A INDÚSTRIA TÊXTIL E OS PRINCIPAIS PROCESSOS PRODUTIVOS

Os processos produtivos na indústria têxtil diferem-se de acordo com a fibra em questão. Entretanto, em geral a cadeia têxtil pode ser resumida conforme o esquema da Figura 1, na qual as principais etapas são ressaltadas.

Figura 1: Cadeia Têxtil.



Fonte: Bastian; Rocco, 2009.

Na fiação, obtém-se o fio a partir das fibras têxteis; sendo este enviado ou para beneficiamento ou direto para a tecelagem/malharias. O beneficiamento compreende a preparação dos fios: tingimento, engomagem, retorção e outros tratamentos estão aqui inseridos. Na etapa de tecelagem e/ou malharias são elaborados os tecidos: planos, de malha circular e de malha retilínea. O enobrecimento é uma etapa de preparação, na qual ocorre o tingimento, estamparia e o acabamento de malhas, tecidos ou dos artigos confeccionados. Por fim, nas confeções as atividades são variadas, com aplicação diversificada da tecnologia para o produto final, além da adição de acessórios às peças (BASTIAN; ROCCO, 2009).

Além dos impactos negativos no ar, solo, ruído, vibração e incômodo à população, o consumo de água em indústrias têxteis é intenso dado ao

processamento úmido dos tecidos (ROBINSON *et al.*, 2001). O Quadro 1 apresenta o resumo dos impactos ambientais potenciais, envolvendo todo o processo produtivo têxtil e de confecção.

Quadro 1: Resumo dos impactos ambientais potenciais.

Processo produtivo	Ar	Solo	Água	Ruído	Vibração	Incômodo à população
Fibras naturais	x	x				x
Fibras artificiais/sintéticas	x	x			x	x
Urdimento	x	x				
Engomagem	x	x	x			
Tecimento (tecido)	x	x	x	x	x	x
Tecimento (malha)	x	x		x	x	x
Chamuscagem	x	x	x			
Desengomagem (tecidos planos)	x	x	x			
Purgas/limpeza	x	x	x			
Limpeza a seco	x	x				
Alvejamento	x	x	x			
Mercerização e caustificação	x	x	x			x
Efeito "seda"	x		x			
Tingimento	x	x	x			
Estamparia	x	x	x			
Secagem	x					
Compactação e sanforização	x		x			
Calandragem	x	x		x		
Felpagem	x		x	x	x	x
Navalhagem	x	x		x	x	
Esmerilhagem	x	x				x
Amaciamento	x	x	x			
Repelência água/óleo		x	x			
Acabamento antirrua		x	x			
Encorpamento		x	x			
Acabamento antichama		x	x			
Gerador de vapor (caldeira)	x	x	x	x		x
Trocador de calor com fluido térmico	x	x				
Compressores de ar	x	x	x	x		x
Armazenamento de GLP	x					
Sistema de climatização	x	x	x	x		x
Cozinha de cores ou química	x	x	x			
Estação de Tratamento de Água – ETA	x	x	x			
Sist. Tratamento Águas Residuárias – STAR	x	x	x	x		x
Armazenamento de produtos perigosos	x	x	x			
Atividades administrativas	x	x	x			

Fonte: Bastian; Rocco, 2009.

Dentro das etapas no processo produtivo, destacam-se os processos de beneficiamento de fios e enobrecimento de malhas por colaborar com elementos participantes na constituição dos efluentes têxteis. No Quadro 2, são apresentados os processos dentro do beneficiamento e enobrecimento e suas finalidades básicas.

Quadro 2: Principais processos de Beneficiamento e Enobrecimento na Indústria Têxtil.

Etapas	Principais processos	Finalidade Básica
Beneficiamento, enobrecimento	Chamuscagem	Eliminar fibrilas da superfície do material têxtil através de queima
Enobrecimento	Desengomagem (tecidos planos)	Remover a "goma" aplicada ao fio de urdume durante o processo de engomagem de fios, empregado para favorecer tecimento.
Beneficiamento, enobrecimento	Purga/Limpeza	Remover materiais oleosos, graxos ou não, e impurezas através de reações de saponificação, emulsão e solvência para proporcionar hidrofiliabilidade ao substrato Observação: Lavanderias que utilizam este processo para remoção das impurezas, dependendo do grau de sujidade do material, podem adicionar outros produtos químicos, como agentes oxidantes, enzimas e ácidos.
Beneficiamento, enobrecimento	Alvejamento	Remover coloração amarela natural do material têxtil
Beneficiamento, enobrecimento	Mercerização e caustificação (operações individuais)	Tratamento alcalino do material têxtil visando melhorias nas propriedades físico-químicas da fibra, tais como brilho, aumento da afinidade por determinado corante e estabilidade dimensional. Observação: A diferença básica entre os dois tratamentos se define na mercerização ao emprega maior concentração de álcali sob tensão e em mercerizadeira (equipamento específico).
Enobrecimento	Efeito "seda"	Tratamento alcalino do material têxtil de poliéster visando conferir ao material toque sedoso.
Beneficiamento, enobrecimento	Tingimento	Conferir coloração ao material têxtil.
Beneficiamento, enobrecimento	Estamparia	Conferir coloração localizada ao material têxtil.
Beneficiamento, enobrecimento	Secagem	Retirar umidade do material têxtil através de energia térmica.
Beneficiamento	Compactação	Proporcionar encolhimento do material usando ação física para evitar o posterior encolhimento por lavagem da peça confeccionada
Enobrecimento	Sanforização	Proporcionar encolhimento do material usando ação física para evitar o posterior encolhimento por lavagem da peça confeccionada
Beneficiamento, enobrecimento	Calandragem	Conferir brilho e eliminar vincos, etapa mais empregada em malhas.
Beneficiamento, enobrecimento	Felpagem	Conferir aspecto de felpa à superfície do material; atuando como isolante térmico (como no caso de moletons, malhas soft e outras) ou apenas mudando o aspecto para felpado.
Enobrecimento	Navalhagem	Cortar/aparar pelos.

### Continuação do Quadro 2.

Etapas	Principais processos	Finalidade Básica
Enobrecimento	Esmerilhagem	Espécie de "lixamento" da superfície do material têxtil visando melhorar o toque. Retira o brilho.
Beneficiamento, enobrecimento	Amaciamento	Conferir ao material a sensação agradável ao toque.
Enobrecimento	Repelência água/óleo	Conferir repelência à água e a sujidades.
Enobrecimento	Acabamento anti-ruga	Evitar amarrotamento.
Enobrecimento	Encorpamento	Conferir toque volumoso ou encorpado ao material têxtil.
Beneficiamento, enobrecimento	Acabamento anti-chama	Evitar a propagação de chama.

Fonte: Adaptado de Bastian; Rocco, 2009.

No processo de tingimento, fator fundamental no sucesso comercial dos produtos têxteis, ressaltam-se a montagem, a fixação e o tratamento final. O corante se fixa à fibra através de reações como a solubilização do corante ou dos derivados gerados, o que pode ocorrer em diferentes subetapas entre a montagem e a fixação, propriamente dita. Em geral, todo processo de tintura envolve uma operação final de lavagem para remover o excesso de corante ou corante hidrolisado que não se fixou previamente à fibra (GUARATINI; ZANONI, 2000).

## 2.2 PRINCIPAIS CONSTITUINTES DO EFLUENTE TÊXTIL

O corante a ser utilizado geralmente é escolhido de acordo com o material a ser tingido. Assim, a composição de um efluente "colorido" varia de acordo com o produto têxtil a ser produzido (O'NEILL *et al.*, 1999). A aparência da cor é uma característica única e uma variedade de corantes são empregados a fim de se obter determinada nuance. A resistência à degradação por degradação biológica é alta. Desta forma, devido à recalcitrância, ocorre pouca remoção de cor em biosistemas (HAO *et al.*, 2000).

A estrutura química de corantes sintéticos salienta sua estabilidade e resistência ao enfraquecimento e desbotamento em exposição a intempéries (luz intensa ou água) e a outros compostos químicos (ROBINSON *et al.*, 2001). Os corantes são comumente classificados por seu grupo cromóforo, e a maior parte dos empregados em escala industrial são derivados azo (-N=N-). Também são frequentemente empregados em escala industrial as antraquinonas, os sulfurosos,

os indigóides, o trifenilmetil (trityl) e os derivativos de ftalocianina (MARTÍNEZ-HUITLE; BRILLAS, 2009; FORGACS *et al.*, 2004).

Estudos já foram realizados para testar a biodegradabilidade de diversos corantes por organismos como fungos e bactérias (FORGACS *et al.*, 2004). Entretanto, os resultados são bastante seletivos e peculiares, em outras palavras, a abrangência de ação das bactérias para biodegradação não é grande. Sua biorresistência e complexidade ressaltam que, a fim de alcançar a eficiência de tratamento e descoloração, é necessário projetar a combinação de tecnologias de tratamento físico, químico e biológico (PEKAKIS *et al.*, 2006).

O efluente, que engloba as sub-etapas já pontuadas no Quadro 2, contém corantes não fixados que possuem alta intensidade de cor. Muito embora visivelmente seja um “resíduo colorido”, o efluente têxtil consiste de vários tons ou nuances, já que apresentam absorvância de luz no comprimento de onda de 350 a 500 nm (PEKAKIS *et al.*, 2006; HAO *et al.*, 2000). Gonçalves *et al.* (2009) também ressaltam a influência dos outros compostos empregados no processo, dado que contribuem significativamente para a alta carga orgânica e inorgânica. São eles: agentes de nivelamento, eletrólitos (sais), dispersantes, sistemas tampão, agentes anti-espuma, surfactantes, agentes ativos de superfície iônicos e não-iônicos (GONÇALVES *et al.*, 2009).

Além de alto conteúdo orgânico, o efluente têxtil possui baixa relação DBO/DQO, frequentemente menor do que 0,1 devido à natureza de difícil biodegradabilidade dos corantes. Desta forma, o resultado final após o tratamento do efluente sempre apresenta certa intensidade de cor. A cor na água está relacionada com o decréscimo na intensidade de luz que passa pela amostra coletada, devido à presença de material orgânico e inorgânico na forma coloidal (GARCIA *et al.*, 2007).

Ainda que as concentrações de corantes nos efluentes sejam menores do que de qualquer outro componente, mesmo traços dessas concentrações são visíveis e bastante indesejáveis (PEKAKIS *et al.*, 2006), sendo esteticamente desagradáveis, influentes na eutrofização de corpos hídricos e fator de perturbação na vida aquática (GUARITINI; ZANONI, 1999; PRIGIONE *et al.*, 2008). Ainda, alguns corantes produzem aminas aromáticas perigosas (HAO *et al.*, 2000). De certa forma, como a produção de corantes é contínua e em grande escala, inúmeras variedades são lançadas no mercado. Assim sendo, são desconhecidas suas propriedades

carcinogênicas, mutagênicas e bactericidas (MARTÍNEZ-HUITLE; BRILLAS, 2009). Também são desconhecidas as influências em atividades biológicas (FORGACS *et al.*, 2004).

Em uma indústria a composição diária pode mudar de acordo com a demanda produzida. Como um dos fatores determinantes no lançamento de um corante no meio ambiente é o seu grau de fixação no substrato (o qual depende da intensidade do tom, método de aplicação e razão de mistura), é impossível determinar a concentração de um corante no efluente real (AKBARI *et al.*, 2006).

Por conseguinte, buscando-se uma padronização para fins de comparação no tratamento de efluentes têxteis por diferentes métodos, a literatura apresenta sugestões de simulação de efluentes aproximando-os à realidade. Entretanto, é comum a todas as composições as características recalcitrantes, alta salinidade, alta temperatura e pH variável (PEKAKIS *et al.*, 2006).

### 2.3 CORANTES E FIBRAS

A grande diversidade em corantes é em parte justificada pela variedade de fibras têxteis às quais podem ser aplicados, sendo divididas em fibras naturais e fibras manufaturadas, químicas ou sintéticas, conforme Figura 2 (GUARATINI; ZANONI, 2000; BASTIAN; ROCCO, 2009; BRASIL, 2008). Na década de 80 a produção mundial das fibras sintéticas alcançou a produção de fibras naturais. Atualmente, o mercado consome a ambas igualmente (BOOTH *et al.*, 2012).

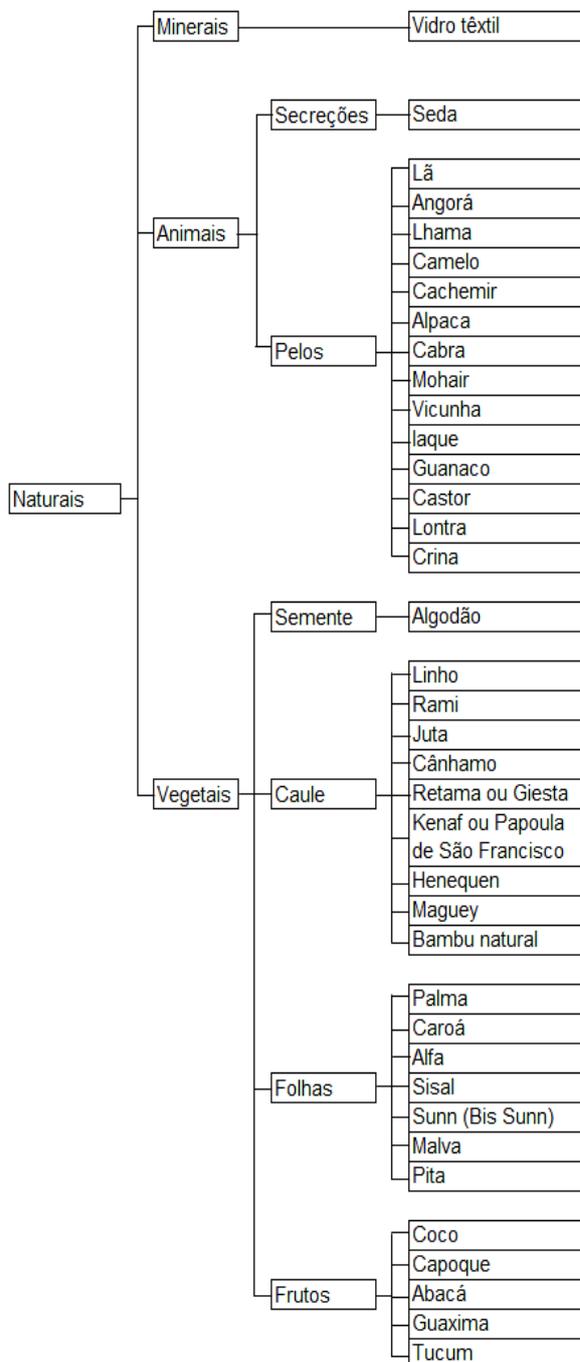
A forma pela qual a molécula do corante se fixa à fibra é geralmente em solução aquosa por ligações iônicas, ligações de hidrogênio, interações de Van der Waals e ligações covalentes, em atrações hidrofóbicas e eletrostáticas. Tanto a força iônica (cujo efeito ainda não é claro) quanto o pH da solução afetam a adsorção do corante. No caso do pH, a influência ocorre através do ajustamento das interações eletrostáticas entre corante e substrato (GUARATINI; ZANONI, 2000, HU *et al.*, 2013).

Nas ligações iônicas, observam-se interações mútuas entre o centro positivo dos grupos amino e carboxilatos da fibra com a carga iônica da molécula do corante. Tinturas em lã, seda e poliamida apresentam tal interação. As interações de Van der Waals são encontradas em tingimentos de lã e poliéster com corantes de alta afinidade por celulose, aonde ocorre aproximação máxima dos orbitais  $\pi$  de ambos corantes e molécula da fibra. Há um “ancoramento” das moléculas do corante sobre

a fibra por afinidade e não por uma ligação, em seu sentido próprio (GUARATINI; ZANONI, 2000).

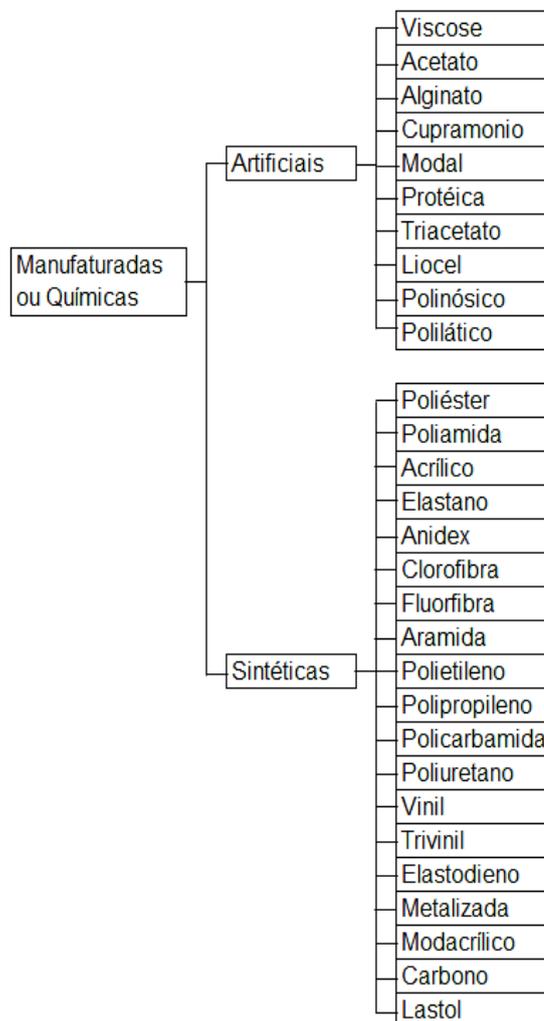
Figura 2: Fibras têxteis.

a) Naturais.



Fonte: Adaptado de Bastian; Rocco, 2009.

b) Sintéticas.



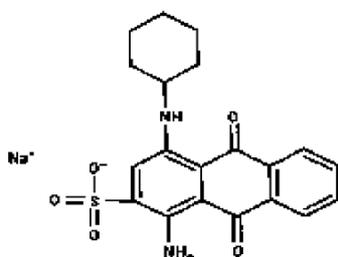
Fonte: Adaptado de Bastian; Rocco, 2009.

A fixação é particularmente eficaz quando a molécula do corante é linear, longa e/ou achatada, facilitando significativamente a aproximação à fibra. Nas ligações de hidrogênio em lã, seda e fibras sintéticas (como o acetato de celulose), apresentam-se ligações covalentes do hidrogênio no corante com pares de elétrons livres de átomos doadores, nos centros presentes na fibra. Finalmente, as ligações covalentes, típicas das tinturas em fibras de algodão, são formadas através da ligação da molécula do corante – com seu grupo reativo ou eletrofílico – e resíduos nucleofílicos da fibra (GUARATINI; ZANONI, 2000).

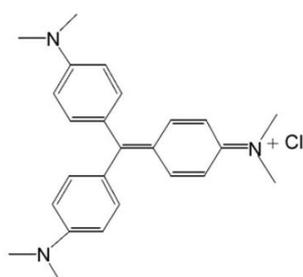
Na Figura 3 estão representadas algumas estruturas químicas de corantes. A classificação, propriedades, classes, grupo cromóforo e substrato são apresentados no Quadro 3.

Figura 3: Tipos de corante.

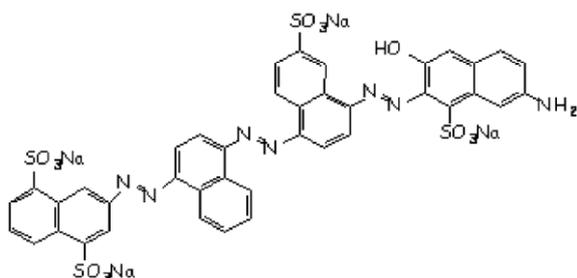
a) Corante Acid Blue 62.



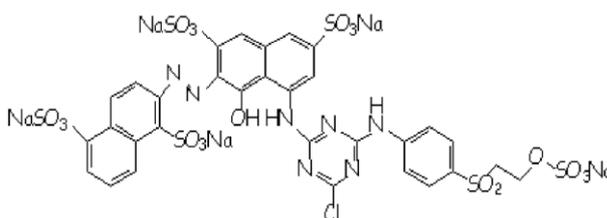
b) Corante Basic Violet 3.



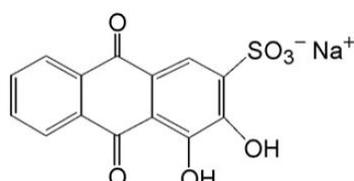
c) Corante Direct Blue 71.



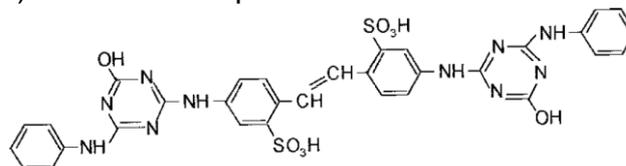
d) Reactive Red 195.



e) Corante Mordant Red 3.



f) Corante branqueador Fluorescente 32.



Quadro 3: Classificação de corantes.

Classe	Propriedades	Grupos cromóforos principais	Adequação ao substrato					Fonte	
			Lã	Algodão, Viscose	Poliéster	Poliamida	Acrílico		Outros
Ácidos	Solúvel em água, aniônico; coloração ocorre através da prévia neutralização do corante que se liga à fibra através de troca iônica com os elétrons livres da fibra (grupos amino e carboxilato) não protonada	Azo (inclusive complexos de cromo pré-metalizados*), antraquinona, triarilmetano, azina, xanteno, ketonimina, nitro e nitroso	x			x		Couro, seda	1, 2
Azóicos	Insolúvel em água, corante azo formado na fibra, coloração ocorre através de ação conjunta do agente de acoplamento (ex. naftol) e sal de diazônio	Azo		x					1, 2
Básicos (ou Catiônicos)	Solúvel em água, catiônico	Trifenilmetano, metino, azo modificado, antraquinona					x	Sintéticos acido-modificados, papel	1
Diretos	Solúvel em água, aniônico; pouca perda para o efluente; tingimento ocorre por interações de Van der Waals	Azo (inclusive complexos de cobre), estilbeno, ftalocianina		x				Papel	1, 2
Dispersos (ou Dispersivos)	Insolúvel em água, não iônico; corante sofre hidrólise e se precipita em forma dispersa sobre o substrato	azo, antraquinona, nitro			x	x		Acetato, celulose, nylon, poliacrilonitrila	1, 2
Mordentes	Solúvel em água, aniônico, complexo de cromo formado na fibra	Azo	x						1
Reativos	Solúvel em água, aniônico, forma ligação covalente com o substrato; reação de substituição do grupo nucleofílico por hidroxila da celulose; maior estabilidade na cor	Azo (inclusive pré-metalizado), antraquinona, ftalocianina	x	x					1, 2
Sulfurosos (ou de Enxofre)	Temporariamente solubilizados com sulfeto alcalino; compostos macromoleculares com pontes de polissulfetos, geralmente resíduos tóxicos.	Enxofre		x					1, 2
à Cuba (ou à Tina)	Temporariamente solubilizados como leuco éster com hidrossulfito de sódio alcalino	Antraquinóide, indigóide, tioindigóide		x					1, 2

## Continuação do Quadro 3: Classificação de corantes.

Classe	Propriedades	Grupos cromóforos principais	Adequação ao substrato					Fonte	
			Lã	Algodão, Viscose	Poliéster	Poliamida	Acrílico		Outros
Pré-metalizados*	Interação entre metal e grupos funcionais com pares de elétrons livres; alto conteúdo de metal cromo no efluente	Hidroxila/carboxila na posição orto com relação ao cromóforo azo, complexos com íons metálicos	x			x		Fibras proteicas	2
Branqueadores	Reflexão por fluorescência na região 430 a 440 nm quando excitados por luz ultra-violeta	Azometino (-N=CH-), etilênico (-CH=CH-) aliados a sistemas benzênicos, naftalênicos, pirênicos e anéis aromáticos	x	x		x		Papel	2
Pigmentos	Insolúvel em água, não iônico	Azo, antraquinona, ftalocianina, quinacridone						Polímeros, tintas	1

Fonte: (1) Booth *et al.*, 2012; (2) Guaratini; Zanoni, 2000.

## 2.4 PROCESSOS E TECNOLOGIAS DE TRATAMENTO UTILIZADOS

A degradação dos compostos de interesse abordados é obtida de maneiras bastante versáteis. São relatados na literatura métodos químicos e biológicos e físicos, sendo estes últimos também considerados como meios de “separação” dos compostos, seja para reaproveitamento ou para posterior tratamento.

Desta forma, observam-se dentro dos métodos químicos os processos oxidativos como (ROBINSON *et al.*, 2001; PELEGRINI *et al.*, 1999):

- $H_2O_2$ /sais de Fe(III) (reagente Fenton) (PERALTA-HERNÁNDEZ *et al.*, 2008);
- Ozonização;
- Métodos fotoquímicos;
- Métodos com hipoclorito de sódio (NaOCl),
- Cucurbituril,
- Destruição eletroquímica: redução ou oxidação com variados ânodos; eletrocoagulação (MARTÍNEZ-HUITLE; BRILLAS, 2009), oxidação a ar úmido, extração de pares iônicos por resinas aniônicas,
- Coagulação/precipitação com ferro, alumínio ou cal com ou sem polímeros, cloração,
- Métodos ultrassônicos (HAO *et al.*, 2000);
- Processos eletroquímicos fotocatalíticos com ultravioleta e espécies de cloro livre (FLORÊNCIO *et al.*, 2013; JIN *et al.*, 2011, SICHEL *et al.*, 2011);
- Processo eletroenzimático em reatores (CHO *et al.*, 2009).

Descritos nos tratamentos físicos encontram-se:

- Adsorção: por carvão ativado, por turfa, por aparas de madeira ou serragens, por mistura de cinzas e carvão, por gel de sílica, por argilas, por espigas e palha de arroz; membranas filtrantes, troca de íons e coagulação eletrocinética (ROBINSON *et al.*, 2001);
- Nano e ultrafiltração (FERSI; DHAHBI, 2007);
- Eletroflotação (HAO *et al.*, 2000).

Os tratamentos biológicos observados envolveram:

- Descoloração por fungo da podridão branca (madeira) (CHAO, 1994);

- Culturas microbianas (bactérias) diversas (ROBINSON *et al.*, 2001);
- Adsorção por biomassa viva ou morta (ROBINSON *et al.*, 2001; CHINKEWITVANICH, 2000);
- Combinações anaeróbia/aeróbia/anóxica (PRIGIONE *et al.*, 2008; CARLIELL, 1996; LIER *et al.*, 2001; PANSWAD *et al.*, 2001; ZEE *et al.*, 2001);
- Biossorção fúngica (PRIGIONE *et al.*, 2008) e com lodo ativado (HAO *et al.*, 2000);
- Degradação por utilização de algas (LIU; LIU, 1992);
- Fitorremediações e combinações sinérgicas planta-bactéria em biorreatores (KABRA *et al.*, 2013).

Decomposições enzimáticas de corantes também são alternativas encontradas na literatura científica (FORGACS *et al.*, 2004).

## 2.5 PROPOSIÇÃO DO MÉTODO FOTOELETROCATALÍTICO E SEUS CONCEITOS FUNDAMENTAIS

Atualmente, a comunidade científica considera que a aplicação de um único método de tratamento isolado não é necessariamente suficiente para degradar substâncias complexas ou efluentes concentrados.

Ressalta-se aqui a necessidade de distinguir os termos descoloração, degradação e mineralização, tão frequentemente empregados e extremamente importantes na averiguação da eficiência final do tratamento.

A descoloração é simples e puramente o desaparecimento da cor sem a quebra das moléculas complexas do corante. Nesse aspecto: (i) qualquer alvejante pode descolorir a água residual e ainda assim esta possuiria conteúdo de compostos orgânicos tóxicos ainda maior do que previamente à adição; (ii) uma simples redução, seja biológica, química ou fotoquímica renderia um composto sem cor; e (iii) até certos compostos tornam-se incolores sob mudanças de pH (como no caso da fenolftaleína).

A descoloração não indica que houve degradação das moléculas dos compostos. Frequentemente, a descoloração ocorre quando há quebra da ligação do grupo cromóforo, permanecendo intactos alguns fragmentos da molécula original (HAO *et al.*, 2000).

A mineralização por sua vez ocorre quando há conversão do composto orgânico a compostos inorgânicos, preferencialmente inertes. Por isso, é importante a utilização de métodos analíticos abrangentes para averiguar a real eficiência da metodologia.

Com o advento dos processos oxidativos avançados (POAs), observa-se a possibilidade de emprego das combinações de diversificadas técnicas para atingir o fim em comum, a mineralização e descoloração do efluente de interesse. Além disso, a destruição eletroquímica revela pouco emprego de substâncias químicas e nenhuma acumulação de lodo (ROBINSON *et al.*, 2001). Os POAs baseiam-se essencialmente na geração de espécies de radicais livres altamente reativas, em específico o radical hidroxila ( $\cdot\text{OH}$ ), de alto potencial de oxidação (Tabela 1) o qual reagirá com os micropoluentes, por reações de abstração ou adição em taxas quase que controladas por difusão (CHAN *et al.*, 2012). No caso da oxidação mediada por luz, vários comprimentos de onda na faixa do ultravioleta (UV) ou da luz visível podem ser utilizados. O método que empregue unicamente UV pode não ser aplicável para efluentes de alta intensidade de cor (HAO *et al.*, 2000).

Tabela 1: Potencial de redução para variados agentes oxidantes – soluções aquosas a 25°C versus o eletrodo padrão de hidrogênio (EPH).

Processo	$E^0$ (V)
$\text{OCl}^- + \text{H}_2\text{O} + 2e^- \rightarrow \text{Cl}^- + 2\text{OH}^-$	+0,89
$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	+1,23
$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	+1,78
$\text{O}_3 + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$	+2,07
$\cdot\text{OH} + \text{H}^+ + e^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$	+2,28

Fonte: Uygur, 1997; Kotz, 2012.

Dentre muitas metodologias propostas pela literatura conforme seções 4 e 5, é apresentada a combinação de métodos eletroquímicos e fotocatalíticos. Dependendo da área, é conhecida como *fotoeletrocatalise* ou *eletroquímica fotoassistida*.

A eletro-oxidação indireta pode obter descontaminação completa de soluções aquosas de corantes, através da geração de oxidantes durante a eletrólise que tomarão parte em reações homogêneas com os poluentes orgânicos (MARTÍNEZ-HUITLE; BRILLAS, 2009).

Cloro e derivados como ácido hipocloroso, hipoclorito e dióxido de cloro ( $\text{Cl}_2$ ,  $\text{HClO}$ ,  $\text{OCl}^-$  e  $\text{ClO}_2$ , respectivamente) são notáveis agentes químicos alvejantes na indústria de papel e polpa (WENDT; KREYSA, 2010). Também possuem histórico de atuação na desinfecção de águas de abastecimento e atuação como excelentes oxidantes em efluentes químicos (MARTÍNEZ-HUITLE; BRILLAS, 2009). Ainda, esses compostos atuam na esterilização da água no processamento de alimentos, lavanderias hospitalares, tratamento de água de resfriamento em estações de energia costeiras para prevenção de crescimento de mariscos e algas marinhas na rede e no melhoramento da oxidação de íon cianeto em efluentes (PLETCHER; WALSH, 1990).

Por sua vez, o processo de cloro enquanto tratamento dirigido por UV pode ser uma promissora opção para destruição de compostos orgânicos perigosos, tanto em águas de abastecimento quanto em águas residuais (JIN *et al.*, 2011). Sua produção inicia na eletrólise de soluções aquosas de cloreto de sódio em células únicas, nas quais a introdução de ânodos revestidos por  $\text{RuO}_2$  revolucionou o design das mesmas e a tecnologia de eletrólise (WENDT; KREYSA, 2010).

O aporte teórico do método foi subdividido em três partes: a primeira relata a base do processo (a eletrólise), a segunda aborda a eletro-oxidação com o cloro ativo (ou espécies de cloro livre) e a terceira, a fotoeletrocatalise.

## 2.6 A ELETRÓLISE E OS PROCESSOS ELETROQUÍMICOS

A eletrólise constitui clássica operação química. Em sua conceituação e princípio experimental, as técnicas eletroquímicas consistem em carregar uma corrente elétrica através de eletrodos. Esta passa pela água que contém certa concentração de eletrólitos, ocasionando evolução de hidrogênio e oxigênio e/ou cloro, todos em estado gasoso, nos eletrodos (KOTZ *et al.*, 2012, HAO *et al.*, 2000).

Naturalmente, o material eletrolisado (solução aquosa ou sal fundido) deve possuir íons para que o fluxo de corrente possa ocorrer. A movimentação de íons constituirá a corrente elétrica no interior do recipiente (célula eletroquímica). A célula eletroquímica possui um par de eletrodos conectados a uma fonte de corrente contínua, de forma que se a voltagem aplicada for elevada o suficiente, provocará reações químicas não-espontâneas em ambos os eletrodos.

No cátodo, ocorre transferência de elétrons do eletrodo para uma espécie química na célula (reação de redução). No ânodo, há transferência de elétrons de uma espécie química da solução para o eletrodo (reação de oxidação) (KOTZ *et al.*, 2012).

O ânodo pode também desempenhar papel de eletrodo de “sacrifício”, aonde o metal do eletrodo, insolúvel, é dissolvido e seus íons solubilizados passam para o seio da solução, agindo como agentes coagulantes (HAO *et al.*, 2000). Os elétrons se movem no circuito externo devido à força do potencial aplicado e o movimento dos íons constitui a corrente no interior da célula. As reações são favorecidas pela energia fornecida através da corrente elétrica. A reação majoritária que ocorrer será (i) a que requerer menor potencial aplicado, (ii) a que possuir maior velocidade de reação e (iii) está envolvida com a concentração da espécie eletroativa em solução (KOTZ *et al.*, 2012; RUSSELL, 1994).

## 2.7 ELETRO-OXIDAÇÃO COM CLORO ATIVO

As décadas de 1980 e 1990 apresentaram a introdução de variadas células de tamanho reduzido para geração de hipoclorito e cloro gasoso, sendo que ambas as espécies poderiam ser produzidas em uma mesma célula.

A demanda desses compostos poderia ser satisfatoriamente suprida por cloro líquido proveniente das grandes estações das indústrias cloro-álcali. Entretanto, a periculosidade de transporte e estocagem ressaltou a necessidade de outras possibilidades. Ainda, há situações nas quais são requeridos baixos volumes da espécie de oxidação, ou então a demanda é irregular. Nestas situações, as vantagens das soluções aquosas de hipoclorito somam-se à segurança que elas oferecem. De fato, a literatura aponta que tal metodologia é eficiente e convenientemente explorável, apresentando a melhor relação custo-benefício na geração eletroquímica de  $OCl^-$  através de soluções concentradas de cloreto de sódio sólido (NEODO *et al.*, 2012; PLETCHER; WALSH, 1990). Tais soluções não só permitem a formação eletroquímica de espécies de cloro livre, mas também aumentam a condutividade, atuando como eletrólito suporte. Assim, melhoram a taxa de remoção de poluentes (GOMES *et al.*, 2011).

A abordagem do processo de eletro-oxidação com cloro ativo pode ser resumida à oxidação anódica direta do íon cloreto presente no efluente. Isso leva à

formação de cloro livre e/ou espécies de cloro-oxigênio que podem oxidar poluentes orgânicos em grandes quantidades até sua completa mineralização. Os citados poluentes podem ser destruídos, também, de forma competitiva, por (MARTÍNEZ-HUITLE; BRILLAS, 2009):

- Oxidação direta anódica;
- Reação com HO<sup>•</sup> heterogêneo, outras espécies reativas de oxigênio e oxidantes mais fracos, produzidos devido à oxidação anódica da água e dos ânions do eletrólito.

Durante o processo eletroquímico, a destruição de poluentes pode ser obtida por processos de oxidação direta e indireta. No processo direto o corante é adsorvido na superfície do eletrodo e destruído por transferência direta de elétrons (GOMES *et al.*, 2011). Caracterizando a eletro-oxidação indireta, há a oxidação direta do íon cloreto, onde são geradas espécies de cloro ativo – ou cloro livre – as quais promovem a remoção do poluente orgânico. A presença de cloretos no efluente pode ser aproveitada para produção *in situ* de cloro ativo pela eletrólise (MARTÍNEZ-HUITLE; BRILLAS, 2009).

O processo pode ser desvantajoso devido à formação de organoclorados tóxicos (principalmente halofórmios) e eletrogeração de coprodutos cloro-oxigenados (como ClO<sub>2</sub><sup>-</sup>, ClO<sub>3</sub><sup>-</sup> e ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>). Os halofórmios são originados pela reação de cloro com matéria orgânica dissolvida. Por sua vez, os coprodutos cloro-oxigenados são prejudiciais à biota em geral (NOWELL; HOIGNÉ, 1992b).

Como vantagem, o processo evita o perigoso transporte e estocagem de cloro, destrói a matéria orgânica mais rapidamente do que na simples oxidação química e resume custos totais menores do que os de tecnologias químicas convencionais (MARTÍNEZ-HUITLE; BRILLAS, 2009). Além disso, estudos prévios na literatura indicam que intermediários organoclorados tóxicos são removidos durante o processo eletro-oxidativo (RAJKUMAR *et al.*, 2005; MALPASS *et al.*, 2006).

A eletrólise de soluções aquosas de cloretos em uma célula eletroquímica sem divisões envolve a oxidação direta do íon cloreto no ânodo, produzindo cloro solúvel (Equação 1) e redução de água no cátodo, gerando íon hidróxido e gás hidrogênio (Equação 2). As bolhas liberadas de gás hidrogênio podem apresentar ótima atuação como agente de flotação. Assim, partículas suspensas e/ou coloidais

são carregadas para a superfície (HAO *et al.*, 2000), auxiliando coerentemente no transporte de massas dentro do eletrólito.



A concentração local de cloro dissolvido pode exceder sua solubilidade e a super-saturação forma bolhas de gás cloro. Como o cloro eletrogerado difunde-se para longe do ânodo, há possibilidade de:

- Reação de adição com o íon cloreto formando íon tricloreto (Equação 3) ou
- Rápida hidrólise.



De fato, as células empregadas para este processo não requerem separadores devido ao consumo do hidróxido na hidrólise do cloro (PLETCHER; WALSH, 1990). O hidróxido se desproporciona a ácido hipocloroso e íon cloreto (Equação 4) (MARTÍNEZ-HUITLE, BRILLAS, 2009).



Na faixa de pH de águas naturais (pH 4-8) e em ausência de amônias e aminas livres, observa-se primariamente a existência de hipoclorito em equilíbrio com seu ácido conjugado, o ácido hipocloroso (Equação 5). Isso ocorre devido ao seu  $pK_a = 7,55 - 7,6$  a  $20^{\circ}C$  (NOWELL; HOIGNÉ, 1992a; JIN *et al.*, 2011).



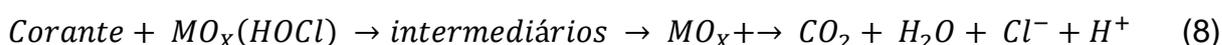
Percebe-se que a presença de uma ou outra espécie de cloro livre dependerá do pH da solução. De fato, em um diagrama de especiação para espécies de cloro ativo  $Cl_{2(aq)}$ ,  $Cl_3^{-}$ ,  $HClO$  e  $OCl^{-}$ , em solução 0,1 M NaCl e conversão de 0,2 para  $Cl^{-}/Cl_{2(aq)}$  predomina até pH próximo de 3,0. A espécie  $Cl_3^{-}$  se forma em concentrações bastante baixas até cerca de pH 4,0. Por sua vez,  $HClO$  predomina na faixa de pH 3-8,0. Finalmente, o íon  $ClO^{-}$  é a principal espécie para pH > 8,0 (MARTÍNEZ-HUITLE, BRILLAS, 2009).

A reação é mais rápida em meio ácido do que em meio básico devido aos potenciais padrão altos das espécies  $Cl_{2(aq)}$  e  $HClO$  (respectivamente,  $E_0 = +1,36$  V

versus EPH e  $E^0 = +1,49$  V versus EPH) do que a espécie  $\text{ClO}^-$  ( $E^0 = +0,89$  V versus EPH). Porém, maior número de eletrólises ocorre em pH alcalino. Geralmente, a mineralização dos compostos ocorre pela ação química do íon  $\text{ClO}^-$  (Equação 6). Da mesma forma, a degradação ocorre pela ação do  $\text{Cl}_2$  gasoso na solução (MARTÍNEZ-HUITLE; BRILLAS, 2009; GOMES *et al.*, 2011). Quanto maior a concentração de NaCl, maior a taxa de formação de  $\text{Cl}_2/\text{OCl}^-$  (GOMES *et al.*, 2011).

$$\text{Corante} + \text{ClO}^- \rightarrow \text{intermediários} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{Cl}^- \quad (6)$$

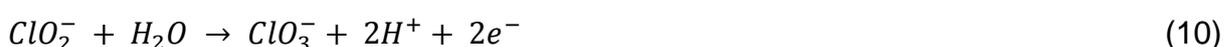
Adicionalmente, há a possibilidade de que intermediários da evolução de espécies oxigênio-cloro possam mediar também a destruição orgânica, conforme as equações 7 e 8 (GOMES *et al.*, 2011; GUTOWSKA *et al.*, 2007; BILGI; DEMIR, 2005).



Entretanto, a concentração de íon hipoclorito pode ser limitada pelos fatores a seguir:

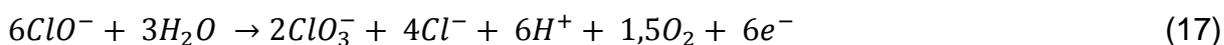
- Oxidação do mesmo a íon clorito (Equação 9) e consecutivas oxidações a íons clorato e perclorato (respectivamente, Equações 10 e 11) (WENDT, KREYSA, 1999);
- Redução catódica de hipoclorito a íon cloreto (Equação 12) (WENDT, KREYSA, 1999) e;
- A auto-oxidação de hipoclorito por ácido hipocloroso na Equação 13 (NEODO *et al.*, 2012) juntamente com as reações residuais no seio da solução (Equações 14 e 15).

Pode-se evitar a formação de cloratos (e conseqüente evolução a outros íons que acarretem perda de eficiência) através do controle do pH em faixa alcalina e temperaturas que não excedam 25°C (WENDT; KREYSA, 2010).





A síntese de clorato também pode ocorrer através da reação eletroquímica do íon cloreto ou de hipoclorito com as moléculas de água, conforme Equações 16 e 17, respectivamente (NEODO *et al.*, 2012).



As taxas das reações representadas nas Equações 1 e 9-12 são influenciadas pela atividade eletrocatalítica do ânodo, concentração de íon cloreto, taxa de vazão ou fluxo, turbulência da corrente, temperatura elevada, densidade e intensidade da corrente elétrica - a contribuição na redução de hipoclorito pode ser diminuída ao aumentar a densidade da corrente no cátodo quando do decréscimo da superfície do cátodo, ao usar por exemplo eletrodos em grade (MARTÍNEZ-HUITLE; BRILLAS, 2009; PLETCHER; WALSH, 1990; WENDT; KREYSA, 2010).

Desta forma a geometria do design, a estratificação, tipo, número e espaçamento dos eletrodos afetam o desempenho eletroquímico, bem como a natureza deste eletrólito (como em alguns casos citados por Pletcher e Walsh em 1990 no qual se utilizaram água do mar, composta de outras substâncias que podem vir a formar depósitos) e as propriedades dos corantes ou poluentes tratados (HAO *et al.*, 2000).

Por outro lado, a reação homogênea da Equação 6 depende da taxa de difusão de poluentes orgânicos na solução regulada pela vazão ou agitação, temperatura e pH. Já as reações residuais apresentadas nas Equações 13-15 e a reação 12 alteram significativamente a eficiência da corrente conforme a temperatura no eletrólito aumente e não seja controlada (MARTÍNEZ-HUITLE; BRILLAS, 2009; PLETCHER; WALSH, 1990). As concentrações altas de hipoclorito

influenciam na sua perda por oxidação anódica. Isso pode ser contornado pelo transporte de massa provocado pelo hidrogênio produzido catodicamente conforme Equação 2 (PLETCHER, WALSH, 1990). Deve-se observar a ocorrência de evolução de oxigênio, a qual pode ocorrer se a concentração de NaCl e a temperatura forem muito baixas e/ou em casos de pouca movimentação do eletrólito, o que diminui a taxa da Reação 1 (PLETCHER, WALSH, 1990).

Recentemente, a literatura destacou maior produção de cloro ativo, linearmente crescente de acordo com o tempo de eletrocatalise, em experimentos conduzidos a temperaturas mais baixas (10°C e 25°C), atingindo um máximo de produção, em menor tempo conforme aumento da densidade de corrente. Há conversão mais eficiente de hipoclorito e ácido hipocloroso a clorato (Equação 10) em faixas de pH de 6,5 a 7, aumentando a concentração de  $\text{ClO}_3^-$  conforme aumenta-se a concentração de cloro ativo. Por sua vez, a concentração de perclorato (Equação 11) era notável, sob alta densidade de corrente e baixa temperatura (NEODO *et al.*, 2012). Devido a diferentes energias de ativação referenciadas para evolução de espécies de cloro ativo e para o oxigênio, observou-se que o decréscimo da temperatura está relacionado com a desaceleração da evolução de oxigênio, beneficiando o rendimento para produção de cloro ativo (NEODO *et al.*, 2012).

O estudo de alguns parâmetros operacionais na literatura pontuou que (MARTÍNEZ-HUITLE; BRILLAS, 2009; PANIZZA *et al.*, 2007; SZPYRKOWICZ *et al.*, 2005; MOHAN *et al.*, 2001; GOMES *et al.*, 2011):

- Maiores concentrações de íon cloreto promovem destruição mais rápida de corantes. Isto ocorre devido à formação de maior concentração de espécies de cloro ativo (reações 1 e 3-5) e conseqüente diminuição na produção de espécies reativas de oxigênio, mais fracas;
- O aumento na agitação ou vazão promove mais descoloração, entretanto desacelera a mineralização e o decaimento da DQO;
- Apesar de haver expectativa de maior taxa de degradação em meio ácido (espécies  $\text{Cl}_2$  e  $\text{HClO}$ ), maior destruição de DQO foi relatada em pH variando de ácido a alcalino (predomínio de  $\text{OCl}^-$ );
- A formação de derivados organoclorados pelo ataque do cloro ativo no corante orgânico é esperada;

- A remoção de cor está ligada ao pH de tal forma que quanto mais básico, a descoloração se torna mais difícil.

Frequentemente, a escolha da célula eletroquímica é determinada pela facilidade de operação com mínimo de manutenção. Também são considerados o custo de reposição de componentes e o custo inicial da unidade total. O consumo de energia por células de hipoclorito com ADE é citado na faixa de 3,7 – 7,0 Kwh.Kg<sup>-1</sup> e densidade de corrente entre 0,1 a 0,5 A.cm<sup>-2</sup> (PLETCHER; WALSH, 1990). Adicionalmente, o aumento em concentração de NaCl reduz o potencial da célula, de forma a diminuir o consumo de energia (GOMES *et al.*, 2011; MALPASS *et al.*, 2007).

Na eletro-oxidação com cloro ativo, o tipo de material que compõe o ânodo determina quais os oxidantes predominantes produzidos durante a eletrólise das soluções de cloreto. Para Trasatti (2000) mesmo não havendo dados comparativos suficientes para estabelecer qual o melhor tipo de ânodo para tal técnica, opta-se preferencialmente eletrodos do tipo ânodos dimensionalmente estáveis ou ADE (*dimensionally-stable anodes*, DSA). Tal preferência ocorre devido a sua alta estabilidade e grande produção de oxidantes do tipo ClO<sup>-</sup>, alcançando possibilidades de eficiência de corrente muito altas, em faixa de 81 – 93% (MARTÍNEZ-HUITLE, BRILLAS, 2009).

No particular caso de evolução de cloro, a vida útil dos ADEs pode ultrapassar 10 anos (TRASATTI, 2000). Reporta-se a possibilidade de supressão da oxidação anódica do hipoclorito (Equações 9 a 11) e de eletrólise da água ao empregar ânodos com cobertura de RuO<sub>2</sub>, dado que os mesmos reduzem a sobretensão anódica do cloro (WENDT, KREYSA; 1999).

Os ânodos dimensionalmente estáveis consistem em uma mistura de óxidos usualmente preparados por decomposição térmica de precursores apropriados (TRASATTI, 1991). Pertencem a uma categoria singular na área de eletrodos, cuja constituição é de um suporte de Titânio (Ti) e, em seu revestimento por óxidos de metais nobres, são conferidas características catalíticas melhoradas para a evolução de cloro e oxigênio (NEODO *et al.*, 2012). São considerados em conjunto com a área da eletrocatalise como a maior descoberta da história da eletroquímica deste século (TRASATTI, 2000).

Segundo Trasatti (2000), o sentido estrito de *eletrocatalise* é, inequivocamente, o efeito dos materiais do eletrodo na taxa de reação do eletrodo. Seus efeitos podem ser primários ou secundários. Os primários, típicos da eletrocatalise, envolvem a interação dos reagentes, produtos e/ou dos intermediários com a superfície do eletrodo em questão. Ligações são formadas e quebradas com um efeito direto na energia de ativação na etapa determinante da velocidade. Os secundários são ligados apenas à diversificada estrutura da dupla camada elétrica: uma vez corrigida, a taxa de reação independe do material do eletrodo.

Assim sendo, a eletrocatalise depende de fatores eletrônicos e geométricos. Os últimos não estão relacionados com a “real eletrocatalise”, dado que a energia de ativação da reação é inalterada. Entretanto, como a intenção é reduzir a voltagem a uma corrente constante ou vice-versa (alcançar uma diferença de potencial aplicado na célula tão próximo possível ao valor termodinâmico), pode-se atingir o objetivo reduzindo a energia de ativação ou aumentando a área superficial por unidade aparente de área (TRASATTI, 1991; 2000)

Originalmente, os óxidos ativos eram constituídos por metais preciosos, particularmente  $\text{RuO}_2$  e  $\text{IrO}_2$  (eletrocatalisadores mais comuns para evolução de  $\text{Cl}_2$ ). A observância de problemas de estabilidade levou aos óxidos mistos (essencialmente aditivos estabilizadores  $\text{RuO}_2$  e  $\text{SnO}_2$ , como no caso de  $\text{RuO}_2 + \text{TiO}_2$ , nos primórdios desta ciência). Claramente, a eletrocatalise visa o melhoramento da atividade do eletrodo através da mistura e combinação de dois ou mais componentes, buscando por efeitos sinérgicos. Estes normalmente são atingidos tão somente e conforme os componentes entram em íntimo contato eletrônico (TRASATTI, 1991; 2000). De fato, a literatura aponta que óxidos puros não possuem aplicação prática no caso. A razão por trás do uso de eletrodos  $\text{RuO}_2 + \text{TiO}_2$  é que, enquanto o primeiro promove atividade catalítica na sua camada, o segundo transmite certa inércia ao material (TRASATTI, 1991).

Os ADEs exibem maior atividade do que os antigos ânodos de grafite. Todavia, considerando fatores de rugosidade, as ligas metálicas se mostram mais ativas do que os eletrodos de óxidos. Na realidade, a literatura aponta que a atividade eletrocatalítica é por si mesma uma razão marginal para o bom desempenho dos ADEs. O grande atrativo se dá pelo bom resultado do conjunto proporcionado pela natureza do catalisador, que permite soluções de engenharia (e de disposição dos eletrodos, em malhas, redes, etc). Antes, isso não era possível

com as ligas metálicas e com os pesados e maciços eletrodos de grafite. Há maior período de vida útil e a possibilidade de adaptar as propriedades dos eletrodos conforme as necessidades (TRASATTI, 2000).

Certamente, uma dessas necessidades dentro da indústria é a estabilidade. Dentro deste aspecto, três fatores devem ser considerados: (i) a formação de produtos solúveis, na superfície; (ii) resistência mecânica; (iii) condutividade eletrônica. Os pares redox na superfície agem como relés (do francês *relais*, interruptores) eletrônicos. Porém, se forem solúveis ou se decomporem, são consumidos e a superfície do eletrodo é corroída (o caso do  $\text{RuO}_2$ ). Até um certo potencial aplicado, a superfície é absolutamente insolúvel, conforme rutenatos e perrutenatos são formados em partes da superfície, são dissolvidos. Desta forma, idealmente abaixo desse limite potencial, os ADEs têm uma vida infinita. Observa-se normalmente uma evolução de oxigênio (reação anódica não desejada). Esta ocorre com a formação daquelas espécies solúveis, já que o potencial do eletrodo aumenta para além do limite referido. Por sua vez, a corrosão do eletrodo pode ser reduzida ou minimizada aumentando-se o limite da reação redox, efeito obtido através da mistura de  $\text{RuO}_2$  com outros óxidos (TRASATTI, 1991; 2000).

## 2.8 FOTOELETROCATÁLISE

Em ocasiões especiais, cloração e irradiação UV podem ser combinadas para tratamento de água (NOWELL; HOIGNÉ, 1992a). Os métodos eletroquímicos fotoassistidos podem ser resumidos a processos oxidativos avançados baseados na reação fotoquímica ou fotocatalítica da luz no comprimento de onda do UV, sendo notavelmente citados como processos de destaque dentre os POA existentes (ROCHA *et al.*, 2009). Dentre as vantagens, ressalta-se do ponto de vista ambiental a ausência de lodo e grande redução de odores (ROBINSON *et al.*, 2001).

Expandindo o conceito, a definição do processo da fotoeletrocatalise é a ativação de um semicondutor por fonte de luz solar ou artificial, apresentando este potencial para geração de radicais hidroxila a partir das moléculas de água adsorvidas em sua superfície (ROBINSON *et al.*, 2001; ROCHA *et al.*, 2009).

O semicondutor eletrônico se caracteriza quimicamente por ligações homopolares. Para tanto, basta que as ligações de um átomo ao seu vizinho sejam homopolares, apresentando-as ao longo de toda a estrutura atômica. Fisicamente, o semicondutor é dito por corpo sólido (cristalinos ou sólidos amorfos com

comportamentos semicondutores) com resistividade entre  $10^{-4}$  e  $10^{10}$   $\Omega$ .cm. Deve apresentar ao menos em algum trecho, coeficiente de temperatura da resistência com valor negativo. Este pode ser reduzido sensivelmente pela presença de impurezas ou defeitos na estrutura da matéria (SCHMIDT, 2010). Um material semiconductor se caracteriza por fatores além de apenas “semicondutância intermediária entre condutores e isolantes”, sendo definidos por Schmidt (2010):

- i. Em semicondutores, ao contrário de metais, o número de elétrons em deslocamento não é constante, variando exponencialmente com a temperatura;
- ii. Os elétrons nos semicondutores são libertados da sua posição inicial sob ação de uma energia antes de participarem do fenômeno de condutividade elétrica - fornecimento que pode ser de origem luminosa, térmica entre outras; movendo-se em torno de alguns elétrons-volt (eV), equivalentes a uma energia térmica bastante elevada;
- iii. Alguns semicondutores apresentam sensível variação de condutividade quando expostos a radiação luminosa (fotocondutividade);
- iv. Assim como os elétrons absorvem energia luminosa, o fornecimento ou liberação de energia pode ser acompanhado por emissão luminosa – diz-se que para alguns casos a luminescência obtida é algo mais característico que a própria estrutura cristalina do semiconductor;
- v. A condutividade elétrica do semiconductor é bastante influenciada por perturbações na estrutura cristalina (processo de fabricação), as quais podem ser obtidas por irregularidades na estrutura e presença proposital ou acidental de impurezas (o grau de pureza deve atingir níveis ditos superiores a  $10^{-4}$  impurezas por átomo de metal de base);
- vi. A influência do efeito termoelétrico, representado pelo aparecimento de diferença de potencial (ddp) no ponto de contato entre dois metais diferentes, caso tal ponto de contato sofra variações de temperatura;
- vii. A influência do chamado Efeito Hall (fenômeno no qual perante presença de campo magnético dirigido perpendicularmente a um condutor circulando por ele uma corrente, aparecerá ddp nas faces opostas à circulação da referida corrente).
- viii. Semicondutores em estado fundamental apresentam camadas totalmente ocupadas ou em níveis de energia mais elevados, total ausência de

cargas e, portanto, condutividade nula, que pode ser modificada por perturbações na estrutura (causando condutividades negativas ou positivas) ou por suficiente acréscimo de energia (condutividade intrínseca).

No que tange o item iv, a condutividade por perturbação na estrutura pode ocorrer através da elevação do nível de energia dos elétrons. Em certa quantidade, estes passam a ocupar uma camada ou banda antes livre – caracterizando a condutividade negativa. Quando é deslocado um elétron abrindo uma lacuna, a condutividade é positiva. Havendo o acréscimo suficiente de energia, desloca-se um elétron, simultaneamente estabelecendo as condutividades negativa e positiva. Portanto, não há perturbação estrutural, definindo-a por sua vez como condutividade intrínseca (SCHMIDT, 2010).

No particular caso, efetua-se a irradiação por luz UV de um ânodo de filme fino de base  $\text{TiO}_2$  a fim de causar excitação eletrônica e lacunas positivamente carregadas. Ambos podem oxidar orgânicos e água, gerando  $\cdot\text{OH}$  heterogêneo. Uma densidade de corrente ou diferença de potencial constantes, aplicados ao eletrodo semiconductor, promovem separação eficiente dos pares elétron-lacuna através da transferência de elétrons por circuito externo e acelera a produção de lacunas e  $\cdot\text{OH}$  heterogêneo como espécies oxidantes (MARTINÉZ-HUITLE; BRILLAS, 2009).

A desvantagem principal do método é o custo excessivo em energia para a fonte artificial de luz UV. Em contrapartida, métodos alternativos baseados em luz solar como fonte de energia não-onerosa podem ser empregados. Recentemente foi demonstrado que o UV presente na composição da luz solar pode iniciar o processo UV/Cloro como fonte alternativa. Na região baixa do UV no espectro solar (303 nm), foi possível identificar a fotólise de espécies de  $\text{OCl}^-$  e formação de radicais hidroxila através de rendimento de quantum e fatores de rendimento (CHAN *et al.*, 2012).

Neste procedimento, a variação da intensidade e do comprimento de onda da luz incidente atuam notavelmente na taxa de destruição dos poluentes orgânicos. Em termos gerais, distingue-se o processo de degradação envolvido pelo uso de UVA (315-400 nm), UVB (285-315 nm) e UVC ( $\lambda < 285$  nm).

O óxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) pode se apresentar em forma anatase ou rutilo. Apenas a forma anatase possui vantagens atraentes, como alta estabilidade, bom desempenho e baixo custo; tanto em nanopartículas nas suspensões coloidais,

quanto depositados em filmes finos em suporte de titânio. O material nanocristalino de anatase de  $TiO_2$  é semicondutor e extensivamente utilizado em fotocatalise para oxidação induzida pela luz de poluentes orgânicos nas águas residuais. O material possui propriedades atrativas para essa aplicação, tais como (i) baixo custo, (ii) baixa toxicidade e (iii) grande *band gap* de 3,2 V resultando em boa estabilidade e prevenção de fotocorrosões (MARTÍNEZ-HUITLE; BRILLAS, 2009)

Se um semicondutor de  $TiO_2$  do tipo anatase é irradiado por fótons ultravioleta em energia maior ( $\lambda < 380$  nm) do que sua energia de *band gap*, há a promoção de um elétron da banda de valência (BV) à banda de condução ( $e_{BC}^-$ ) e geração de uma lacuna positivamente carregada ( $h_{BV}^+$ ) na banda de valência, conforme Equação 18 (CATANHO *et al.*, 2006; MARTÍNEZ-HUITLE; BRILLAS, 2009; ANDREOZZI *et al.*, 1991).

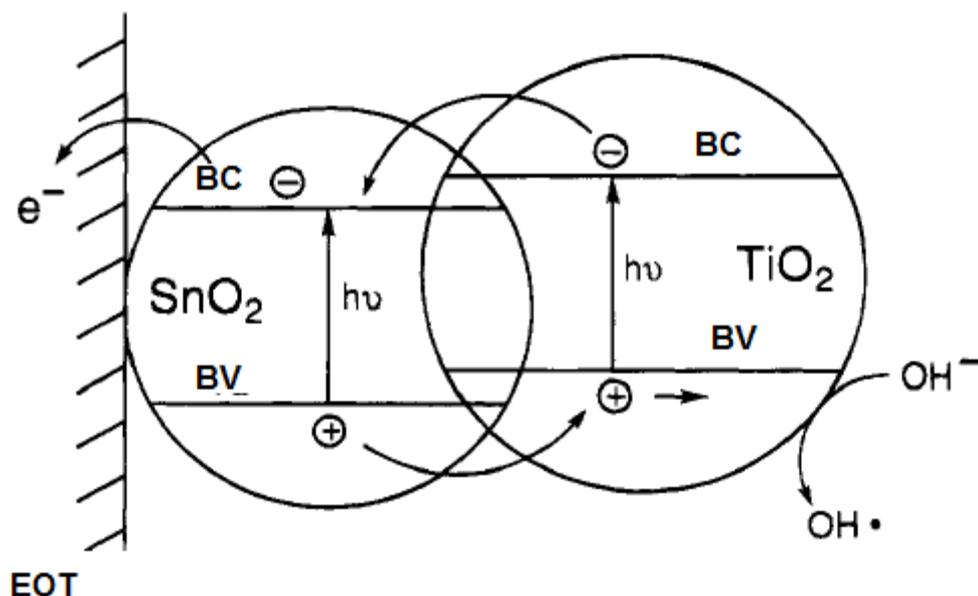


O corante ou poluente orgânico pode então ser diretamente oxidado pela lacuna positiva fotogerada (Equação 19), formando produtos de oxidação. Também pode ser oxidado pelo radical heterogêneo hidroxila (Equação 20), formado pela reação entre a lacuna positiva fotogerada com a água adsorvida na superfície do eletrodo (Equação 21), gerando produtos de degradação. Da mesma maneira, radicais hidroxilas são formados quando há contato da lacuna positiva com íons hidroxila (Equação 22) da solução eletrolítica (MARTÍNEZ-HUITLE; BRILLAS, 2009; CATANHO *et al.*, 2006):



Esquemáticamente, o processo de formação dos radicais hidroxila, das lacunas positivas fotogeradas e dos elétrons fotoinjectados foi explicado por Vinodgopal *et al.* (1995) no primeiro experimento eletroquímico fotoassistido em eletrodos de  $TiO_2/SnO_2$  reportado (Figura 4).

Figura 4: Diagrama ilustrativo do princípio de separação de cargas em um sistema semicondutor de SnO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> acoplado. BC: Banda de condução; BV: Banda de valência; EOT: Eletrodos opticamente transparentes; hv: lacuna positiva; e<sup>-</sup>: elétron.

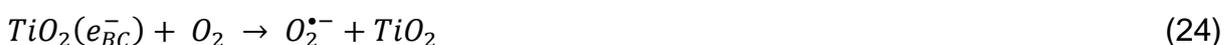


Fonte: Adaptado de Vinodgopal; Kamat, 1995.

Adicionalmente, o corante ou poluente orgânico pode reagir com o elétron foto gerado (Equação 23), por sua vez gerando produtos de redução (CATANHO *et al.*, 2006).

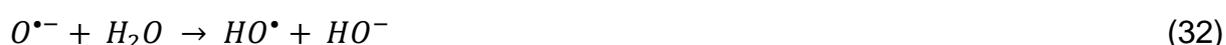


O referido elétron foto gerado pode reagir ainda com aceptores de elétrons (como as moléculas de oxigênio que se encontram adsorvidas na superfície do eletrodo ou dissolvidas em água), produzindo outras espécies reativas de oxigênio mais fracas (radical íon superóxido O<sub>2</sub><sup>•-</sup>) e mais <sup>•</sup>OH (Equações 24 a 29). Complementarmente, outras espécies altamente oxidantes, como radicais de peróxido de hidrogênio (HO<sub>2</sub><sup>•</sup> e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) fazem fotodecomposição heterogênea com semicondutores nos corantes (MARTÍNEZ-HUITLE; BRILLAS, 2009; HAO *et al.*, 2000, CATANHO *et al.*, 2006).





Durante o processo UV/Cloro, além das reações representadas nas Equações 4 e 5, também são formados outros radicais além do  $\cdot OH$ , como  $Cl^{\bullet}$  e  $O^{\bullet-}$  conforme Equações 30 a 32 (JIN *et al.*, 2011; NOWELL; HOIGNÉ, 1992b). O radical hidroxila é a espécie ativa de maior predominância nesse processo (NOWELL; HOIGNÉ, 1992a).



Em virtude da possível presença de matéria orgânica natural em água, há vários tipos de compostos orgânicos que podem se transformar em promovedores na produção de radicais  $\cdot OH$  ou em consumidores de radicais (*scavengers*). Isso pode ocasionar reações em cadeia durante o processo UV/Cloro e por consequência, aumentar o consumo de HOCl (JIN *et al.*, 2011).

Entretanto, a maior perda na eficiência do processo fotoquímico ocorre com a recombinação de elétrons promovidos para a banda de valência:

- Com as lacunas positivas que não reagiram com o poluente orgânico (Equação 33) ou com a água (Equação 21);
- Com os radicais hidroxila adsorvidos (Equação 34) (CATANHO *et al.*, 2006; MARTÍNEZ-HUITLE, 2009).



Quando se emprega luz solar ou fontes de luz artificiais, é possível que os mecanismos de foto-oxidação e de foto-sensibilização ocorram simultaneamente. A foto-sensibilização ocorre quando há excitação do corante por luz visível (não UV), causando por sua vez subsequente interação com o semicondutor, conforme Equações 35 a 38, 26 e 39. Neste caso, dificulta-se a distinção da superioridade de eficiências entre os mecanismos de oxidação fotocatalítica e oxidação foto-

sensibilizada (CATANHO *et al.*, 2006, VINODGOPAL *et al.*, 1996). O processo descrito está esquematizado na Figura 5.

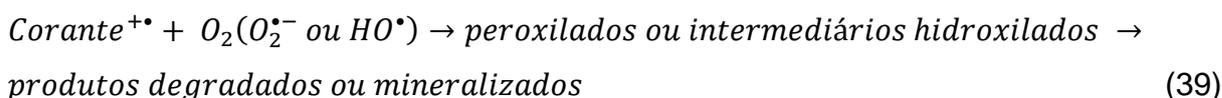
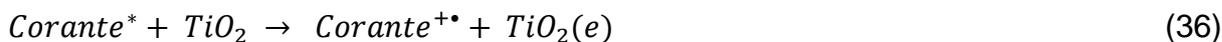
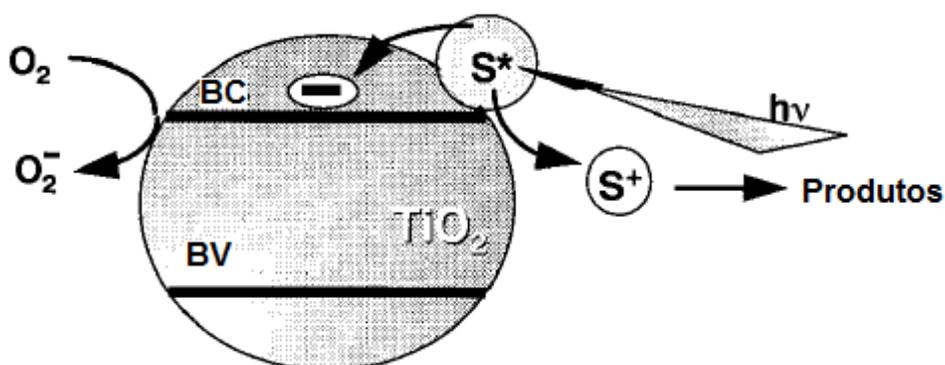


Figura 5: Degradação foto-sensibilizada de poluente colorido. BC: Banda de condução; BV: Banda de valência; S\*: poluente.



Fonte: Adaptado de Vinodgopal *et al.*, 1995b.

O poluente é oxidado em uma superfície de  $\text{TiO}_2$  por elétrons injetados pelo seu estado excitado ( $\text{S}^*$ ) para a banda de condução (BC) de um semicondutor: Através da “limpeza” (*scavenging*) de elétrons por um par redox (exemplo:  $\text{O}_2/\text{O}_2^-$ ), é possível suprimir a transferência eletrônica de volta entre  $\text{S}^+$  e os elétrons injetados.

De acordo com Hao *et al.* (2000), as reações fotoquímicas são afetadas por:

- pH da solução (no qual valores altos facilitariam a oxidação devido à geração de radical hidroxila iniciado pelo íon hidroxila);
- Intensidade da luz, temperatura;

- Concentração inicial do poluente ou corante;
- Estrutura do poluente ou corante e,
- Dose do catalisador.

Reporta-se, em alguns casos, a necessidade de correção do pH durante a foto-oxidação, já que a formação das espécies ácidas diminuem o pH (ANDREOZZI *et al.*, 1991).

Obviamente, deve-se atentar à turbidez do efluente ou a propagação de luz será insuficiente e ineficiente. O tempo de vida do cloro ativo é diretamente proporcional à profundidade da coluna d'água devido à blindagem no alcance do comprimento de onda pelos constituintes cromóforos da água associados ao material orgânico dissolvido (NOWELL; HOIGNÉ, 1992a).

Observou-se nos trabalhos de Jin *et al.* (2011) e Feng *et al.* (2007) que a fotólise de cloro a pH 10 não foi afetada pela adição de compostos orgânicos, justificada pelo rendimento quântico ter permanecido constante em  $1,0 \text{ mol.E}^{-1}$  mesmo quando metanol foi adicionado nas amostras [1 einstein = 1 mol ( $6,023 \times 10^{23}$ ) de fótons]. Por outro lado, a fotodegradação de cloro foi dependente da concentração do composto referido a pH 5 (JIN *et al.*, 2011).

Sabe-se que misturas em equilíbrio de espécies de cloro livre ( $\text{OCI}^-$  e o ácido conjugado  $\text{HOCl}$ ) não são estáveis sob luz solar ou irradiação UV prolongada. De fato, alguma fotólise do cloro é esperada até mesmo em águas atmosféricas (nuvens), quando este é produzido através de ozonização lenta de cloreto. Esta fotólise pode ser aproximada por uma lei cinética de primeira ordem, em cloro residual e sua meia-vida depende do pH, aumentando conforme o pH se acidifica, chegando a 60 minutos em pH 6. Sob circunstâncias de exposição ambiental – e portanto, de incidência de luz solar – tal valor varia conforme latitude, hora do dia, estação do ano e condições do tempo (NOWELL; HOIGNÉ, 1992a).

Desta forma, sob irradiação solar, a maior parte da taxa de fotólise das espécies de cloro acontece com absorvância na região do comprimento de onda de  $\lambda = 320\text{-}340 \text{ nm}$ . Já sob irradiação UV (255 nm) as espécies  $\text{HOCl}$  e  $\text{OCI}^-$  são fotolizadas aproximadamente na mesma taxa, com depleção dependente do prolongamento do tempo de irradiação (NOWELL; HOIGNÉ, 1992a).

Em termos de eficiência para remediação das águas residuais, é vantajoso a combinação dos métodos eletrocatalíticos (como o da eletro-oxidação com cloro

ativo) com o método fotoassistido . Aplica-se uma constante  $i$  (corrente) ou diferença de potencial anódica constante ao ânodo de filme fino de base  $\text{TiO}_2$  sujeito à iluminação UV. Assim, os elétrons fotoinduzidos são continuamente extraídos do ânodo por um circuito elétrico externo. Como consequência, as reações 24-27, 33 e 34 são inibidas. Além disso, a produção de mais lacunas positivas fotogeradas e  $\cdot\text{OH}$  heterogêneo (respectivamente, Equações 18 e 21) são favorecidas. Isso melhora a eficiência da degradação e promove rápida oxidação dos orgânicos, em comparação com o processo de fotocatalise (MARTÍNEZ-HUITLE; BRILLAS, 2009).

As células eletroquímicas empregadas são reatores em tanque ou em fluxo, permitindo a passagem de luz UV através de vidro de quartzo. Assim, há alcance da superfície exposta do ânodo de base  $\text{TiO}_2$  com o mínimo de perda de irradiação incidente possível. O espaço requerido para tanto é significativamente menor do que aqueles demandados por outros processos e tratamentos. Em muitos casos, dependendo do tipo de poluente a ser tratado, o método eletroquímico fotocatalítico pode ser empregado em conjunto com operações tradicionais de tratamento (GOMES *et al.*, 2011).

Os ânodos mais utilizados são tipicamente em malhas ou placas de revestimento  $\text{TiO}_2$  ou  $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$ . O primeiro é utilizado em célula de três eletrodos sob condições potencioestáticas (potencial constante e controlado), dado a estabilidade a baixas densidades de corrente. Por sua vez, o último sendo um material ADE com alta estabilidade a elevada corrente  $i$ , permite emprego em reatores com dois eletrodos (MARTÍNEZ-HUITLE; BRILLAS, 2009).

O emprego dos catalisadores feitos com materiais como o  $\text{TiO}_2$  melhora significativamente a taxa de descoloração. Observou-se que a descoloração é uma reação fotocatalítica: análises não revelaram remoção de cor ao empregar nenhuma das técnicas (somente luz UV ou somente  $\text{TiO}_2$ ) isoladamente (DAVIS *et al.*, 1994). A duração da irradiação também deve ser cuidadosamente considerada, dado que sem o prolongamento da mesma o resíduo tratado pode ainda conter subprodutos “coloridos” e com alto teor de DQO (HAO *et al.*, 2000).

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

Os experimentos foram realizados no Laboratório de Química do PMPIT no Instituto de Ciências Exatas e Tecnológicas da Universidade Federal do Triângulo Mineiro, Campus Univerdecidade (ICTE I /UFTM), com exceção do procedimento de análise de Carbono Orgânico Total, o qual foi realizado no Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo (IQSC/USP).

O delineamento do planejamento experimental não foi realizado dado que *a priori* não foi estabelecida a influência de todas as variáveis. Todos os reagentes e equipamentos utilizados para os experimentos realizados no campus ICTE I /UFTM estão listados nos Quadros 4 e 5.

Quadro 4: Relação de reagentes empregados para os ensaios e análises.

Reagentes	Marca	Característica	Emprego em procedimento
NaCl	Cinética Ltda		Solução eletrolítica
Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Dinâmica Química Contemporânea Ltda	0,1 N, fator de correção 10%	Titulação
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	Proquímios	P.A.	Titulação
Amido de Milho	Maisena	-	Solução indicadora para titulação
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Vetec Química Fina Ltda	P.A. A.C.S.	Efluente
NaOH	Vetec Química Fina Ltda	P.A. A.C.S.	Efluente
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Vetec Química Fina Ltda	98% pureza	Efluente
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Vetec Química Fina Ltda	P.A. A.C.S.	DQO
K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	LabSynth Ltda	P.A. A.C.S.	DQO
HgSO <sub>4</sub>	Vetec Química Fina Ltda	P.A. A.C.S.	DQO
AgSO <sub>4</sub>	LabSynth Ltda	P.A. A.C.S.	DQO

Quadro 5: Relação de equipamentos empregados para os ensaios e análises.

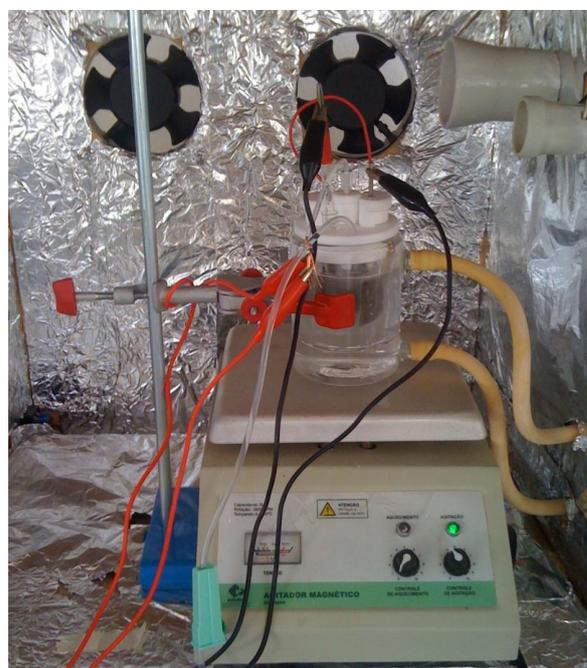
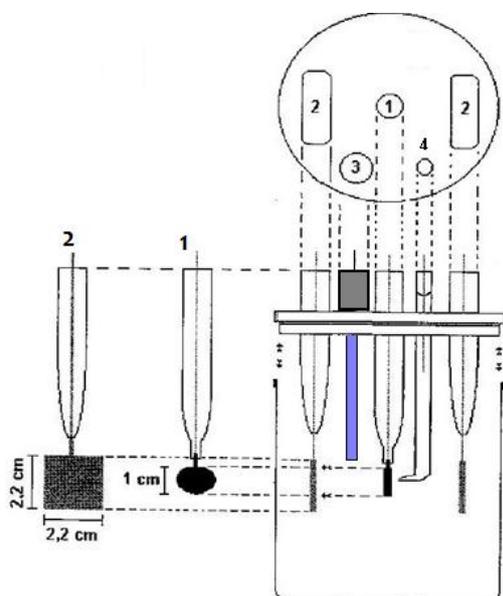
Equipamento	Marca	Característica/Modelo
pHmetro	Hanna Instruments Brasil	pH21 pHmetro/Mvmetro
Condutivímetro	Tecnopon Equipamentos Especiais Ltda	AC-200
Fonte estabilizada	Minipa do Brasil Ltda	DC Power Supply MPL 1303
Multímetro	Minipa do Brasil Ltda	ET-2076
Espectrofotômetro	Biospectro	SP-220
Bloco Digestor	Cienlab	Dry Block CE-350
Fonte luminosa de raios ultravioleta	Pen Ray® $\lambda_{\max} = 254$ nm	UVP LLC
Banho ultratermostático	Cienlab	-

### 3.1 MONTAGEM EXPERIMENTAL

Os ensaios iniciais foram realizados em uma célula eletroquímica não-compartimentada de composição de vidro pirex, com capacidade útil de 150 cm<sup>3</sup>. A célula é jaquetada em ligação com fluxo de banho ultratermostático, o qual manteve a temperatura no meio reacional em 25°C ± 0,1. O meio reacional foi mantido sob agitação constante através de barra magnética. Utilizou-se eletrodo de trabalho de Ti/Ru<sub>0,3</sub>Ti<sub>0,7</sub>O<sub>2</sub> (De Nora Brazil) e dois contra-eletrodos de Ti. Como referência, utilizou-se Eletrodo Padrão de Hidrogênio (Figura 6). O circuito foi ligado em fonte estabilizada para suprimento de energia elétrica e a um multímetro a fim de medir o potencial da célula. Quando o eletrodo de trabalho foi irradiado, empregou-se fonte luminosa ultravioleta inserida diretamente na célula.

Figura 6: Célula eletroquímica utilizada para parte experimental.

- a) Esquema representativo (1) Eletrodo de trabalho, (2) Contra-eletrodos, (3) Fonte luminosa de raios ultravioleta; (4) Eletrodo de referência.
- b) Célula eletroquímica em ensaio sem irradiação ultravioleta abrigada em caixa escura.



### 3.2 ELETRÓLISE PARA PRODUÇÃO DE ESPÉCIES DE CLORO LIVRE (ECL)

Foram preparadas soluções aquosas de cloreto de sódio (NaCl) 0,1M as quais foram submetidas a ensaios com e sem irradiação UV e aplicadas diferentes correntes elétricas que variaram de 0,5 a 3,0 A, conforme Figura 7. Foram medidos o pH, a condutividade e potencial da célula e do ânodo.

O procedimento de quantificação da concentração de ECL é ilustrado pela Figura 8. Foi realizada titulação iodométrica conforme metodologia padrão (APHA/AWWA/WEF, 1999) e feita uma varredura das amostras em espectrofotômetro UV-visível de 200 a 800 nm para identificar a faixa de maior absorção.

Figura 7: Esquema de realização da eletrólise para produção de ECL em função da irradiação e da corrente aplicada.

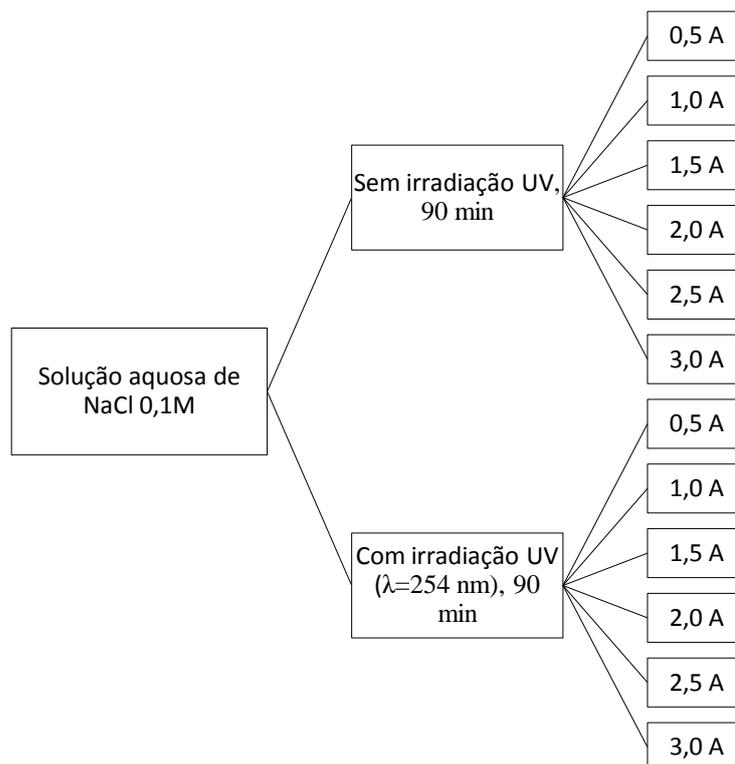
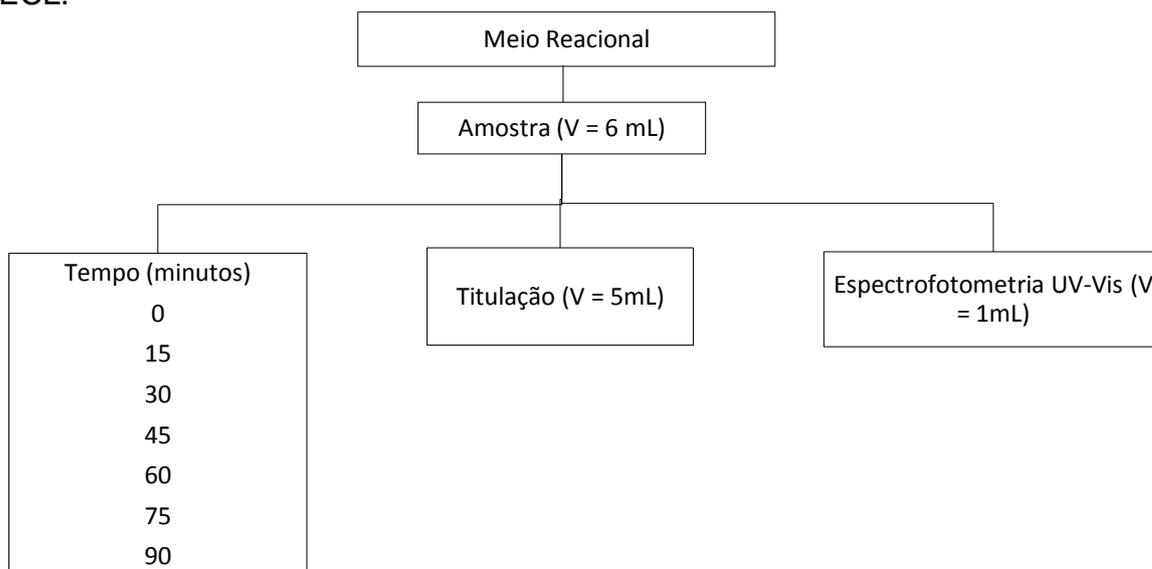


Figura 8: Esquema ilustrativo da coleta e análise de amostras para a quantificação de ECL.



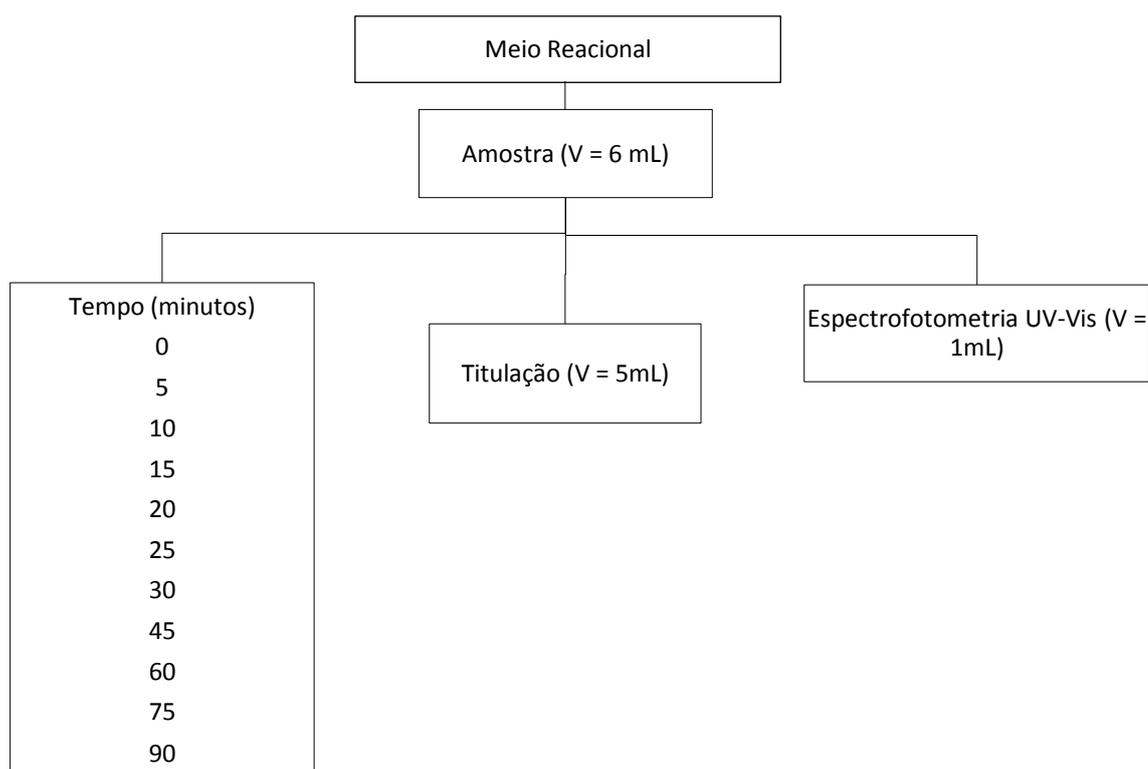
Após a determinação da melhor corrente (a qual alia boa produção de ECL e menor amperagem), procedeu-se à análise da quantificação de ECL em função da concentração de eletrólito-suporte. Inicialmente, pretendeu-se identificar o comportamento de soluções mistas de NaCl e Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> com força iônica constante

em 0,1 M, conforme os estudos anteriores de MALPASS *et al.*, 2007. Foram obtidas 5 soluções (soluções de 1 a 5). Pela observação da produção de ECL, optou-se por não utilizar  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  e aumentar a molaridade das soluções de NaCl. Foram feitas mais 3 soluções (soluções de 6 a 8).

- Solução 1: 0,0125 M NaCl, 0,0292 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$
- Solução 2: 0,025 M NaCl, 0,025 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$
- Solução 3: 0,05 M NaCl, 0,0167 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$
- Solução 4: 0,075 M NaCl,  $8,33 \cdot 10^{-3}$  M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$
- Solução 5: 0,1 M NaCl
- Solução 6: 0,2 M NaCl
- Solução 7: 0,3 M NaCl
- Solução 8: 0,5 M NaCl

A quantificação de ECL conforme concentração de eletrólito suporte foi realizada conforme ilustrado pela Figura 9, por titulação iodométrica (APHA/AWWA/WEF, 1999). Amostras também foram encaminhadas para análise em espectrofotometria UV-Visível.

Figura 9: Esquema ilustrativo da coleta e análise de amostras para a quantificação de ECL conforme concentração de eletrólito-suporte.



### 3.3 SIMULAÇÃO DE EFLUENTE TÊXTIL

Na consideração dos componentes para simulação do efluente empregado nos ensaios de degradação eletrocatalítica, fotoassistida ou não, observou-se a composição sugerida por Pekakis *et al.* (2006), Akbari *et al.* (2006) e Cho *et al.* (2009), as quais encontram-se no Apêndice A.

Para o presente estudo, os corantes (todos reativos) aplicados no efluente simulado foram doados pela empresa AUPICOR Química, localizada em Pomerode, Santa Catarina. Reputando-se o exposto acima, a composição do efluente simulado é apresentada na Tabela 2. Simulou-se a presença de outros componentes orgânicos com amaciante a uma concentração de 200 mg.L<sup>-1</sup>. A cada ensaio, mediu-se o pH e a condutividade desta solução.

Tabela 2: Composição do efluente têxtil para o presente estudo.

Componente	Colour Index	Concentração (mg.L <sup>-1</sup> )
Vermelho Tiafix ME6BL	Reactive Red 250	25
Azul Tiafix MERF 150%	Reactive Blue 221	25
Amarelo Tiafix ME4GL	Reactive Yellow 186	25
Laranja Tiafix ME2RL	Reactive Orange 122	25
Amaciante		200
NaCl		17532*
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>		100
NaOH		100

\*equivalente a 0,3 M NaCl.

### 3.4 ANÁLISES DO CONSUMO DE REAGENTES E DA FORMAÇÃO DE PRODUTOS DE REAÇÃO

Foram realizadas análises de Demanda Química de Oxigênio (DQO) através do método colorimétrico em refluxo fechado e posterior leitura em espectrofotômetro (APHA/AWWA/WEF, 1999).

A diluição das amostras foi necessária devido ao alto conteúdo de ECL e cloretos, os quais influenciam nos valores finais. Amostras foram enviadas ao Laboratório do Grupo de Eletroquímica Interfacial (GEqI), no Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo (IQSC/USP) para análise de Carbono Orgânico Total (COT), realizadas com TOC VCPH – Analisador de Carbono

Orgânico total (Shimadzu), de acordo com o método padrão (APHA/AWWAWEF, 1999).

Adicionalmente, foram feitas varreduras de comprimento de onda na região do UV-Visível do efluente simulado antes, durante e após os ensaios de degradação.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

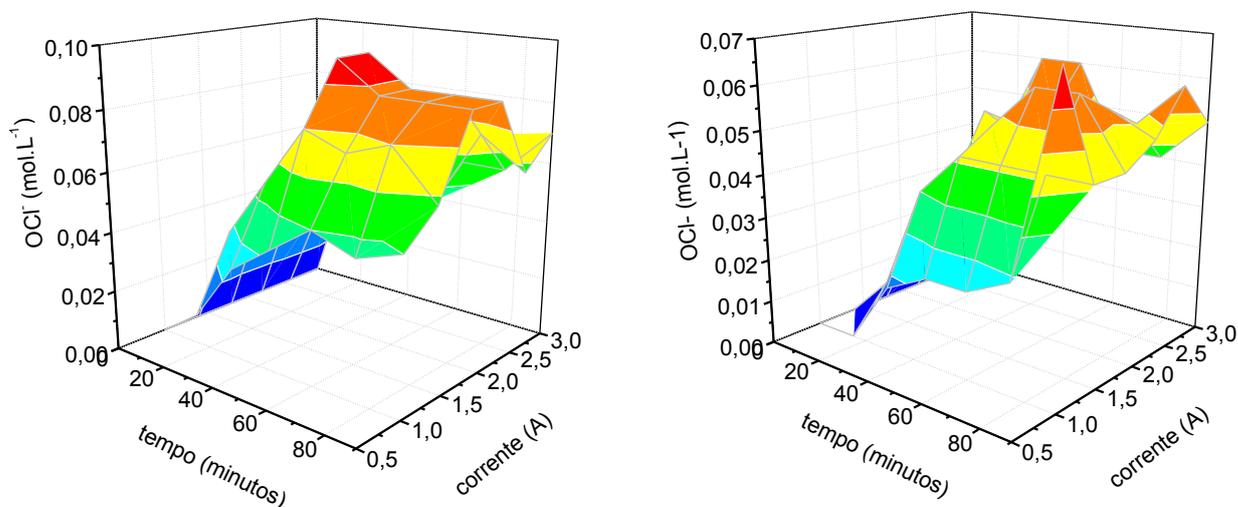
### 4.1 PRODUÇÃO DE ESPÉCIES DE CLORO LIVRE

#### 4.1.1 Efeito da Corrente

O espectro de absorvância obtido mostrou picos na região de 290 nm, a qual segundo Feng *et al.* (2007) representa a presença de  $\text{OCl}^-$ , em detrimento das espécies de  $\text{HOCl}$ , que absorvem abaixo de 250 nm. Segundo os autores, a presença de  $\text{OCl}^-$  também é preponderante quando o  $\text{pH} > 8,0$ . No caso do presente estudo, em ambas as condições de exposição ao ultravioleta o  $\text{pH}$  final foi próximo de 9,3. Desta forma, houve predominância da produção de hipoclorito durante todos os experimentos realizados.

A Figura 10 apresenta o efeito da corrente aplicada na produção de espécies de cloro livre, variando de 0,5 a 3,0 A em condições de irradiação e não-irradiação do eletrodo.

Figura 10: Efeito da corrente (A) na produção de espécies de cloro livre ( $\text{mol.L}^{-1}$ ),  $\text{NaCl}$  0,1 M de acordo com o tempo,  $T=25^\circ\text{C}$ . a) Sem irradiação,  $\text{pH}$  inicial  $\sim 6,47$  e  $\text{pH}$  final  $\sim 9,19$ ; b) Com irradiação,  $\text{pH}$  inicial  $\sim 7,02$  e  $\text{pH}$  final  $\sim 9,28$ .



Nos ensaios não irradiados, há um máximo de produção de  $0,095 \text{ mol. L}^{-1}$  em 45 minutos de eletrólise com corrente aplicada de 1,5 e 2,0 A. Deste período em diante, a produção decresce até  $0,085 \text{ mol. L}^{-1}$ , permanecendo constante até o final da reação eletroquímica. Os valores de  $0,085 \text{ mol.L}^{-1}$  de  $\text{OCI}^-$  para ambas as correntes correspondem ao máximo de produção final da espécie.

Nos ensaios fotoassistidos, ainda que a corrente foi variada, a produção máxima foi de aproximadamente  $0,06 \text{ mol.L}^{-1}$ . Ao final da eletrólise, a  $I = 1,5 \text{ A}$ , a produção de  $\text{OCI}^-$  sob irradiação é aproximadamente a metade (cerca de  $0,045 \text{ mol.L}^{-1}$ ) daquela sem irradiação. Comportamento semelhante ocorre quando a corrente aplicada é aumentada para 2,0 A.

O aumento da corrente não implicou em aumento significativo de produção de espécies de cloro livre. Considerando os ensaios fotoassistidos, os valores de produção final de  $\text{OCI}^-$  foram muito próximos. Em geral, mesmo os valores máximos de  $\text{OCI}^-$  ( $0,06 \text{ mol.L}^{-1}$ ) foram obtidos entre 30 e 45 minutos a partir de 1,5 A. Neste aspecto, o emprego da corrente a 1,5 A é economicamente mais favorável do que a 2,0 A.

O emprego de menores amperagens para produção de ECL também foi escolhido por outros autores, como o Al-Hamaiedeh (2013). Em seus estudos, o autor demonstrou que os valores ótimos dos parâmetros iniciais (volume de eletrólito e tempo de circulação) foram obtidos ao relacionar-se o maior valor possível de produção de ECL com a menor taxa de eletricidade consumida.

Com relação à menor produção de ECL quando da irradiação do eletrodo (Figura 10), o efeito na redução de ECL em presença de luz ultravioleta é esperado conforme Nowell e Hoigné (1992a; 1992b). Os autores apontam a ocorrência de fotólise do cloro até em águas atmosféricas. Coexistem os mecanismos de foto-sensibilização e foto-oxidação, com  $\text{OCI}^-$  e  $\text{HOCl}$  fotolizando sob UV aproximadamente na mesma taxa e formando fotoprodutos correspondentes às respectivas concentrações relativas de equilíbrio.

Em experimentos observando o comportamento da meia-vida de ECL em diferentes intensidades de luz, os autores observaram que o logaritmo da concentração de ECL decresce linearmente com a dose de irradiação, no caso de exposição à luz solar. Por sua vez, a redução total de ECL por fontes UV artificiais requerem uma longa exposição, dependendo de sua intensidade (NOWELL; HOIGNÉ, 1992a).

Quando da produção de espécies de cloro livre, Neodo *et al.* (2012) reportaram a uma tendência de aumento linear na produção de espécies durante o tempo de eletrólise. Há um máximo de produção, o qual de acordo com a intensidade da corrente ocorre em períodos de tempo maiores ou menores, para em seguida decair. Tal comportamento pode ser observado na Figura 11 e nos subsequentes experimentos realizados, nos quais foi variada a concentração de eletrólito-suporte.

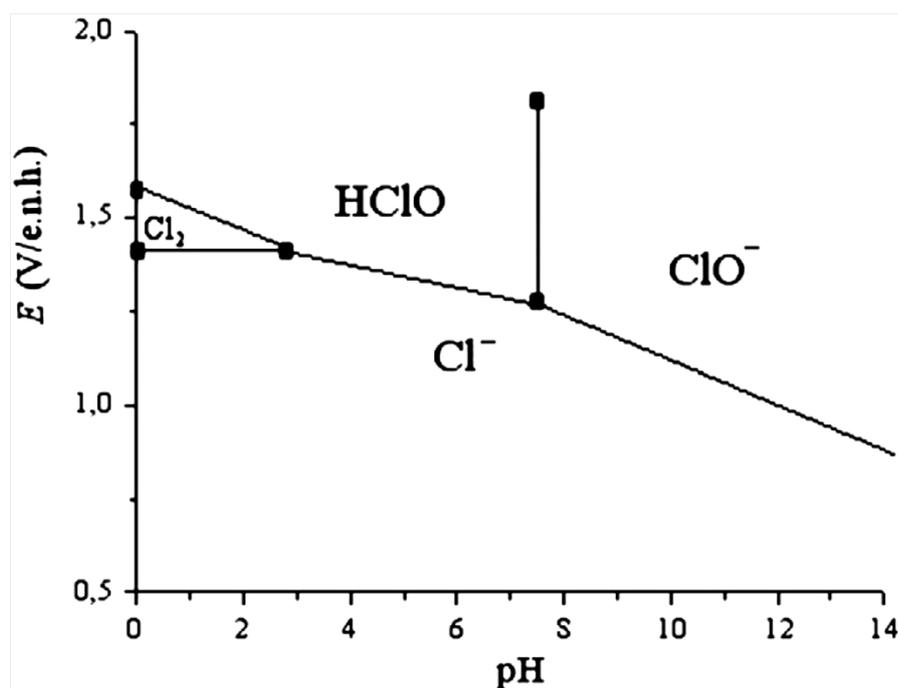
Por sua vez, Zaviska *et al.* (2012) trabalharam a produção de ácido hipocloroso em pH ácido (0,9 e 1,3) em dois valores de 0,9 e 1,6 A em solução de NaCl 0,3M. Foi observada que a produção de HClO aumenta conforme o aumento da corrente, diminuição de pH e tempo de eletrólise, com máximo de aproximadamente 100 mg.L<sup>-1</sup> de HClO ao fim da eletrólise (65 minutos), a pH 0,9 e 1,6 A. No presente estudo, o aumento do pH estava relacionado a maiores concentrações de OCl<sup>-</sup>.

#### **4.1.2 Efeito da concentração de eletrólito-suporte**

Definida a corrente a ser empregada, procedeu-se à análise da influência da concentração de eletrólito-suporte na produção de ECL, sendo mantido o tempo de eletrólise (90 minutos). Perfis de produção de ECL em função do tempo de eletrólise para as soluções de 1 a 5 estão apresentados no Apêndice B.

Em geral, os valores do potencial da célula variaram entre aproximadamente 5 a 11 V, em ambas as condições de exposição ao ultravioleta e nas várias concentrações de eletrólito-suporte. Por sua vez o pH final variou entre 9 e 10,96; valores esses onde há a predominância de hipoclorito (Figura 11).

Figura 11: Diagrama de Pourbaix (potencial versus pH) para o cloro.



Fonte: Zaviska *et al.*, 2012.

Considerando os ensaios não-irradiados, observou-se que em menores concentrações de NaCl (como no caso das soluções 1, 2 e 3; concentrações respectivas de 0,0125 M NaCl + 0,0292 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; 0,025 M NaCl + 0,025 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; 0,05 M NaCl + 0,0167 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) há diminuição na produção de ECL e ainda, o máximo de produção é atingido aos 45 minutos de eletrólise. Após esse tempo ótimo de produção, os valores decrescem até atingir comportamento constante. As soluções 4 e 5 (respectivamente 0,075 M NaCl + 8,33.10<sup>-3</sup> M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; 0,1 M NaCl) apresentaram máximo de produção aos 75 e 60 minutos, respectivamente. As soluções de 6 a 8 (respectivamente 0,2 M NaCl, 0,3 M NaCl e 0,5 M NaCl) apresentaram comportamento crescente de produção, com máximo de ECL ao final da eletrólise (90 minutos).

Quando a irradiação foi realizada juntamente com a eletrólise, foram obtidos valores menores do que em condições de não irradiação. Os valores máximos de ECL produzidos pelas soluções com menor concentração de NaCl foram aos 30 minutos para a solução 1 (0,0125 M NaCl + 0,0292 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) e aos 45 minutos para as soluções 2 e 3 (0,025 M NaCl + 0,025 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e 0,05 M NaCl + 0,0167 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). A solução 3 apresentou produção constante até os 75 minutos de eletrólise, com decaimento ao final do experimento. As soluções 4 e 5 (0,075 M NaCl

+  $8,33 \cdot 10^{-3}$  M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ; 0,1 M NaCl) apresentaram máximo de produção aos 75 minutos, e as soluções de 6 a 8 (respectivamente 0,2 M NaCl, 0,3 M NaCl e 0,5 M NaCl), aos 90 minutos de eletrólise. Com exceção das soluções 1 e 2, as outras soluções tiveram tendência crescente de produção de ECL.

A quantificação da produção de ECL das soluções 6 e 7 (Figuras 12 e 13 respectivamente) apresentou valores bastante próximos em ambas as condições de exposição ao ultravioleta. A maior produção de ECL foi encontrada com a maior concentração de NaCl em solução, 0,5 M (Figura 14). Al-Hamaiedeh (2013) afirmou que concentrações maiores de eletrólito suporte resultam em maiores concentrações de ECL, quando aliadas à uma taxa ótima de circulação.

Figura 12: Perfil da produção de ECL versus tempo da solução 6. Condições:  $I=1,5$  A,  $25^\circ\text{C}$ , pH inicial  $\sim 7,75$  (com UV) - 7,52 (sem UV) e pH final  $\sim 9,82$  (com UV) - 9,52 (sem UV).

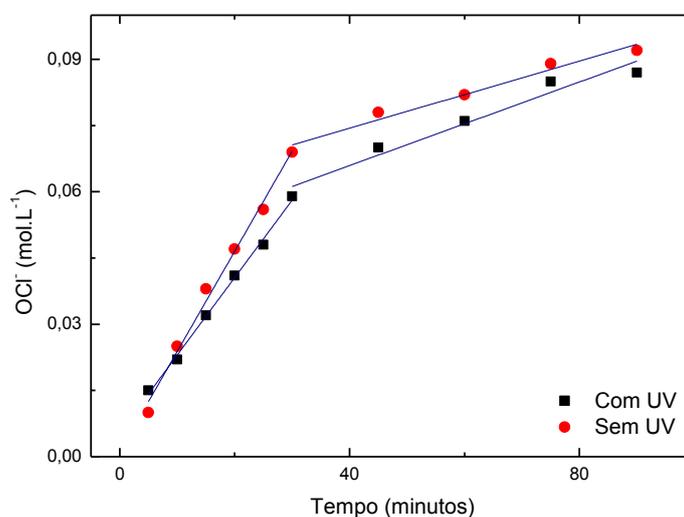


Figura 13: Perfil da produção de ECL versus tempo da solução 7. Condições:  $i=1,5$  A,  $25^{\circ}\text{C}$ , pH inicial  $\sim 5,52$  (com UV) -  $4,9$  (sem UV) e pH final  $\sim 9,89$  (com UV) -  $9,2$  (sem UV).

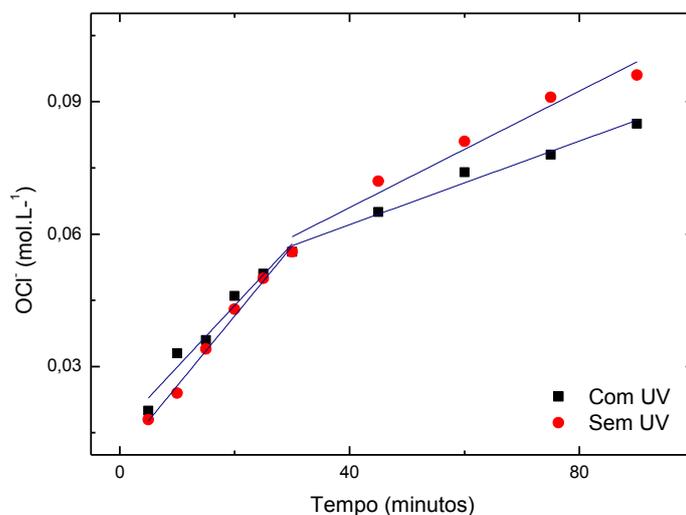
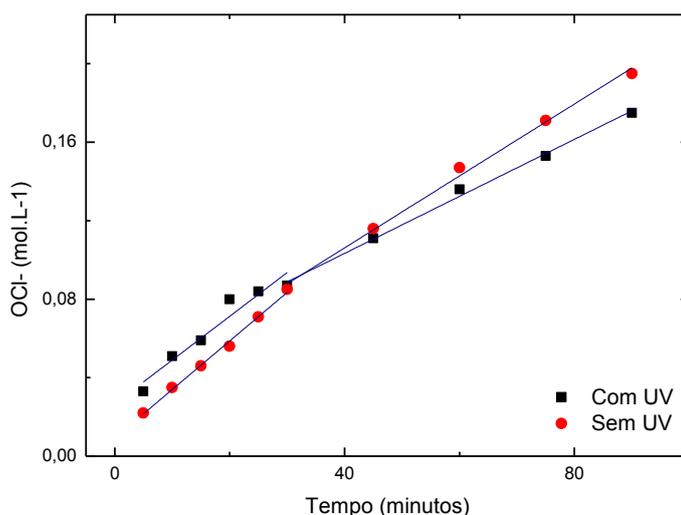


Figura 14: Perfil da produção de ECL versus tempo da solução 8. Condições:  $i=1,5$  A,  $25^{\circ}\text{C}$ , pH inicial  $\sim 7,70$  (com UV) -  $8,68$  (sem UV) e pH final  $\sim 9,30$  (com UV) -  $9,38$  (sem UV).



Ainda segundo Al-Hamaiedeh (2013) mesmo que a concentração de eletrólito seja aumentada para  $0,86$  M NaCl, a concentração de ECL produzida não foi muito maior do que a de  $0,68$  M NaCl. O autor conclui que a concentração de  $0,68$  M poderia ser empregada, obtendo ECL em concentração satisfatória. O emprego de altas concentrações de eletrólito suporte também pode apresentar prejuízos na

eficiência final de produção de ECL. Neodo *et al.* (2012) apontam que a produção de alguns co-produtos de desinfecção inorgânicos indesejáveis, como cloratos (e posterior conversão para outras espécies mais fracas e não desejáveis para o processo de degradação de poluentes) é proporcional à produção de ECL. Jung *et al.* (2010) afirmam ser a produção de cloratos e percloratos sempre em proporção com a concentração inicial de  $\text{Cl}^-$ , muito embora os autores afirmem que a formação de cloratos é muito maior quando advinda da eletrólise de ECL. Adicionalmente, Jung *et al.* (2010) estabelecem que até 64% do cloro ativo formado durante a eletrólise é convergido para cloratos. Ou seja, quanto maior o conteúdo de cloretos e ECL na solução maior também a concentração de clorato no seio da solução e muito embora seja almejada a produção dos produtos de desinfecção e oxidação como a ECL e outras espécies reativas mais fortes, como o radical hidroxila, as ECL podem simultaneamente formar co-produtos perigosos e indesejáveis em altas concentrações.

A presença de cloratos e percloratos em água é prejudicial para a saúde humana e animal devido aos efeitos adversos em eritrócitos, atividades mutagênicas em bactérias e células mamárias, interferência na assimilação de iodo pela glândula tireoide diminuindo os hormônios tireoidais (URBANSKY; SCHOCK, 1999; SRINIVASAN; SORIAL, 2009; RICHARDSON *et al.*, 2007; WHO, 2008). Tratam-se de compostos de difícil eliminação por serem altamente solúveis (JUNG *et al.*, 2010), recomendando-se monitoramento quando da possibilidade de produção dos mesmos, observados os limites de potabilidade de  $700 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$  para cloratos (WHO, 2008) e de  $15 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$  para percloratos, de acordo com a *United States Environmental Protection Agency* (NRC, 2005). Já de acordo com a Portaria 2.914 de 12 de dezembro de 2011 do Ministério de Saúde, os padrões de potabilidade para cloratos e percloratos não estão definidos, sendo o valor máximo permitido de  $1 \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$  para cloritos e  $5 \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$  para cloro residual livre,  $\text{OCl}^-$  e  $\text{HOCl}$  (BRASIL, 2011).

Observado o exposto acima, optou-se por empregar a concentração de 0,3M de NaCl no efluente a ser tratado.

A Tabela 3 aponta os valores para o coeficiente angular (k) da regressão linear do comportamento produção de ECL versus tempo. É possível distinguir dois momentos durante a eletrólise para produção de ECL. Entre zero e 30 minutos, a produção é crescente, independente da concentração de eletrólito-suporte ou da

condição de irradiação. Dos 30 aos 90 minutos de eletrólise, o comportamento varia. Em menores concentrações de NaCl, a produção tende a ser decrescente, ou aparentemente constante com valores extremamente baixos de k. Aumentando-se tal concentração, a produção mostra tendência em ser crescente.

Tabela 3: Valores para k em dois momentos da eletrólise fotoassistida e não-fotoassistida na produção de espécies de cloro livre (ECL).

Solução	Concentração	Condição	K	
			0-30 minutos	30-90 minutos
1	0,0125 M NaCl e 0,0292 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Sem UV	$2,00 \cdot 10^{-4}$	$-4,00 \cdot 10^{-4}$
		Com UV	$1,03 \cdot 10^{-4}$	$-4,67 \cdot 10^{-5}$
2	0,025 M NaCl e 0,025 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Sem UV	$2,17 \cdot 10^{-4}$	$-4,67 \cdot 10^{-5}$
		Com UV	$2,29 \cdot 10^{-4}$	$-6,00 \cdot 10^{-5}$
3	0,05 M NaCl e 0,0167 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Sem UV	$5,89 \cdot 10^{-4}$	$6,67 \cdot 10^{-6}$
		Com UV	$5,09 \cdot 10^{-4}$	$-1,33 \cdot 10^{-5}$
4	0,075 M NaCl e $8,33 \cdot 10^{-3}$ M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Sem UV	$7,71 \cdot 10^{-4}$	$9,33 \cdot 10^{-5}$
		Com UV	$8,29 \cdot 10^{-4}$	$9,33 \cdot 10^{-5}$
5	0,1 M NaCl	Sem UV	$1,22 \cdot 10^{-3}$	$3,33 \cdot 10^{-5}$
		Com UV	$1,09 \cdot 10^{-3}$	$1,07 \cdot 10^{-4}$
6	0,2 M NaCl	Sem UV	$2,70 \cdot 10^{-3}$	$3,80 \cdot 10^{-4}$
		Com UV	$1,75 \cdot 10^{-3}$	$4,73 \cdot 10^{-4}$
7	0,3 M NaCl	Sem UV	$1,58 \cdot 10^{-3}$	$6,60 \cdot 10^{-4}$
		Com UV	$1,39 \cdot 10^{-3}$	$4,73 \cdot 10^{-4}$
8	0,5 M NaCl	Sem UV	$2,47 \cdot 10^{-3}$	$1,83 \cdot 10^{-3}$
		Com UV	$2,23 \cdot 10^{-3}$	$1,45 \cdot 10^{-3}$

Para Neodo *et al.* (2012), a produção máxima (e posterior diminuição) de ECL pode ser considerada uma prova das reações paralelas que ocorrem. Estas incluem a produção de clorito, dióxido de cloro, cloratos e percloratos, devido ao decréscimo no nível de cloretos no seio da solução. A assertiva não somente corrobora os presentes resultados como também os resultados obtidos inicialmente, quando apenas a variação de corrente foi averiguada.

Assim como no presente estudo, também é possível observar dois comportamentos de produção de ECL nos estudos de Al-Hamaiedeh (2013). O autor reporta um comportamento de tendência crescente linear na produção de ECL até 40-50 minutos de circulação da solução eletrolítica, para concentrações menores de NaCl (0,17 M e 0,34 M) Após esse período, a produção se tornou constante.

Quando a concentração de NaCl foi aumentada para 0,68 M e 0,86 M, a tendência no crescimento é observada até 60 minutos de eletrólise. Após esse tempo, há tendência de comportamento constante de produção de ECL.

Diferentemente do observado no presente estudo, Oh *et al.* (2010) relataram em seu trabalho que a produção de espécies de cloro livre apresentou uma tendência crescente em curva parabólica, eventualmente atingindo valores mais estáveis. O comportamento não-linear foi justificado pela área reativa do eletrodo ser relativamente limitada. Os autores observaram que ao empregarem água do mar para a realização de eletrólise, a formação de percloratos diminuiu com o aumento da concentração de cloretos, fato que contradiz o que já foi explicado pela literatura. Oh *et al.* (2010) justificam que o comportamento de retardação na formação de percloratos ocorre devido a reações envolvendo ozônio e radicais hidroxila com os íons cloreto, inibindo as rotas diretas de formação de percloratos.

## 4.2 DEGRADAÇÃO ELETROQUÍMICA E ELETROQUÍMICA-FOTOASSISTIDA

### 4.2.1 Espectrofotometria em UV-Visível

Não foram observados picos referentes às bandas de absorção de grupos cromóforos após o tratamento do efluente simulado (Figura 16). A literatura aborda que tratamentos fotoassistidos e com emprego de NaCl como eletrólito suporte são vantajosos na redução da coloração. Quanto maior a concentração de NaCl, maior a formação da taxa de  $\text{Cl}_2/\text{ClO}^-$  e maior a remoção de cor (GOMES *et al.*, 2011).

A redução de absorbância indica a fragmentação das estruturas orgânicas com descoloração do efluente e perda parcial de aromaticidade. Tratamentos com irradiação de  $\text{TiO}_2$  são reportados pela literatura como eficientes na diminuição da coloração de efluentes têxteis e combinações com outros métodos implicam em maior remoção de compostos aromáticos (GARCIA *et al.*, 2007; MARTÍNEZ-HUITLE; BRILLAS, 2009).

Rajkumar e Kim (2006) relatam em artigo envolvendo oxidação eletrocatalítica com cloro e ADS de Titânio reduções na absorbância de nove diferentes corantes reativos em momentos diferentes, dependendo do corante em solução. Os grupos cromóforos dos corantes reativos vermelhos são degradados após 30 minutos, já as ligações do grupo cromóforo dos corantes reativos azuis e preto são quebradas após 20 - 25 minutos de eletrólise. Para os corantes reativos

laranjas e amarelos, a ausência de cor é observada após 45 e 35-60 minutos de eletrólise. Em todos os casos a concentração de corante em solução foi de  $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , de forma a observar que comprimentos de onda entre 570 a 620 nm, relativos às cores amarelo e laranja, requerem período maior de eletrólise para a quebra dos grupos cromóforos.

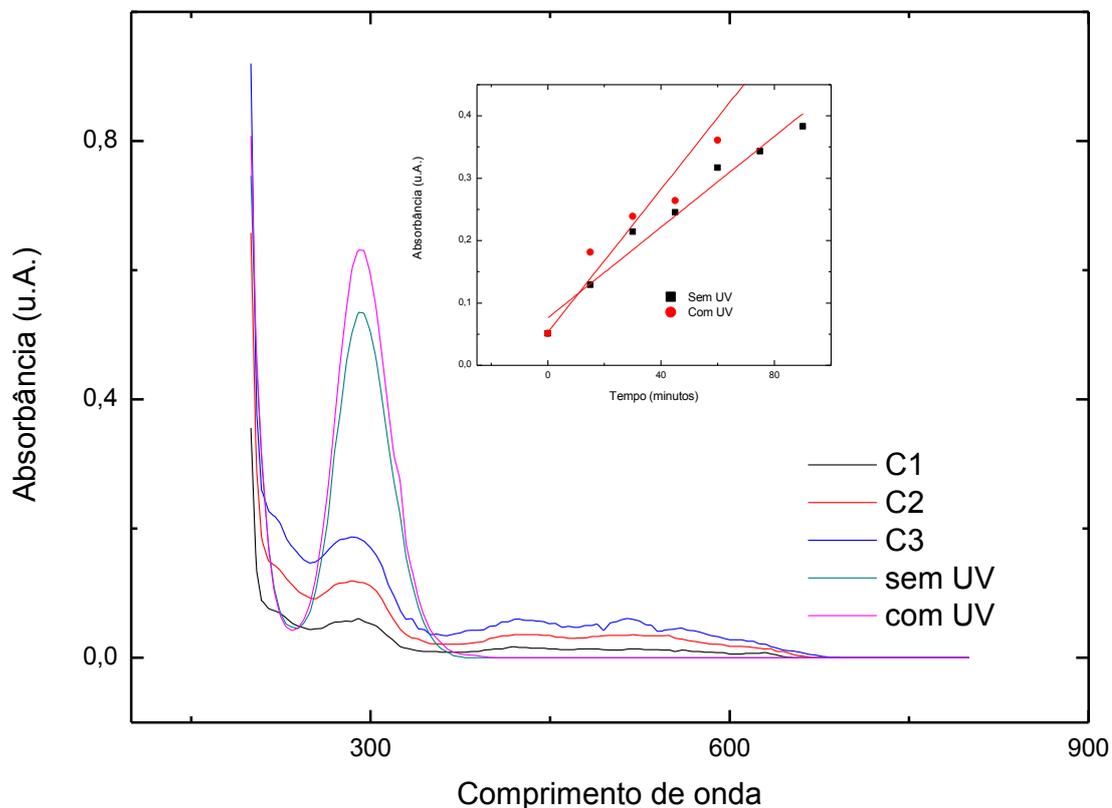
No presente estudo é possível observar que, sob irradiação ultravioleta, há aumento no pico do espectro de absorvância UV-Visível nas regiões próximas de 290 (Figura 16), principalmente durante irradiação do ânodo de trabalho. Pelas análises iodo-titulométricas anteriores, verificou-se que a produção de hipoclorito é menor quando há exposição à fonte de ultravioleta. Infere-se que pode ter havido promoção de produtos, por exemplo compostos organoclorados, os quais por ligações C-Cl absorveriam nas regiões próximas de 292 nm, cuja presença pode ser confirmada através de espectroscopia de infravermelho.

Kvaran *et al.* (2001) reportaram em seu estudo os picos de absorvância de alguns elementos organoclorados, os quais variaram de 259 nm a 304 nm, o que pode corroborar a presença desses elementos no efluente final. Ainda, Cho *et al.* (2009) relatam que picos a 310 nm e 489 nm implicam que compostos aromáticos  $\pi - \pi^*$  e ligações azo (referentes ao corante tratado pelos autores) restaram no efluente.

Mijin *et al.* (2012) observaram em espectro UV-Visível a presença de picos (de acordo com o tempo de eletrólise) referentes à coloração do corante em estudo na solução a ser tratada. O pico diminuiu com o tempo de eletrólise, chegando a níveis mínimos em 60 minutos. Em contrapartida, também houve aumento na região próxima a 292 nm, com valores máximos em 60 minutos. Os autores afirmaram que no experimento em específico esse aumento corresponde exclusivamente à presença de hipoclorito.

No detalhe da Figura 15, está representada a variação da absorção na região de 290 nm, para as condições de tratamento irradiado e não irradiado, de acordo com o tempo de eletrólise, com a tendência para aumento mais significativo quando o tratamento é exposto à irradiação ultravioleta.

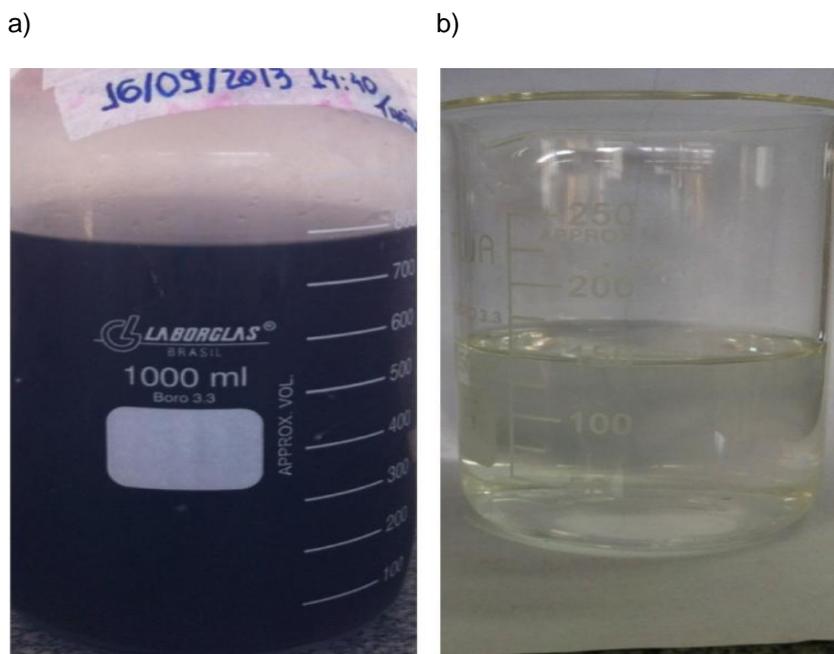
Figura 15: Espectro da absorbância do efluente bruto e do efluente tratado em ambas as condições de exposição à irradiação. Condições: Efluente bruto C1: 81% diluição, C2: 94% diluição, C3: 97% diluição. Efluente tratado com e sem exposição ao UV: 97% diluição.



A Figura 16 ilustra o efluente antes do tratamento, com cor de um roxo escuro, e após tratamento eletroquímico, visualmente incolor. O tratamento eletroquímico fotoassistido também se apresentou visualmente incolor. Além do pico de absorção na região de 290 nm, não foi observada absorbância em outras regiões.

O tratamento eletrocatalítico é relatado na literatura como altamente eficiente na remoção de cor em efluentes têxteis e soluções de corantes. Rajkumar e Kim (2006) reportam casos de redução de até 95% de cor em soluções de diferentes corantes e de remoção total para a mistura dos mesmos. Em adição, Malpass *et al.* (2007) relataram remoção total de cor presente em efluentes têxteis reais quando NaCl foi adicionado à solução eletrolítica, conforme aumentou-se a corrente. Entretanto, os autores ressaltam que a remoção de cor não indica remoção de produtos de degradação perigosos.

Figura 16: Efluente a) antes e b) após degradação eletroquímica.



Pekakis *et al.* (2006) também observaram remoção total de cor do efluente estudado empregando método fotocatalítico com  $\text{TiO}_2$  e UV-A. Segundo os autores, a remoção de cor utilizando  $\text{TiO}_2$  rutilo foi de 75% enquanto que em anatase, foi obtido 93% de remoção em cor, após 4h de tratamento. A diferença observada entre os comportamentos das formas anatase e rutilo pode ser explicada pelo *band gap*, pela absorção óptica e pela massa eletrônica efetiva. A forma anatase possui um *band gap* maior do que na forma rutilo (3,2 eV contra 3,0 eV respectivamente), seu intervalo de absorção óptica também é maior e a sua massa eletrônica efetiva é menor quando comparados à forma rutilo, implicando em mobilidade aumentada para portadores de carga (SHON *et al.*, 2008, MO; CHING, 1995; SANTOS; 2012).

Cho *et al.* (2009) ressaltam a importância da combinação de tratamentos em seu estudo. As eficiências de remoção de cor para o tratamento eletroquímico e para o tratamento eletroenzimático foram, respectivamente, de 35% e 92%. Segundo os autores, as ligações azo presentes nos corantes estudados foram eficientemente quebradas pela reação eletroenzimática.

#### 4.2.2 Demanda Química de Oxigênio e Carbono Orgânico Total

Os métodos para análise de Demanda Química de Oxigênio (DQO) e de Carbono Orgânico Total (COT) são empregados para avaliar o conteúdo total de compostos orgânicos presentes nas amostras. A DQO é definida como a quantidade de um oxidante específico que reagirá com a amostra sob condições controladas. Neste caso, o dicromato de potássio é o oxidante específico ( $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ) que será reduzido ao íon  $\text{Cr}^{3+}$ . Ambos os componentes orgânicos e inorgânicos são sujeitos à oxidação. Em grande parte dos casos avaliados o componente orgânico, de maior interesse, é predominante na reação de oxidação (APHA/AWWA/WEF, 1999).

Por sua vez, o COT é um teste mais direto para revelar a expressão do total do conteúdo orgânico do que a DQO, porém não substitui este teste. Na maior parte das amostras líquidas, há mais conteúdo de carbono inorgânico (IC) do que de carbono orgânico. A interferência de carbono inorgânico pode ser compensada medindo-se separadamente o carbono total (TC) e o IC. A diferença entre TC e IC é o COT (APHA/AWWA/WEF, 1999).

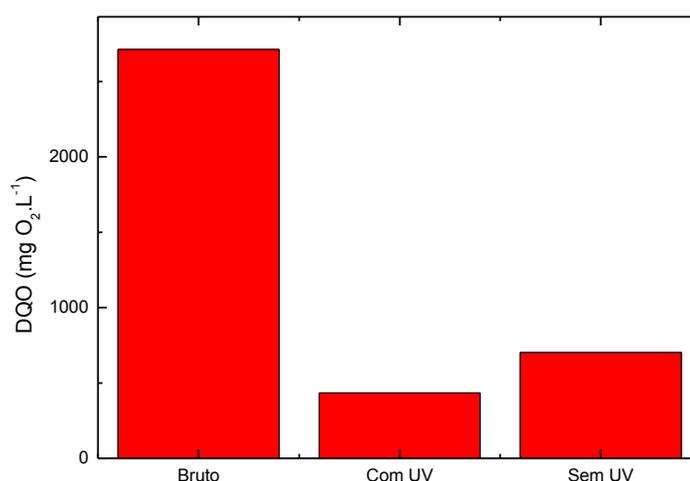
Para a realização de ensaio de DQO, foi necessária a diluição do efluente devido à alta concentração de ECL, o que poderia comprometer o resultado final. Os ensaios foram realizados em triplicada. Obteve-se redução de cerca de 75% na condição de não-irradiação e 84% para condição irradiada (Figura 17). Os valores de DQO obtidos para o efluente bruto, o tratamento eletroquímico e o tratamento eletroquímico fotoassistido foram de, respectivamente, 2.712,85; 701,6 e 432,65  $\text{mg O}_2\cdot\text{L}^{-1}$ .

Amostras do efluente bruto e do efluente tratado eletroquimicamente em ambas as condições de exposição (com e sem irradiação ultravioleta) foram enviadas para o Laboratório do Grupo de Eletroquímica Interfacial (GEI) do Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo (IQSC/USP) a fim de serem submetidas às análises de COT.

Com relação a parâmetros ambientais legais como carga orgânica, a resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) nº 430 de 13 de maio de 2011 dispõe dos padrões relativos ao lançamento de efluentes. A resolução exige remoção de carga orgânica uma concentração final de 120  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  ou sistema

de tratamento com remoção mínima de 60% do conteúdo para esgotos domésticos. No caso de outras fontes poluidoras, a remoção deve igual ou maior a 60%. As eficiências de remoção aqui apresentadas alcançam o que é estipulado pela legislação.

Figura 17: Valores comparativos de DQO para as condições de efluente bruto, efluente com tratamento eletroquímico fotoassistido e tratamento eletroquímico.



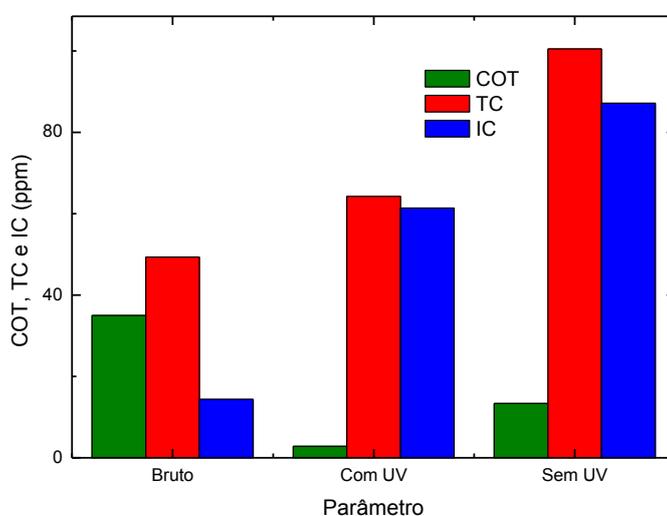
Garcia *et al.* (2007) estudaram diferentes métodos de degradação fotocatalítica para efluentes reais ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{TiO}_2$  e  $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ ) sob irradiação UV, sendo que as reduções em DQO observadas foram cerca de 67, 83, 91 e 59%, respectivamente. Maiores remoções, em outros efluentes estudados, foram relatados através do tratamento UV/ $\text{H}_2\text{O}_2/\text{TiO}_2$ , chegando a níveis mínimos não detectáveis. Os autores também não observaram promoção de outros compostos durante o tratamento UV/ $\text{H}_2\text{O}_2/\text{TiO}_2$ , concluindo ser esse o tratamento mais eficiente.

Sob pH menor, maior descoloração (100%) e maior remoção de DQO (96%) foram observadas no efluente tratado pelo método fotocatalítico com  $\text{TiO}_2/\text{UV-A}$ . Empregando  $\text{TiO}_2$  anatase, foi observada uma remoção de 40% na DQO. A forma de rutilo removeu apenas 20%. (PEKAKIS *et al.*, 2006). Chang *et al.* (1996) relatam que para processos que envolvam o uso de cloro, o pH ácido promove melhor descoloração, cujo potencial varia conforme o composto a ser degradado. Por sua

vez, Davis *et al.* (1994) observaram que processos fotocatalíticos com  $\text{TiO}_2$  apresentam remoção de cor correspondente a remoção de DQO.

Com relação aos valores de Carbono orgânico total (COT) determinados (Figura 18), inicialmente havia no efluente bruto 34,97 ppm, o qual decaiu a 13,37 ppm (redução de aproximadamente 62%) após o tratamento eletroquímico. Notavelmente, a irradiação do ânodo durante o tratamento eletroquímico reduziu o valor inicial de COT para 2,85 ppm (redução de cerca de 92%).

Figura 18: Valores comparativos de COT para as condições de efluente bruto, efluente com tratamento eletroquímico fotoassistido e tratamento eletroquímico.



Estudos prévios, como os de Rajkumar e Kim (2006) envolvendo oxidação eletrocatalítica com cloro e ADS de Titânio, apresentam para um efluente com nove corantes diferentes na composição (concentração total de corantes  $200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ) uma remoção de COT na faixa de 32,8%, após 120 minutos de eletrólise e  $0,07\text{M}$  NaCl. Ao analisar a redução de COT em soluções separadas de corantes, também é observada baixa remoção, sendo relatada a maior de 44,7% para  $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  de Reactive Red 141 e a menor de 11,3% em  $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  do corante Reactive Yellow 15. A concentração alta de eletrólito-suporte no presente estudo colaborou para a redução significativa de COT, entretanto a irradiação do eletrodo de trabalho foi

incisiva para a alta eficiência na redução deste parâmetro, por promover mais espécies oxidativas no meio reacional.

Catanho *et al.* (2006) reportaram que o tratamento foto-eletriquímico foi capaz de aumentar a taxa de remoção de cor e COT conforme maiores densidades de corrente foram empregadas. Os autores afirmam que tal fenômeno se explica devido à maior produção de O<sub>2</sub> que em contato com a radiação UV causa a oxidação do corante estudado.

Mijin *et al.*(2012) estudaram a descoloração e tratamento, via ECL gerada eletroquimicamente, do corante Basic Yellow 28. Os autores monitoraram a mineralização de carbono orgânico através de análise de COT e, como não foi observada diminuição nos valores de COT durante o experimento, os autores concluíram que a mineralização do corante não foi alcançada. Por fim, Mijin e seus colaboradores afirmam que, de acordo com os resultados obtidos por UV-Vis, IC e COT, a descoloração observada não leva à posterior mineralização da molécula do corante, mas apenas à sua degradação parcial.

#### **4.2.3 Experimentos eletroquímicos de 300 minutos**

Considerado o comportamento do gráfico na Figura 15, foram realizados dois ensaios eletroquímicos, um fotoassistido e outro sem irradiação ultravioleta. Tais experimentos foram efetuados a fim de verificar o comportamento de aumento ou diminuição na absorbância do efluente tratado em ambas as condições de exposição à irradiação, em um maior período de tempo. Desta forma, também visou-se investigar a provável produção de compostos organoclorados. Ambos os ensaios foram submetidos às mesmas condições dos ensaios anteriores (I=1,5 A, T=25 °C, 0,3 M NaCl), com exceção do período de tratamento, o qual foi aumentado para 300 minutos.

Com amostras desses ensaios, foram realizadas análises de DQO e espectrofotometria UV-Visível.

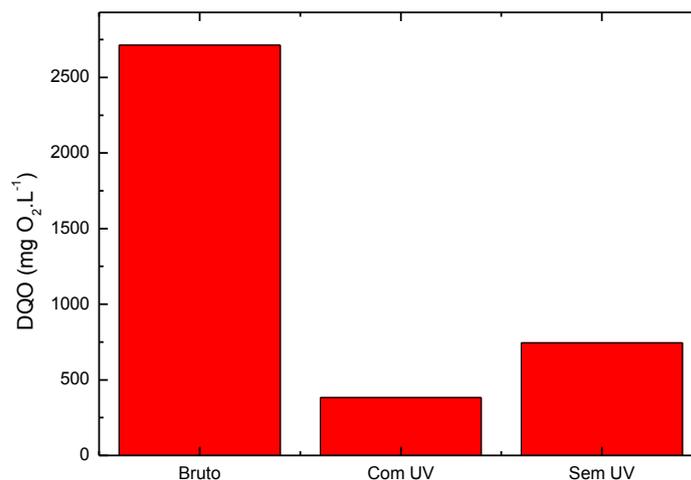
#### 4.2.3.1 *Demanda Química de Oxigênio*

Os resultados obtidos pela análise de DQO estão apresentados na Figura 19. Ao final do tratamento eletroquímico fotoassistido, houve redução em cerca de 86% do valor da DQO inicial (a qual foi de  $2712,85 \text{ mg O}_2 \cdot \text{L}^{-1}$ ). No tratamento eletroquímico sem irradiação, a redução foi de aproximadamente 73% do valor inicial. Assim sendo, a DQO final do tratamento eletroquímico fotoassistido foi de  $383,34 \text{ mg O}_2 \cdot \text{L}^{-1}$  e, no tratamento eletroquímico sem irradiação, foi de  $744,43 \text{ mg O}_2 \cdot \text{L}^{-1}$ .

As reduções nos valores de DQO para o tratamento eletroquímico e eletroquímico fotoassistido em 300 minutos de eletrólise não foram maiores do que no período de 90 minutos de tratamento e a proximidade dos valores obtidos pode ser observada com a comparação entre as Figuras 17 e 19. Assim sendo, o prolongamento do processo não influencia em uma remoção significativamente maior de DQO.

Rajkumar e Kim (2006) apontam em seus estudos que todos os corantes reativos empregados em solução foram degradados via oxidação eletroquímica com cloro ativo, obtendo remoção de até 73,5% na DQO após 120 minutos de tratamento, valor próximo aos resultados obtidos no presente estudo quando do tratamento electrocatalítico não-irradiado (redução de até 75% para 90 minutos e 73% para 300 minutos). Comparados ao tratamento fotoelectrocatalítico em 90 minutos (84%) e 300 minutos (86%), a redução foi menor implicando na atuação dos raios ultravioleta na superfície do ânodo como diferencial na eficiência da redução do conteúdo de carga orgânica.

Figura 19: Valores comparativos de DQO para as condições de efluente bruto, efluente com tratamento eletroquímico fotoassistido e tratamento eletroquímico em 300 minutos.



#### 4.2.3.2 Espectrofotometria UV-Visível

Através da varredura por espectrofotometria no UV-Visível em diferentes momentos dos ensaios eletroquímicos, observa-se um decaimento na absorbância da região de 290 nm conforme o tempo de eletrólise é aumentado (Figuras 20 e 21).

No caso do ensaio fotoassistido, valores máximos de absorbância foram obtidos aos 180 minutos, diminuindo em seguida. Pelo gráfico em destaque na Figura 17, há um ponto de inflexão a partir de aproximadamente 150 minutos. Desta forma, infere-se que há o consumo de produtos nesta banda de absorção e diminuição de hipoclorito.

Figura 20: Espectro da absorbância do efluente bruto e do efluente tratado em diferentes momentos do tratamento a) eletroquímico fotoassistido e b) eletroquímico. Condições: Efluente bruto, efluente tratado com e sem exposição ao UV: 97% diluição.

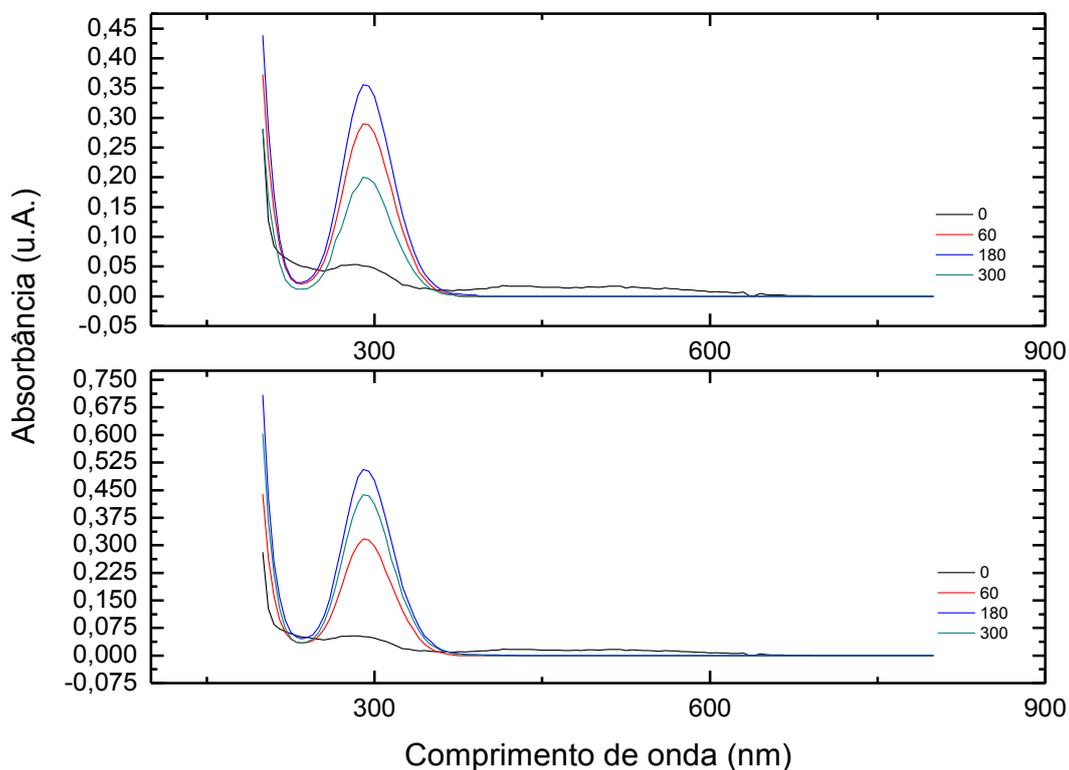
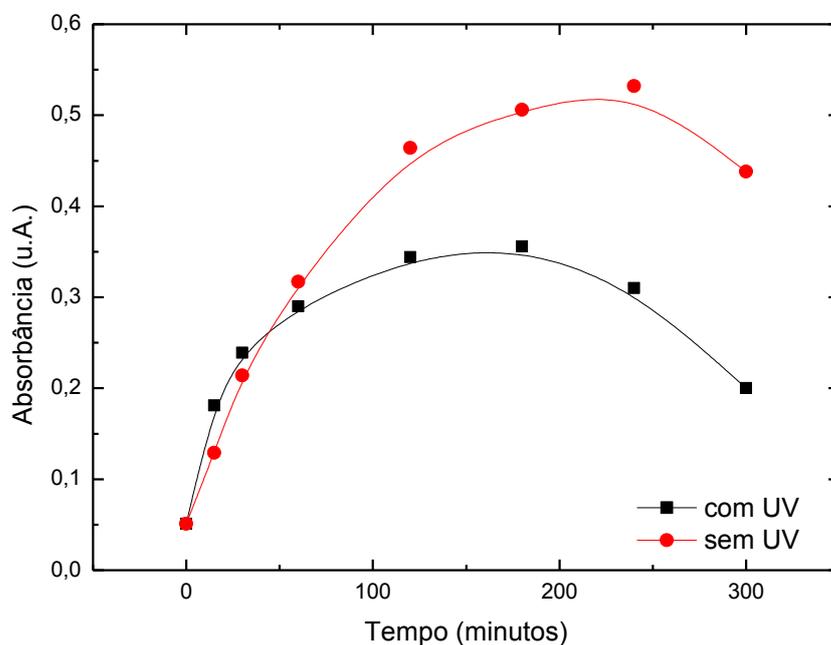


Figura 21: Perfil da absorbância do efluente a 290 nm em diferentes momentos do tratamento fotoeletrocatalítico e eletrocatalítico.



O comportamento para os ensaios não-irradiados (Figura 23) é mais lento quanto à diminuição da absorbância na mesma região, com um ponto de inflexão a partir de 240 minutos. Ainda assim, a absorbância é maior do que quando comparada ao ensaio fotoassistido, inferindo-se que o ultravioleta auxilia na quebra tanto dos compostos presentes quanto na redução de hipoclorito, se o tempo de eletrólise for aumentado.

Segundo Rajkumar e Kim (2006), um espectro amplo de absorção da cor visível entre 380 e 700 nm foi removido após 8 minutos de eletrólise, entretanto a absorção na região do ultravioleta não foi removida, implicando na presença de compostos intermediários após a remoção da cor, assim como observado no presente estudo. Segundo os autores a completa descoloração do efluente foi obtida ao fim de 120 minutos de eletrólise. É possível observar a formação de picos na região de 290-292 nm, correspondentes à absorção de hipoclorito, como no caso do presente estudo.

## 5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Foi observada a influência dos íons  $\text{Cl}^-$  na degradação de poluentes da indústria têxtil e subprodutos de degradação, sendo que com a adição de compostos de sulfato a produção de espécies de cloro livre (ECL) foi visivelmente menor. Sendo aliada a irradiação ultravioleta com a geração de espécies de cloro livre, produzidas eletrocataliticamente a partir dos íons  $\text{Cl}^-$ , observou-se remoção satisfatória de carga orgânica e descoloração do efluente tratado.

Na realização de ensaios para produção de espécies de cloro livre, houve predominância de hipoclorito ( $\text{OCl}^-$ ), com pH predominantemente alcalino, sendo ambos os tratamentos eletrocatalítico e fotoeletrocatalítico foram capazes de remover a cor do efluente têxtil simulado e reduzir a demanda química de oxigênio de acordo com o exigido em legislação ambiental.

O tratamento por fotoeletrocatalise pode ser empregado como um polimento final do efluente após tratamento biológico ou como tratamento preliminar à este. Como polimento final, o tratamento degrada as substâncias que não foram degradadas biologicamente. Preliminar ao processo biológico, seria efetuada a quebra dos compostos presentes através da ação do hipoclorito, dos radicais oxidativos e dos raios ultravioleta, diminuindo a recalcitrância dos componentes presentes na água residuária industrial para a subsequente digestão anaeróbia e aeróbia. Em ambos os casos, o tratamento fotoeletrocatalítico pode remover cores residuais. É necessário observar a possibilidade de formação de produtos organoclorados, os quais por sua vez podem afetar a comunidade de microrganismos nos reatores, afetando a eficiência do processo.

Trabalhos futuros sugerem o estudo da combinação entre os processos oxidativos avançados por fotoeletrocatalise e métodos de tratamento biológicos, observando a toxicidade final do efluente, sua influência na comunidade de microrganismos, a eficiência de remoção de carbono orgânico total e da demanda química e bioquímica de oxigênio, entre outros parâmetros.

## REFERÊNCIAS

AL-HAMAIEDEH, H.D. Electrochemical-active chlorine generation by circulating the electrolyte through an electrolytic cell. **Environmental Engineering Science**, v.30, n.2, p.82-88. 2013.

ANDREOZZI, R.; CAPRIO, V.; INSOLA, A.; MAROTTA, R. Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. **Catalysis Today**, v.53, p.51-59. 1999.

APHA/AWWA/WEF - American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**, 1999.

BASTIAN, Elza Y. Onishi; ROCCO, Jorge Luiz Silva. **Guia técnico ambiental da indústria têxtil**. São Paulo: Cetesb/ Sinditêxtil, 2009. (Série P + L) Disponível em: <[http://www.cetesb.sp.gov.br/Tecnologia/producao\\_limpa/documentos/textil.pdf](http://www.cetesb.sp.gov.br/Tecnologia/producao_limpa/documentos/textil.pdf)>.

BILGI, S.; DEMIR, C. Identification of photooxidation degradation products of C.I. Reactive Orange 16 dye by gas chromatography–mass spectrometry. **Dyes and Pigments**, v.66, n.69. 2005.

BOOTH, G.; ZOLLINGER, H.; McLAREN, K.; SHARPLES, W.G.; WESTWELL, A. Dyes, General Survey. **Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry**. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. v.11, p.675-729. 2012.

BRASIL. **Resolução CONMETRO de 02 de junho de 2008**. Dispõe sobre a aprovação do regulamento técnico Mercosul sobre etiquetagem de produtos têxteis. Disponível em: <<http://www.inmetro.gov.br/legislacao/resc/pdf/RESC000213.pdf>>. Acesso em: 16 junho 2013.

BRASIL. **Resolução nº 430 CONAMA de 13 de maio de 2011**. Dispõe sobre condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução nº 357 de 17 de março de 2005 do CONAMA. Disponível em: <[http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res11/propresol\\_lanceflue\\_30e31mar11.pdf](http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res11/propresol_lanceflue_30e31mar11.pdf)>. Acesso em: 25 setembro 2013.

BRASIL. Ministério da Saúde. **Portaria 2.914 de 14 de dezembro de 2011**. Dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. Disponível em: <[http://www.comitepcj.sp.gov.br/download/Portaria\\_MS\\_2914-11.pdf](http://www.comitepcj.sp.gov.br/download/Portaria_MS_2914-11.pdf)>. Acesso em 2013.

CARLIELL, C.M.; BARCLAY, S.J.; BUCKLEY, C.A. Treatment of exhausted reactive dyebath effluent using anaerobic digestion: laboratory and full-scale trials. **Water SA**, v.22, p.225-233. 1996.

CHAO, W.L.; LEE, S.L. Decolorization of azo dyes by three white-rot fungi: influence of carbon source. **World Journal of Microbiology and Technology**, v.10, p.556-559. 1994.

CHANG, C.-N.; LIN, J.-G.; CHAO, A.C.; LIU, C.-S. Modified Nernst model for on-line control of the chemical oxidation decoloring process. **Water Science and Technology**, v. 34, n.3-4, p.151-157, 1996.

CHINKEWITVANICH, S.; TUNTOOLVEST, M.; PANSWAD, T. Anaerobic decolorization of reactive dyebath effluents by a two-stage UASB system with tapioca as a co-substrate. **Water Research**, v.34, p.2223-2232. 2000.

CHO, S.H.; SHIM, J.; MOON, S.H. Detoxification of simulated textile wastewater using a membraneless electrochemical reactor with immobilized peroxidase. **Journal of Hazardous Materials**, v.162, p.1014-1018. 2009.

CNI – Confederação Nacional das Indústrias. Disponibiliza dados sobre o setor industrial brasileiro. 2011. Disponível em: <  
<http://www.cni.org.br/portal/data/pages/FF808081314EB36201314FCB0B8627C6.htm>> Acesso em: fevereiro 2013.

CURADO, M.; CRUZ, M.J.V. Investimento direto externo e industrialização no Brasil. **Revista de Economia Contemporânea**; v.12, n.3, p.399-431, 2008.

DAVIS, R.J.; GAINER, J.L.; O'NEAL, G.; WU, L.-W. Photocatalytic decolourization of wastewater dyes. **Water Environment Research**, v.66, n.1, p.50-53, 1994.

FERSI, C.; DHABBI, M. Treatment of textile plant effluent by ultrafiltration and/or nanofiltration for water reuse. **Desalination**, v.222, p.263-271. 2008.

FLORÊNCIO, T.M.; CUNHA, P.C.R.; LIMA, A.F.; MALPASS, G.R.P. Evaluation of the formation of HOCl/OCl<sup>-</sup>, subsequent UV photolysis and degradation of organics by AOPs. In: **IOA-EA<sub>3</sub>G Conference, Berlin, Germany – April 23-24 2013**, p.88-93. 2013.

FORGACS, E.; CSERHÁTI, T.; OROS, G. Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review. **Environment International**, v.30, p.953-971. 2004.

GARCIA, J.C.; OLIVEIRA, J.L.; SILVA, A.E.C.; OLIVEIRA, C.C.; NOZAKI, J.; SOUZA, N.E. Comparative study of the degradation of real textile effluents by photocatalytic reactions involving UV/TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and UV/Fe<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> systems. **Journal of Hazardous Materials**, v.147, p.105-110. 2007.

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

GOMES, L.; MIWA, D.W.; MALPASS, G.R.P.; MOTHEO, A.J. Electrochemical degradation of dye reactive Orange 16 using electrochemical flow-cell. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v.22, n.7, p.1299-1306. 2011.

GONÇALVES, I.C.; LOPES, L.; PINHEIRO, H.M.; FERRA, M.I.A. Behaviour of different anaerobic populations on the biodegradation of textile chemicals. **Journal of Hazardous Materials**, v.172, p.1236-1243. 2009.

GUTOWSKA, A.; KALUZNA-CZAPLINSKA, J.; JOZWIAK, W.K. Degradation mechanism of Reactive Orange 113 dye by  $H_2O_2/Fe^{2+}$  and ozone in aqueous solution. **Dyes and Pigments**, v.74 n.41.2007.

HAMILTON, M.A.; RUSSO, R.C.; THURSTON, R.V. Trimmed Spearman-Kärber method for estimating median lethal concentrations in toxicity bioassays. **Environmental Science and Technology**, v. 11, p. 714-719, 1977

HAO, O.J.; KIM, H.; CHIANG, P.C. Decolorization of wastewater. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v.30, n.4, p.449-505. 2000.

HU, Y.; GUO, T.; YE, X.; LI, Q.; GUO, M.; LIU, H.; WU, Z. Dye adsorption by resins: Effect of ionic strength on hydrophobic and electrostatic interactions. **Chemical Engineering Journal**, v.228, p.392-397. 2013.

INSTITUTO DE ESTUDOS E MARKETING INDUSTRIAL. **Relatório setorial da indústria têxtil brasileira: Brasil têxtil 2011**. São Paulo: IEMI, 2011.

JIN, J.; EL-DIN, M.G.; BOLTON, J.R. Assessment of the UV/Chlorine process as an advanced oxidation process. **Water Research**, v.45, p.189-1896. 2011.

JUNG, Y.J.; BAEK, K.W.; OH, B.S.; KANG, J.W. An investigation of the formation of chlorate and perchlorate during electrolysis using Pt/Ti electrodes: The effects of pH and reactive oxygen species and the results of kinetic studies. **Water Research**, v.44, p.5345-5355, 2010.

KABRA, A.N.; KHANDARE, R.V.; SANJAY, P.G. Development of a bioreactor for remediation of textile effluent and dye mixture: A plant-bacterial synergistic strategy. **Water Research**, v.47, p.1035-1048. 2013.

KVARAN, Á.; KONRÁÐSSON, Á.E.; EVANS, C.; GEIRSSON, J.K.F. H NMR and UV-Vis spectroscopy of chlorine substituted stilbenes: conformational studies. **Journal of Molecular Structure**, v.553, p.79-90, 2000.

LIER, J.B. van; ZEE, F.P. van der; TAN, NCG; REBAC, S.; KLEEREBEZEM, R. Advances in high-rate anaerobic treatment: staging of reactor systems. **Water Science and Technology**, v.44, p.15-25. 2001.

LIU, J.Q.; LIU, H.T. Degradation of azo dyes by algae. **Environmental Pollution**, v.75, p.273-278. 1992.

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, 2969. 2007.

MALPASS, G.R.P.; NEVES, R.S.; MOTHEO, A.J. A comparative study of commercial and laboratory-made Ti/RuO<sub>2</sub>. 3TiO<sub>2</sub>. 7O<sub>2</sub> ADE® electrodes. **Electrochimica Acta**, v.52, 936, 2006.

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

MIJIN, D.Z.; IVÍC, M.L.; ONJIA, A.E.; GRGUR, B.N. Decolorization of textile dye CI Basic Yellow 28 with electrochemically generated active chlorine. **Chemical Engineering Journal**, v.204-206, p.151-157. 2012.

MO, S.; CHING, W. Y. Electronic and optical properties of three phases of titanium dioxide: Rutile, anatase, and brookite. **Physical Review B**, v.51, n.19, p.23-32, 1995.

MOHAN, N.; BALASUBRAMANIAN, N.; SUBRAMANIAN, V. Electrochemical Treatment of Simulated Textile Effluent **Chem. Eng. Technol.**, v.24, p.749-753, 2001.

NEODO, S.; ROSESTOLATO, D.; FERRO, S.; DE BATTISTI, A. On the electrolysis of dilute chloride solutions: Influence of the electrode material on Faradaic efficiency for active chlorine, chlorate and perchlorate. **Electrochimica Acta**, v.80, p.282-291, 2012.

NOWELL, L.H.; HOIGNÉ, J. Photolysis of aqueous chlorine at sunlight and ultraviolet wavelengths – I. Degradation rates. **Water Research**, v.26, n.5, p.593-598. 1992a.

NOWELL, L.H.; HOIGNÉ, J. Photolysis of aqueous chlorine at sunlight and ultraviolet wavelengths – II. Hydroxyl radical production. **Water Research**, v.26, n.5, p.599-605. 1992b.

OH, B.S.; OH, S.G.; HWANG Y.Y.; YU, H.W.; KANG, J.W.; KIM, I.S. Formation of hazardous inorganic by-products during electrolysis of seawater as a disinfection process for desalination. **Science of the Total Environment**, v.408, p.5958-5965, 2010.

OLLER, I.; MALATO, S.; SÁNCHEZ-PEREZ, J.A. Combination of Advanced Oxidation Processes and biological treatments for wastewater decontamination – A review. **Science of the Total Environment**, v.409, p.4141-4166. 2011.

O'NEILL, C.; HAWKES, F.R.; HAWKES, D.L.; LOURENÇO, N.D.; PINHEIRO, H.M.; DELÉE, W. Colour in textile effluent – sources, measurement, discharge consents and simulation: a review. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v.74, p.1009-1018. 1999.

PANIZZA, M.; BARBUCCI, A.; RICOTTI, R.; CERISOLA, G. Electrochemical degradation of methylene blue **Sep. Purif. Technol.**, v.54, p.382-387, 2007.

PANSWAD, T.; TECHOVANICH, A. ANOTAI, J. Comparison of dye wastewater treatment by normal and anoxic plus anaerobic/aerobic SBR activated sludge processes. **Water Science and Technology**, v.43, p.355-263. 2001.

PEKAKIS, P.A.; XEKOUKOULOTAKIS, N.P.; MANTZAVINOS, D. Treatment of textile dyehouse wastewaters by TiO<sub>2</sub> photocatalysis. **Water Research**, v.40, p.1276-1286. 2006.

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, p.83-90. 1999.

PERALTA-HERNÁNDEZ, J.M.; MEAS-VONG, Y.; RODRÍGUEZ, F.J.; CHAPMAN, T.W.; MALDONADO, M.I.; GODÍNEZ, L.A. Comparison of hydrogen peroxide-based processes for treating dye-containing wastewater: Decolorization and destruction of Orange II azo dye in dilute solution. **Dyes and Pigments**, v.76, p.656-662. 2008.

PLETCHER, D.; WALSH, F.C. **Industrial Electrochemistry**. London: Blackie. 2 ed. 1990. 653p.

PRIGIONE, V.; TIGINI, V.; PEZZELLA, C.; ANASTASI, A.; SANNIA, G.; VARESE, G.C. Decolourisation and detoxification of textile effluents by fungal biosorption. **Water Research**, v.42, p.2911-2920. 2008.

RAJKUMAR, D.; KIM, J.G.; PALANIVELU, K. Indirect Electrochemical Oxidation of Phenol in the Presence of Chloride for Wastewater Treatment. **Chemical Engineering Technology**, v.28, 98, 2005.

RAJKUMAR, D.; KIM, J.G. Oxidation of various reactive dyes with in situ electro-generated active chlorine for textile dyeing industry wastewater treatment. **Journal of Hazardous Materials**, v.B136, p.203-212, 2006.

RICHARDSON, S.D., PLEWA, M.J., WAGNER, E.D., SCHOENY, R., DEMARINI, D.M. Occurrence, genotoxicity, and carcinogenicity of regulated and emerging disinfection byproducts in drinking water: a review and roadmap for research. **Mutation Research**, v.636, p.178-242, 2007.

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. **Bioresource Technology**, v.77, p.247-255. 2001.

ROCHA, J.C.; ROSA, A.H.; CARDOSO, A.A. **Introdução à Química Ambiental**. 2 ed. Porto Alegre: Bookman, 2009. 256p.

RUSSELL, J.B. **Química Geral**, v.2. 2 ed. São Paulo: Makron Books. 1994. 644p.

SANTOS, A. P. F. **Síntese de fotocatalisadores por método de Molten Salt e termooxidação de complexos de Ti E Nb para utilização em Fotocatálise Ambiental**. 2012. Dissertação de mestrado – Programa de pós-graduação – mestrado em Química. Fundação Universidade Federal do Mato Grosso do Sul. Campo Grande.

SCHMIDT, W. **Materiais Eléctricos**. São Paulo: Blucher. 3a ed. 2010. 141p.

SICHEL, C.; GARCIA, C.; ANDRE, K. Feasibility studies: UV/chlorine advanced oxidation treatment for the removal of emerging contaminants. **Water Research**, v.45, p.6371-6380. 2011.

SHON, H.; PHUNTSO, S.; OKOUR, Y.; CHO, D.; KIM, K. S.; LI, H; NA, S.; KIM, J. B.; KIM, J. Visible Light Responsive Titanium Dioxide (TiO<sub>2</sub>). **Journal of the Korean Industrial and Engineering Chemistry**, v.19, n.1, p.1-16, 2008.

SRINIVASAN, R., SORIAL, G.A. Treatment of perchlorate in drinking water: a critical review. **Separation and Purification Technology**, v. 69, p.7-21, 2009.

SZPYRKOWICZ, L.; CHERBANSKI, R.; KELSALL, G.H. Hydrodynamic Effects on the Performance of an Electrochemical Reactor for Destruction of Disperse Dyes. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v.44, p.2058-2068, 2005.

TAVARES, M. C. **Acumulação de capital e industrialização no Brasil**. (Tese de Livre Docência) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 1975.

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

TRASATTI, S. Physical electrochemistry of ceramic oxides. **Electrochimica Acta**, v.36, n.2, p.225-241. 1991.

URBANSKY, E.T.; SCHOCK, M.R. Issues in managing the risks associated with perchlorate in drinking water. **Journal of Environmental Management**, v.56, p.79-95, 1999.

VINODGOPAL, K.; KAMAT, P.V. Enhanced Rates of Photocatalytic Degradation of an Azo Dye Using SnO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> Coupled Semiconductor Thin Films. **Science and Technology**, v.29, n.3, 1995.

VINODGOPAL, K.; WYNKOOP, D.E.; KAMAT, P.V. Environmental Photochemistry on Semiconductor Surfaces: Photosensitized Degradation of a Textile Azo Dye, Acid Orange 7, on TiO<sub>2</sub> Particles Using Visible Light. **Environmental Science and Technology**, v.30, n.5, p.1660-1666. 1996.

WENDT, H.; KREYSA, G. **Electrochemical engineering: science and technology in chemical and other industries**. New York: Springer Verlag. 2010. 404p.

WHO. **Guidelines for Drinking Water Quality, third ed. (Geneva)**. NRC, 2005. Health Implications of Perchlorate Ingestion, National Research Council of the National Academies. National Academies Press, Washington D.C., 2008.

ZAVISKA, F.; DROGUI, P.; PABLO, G. Statistical optimization of active chlorine production from a synthetic saline effluent by electrolysis. **Desalination**, v.296, p.16-23, 2012.

ZEE van der, F.P. LETTINGA, G.; FIELD, J.A. Azo dye decolourisation by anaerobic sludge. **Chemosphere**, v.44, p.1169-1176. 2001.

## APÊNDICE A

### Bases para a simulação de efluente

Pekakis *et al.*, 2006 utilizaram efluente real oferecido por uma indústria manufatureira têxtil (EPILEKTOS S.A.), cuja composição é apresentada na Tabela B1. O pH final foi 9,8. Os auxiliares químicos orgânicos referidos pela Tabela constituem-se de componentes variados como detergentes; agentes amaciantes, dispersantes e de fixação.

Tabela A1: Composição do efluente têxtil usado por Pekakis *et al.* (2006).

Componente	Concentração (mg.L <sup>-1</sup> )
Remazol Black B	99
Remazol Red RB	23
Remazol Golden Yellow RNL	13
Cibacron Black WNN	59
Drimaren Red K-8B	4
Drimaren Scarket K-2G	6
Drimaren Yellow K-2R	8
Drimaren Navy K-BNN	4
Drimaren Yellow K-4G	8
Outros corantes reativos (oito no total)	4
Auxiliares químicos orgânicos	1350
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	5500
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	444
NaOH	111
DQO	404

Fonte: Adaptado de Pekakis *et al.*, 2006.

Akbari *et al.* (2006) relatam que a faixa de concentração para corantes reativos empregada em efluentes têxteis simulados varia entre 10 e 200 ppm. Cho *et al.* (2009) optam por uma concentração fixa de 25 mg.L<sup>-1</sup> de cada corante utilizado na composição de seu efluente (Tabela A2).

Tabela A2: Composição de efluente simulado e suas funções por Cho *et al.* (2009).

Componente	Concentração (mg.L <sup>-1</sup> )	Função
Orange II	25	Colorir
Erichrome ® Black T	25	Colorir
Allura Red AC	25	Colorir
Sunset Yellow FPF	25	Colorir
NaCl	1000	Promove exaustão do corante em algodão
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	100	Ajustamento do pH alcalino padrão (8,8-9,3)
NaOH	100	Ajustamento do pH colorante final (10,5-11,0)
Amaciante #100	100	Lubrificante para fibra
Snobil NH	50	Agente alvejante
M/C Cleaner	50	Utilizado para limpeza da máquina
CH <sub>3</sub> COOH	200	Reduz a alcalinidade do efluente

Fonte: Adaptado de Cho *et al.*, 2009.

## APÊNDICE B

## Produção de espécies de cloro livre

Figura B1: Perfil da produção de ECL versus tempo da solução 1. Condições:  $i=1,5$  A,  $25^{\circ}\text{C}$ , pH inicial  $\sim 8,57$  (com UV) -  $5,27$  (sem UV) e pH final  $\sim 10,15$  (com UV) -  $8,75$  (sem UV).

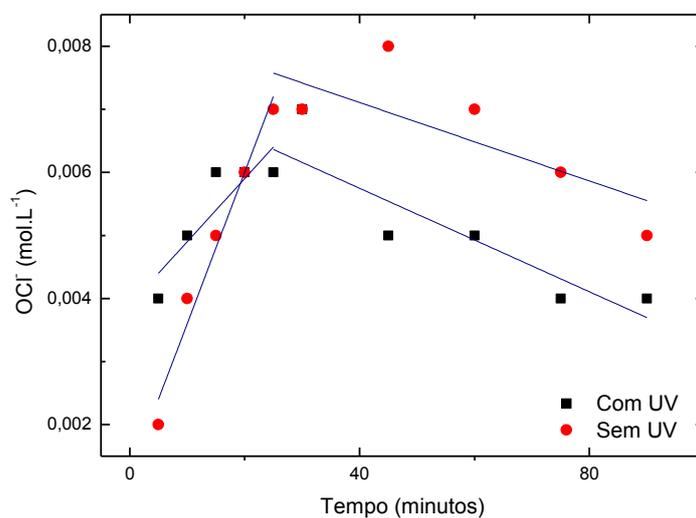


Figura B2: Perfil da produção de ECL versus tempo da solução 2. Condições:  $i=1,5$  A,  $25^{\circ}\text{C}$ , pH inicial  $\sim 8,54$  (com UV) -  $5,5$  (sem UV) e pH final  $\sim 10,96$  (com UV) -  $9,28$  (sem UV).

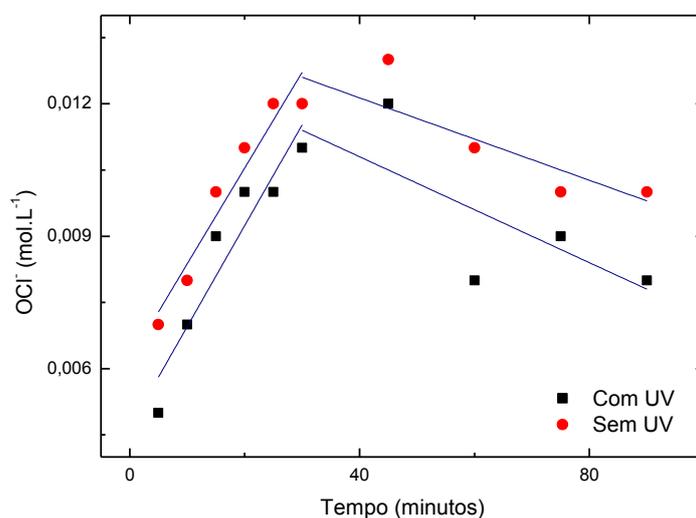


Figura B3: Perfil da produção de ECL versus tempo da solução 3. Condições:  $i=1,5$  A,  $25^{\circ}\text{C}$ , pH inicial  $\sim 8,48$  (com UV) -  $6,28$  (sem UV) e pH final  $\sim 10,93$  (com UV) -  $10,3$  (sem UV).

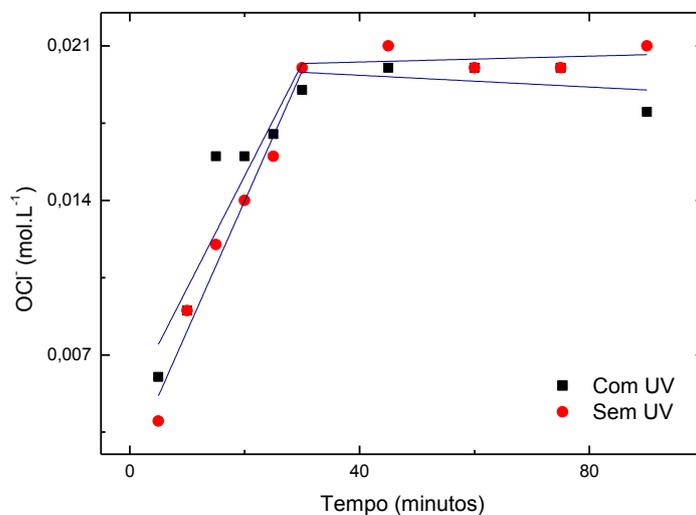


Figura B4: Perfil da produção de ECL versus tempo da solução 4. Condições:  $i=1,5$  A,  $25^{\circ}\text{C}$ , pH inicial  $\sim 7,45$  (com UV) -  $5,58$  (sem UV) e pH final  $\sim 9,82$  (com UV) -  $9,76$  (sem UV).

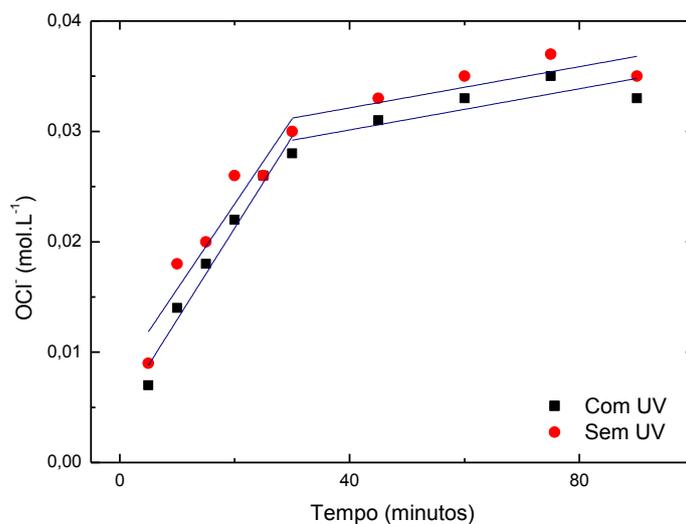
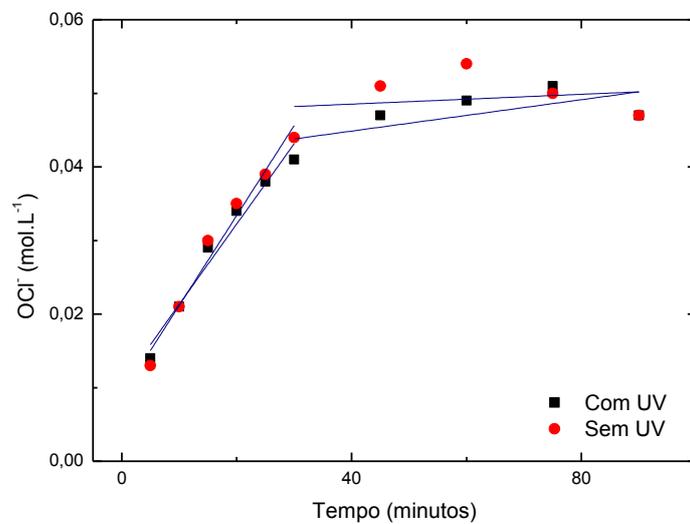


Figura B5: Perfil da produção de ECL versus tempo da solução 5. Condições:  $i=1,5$  A,  $25^{\circ}\text{C}$ , pH inicial  $\sim 7,39$  (com UV) -  $5,09$  (sem UV) e pH final  $\sim 9,93$  (com UV) -  $9,09$  (sem UV).



## CURRÍCULO

### **Thaíla de Mello Florêncio**

Link para Currículo Lattes: <http://lattes.cnpq.br/1682882202230233>

#### **1. Graduação**

Engenharia Ambiental

Universidade de Uberaba

Ano: 2011

#### **2. Cursos – Formação complementar**

ACS Summer School on Green Chemistry and Sustainable Energy.

Carga horária: 30h

Realizador: American Chemical Society

Ano: 2012

#### **3. Textos em jornais de notícias/revistas**

**FLORÊNCIO, T. M.** ; MALPASS, G. R. P. . A brief explanation about environmental licences in Brazil. The Nexus (online magazine of the American Chemical Society), 01 set. 2013.

#### **4. Trabalhos completos publicados em anais de congressos**

**FLORÊNCIO, T. M.** ; CUNHA, P. C. R. ; LIMA, A. F. ; MALPASS, G. R. P. . Evaluation of the formation of HOCl/OCl-, subsequent UV photolysis and degradation of organics by AOPs. In: IOA-EA3G Conference: Ozone and Related Oxidants in Safe Water along its cycle, 2013, Berlim. EA3G 2013 Conference Proceedings, 2013. p. 2.7-1-2.7-6.

**FLORÊNCIO, T. M.** ; MALPASS, G. R. P. . ACS Summer School in Green Chemistry and Sustainable Energy: fomenting awareness and creativity for innovative chemistry. In: 4th International Workshop Advances in Cleaner Production, 2013,

São Paulo. Conference Proceedings. São Paulo: Universidade Paulista, 2013. v. 1. p. 72-72.

## 5. Apresentações de Trabalho

**FLORÊNCIO, T. M.** ; CUNHA, P. C. R. ; LIMA, A. F. ; MALPASS, G. R. P. . Evaluation of the formation of HOCl/OCl-, subsequent UV photolysis and degradation of organics by AOPs. 2013. (Apresentação de Trabalho/Conferência ou palestra).

**FLORÊNCIO, T. M.** ; MALPASS, G. R. P. . Avaliação da formação de HOCl/OCl-, fotólise por UV e sua aplicação na degradação de efluentes têxteis. 2013. (Apresentação de Trabalho/Seminário). Menção Honrosa na X Semana de Engenharia Ambiental da Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.

ARAÚJO, K. S. ; MORAIS, L. ; MALPASS, G. R. P. ; **FLORÊNCIO, T. M.** . Estudo da aplicação de biomassa para a remoção de metais em efluentes. 2012. (Apresentação de Trabalho/Seminário).

CUNHA, P. C. R. ; BONTEMPO, L. H. S. ; MALPASS, G. R. P. ; **FLORÊNCIO, T. M.** . Descoloração de soluções de corantes têxteis por métodos eletroquímicos oxidativos avançados. 2012. (Apresentação de Trabalho/Seminário).

BONTEMPO, L. H. S. ; MALPASS, G. R. P. ; **FLORÊNCIO, T. M.** . Desenvolvimento de um teste eletroquímico de atividade antioxidante. 2012. (Apresentação de Trabalho/Seminário).

PAULA, J. A. A. ; MALPASS, G. R. P. ; **FLORÊNCIO, T. M.** . Estudo da degradação do complexo EDTA-Cu(II) por métodos eletroquímicos. 2012. (Apresentação de Trabalho/Seminário).

**FLORÊNCIO, T. M.** ; MALPASS, G. R. P. ; MALPASS, A. C. G. . Influência de íons haleto na degradação de poluentes orgânicos por métodos eletroquímicos e oxidativos avançados. 2012. (Apresentação de Trabalho/Seminário).

MIRANDA, S. A. ; MORAIS, L. ; MALPASS, G. R. P. ; **FLORÊNCIO, T. M.** . Estudo comparativo da aplicação de amido de milho e amido de mandioca para processamento de minério de fosfato. 2012. (Apresentação de Trabalho/Seminário)

#### **6. Participação em eventos, congressos, exposições e feiras**

IOA-EA3G Conference: Ozone and Related Oxidants in Safe Water Along its Cycle. Evaluation of the formation of HOCl/OCl-, subsequent UV photolysis and degradation of organics by AOPs. 2013. (Congresso).

4th International Workshop Advances in Cleaner Production.ACS Summer School in Green Chemistry and Sustainable Energy: fomenting awareness and creativity for innovative chemistry. 2013. (Workshop).

X Semana da Engenharia Ambiental.Avaliação da formação de HOCl/OCl-, fotólise por UV e sua aplicação na degradação de efluentes têxteis. 2013. (Seminário).

II Seminário de Inovação Tecnológica do Triângulo Mineiro e III Encontro do Mestrado Profissional em Inovação Tecnológica.Influência de íons haleto na degradação de poluentes orgânicos por métodos eletroquímicos e oxidativos avançados. 2012. (Seminário).

#### **7. Projetos de Extensão**

Clube de Revista “Seminários em Periódicos de Excelência”

Ano: 2013

Universidade Federal do Triângulo Mineiro