



UNIVERSIDADE DO ESTADO DO RIO GRANDE DO NORTE - UERN

FACULDADE DE CIÊNCIAS EXATAS E NATURAIS - FANAT

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS NATURAIS - PPGCN



MESTRADO EM CIÊNCIAS NATURAIS - MCN

KAIO CEZAR ALVES DA CRUZ

**DEGRADAÇÃO FOTOELETROQUÍMICA DO CORANTE
REACTIVE ORANGE 7 EM REATOR DE FLUXO CONTÍNUO**

Mossoró - RN 2019

KAIO CEZAR ALVES DA CRUZ

**DEGRADAÇÃO FOTOELETROQUÍMICA DO CORANTE REACTIVE
ORANGE 7 EM REATOR DE FLUXO CONTÍNUO**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Ciências Naturais da Universidade do Estado do Rio Grande do Norte, como um dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Ciências Naturais. Área de concentração: Recursos Naturais e Linha de Pesquisa: Tecnologia Ambiental.

Orientadora: Prof^a. Dra. Janete Jane Fernandes Alves

MOSSORÓ – RN 2019

© Todos os direitos estão reservados a Universidade do Estado do Rio Grande do Norte. O conteúdo desta obra é de inteira responsabilidade do(a) autor(a), sendo o mesmo, passível de sanções administrativas ou penais, caso sejam infringidas as leis que regulamentam a Propriedade Intelectual, respectivamente, Patentes: Lei nº 9.279/1996 e Direitos Autorais: Lei nº 9.610/1998. A mesma poderá servir de base literária para novas pesquisas, desde que a obra e seu(a) respectivo(a) autor(a) sejam devidamente citados e mencionados os seus créditos bibliográficos.

Catálogo da Publicação na Fonte.
Universidade do Estado do Rio Grande do Norte.

C957d Cruz, Kaio Cezar Alves da
DEGRADAÇÃO FOTOELETROQUÍMICA DO CORANTE
REACTIVE ORANGE 7 EM REATOR DE FLUXO CONTÍNUO. /
Kaio Cezar Alves da Cruz. - Mossoró, 2019.
74p.

Orientador(a): Profa. Dra. Janete Jane Fernandes Alves.
Dissertação (Mestrado em Programa de Pós-
Graduação em Ciências Naturais). Universidade do Estado
do Rio Grande do Norte.

1. Degradação fotoeletroquímica. 2. Remoção de cor.
3. Processos Oxidativos Avançados. I. Alves, Janete Jane
Fernandes. II. Universidade do Estado do Rio Grande do
Norte. III. Título.

KAIO CEZAR ALVES DA CRUZ

**DEGRADAÇÃO FOTOELETROQUÍMICA DO CORANTE REACTIVE
ORANGE 7 EM REATOR DE FLUXO CONTÍNUO**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Ciências Naturais da Universidade do Estado do Rio Grande do Norte, como um dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Ciências Naturais. Área de concentração: Recursos Naturais e Linha de Pesquisa: Tecnologia Ambiental.

BANCA EXAMINADORA

Orientadora: Prof^ª: Dra Janete Jane Fernandes Alves (UERN)

Examinador 1: Prof^ª Dra Danyelle Medeiros de Araújo (UERN)

Examinador 2: Prof^ª Dra Aline Maria Sales Solano (UFRN)

Dedico este trabalho aos meus familiares que sempre me apoiaram para que eu me tornasse uma pessoa digna e com perseverança. Minha mãe, Maria Alcione que sempre me olha com os olhos cheios de esperança. Meu Pai, João Batista que está me acompanhando em que passo que dou, nos caminhos que ele me ensinou, ao lado do senhor Jesus Cristo.

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, quero agradecer a Deus que nunca me deixou seguir sozinho, guiando-me e ensinando-me a ter fé.

Ao meu pai, João Batista (*in memoriam*) por ter me educado no caminho certo e me ajudado a ser quem sou. Sem seus zelosos conselhos, não estaria aqui.

A minha mãe, Maria Alcione que, com bastante severidade, me ajudou a saber escolher os caminhos certo.

A minha família, sogra, avó, tios, cunhada, pelo apoio e orações nos momentos mais turbulentos.

A minha amada esposa, Marlúcia, que sempre me apoiou e me ajudou a buscar mais conhecimentos e sempre me deu conselhos importantes.

Aos meus amigos e colegas de laboratório, Rossine, Mateus, Ruilliane, Alexandre, Ana Paula, Ítalo, Crislânia, prof. Keurison e prof^a. Danyelle, que sempre estavam dispostos a ajudar. Agradeço pela paciência e pela parceria.

À professora Dra. Janete Jane Fernandes Alves pelas contribuições, apoio ao trabalho e por ter me aceitado como orientando.

Ao Programa de Pós-Graduação em Ciências Naturais da Universidade do Estado do Rio Grande do Norte e à todos os professores das disciplinas do mestrado, pelos conhecimentos adquiridos ao longo do mestrado.

À Indústria de Redes ISSAC LTDA e à empresa Dystar, pela parceria no conhecimento prático do processo da indústria têxtil e pelo fornecimento dos corantes, respectivamente.

À De Nora® pelo fornecimento dos eletrodos utilizados neste estudo.

A todos que me ajudaram e contribuíram significativamente para essa realização.

Meu muito Obrigado!

RESUMO

A indústria têxtil representa um dos pilares da economia do país através da geração de emprego e renda. No entanto, a variedade de corantes sintéticos utilizados em larga escala nesse ramo que são descartados nos corpos d'água sem o devido tratamento, tem causado problemas sérios de saúde e ambientais, por serem mutagênicos e carcinogênicos. O objetivo desse trabalho é propor uma metodologia de degradação para o corante reactive Orange 7 de baixo consumo energético para o tratamento desses efluentes antes de serem descartados na natureza, através do método fotoeletroquímico em reator de fluxo contínuo, utilizando Ti/TiO₂RuO₂ como ânodo. Foi testado velocidades de fluxos diferentes aplicando-se densidade de corrente (40mA.cm⁻²) em velocidades de 130 L/h, 170 L/h e 240 L/h em reator de fluxo contínuo e analisou-se as taxas de remoção de cor e degradação da DQO para o sistema utilizando eletrólise, fotólise e fotoeletrólise, nesses fluxos. Após os estudos de degradação de cor e DQO do RO7 foi feito uma estimativa do consumo energético gasto no processo de tratamento. Através desses estudos podemos perceber que a 130 L/h representou, resultados melhores em termos de degradação da DQO do corante RO7, aplicando-se a densidade de corrente de 40mA.cm⁻² com 83% de degradação da matéria orgânica do corante em 6h de eletrólise. Os resultados mostraram que a luz contribui para a remoção da cor do RO7, porém só a fotólise não é suficiente para degradar o corante RO7, mas tem capacidade de descolorir a solução. Com a fotoeletrólise do corante a degradação aumentou para 96% em termos de DQO em 6h do processo no reator a 130 L/h. O consumo total foi de 149,4 KWh.m⁻³ para o sistema que utilizou eletrólise e de 129,984 KWh.m⁻³ para o sistema com fotoeletrólise. Assim, os processos oxidativos avançados são promissores no tratamento de efluentes industriais que utilizam o corante RO7, nas condições estudadas, podendo degradar a matéria orgânica do corante e remover 100% da cor, apresentando algumas vantagens, como: baixo custo e aplicação *in situ*, em relação a outros tratamentos convencionais que demandam de grandes espaços e deixando muitas vezes, substâncias secundárias indesejáveis.

Palavras chaves: Degradação fotoeletroquímica, remoção de cor, Processos Oxidativos Avançados, reator de fluxo, consumo energético.

ABSTRACT

The textile industry represents one of the pillars of the country's economy through job and income generation. However, the variety of synthetic dyes widely used in this field that are discarded in water bodies without proper treatment have caused serious health and environmental problems as they are mutagenic and carcinogenic. The objective of this work is to propose a degradation methodology for the low energy consumption Orange 7 reactive dye for the treatment of these effluents before being discarded in nature, using the continuous flow reactor photoelectrochemical method, using Ti / TiO₂RuO₂ as anode. Different flow rates were tested by applying current density (40mA.cm⁻²) at speeds of 130 L / h, 170 L / h and 240 L / h in a continuous flow reactor and color removal rates were analyzed. and COD degradation for the system using electrolysis, photolysis and photoelectrolysis in these flows. After the RO7 color degradation and COD studies, an estimate of the energy consumption spent in the treatment process was made. Through these studies we can realize that the 130 L / h represented better results in terms of RO7 dye COD degradation, applying the current density of 40mA.cm⁻² with 83% dye organic matter degradation in 6h of electrolysis. The results showed that light contributes to RO7 color removal, but photolysis alone is not enough to degrade RO7 dye, but has the ability to discolor the solution. With dye photoelectrolysis the degradation increased to 96% in COD in 6h of the reactor process at 130 L / h. The total consumption was 149.4 KWh.m⁻³ for the electrolysis system and 129.984 KWh.m⁻³ for the photoelectrolysis system. Thus, the advanced oxidative processes are promising in the treatment of industrial effluents that use RO7 dye under the studied conditions, which can degrade the organic matter of the dye and remove 100% of the color, presenting some advantages, such as low cost and in situ application. compared to other conventional treatments that require large spaces and often leave undesirable secondary substances.

Keywords: Photoelectrochemical degradation, color removal, Advanced Oxidative Processes, flow reactor, energy consumption.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.0: Estrutura molecular de um corante pertencente à família dos azocorantes.....	20
Figura 2.0: Etapas de beneficiamento do produto final e seu gasto de água.....	26
Figura 2.1: Estrutura Química do Corante RO7.....	28
Figura 2.2: a) Diazotação de uma amina aromática e acoplamento b) Diazotação com outros aromáticos.....	31
Figura 2.3: Comparação entre processos de alta eficiência fotônica(a) e baixa eficiência fotônica (a) nos POAs.....	38
Figura 2.4: Ilustração do momento de excitação eletrônica por meio da radiação eletromagnética.....	41
Figura 2.5: Funcionamento de um espectrofotômetro UV-Vis e seus componentes básicos.....	43
Figura 4.1: Representação do reator de fluxo contínuo utilizado no Laboratório de Eletroquímica e Química Analítica.....	48
Figura 5.0: Espectro de UV-Vis obtido para o corante RO7 em meio de Na ₂ SO ₄ 0,50 mol L ⁻¹ durante 6h de degradação, obtido entre 800 e 200 nm.....	54
Figura 5.1: Taxas de remoção de cor do RO7 em função do tempo três fluxos estudados utilizando eletrólise e densidade de corrente de 40mA.cm ²	55

Figura 5.2: Análise da degradação de cor do corante RO7 em 6h de fotólise em reator de fluxo contínuo em diferentes fluxos (a,b e c).....	56
Figura 5.3: Remoção da cor do corante RO7 em diferentes velocidades de fluxo utilizando a fotólise.....	57
Figura 5.4: Remoção da cor nos fluxos de a) 130L/h b) 170L/h e c) 240L/h usando fotoeletrólise.....	58
Figura 5.5: Remoção da cor do corante RO7 em diferentes velocidades de fluxo utilizando densidade de corrente de $40\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ em contato com a luz.....	59
Figura 5.6: Descoloração do corante em intervalos de eletrólise com densidade de corrente de $40\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ em reator de fluxo contínuo.....	60
Figura 5.7: Reator de fluxo contínuo utilizado para a degradação do corante RO7 com ânodos dimensionalmente estáveis em a) Reator com 4cm de distância entre as placas e b) Com reator com distância entre as placas de 1,7 cm.....	61
Figura 5.8: Preparação da curva de calibração de DQO com padrão primário biftalato de potássio em concentrações de 100 até 1000 mg/L.....	62
Figura 5.9: Tempo de degradação do corante RO7 em 6h de eletrólise utilizando fluxos diferentes com a mesma densidade de corrente.....	63
Figura 5.10: Utilização do método fotoeletroquímico na degradação do corante RO7 (250mg/L) em reator de fluxo contínuo.....	64

LISTA DE QUADROS

Quadro 2.0: Produtores de corantes e pigmentos no Brasil.....32

Quadro 2.1: Sistemas usados na geração do radical hidroxila.....35

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.0: Produtores de corantes e pigmentos no Brasil.....	25
Tabela 2.1: consumo de água gasto em diversos parques industriais que geram efluentes.....	27
Tabela 5.0: Consumo médio de energia no processo de degradação ao longo de 6h de eletrólise e fotoeletrólise.....	65

SUMÁRIO

CAPÍTULO I	17
1.0 INTRODUÇÃO	18
CAPÍTULO II	23
2.0 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	24
2.1 OS CORANTES TÊXTEIS.....	24
2.2.1 A problemática ambiental.....	25
2.2.2 O Reactive Orange 7.....	27
2.3 CLASSIFICAÇÃO DOS CORANTES.....	28
2.3.1 Corantes Reativos.....	28
2.3.2 Os azocorantes.....	29
2.3.3 Corantes diretos.....	33
2.3.4 Corantes ácidos.....	33
2.4 TRATAMENTOS DE CORANTES.....	33
2.4.1 Físicos.....	34
2.4.2 Biológicos.....	34

2.4.3 Químicos.....	35
2.5 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS.....	35
2.5.1 Envolvendo H ₂ O ₂ (sistema UV/H ₂ O ₂).....	36
2.5.2 Fotocatálise Heterogênea (sistema TiO ₂ /UV).....	37
2.5.3 Com utilização de ozônio (O ₃).....	39
2.6 - DEMANDA QUÍMICA DE OXIGÊNIO (DQO).....	40
2.7 ESPECTROFOTOMETRIA UV-VIS.....	41
CAPÍTULO III.....	44
3.0 OBJETIVOS.....	45
3.1 GERAL.....	45
3.2 ESPECÍFICOS.....	45
CAPÍTULO IV.....	46
4.0 METODOLOGIA.....	47
4.1 REAGENTES E SOLUÇÕES.....	47
4.2 REATOR DE FLUXO CONTÍNUO.....	47
4.3 DEGRADAÇÃO DO CORANTE.....	49

4.4 INSTRUMENTAÇÃO.....	49
4.5 CONSUMO ENERGÉTICO DO SISTEMA.....	50
CAPÍTULO V.....	51
5.0 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	52
5.1 DEGRADAÇÃO ELETROQUÍMICA DA COR DO REACTIVE ORANGE 7 UTILIZANDO ÂNODOS DIMENSIONALMENTE ESTÁVEIS.....	52
5.1.1 Espectroscopia de Absorção na Região do UV-Vis.....	52
5.1.1.1 Eletrólise.....	53
5.1.1.2 Fotólise.....	55
5.1.1.3 Fotoeletroquímico.....	58
5.2 O REATOR DE FLUXO CONTÍNUO.....	60
5.3 DEGRADAÇÃO DA MATÉRIA ORGÂNICA ATRAVÉS DA DQO (DEMANDA QUÍMICA DE OXIGÊNIO).....	62
5.3.1 eletrólise.....	63
5.3.2 Fotoeletrólise.....	64
5.4 CONSUMO ENERGÉTICO DO PROCESSO.....	65
CAPÍTULO VI.....
6.0 CONCLUSÕES.....	67
CAPÍTULO VII.....	66

7.0 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	67
--	-----------

CAPÍTULO I

1.0 INTRODUÇÃO

De toda a água existente no planeta apenas pouco mais de 2% representa a água de fácil acesso e potável em um território que contém 70% de recursos hídricos. Atualmente as discussões acerca da utilização correta da água se espalham cada vez mais por todo o mundo. Alguns países já sofrem com o problema da escassez de água. Isso serve de alerta para as outras nações que dependem desse recurso não somente para consumo ou alimentação, como também para outras aplicações, como exemplo a indústria. Indústria de manufaturados têxteis produzem grandes volumes de águas residuais diariamente (FEITKENHAUER; MEYER, 2001).

Um dos segmentos que mais detém usuários em todo o mundo é o ramo da indústria têxtil que utiliza uma variedade bem diversificada de corantes (NILSSON, 1993) que se relaciona com o crescimento econômico e social, através da geração de emprego e bens de consumo para os mais diversos tipos de usuários. O problema é que muitas vezes os efluentes industriais são descartados sem tratamento adequado e acabam por poluir as reservas hídricas, devido a falta de tratamento (COOPER, 1993).

A coloração de tecidos não é algo que foi descoberto recentemente, mas a muito tempo e a disponibilidade desses corantes, sejam eles sintéticos ou naturais, é grande. A forma como o tingimento é feito consiste de muitas etapas que são escolhidas de acordo com a característica estrutural da fibra têxtil, classificação e disponibilidade do corante para aplicação, propriedades de fixação compatíveis com o destino do material a ser tingido, finalidade econômica e muitas outras.

Além disso a grande preocupação encontrada na produção têxtil é a utilização de grandes volumes de água na confecção de peças para o mercado consumidor, o que gera efluentes coloridos e indesejáveis, como não existe uma legislação adequada para o controle do descarte desses efluentes, o meio ambiente fica bastante prejudicado devido à grande quantidade de rejeitos coloridos artificialmente, que contém agentes cancerígenos e mutagênicos (HOUK, 1992).

Atualmente o maior consumidor e exportador de tecidos do mundo é a China, uma vez que a densidade demográfica é consideravelmente maior do que muitos outros países (COSTA E ROCHA, 2009). Os impactos da expansão da economia chinesa sobre

a indústria têxtil brasileira começam a ser sentidos vendo o mercado oriental ser o grande detentor dos manufaturados têxteis.

Pensando nisso, os órgãos de proteção ambiental tem buscado em todos os setores industriais a implantação de métodos que viabilize a produção em larga escala e minimizem os efeitos que posteriormente venham causar aos ambientais e que sejam prejudiciais à saúde de animais, plantas e seres humanos. Sob esse ponto de vista se faz necessário assegurar a integridade física e biológica dos seres vivos, propondo medidas ecologicamente corretas que otimizem a escala de produção sem pôr em risco a qualidade de vida dos habitantes.

Uma das maiores problemáticas enfrentadas pelo setor têxtil é a geração de efluentes que são descartados sem segurança e muitas vezes sem o devido tratamento, por conter substâncias orgânicas e metais em sua composição que torna os corantes não biodegradáveis (ROCHA et al. 2012).

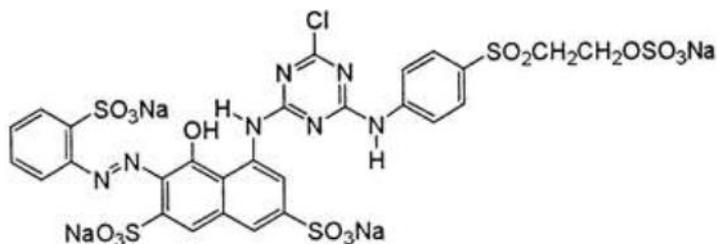
A utilização de enormes quantidades de água na confecção de produtos têxteis, desde seu beneficiamento até a comercialização, tem gerado complicações, pois os corantes que são usados divergem em sua composição e escolha do tratamento adequado a degradação e remoção de cor, requerendo métodos de tratamento de acordo com algumas propriedades dos corantes, como: solubilidade, volatilidade, grupos funcionais e estabilidade (ZANONI e CARNEIRO, 2001), uma vez que os efluentes são coloridos, por causa da utilização de corantes nos processos de tingimento (NIGAN et al, 2000). No tratamento dos efluentes líquidos, a degradação dos corantes não é um procedimento fácil, uma vez que esses são recalcitrantes. Muitos testes evidenciaram que os corantes apresentam altos valores de toxicidade. As maiores taxas de toxicidade foram encontradas entre corantes diazo, básicos e diretos (ROBINSON et al, 2001). Assim se faz necessário conhecer as propriedades dos corantes antes de aplicá-los em algum método de tratamento, com o objetivo de garantir que substâncias secundárias formadas sejam degradadas completamente (PANIZZA e CERISOLA, 2007).

Os corantes com a classificação AZO estão entre os mais utilizados nas indústrias. São empregados com bastante frequência nas indústrias de curtumes, têxteis, alimentícias, de cosméticos e de papel, sendo a indústria têxtil a que mais faz uso desses corantes (SLEIMAN et al, 2007). Alguns intermediários podem ser produzidos na

clivagem redutiva do grupamento azo das amins aromáticas, e que podem gerar em moléculas mais perigosas do que o corante intacto (AZBAR et al, 2007).

Os corantes utilizados para o tingimento da fibra têxtil têm duas partes consideradas principais, o grupo cromóforo que é responsável pela cor e a parte responsável pela fixação à fibra. Há uma gama de grupamentos cromóforos empregados na sintetização de corantes artificiais, porém o grupo mais utilizado são os pertencentes aos azocorantes, que podem ser identificados por conter um ou mais grupamentos $-N=N-$ ligados a sistemas aromáticos. Os corantes azoicos perfazem mais da metade de todos os corantes atualmente utilizados, sendo bastante empregados em fibras têxteis (VANDEVIVERE, 1998) na sua coloração. A figura 1 mostra a estrutura de um corante AZO.

Figura 1.0: Estrutura molecular de um corante pertencente à família dos azocorantes



Fonte: EMÍLIA,2016

Dentre os efluentes descartados estão diversos tipos de corantes que apresentam cadeias com grupos azo que são largamente utilizados na indústria têxtil por sua facilidade de produção, baixo custo e grande variedade de cores.

Os corantes mais rotineiramente empregados eram os naturais (ACÂNTARA et al, 1996), que por serem de origem vegetal, eram empregados em grande escala, em outras épocas. Com o avanço tecnológico e a possibilidade de inovar no aspecto visual, os corantes passaram a ser produzidos de forma sintética, que apresentam alta estabilidade na presença de luz visível ou ultravioleta (PORTER, 1980), com uma grande variedade de cores e tonalidades, sendo mais firmemente ligados a fibra têxtil e com características importantes que tornam mais eficientes em termos de coloração e resistência as condições temporais. Os corantes naturais que antes eram utilizados foram

substituídos pelos sintéticos, que além de apresentarem alta resistência de cor quando expostos a luz, lavagem e transpiração, são de fácil manuseio e obtenção.

Os métodos de tratamento dos corantes podem ser biológicos, físicos e químicos. Para este tipo de efluente, recalcitrante, o tratamento biológico seria ineficaz, podendo ser utilizado como pós tratamento, por exemplo. Já o método físico só haveria transferência de fase e manutenção da carga poluidora. Já o processo de tratamento químico merece destaque, uma vez que seus produtos podem ser mineralizados completamente (BATISTA et al., 2011) e não contaminam o meio ambiente, por intermédio dos POAs (processos oxidativos avançados) que geram agentes extremamente oxidantes e que irão promover a degradação dos corantes a produtos atóxicos. O principal oxidante gerado é o radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$), que possui alto potencial de oxidação ($E^0 = 2,8 \text{ V vs. EPH}$) e que tem a capacidade de reagir com praticamente todas as classes de compostos orgânicos e inorgânicos (TAVARES *et al.*, 2012). Dessa forma os POAs são alternativas viáveis e confiáveis no tratamento dos corantes sintéticos que não são degradados nas condições normais de temperatura, diferentemente dos naturais que podem ser decompostos com mais facilidade em contato com a luz e calor, o que torna esses corantes mais seguros a saúde. Porém a utilização de corantes naturais demanda de competição com outros segmentos industriais, como o ramo alimentício, por exemplo, fazendo com que os corantes sintéticos ocupem o primeiro lugar na personalização de cores em tecidos.

Um dos principais materiais utilizados na degradação eletroquímica são os ânodos dimensionalmente estáveis (ADE), que são placas metálicas recobertas com óxidos de metais nobres, como RuO_2 e IrO_2 , que são excelentes condutores (GUERRINI e TRASATTI, 2006). Os eletrodos industriais são formados por uma mistura de RuO_2 e TiO_2 onde o rutênio é o agente catalítico e o titânio oferece uma boa estabilidade necessária para a aderência da mistura. Existem diferentes composições eletródicas apresentadas na literatura (TRASATTI 1981).

No presente trabalho foi utilizado uma metodologia de degradação do corante Reactive Orange 7, sabendo de suas propriedades tóxicas e recalcitrantes. Da mesma forma, para a decomposição da matéria orgânica foi usado os ADEs na geração do radical hidroxila, como agente oxidante do corante sintético RO7, em reator de fluxo contínuo a uma taxa de taxa de fluxo controlada que permite otimizar o sistema para o

melhorar a eficiência na degradação da matéria orgânica do corante que poderá ser medido em termos de cor e DQO (Demanda Química de Oxigênio).

CAPÍTULO II

2.0 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 OS CORANTES TÊXTEIS

Os corantes são substâncias (naturais ou sintéticas) que atribuem cor a determinados materiais ou alimentos, de acordo com o seu grupo funcional, denominado cromóforo (HOPPER, 2007).

Os corantes sintéticos são bastante utilizados pela indústria de alimentos por sua capacidade de controlar as cores dos produtos após o processamento e durante o tempo de estocagem, favorecendo a escolha que mais se adequa ao agrado visual, que tem um papel importante sobre a escolha do consumidor (POTERA, 2010). Também garantem a possibilidade de maior variabilidade de produtos através da associação de sabores às diferentes colorações, permitindo uma maior competitividade das empresas desse ramo.

Ainda que haja uma busca pelo controle do uso dos corantes azo pelo mundo, esse extenso e versátil grupo de substâncias utilizadas largamente na indústria de alimentos e os seus produtos de degradação ainda têm trazido preocupação no decorrer do tempo (PUVANESWARI; MUTHUKRISHNAN; GUNASEKARAN, 2006).

Há em torno de 10.000 tipos de corantes utilizados pelo mundo, representando cerca de 26.500.000 de quilogramas de massa de corantes usados no Brasil (KUNZ et al, 2002). Em sua maioria, os corantes são têxteis e possuem baixa degradabilidade (PEIXOTO, et al 2013). Os corantes são largamente produzidos, correspondendo a quase 10.000 toneladas anuais. Dessa demasiada produção 16% vão para o meio ambiente na forma de efluentes (GANODERMAIERI et al., 2005).

Atualmente a indústria de corantes dos Estados Unidos é a maior fonte exportadora destes produtos, colocando no mercado aproximadamente 2.000 tipos diferentes de corantes sintéticos.

A produção industrial de corantes sintéticos no país foi introduzida logo após a Primeira Guerra Mundial e atualmente supre 60% da sua demanda doméstica (NILSSON, 1993).

A tabela 2.0 logo mostra as principais empresas produtoras de corantes no Brasil (BECKMANN, 1991). Essas empresas de produção dos corantes ainda encaram um

problema sério, pois dependem basicamente de produtos intermediários importados tais como: derivados de benzeno, naftaleno, tolueno, entre outros (HUNGER, 1994).

Tabela 2.0: Produtores de corantes e pigmentos no Brasil.

Empresa	Localização	Tipo de Produto
BANN	SP	corantes à cuba.
BASF	SP	corantes ácidos, corantes básicos, corantes diretos, corantes dispersos, corantes reativos, corantes à cuba, corantes solventes, corantes pré-metalizados, pigmentos orgânicos.
BAYER	RJ	corantes ácidos, corantes diretos, corantes pré-metalizados.
BRANCOTEX	SP	corantes ácidos.
CHIMICAL	SP	corantes ácidos, corantes básicos, corantes diretos, corantes pré-metalizados.
CIBA Especialidades Químicas	RJ	corantes ácidos, corantes básicos, corantes diretos, corantes dispersos, corantes reativos, corantes pré-metalizados.
CLARIANT	SP, RJ	corantes ácidos, corantes básicos, corantes diretos, corantes dispersos, corantes mordentes, corantes reativos, corantes sulfurosos, corantes à cuba, corantes pré-metalizados.
DYSTAR	SP	corantes ácidos, corantes azóicos, corantes dispersos, corantes reativos.
ENIA	SP	corantes ácidos, corantes azóicos, corantes diretos, corantes dispersivos, corantes reativos, corantes sulfurosos, corantes à cuba, corantes solventes, corantes pré-metalizados.
HOESCHT (atual Clariant)	SP	corantes ácidos, corantes solventes, corantes pré-metalizados.

Adaptado de OUÍMICA NOVA. 23(1)

O consumo per capita de fibra têxtil no Brasil é avaliado em 7,0 kg/ano/habitante, sendo ligeiramente maior do que a média mundial (NILSSON, 1993). Cerca de 75% das indústrias têxteis estão localizadas na região sul (Santa Catarina), sudeste (São Paulo e Minas Gerais) e nordeste (Ceará, Bahia e Pernambuco).

2.2.1 A problemática ambiental

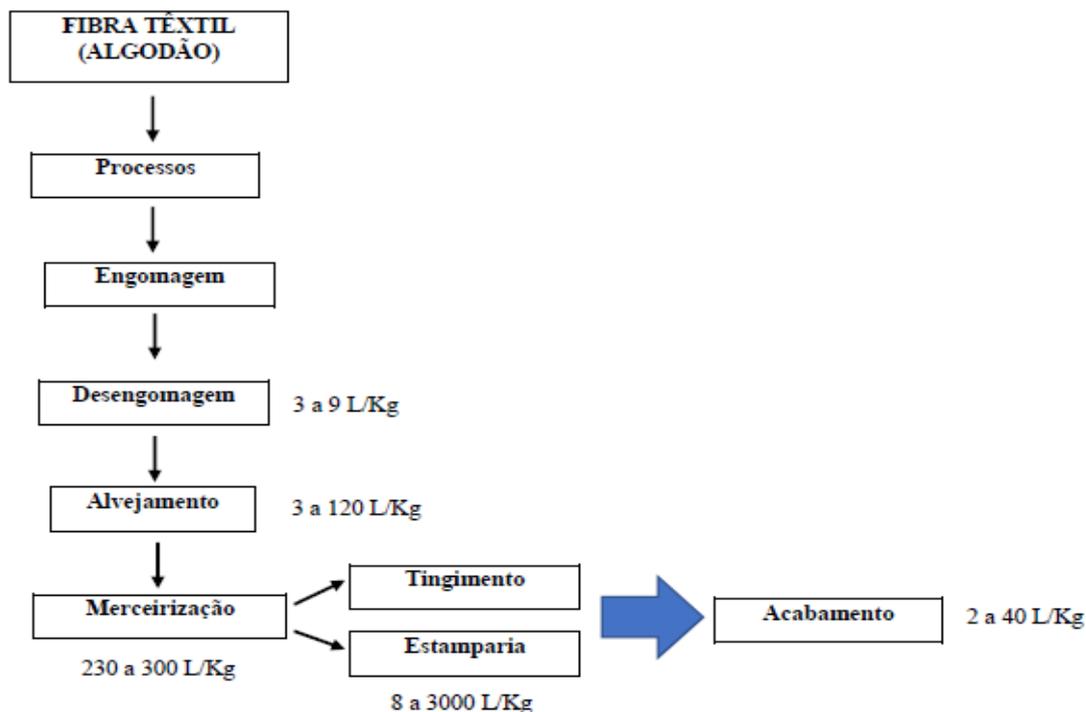
A quantidade de água utilizada pelas indústrias na produção de seus manufaturados pode trazer problemas sérios para os seres humanos e para o meio ambiente. As reservas hídricas são as mais prejudicadas, pois corresponde a trajetória que a água segue para o seu último destino. Calcula-se que aproximadamente 16% da utilização total de corante nas indústrias se transformam em efluentes após todas as etapas de beneficiamento (RIBEIRO et al., 2013).

A preocupação com o lançamento in natura dos efluentes têxteis descartados, não decorre apenas da mudança de coloração das águas, mas, também o fato desses

efluentes apresentarem elevada carga orgânica e ainda serem mutagênicos e carcinogênicos. (PEREIRA E FREIRE, 2005).

Observe a figura 2.0 que mostra a etapas de produção e o gasto de água no processo.

Figura 2.0: Etapas de beneficiamento do produto final e seu gasto de água



Adaptado de Alves 2010

Segundo MACHADO et al., 2006; GARCIA, 2006, Apud EMÍLIA 2016, p.24:

“Nas etapas de beneficiamento da fibra de algodão, por exemplo, a geração de resíduos líquidos gira em torno de 35 litros de efluente para cada quilograma de fibra tingida (ROSA, 2013) e a quantidade significativa de corantes gera unidades absorciométricas de cor na faixa de 420 nm a 600 nm”..

O setor têxtil é responsável por consumir grandes quantidades de água, quando comparadas a outras indústrias que também requer sua utilização na cadeia produtiva. A tabela 2.1 mostra algumas áreas industriais e seus respectivos consumos.

Tabela 2.1: consumo de água gasto em diversos parques industriais que geram efluentes

INDÚSTRIA	CONSUMO
Laminação de aço	85m ³ por t de aço
Refinação de petróleo	290m ³ por barril refinado
Indústria têxtil	1000m ³ por t de tecido
Couros (curtumes)	55m ³ por t de couro
Papel	250m ³ por t de papel
Saboarias	2m ³ por t de sabão
Usinas de açúcar	75m ³ por t de açúcar
Fábricas de conservas	20m ³ por t de conserva
Laticínios	2m ³ por t de produto
Cervejaria	20m ³ por m ³ de cerveja
Lavanderia	10m ³ por t de roupa
Matadouros	3m ³ por animal abatido

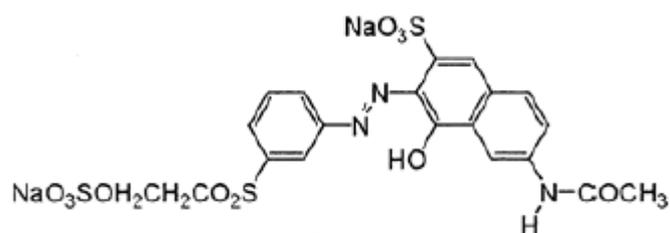
Fonte: Barth, 1987

2.2.2 O Reactive Orange 7

O RO7 é um corante bastante usado nas indústrias têxteis, principalmente em fibras celulósicas de algodão. Faz parte de uma classe de corantes conhecidos como reativos e possuem um grupamento azo que reage com a fibra por meio de ligações covalentes. Ainda apresenta grupos sulfonados e nitrogenados que fixa-se as fibras celulósicas mantendo a estabilidade da cor.

O RO7 (C.I.17756 / CAS 12225-83-1), de estrutura molecular representada na Figura 2. Possui fórmula molecular C₂₀H₁₇N₃Na₂O₁₁S₃ e apenas um grupo azo. Sua massa molecular é 617.54 g/mol e apresenta elevada solubilidade em água.

Figura 2.1: Estrutura Química do Corante RO7



Fonte: Emília, 2016

2.3 CLASSIFICAÇÃO DOS CORANTES

Os corantes sintéticos podem ser classificados tanto pela sua estrutura química, quanto pela forma na qual este é fixado à fibra do tecido (CERQUEIRA, 2006).

2.3.1 Corantes Reativos

São corantes utilizados principalmente em fibras celulósicas; possuem um grupo eletrofílico (reativo) que são capazes de formar ligações covalentes com grupos hidroxila das fibras da celulose e também com grupos amino das poliamidas. Existe uma grande variedade de tipos de corantes reativos, entretanto aqueles que possuem como grupos cromóforos às funções azo e antraquinona e como grupos reativos clorotriazinila e sulfatoetilsulfonila são os principais representantes. Nesta classe de corantes, a interação com a fibra é feita através de uma ligação covalente onde o grupo nucleofílico do corante é substituído pelo grupo hidroxila da celulose (SOUZA, 2006).

Este grupo de corante apresenta como particularidade alta solubilidade em água e o estabelecimento de uma ligação covalente entre o corante e a fibra, cuja ligação confere maior estabilidade da cor e permanência no tecido tingido, quando comparado a outros tipos de corante em que o processo de coloração se opera através de ligações de maior intensidade (CERQUEIRA, 2006).

2.3.2 Os corantes azos

Data-se que os primeiros corantes azo foram produzidos na Europa a partir de um interesse em compostos para substituir a busca por extratos naturais, devido a problemática desses corantes e sua resistividade. Até meados do século XIX, os corantes eram obtidos de plantas e produtos animais e possuíam uso limitado devido à pouca variação de cores (BAFANA; DEVI; CHAKRABARTI, 2011).

No ano de 1856, um cientista Inglês conhecido por Willian Henry Perkin descobriu a síntese de um pigmento roxo, posteriormente denominado Malva, enquanto trabalhava com compostos derivados do alcatrão chamados anilinas, que são aminas em que o hidrogênio foi substituído pelo grupo arila (MORRIS; TRAVIS, 1992; TRAVIS, 2007). Esse fato chamou a atenção e incitou a curiosidade de vários pesquisadores da área da química orgânica na síntese de corantes. Perkin notou que a substância era capaz de tingir materiais, especialmente a seda, e resistir à degradação pela luz e pela lavagem do produto, e, em 1870, estabeleceu a primeira fábrica de corantes sintéticos (BAFANA; DEVI; CHAKRABARTI, 2011).

Em 1858, um cientista chamado Peter Griess, bem próximo e conhecido de Perkin, elucidou o processo de produção de íons que contém o grupo dizaônio ($-N^{2+}$), que posteriormente se acoplam ao anel aromático para formar uma dupla ligação entre nitrogênios na cadeia orgânica, procedimento chamado de reação diazo ou diazotação. Com isso, Carl Alexander Martius, um pesquisador alemão, descobriu como sintetizar, em 1864, os primeiros corantes azo a partir do uso de anilina e outras aminas aromáticas (TRAVIS, 2007; BAFANA; DEVI; CHAKRABARTI, 2011).

O vasto conhecimento em compostos fenólicos e aminas que continham o anel aromático naquela época e o conhecimento adequado sobre acoplamento de moléculas menores em rearranjos de cadeia maiores, a diazotação foi amplamente usada para a produção de corantes azoicos com diferentes tonalidades, o que explica a grande variedade de corantes descobertos, que perdura até hoje (AL-RUBAIE; MHESSN, 2012).

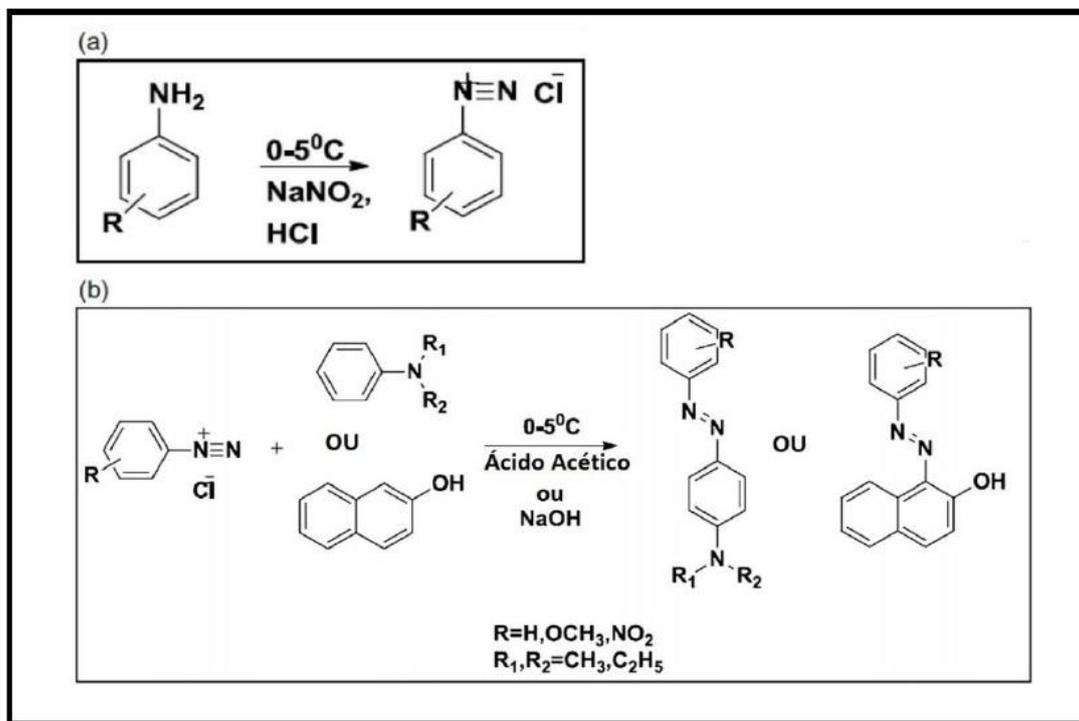
Por volta de 1884, cerca de 9 mil corantes azo já haviam sido produzidos e patenteados para uso, e ao início do século seguinte, alguns deles já eram usados em alimentos, estando presentes em vários itens tais como vinhos, ketchup, mostardas e geleias (TRAVIS, 2007; DOWNHAM; COLLINS, 2000).

Uma vez que existem muitas vantagens na produção dos corantes azo associados ao baixo custo, excelência na coloração dos alimentos, a neutralidade de sabor e a necessidade de pouca quantidade combinada com a boa solubilidade, o uso dos corantes azo determinou uma boa vantagem econômica e o interesse por eles cresceu bastante no século XX e até os dias de hoje ainda são amplamente utilizados. Da mesma forma, a necessidade de regulamentação aumentou, uma vez que a quantidade desses aditivos em uso chegava a taxas elevadas, causando preocupação sobre os efeitos toxicológicos (DOWNHAM; COLLINS, 2000).

Os corantes do tipo azo são substâncias orgânicas caracterizadas pela presença da ligação dupla entre dois átomos de nitrogênio ($-N=N-$), arranjo ao qual se dá o nome de grupamento cromóforo, que é responsável pela coloração do corante, uma vez rompida perde a cor gradativamente, que se apresenta ligado a anéis aromáticos, na presença de estruturas funcionais (auxocromos), como o grupamento amino (NH_2) ou sulfônico (SO_3H) (GAO et al., 2016).

A síntese de corantes azo ocorre por processos simples de diazotação e acoplamento por meio de uma variedade de métodos e diferentes catalisadores que podem ser verificados na literatura (SHANKARLING; DESHMUCH; JOGLEKAR, 2017). Um exemplo típico do processo de diazotação é a reação que ocorre usando uma amina aromática, ácido clorídrico e nitrito de sódio (KÖNIG, 2015; SHANKARLING; DESHMUCH; JOGLEKAR, 2017). Observe a figura 2.2.

Figura 2.2: a) Diazotação de uma amina aromática e acoplamento b) Diazotação com outros aromáticos.



Fonte: Adaptado de Shankarling, Deshmukh e Joglekar (2017).

Nem todos os corantes sintéticos são permitidos no Brasil, principalmente os utilizados na indústria de alimentos, que são controlados e inspecionados pela OMS (organização Mundial de Saúde). O quadro 2.0 mostra os corantes que são usados na indústria alimentícia no Brasil registrados no Sistema de Numeração Internacional de Aditivos Alimentares (INS) do Codex Alimentarius.

Quadro 2.0: Corantes alimentícios permitidos no Brasil.

Nome	Outras denominações	Código INS	IDA (mg/kg de peso corpóreo)
Amaranto	Vermelho FD&C No. 2, C.I. Vermelho para Alimentos 9, Vermelho Naftol S, Vermelho Ácido 27, Vermelho Azo, Bordeaux S, Vermelho Rápido, E123.	123	0-0,5
Amarelo Crepúsculo	Amarelo Alaranjado S, Amarelo Alimentar 5, Amarelo FD&C 6, Amarelo Sunset, E110.	110	0-4
Azorrubina	Vermelho Ácido 14, Carmoisina, Vermelho Alimentar 3, E122.	122	0-4
Ponceau 4R	Vermelho Ponceau 4R, Vermelho 2, New Coccine, Vermelho Alimentar 7 e Vermelho Alimentar 102, E124.	124	0-4
Vermelho 40	Vermelho Allura AC, Vermelho Alimentar 17, E129.	129	0-7
Tartrazina	Amarelo alimentar 4, Amarelo FD&C No. 5, E102.	102	0-7,5
Marrom HT	Marrom Chocolate HT, Marrom alimentício 3, E155.	155	0-1,5
Negro Brillhante BN	Negro Brillhante PN, Negro Brillhante A, Negro PN, Negro Naftol, Negro BN, Negro Alimentar 1, Marrom Alimentar 1, E151.	151	0-1
Litol Rubina BK	Litolrubina, Pigmento Rubina, Pigmento Vermelho 57, Carmina 6B, Vermelho FD&C No. 7, Carmina Brillhante 6B, Rubina Permanente L6B, E180.	180	*
Vermelho 2G	Vermelho Ácido 1, Azogeranina, Vermelho Alimentar 10, E128.	128	*

Adaptado de Brasil (2015).

* Sem determinação pela ANVISA

2.3.3 Corantes diretos

São corantes solúveis em água capazes de tingir fibras de celulose (algodão, viscose, etc.) por intermédio das interações de Van der Waals. A afinidade do corante é aumentada pelo uso de eletrólitos, pela planaridade na configuração da molécula do corante ou a dupla ligação conjugada que aumenta a adsorção do corante sobre a fibra. Esta classe de corantes é constituída principalmente por corantes contendo mais de um grupo azo (díazo, triazo e etc.) ou transformados em complexos metálicos (VASQUES, 2008).

Ultimamente as atividades de pesquisa dos fabricantes de corantes diretos têm sido relativamente pequenas quando comparadas à grande comercialização dessa classe de corante. A grande vantagem desta classe de corantes é o alto grau de exaustão durante a aplicação e conseqüentemente diminuição do conteúdo do corante nas águas de descarte (DEL MONEGO, 2007).

2.3.4 Corantes ácidos

O termo corante ácido corresponde a um grande grupo de corantes aniônicos portadores de um a três grupos sulfônicos. No processo de tintura, o corante previamente neutralizado em solução contendo cloreto, acetato, hidrogenossulfato entre outros, se liga à fibra através de uma troca iônica envolvendo o par de elétrons livres dos grupos amino e carboxilato das fibras protéicas, na forma não-protonada. Estes corantes caracterizam-se por substâncias com estrutura química baseada em compostos azos, antraquinona, triarilmetano, azinas, xanteno, ketonimina, nitro e nitroso, que fornece uma ampla faixa de coloração e grau de fixação (DEL MONEGO, 2007). Em geral, são corantes solúveis em água, com grande importância em fibras proteicas e poliamida sintética (SOUZA; ROSADO, 2009).

2.4 TRATAMENTOS DE CORANTES

O processo de tratamento de efluentes utilizado pela maioria das indústrias consiste em uma pré-remediação físico-químico, seguido de tratamento biológico,

principalmente pelo sistema de lodos ativados (FREIRE et al., 2005). Esse método convencionalmente usado gera problemas ambientais sérios.

2.4.1 Físicos

Os processos físicos são caracterizados pela separação de fases (sedimentação, decantação, filtração, centrifugação e flotação), transição de fases (extração por solventes e adsorção), além de separação molecular, que utiliza membranas seletivas (hiperfiltração, ultrafiltração, osmose reversa e diálise) (BARRETO, 2001). Em geral, o tratamento físico permite uma depuração dos efluentes. No entanto, as substâncias contaminantes não são degradadas ou eliminadas, mas apenas transferidas para uma nova fase, o que não descarta o grande potencial poluidor pós-tratamento. E nesta nova fase, embora o volume seja consideravelmente reduzido, os poluentes encontram-se concentrados, sem sofrerem degradação (FREIRE et al., 2005). A utilização de carvão ativado para a decantação e adsorção continuam sendo alvo de pesquisas (KUNZ et al., 2002).

2.4.2 Biológicos

Os processos biológicos são, sem dúvida, os mais abundantemente utilizados pelas indústrias, pela possibilidade de remediar grandes quantidades de efluentes e são processos baseados na nutrição de microrganismos pelo substrato a ser tratado. Devido a sua versatilidade, podem ser usados em uma ampla classe de compostos orgânicos poluentes (FREIRE et al., 2005). Esses processos são classificados como anaeróbios e aeróbios. Normalmente, a carga orgânica destes resíduos pode ser removida pelos tratamentos biológicos convencionais, tipicamente sistema de lodos ativados. Entretanto, os corantes utilizados no tingimento de fibras têxteis costumam ser resistente ao tratamento biológico, o que necessariamente implica a liberação de resíduos líquidos fortemente coloridos (KANG et al., 2000). O grande problema enfrentado com a utilização desse método é que aminas aromáticas podem ser produzidas através da ação de microrganismos anaeróbicos, tornando o substrato cancerígeno (PEIXOTO, 2013).

2.4.3 Químicos

Muitas vezes esse processo é utilizado associado a um outro tipo de tratamento, seja ele físico ou biológico (KARRER *et al.*, 1997). Esse tipo de tratamento é utilizado, por exemplo, na água destinada ao consumo humano (CAMEL *et al.*, 1998). Dentre os processos químicos de tratamento podemos citar a incineração e a precipitação, que são bem discutíveis, visto que a precipitação, assim como os métodos físicos, promove somente uma mudança de fase do composto, não eliminando completamente o problema ambiental. Já a incineração, além de ser cara, pode levar a formação de compostos mais tóxicos que o próprio efluente (FREIRE *et al.*, 2000).

2.5 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS

Os Processos Oxidativos Avançados (POA's) surgiram da necessidade de procedimentos que apresentassem uma maior eficiência no tratamento de efluentes. Os POA's estão baseados na geração de oxidantes fortes, geralmente o radical hidroxila ($\text{HO}\cdot$), que é um poderoso agente oxidante ($E = 2,8\text{V}$ em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio EPH) e altamente reativo. Esse radical é capaz de promover a degradação de vários compostos poluentes em poucos minutos, e devido a esta alta reatividade é necessário que ele seja gerado *in situ* (SIREs e BRILLAS, 2012).

Existem várias formas de se gerar radicais hidroxila, tanto em fase homogênea como heterogênea, com ou sem irradiação como descrito pelo quadro 2.1. As principais formas de geração do radical hidroxila utilizam ozônio, peróxido de hidrogênio, fotocatalise e o reagente de Fenton (NEYENS *et al.*, 2003).

Quadro 2.1: Sistemas usados na geração do radical hidroxila

SISTEMAS HOMOGÊNEOS		SISTEMAS HETEROGÊNEOS	
Com irradiação	Sem irradiação	Com irradiação	Sem irradiação
$\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$	$\text{O}_3/\text{HO}^\cdot$	Catalisador/UV	Eletro-Fenton
O_3/UV	$\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$	Catalisador/UV/ H_2O_2	Eletroquímico
$\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ ou VIS	$\text{Fe}^{+2}/\text{H}_2\text{O}_2$	Fotoeletroquímico	

2.5.1 Envolvendo H₂O₂ (sistema UV/H₂O₂)

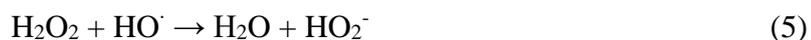
O radical hidroxila pode ser gerado a partir de sistemas que envolvem a presença de peróxido de hidrogênio (H₂O₂) e radiação ultravioleta (UV) (equação 1) (TIBURTIUS & PERALTA-ZAMORA, 2004). A produção do radical hidroxila envolve a cisão homolítica da molécula de peróxido, o que ocorre com a quebra de uma ligação sigma de elevada energia (MORAIS, 2005).



A formação do radical HO• ocorre devido à oxidação direta peróxido através da irradiação UV (eq. 2, 3 e 4) (SOUZA et al., 2010).



A utilização do peróxido de hidrogênio juntamente com radiação ultravioleta resulta numa reação indireta, muito mais eficiente devido ao fato que o potencial de oxidação do radical hidroxila ($E^0 = +2,80 \text{ V}$) ser mais elevado que o do peróxido de hidrogênio molecular ($E^0 = +1,78 \text{ V}$), podendo assim, promover oxidação mais enérgica (BRITO & SILVA, 2012). O peróxido de hidrogênio também pode agir como capturador de radicais HO• (equação 5) (SOUZA et al., 2010), diminuindo a eficiência do sistema.



A literatura mostra que vários poluentes orgânicos presentes em efluentes industriais tem sido efetivamente decompostos através da geração de radicais hidroxila, utilizando H_2O_2 e $h\nu$ (INCE et al., 2002; SCHRANK et al., 2005).

2.5.2 Fotocatálise Heterogênea (sistema TiO_2 /UV)

A aplicação da fotocatálise com o objetivo de descontaminar foi explorada pela primeira vez em dois trabalhos de Pruden e Ollis (1983a; 1983b), onde foi estudada a degradação de clorofórmio e tricloroetileno para íons orgânicos durante iluminação de suspensão de TiO_2 (BRITO & SILVA, 2012). A Fotocatálise Heterogênea consiste num processo onde uma espécie semicondutora é irradiada para a promoção de um elétron da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC) (FREIRE et al., 2000a; TIBURTIUS & PERALTA-ZAMORA, 2004; ZIOLLI & JARDIM, 1998). Com o elétron promovido para a BC e com a lacuna (h^+) gerada na BV, são criados sítios redutores e oxidantes, que são capazes de catalisar reações químicas (equação 6) (SILVA, 2007; FREIRE et al., 2000a; ZIOLLI & JARDIM, 1998). Os potenciais adquiridos são suficientes para gerar radicais $\bullet\text{OH}$ a partir de moléculas de água absorvidas na superfície do semicondutor (equação 7) (ZIOLLI & JARDIM, 1998), os quais podem consequentemente oxidar o contaminante orgânico.



Na fotocatálise, a luz ultravioleta, com $\lambda < 380$ nm, e, portanto, com energia superior à barreira entre a banda de valência e a banda de condução do TiO_2 , promove a formação de elétrons na banda de valência e de vacâncias positivas na banda de condução (VIANNA et al., 2008). Estas espécies fotogeradas podem se recombinar liberando a energia absorvida como calor, ou podem migrar para a superfície da partícula do fotocatalisador (VIANNA et al., 2008).

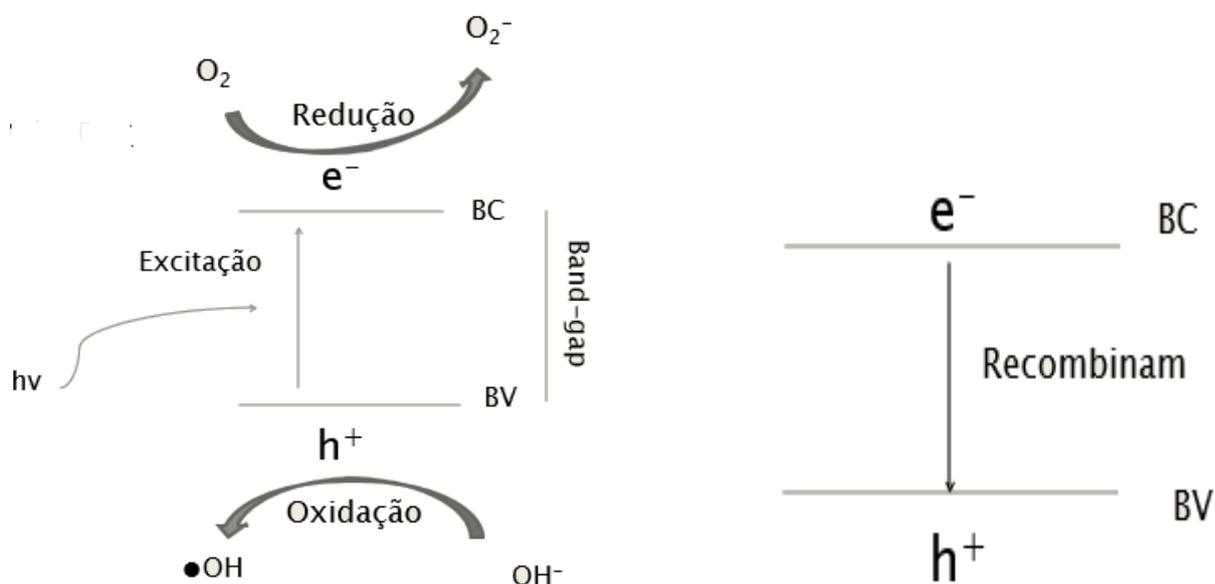
A eficiência do processo de Fotocatálise Heterogênea depende da competição entre o processo em que o elétron é retirado da superfície do semicondutor pelo

oxigênio, evitando o processo de recombinação do par elétron-lacuna (VANDEVIVERE et al., 1998), uma vez que o sistema tem energia suficiente para manter o band-gap. A figura 2.3 abaixo consegue ilustrar os sistemas com alta e baixa eficiência fotônica.

Figura 2.3: Comparação entre processos de alta eficiência fotônica(a) e baixa eficiência fotônica (b) nos POAs.

a) fotoeletrocatalise

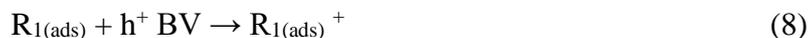
b) Fotocatálise



Fonte: Adaptado de Ziolli e Jardim , 1998

O processo de oxidação pode ocorrer por duas vias: a direta e a indireta. O processo por via direta se dá quando a lacuna (h^+) gerada na banda de valência do semicondutor reage diretamente com o composto orgânico (equação 8) (HOFFMANN et al., 1995). Já o processo de oxidação por via indireta ocorre quando a lacuna fotogerada na banda de valência reage com a molécula de H_2O adsorvida na superfície do eletrodo produzindo o radical hidroxila, o qual vai oxidar a matéria orgânica

(equação 9) (CHOI & HOFFMANN, 1997; HOFFMANN et al., 1995; LINSEBIGLER et al., 1995).



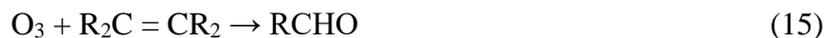
Um dos semicondutores mais utilizados em processos fotocatalíticos é o dióxido de titânio (TiO₂) (D'OLIVEIRA et al., 1991; HOFFMANN et al., 1995). Dentre as características favoráveis à utilização do desse semicondutor se destacam: a possibilidade de ativação através da luz solar, insolubilidade em água, estabilidade química numa ampla faixa de pH, a possibilidade de imobilização em sólidos, o baixo custo e a ausência de toxicidade (FREIRE et al., 2000a).

2.5.3 Com utilização de ozônio (O₃)

O ozônio pode reagir através de duas vias: a direta e a indireta, assim como na fotocatalise heterogênea. O mecanismo de reação direta pode ser eletrofílica ou por cicloadição, já o mecanismo indireto pode gerar o radical hidroxila formado a partir da decomposição do ozônio) (equação 10 e 11) (FREIRE et al., 2000b; MASTEN & DAVIS, 1994).



Diretamente o ataque eletrófilo do ozônio pode acontecer em átomos com uma densidade de carga negativa (N, P, O ou carbonos nucleofílicos), ou a ligações duplas ou triplas do tipo carbono-carbono e nitrogênio-nitrogênio (equações 12, 13, 14 e 15) (KUNZ, 1999).



Indiretamente o ozônio pode reagir através da formação de espécies radicalares (equações 16, 17, 18 e 19), ao qual o principal radical formado é o hidroxil, que apresenta a capacidade de reagir com os compostos orgânicos até 10^{12} vezes mais rápido que o ozônio (MORAIS, 2005).



Também é possível gerar o radical hidroxila a partir de misturas de ozônio e água utilizando um meio fortemente alcalino (O_3/pH elevado) (FREIRE et al., 2000a).

2.6 DEMANDA QUÍMICA DE OXIGÊNIO

A demanda química de oxigênio é considerada um dos principais parâmetros usados na determinação da concentração da carga orgânica ou inorgânica em efluentes líquidos (LAUFFER *et al.* 1999).

A DQO é definida como a quantidade de oxigênio disponível que reage com a amostra sob condições controladas, medidas em termos de mg de O_2/L *Standart Methods* 20° ed. (APHA/AWWA/WEF, 1998). Esse método pode ser amplamente

utilizado para calcular a concentração da carga orgânica em espécies recalcitrantes (SAWYER *et al.* 1994).

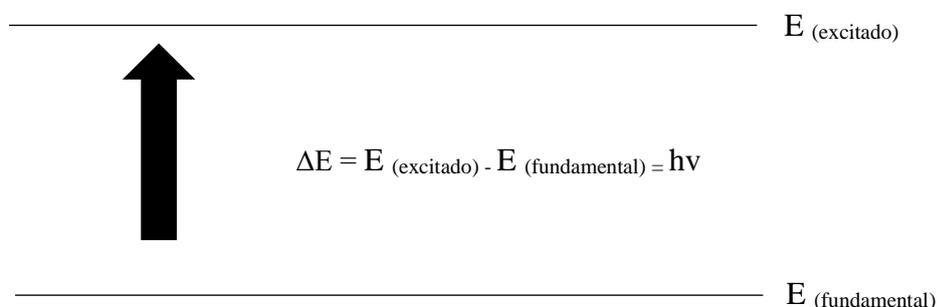
Para verificar a oxidação da matéria orgânica é necessário usar um agente oxidante forte, sendo o dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$), um dos mais empregados na digestão da amostra em meio ácido. Segundo o *Standart Methods* 20° ed., a digestão ocorre a 150°C durante 2h, logo após é quantificada a degradação da matéria orgânica em aparelho Uv-Vis.

2.7 ESPECTROFOTOMETRIA UV-VIS

Segundo SKOOG *et al.* 2002, a técnica de espectroscopia é capaz de detectar componentes inorgânicos, orgânicos e bioquímicos. Sua utilização já existe a mais de 50 anos. Essa técnica compreende umas das mais usadas em decorrência de sua elevada sensibilidade, custo moderado e operação (LOBINSKI, 1992).

Através da emissão de ondas eletromagnéticas o material transparente absorve uma parte dessa energia e passa do estado fundamental (de baixa energia) para a o estado excitado. Essa energia absorvida pode ser quantificada por meio da diferença entre o estado fundamental e excitado (LOPES, 2008). A figura 2.4 ilustra o esquema para a estimativa energética do sistema. O grupo cromóforo que é responsável pela cor é a parte a molécula que absorve a energia eletromagnética.

Figura 2.4: Ilustração do momento de excitação eletrônica por meio da radiação eletromagnética.



Fonte: adaptado de SKOOG *et al.*, 2002

A técnica de espectroscopia de UV-Vis tem bases fundamentadas na lei de Lambert-Beer, que medem matematicamente a luz absorvida por determinados materiais, nas regiões do ultravioleta, visível e infravermelho, através da equação 19.

$$A = \log(I_0/I) = \epsilon bC \quad (\text{Equação 20})$$

Onde A é a absorbância, I_0 é a intensidade da radiação monocromática sob a amostra e I é a intensidade da radiação que sobressai da amostra. A absorvidade molar (ϵ) é uma grandeza característica da espécie com capacidade de absorver energia, cuja magnitude depende do comprimento de onda da radiação que está incidindo. C é a concentração e “b” é a distância percorrida pela luz através da amostra (PERKAMPUS, 1992). A figura 2.5 mostra o esquema do funcionamento de um aparelho espectrofotômetro.

Segundo SKOOG *et al.* 2002, apud Sérgio 2010, p.38 sobre espectroscopia:

“A EAM UV-Vis pode ser usada na elucidação da estrutura de moléculas orgânicas, embora seu principal emprego em Química Analítica esteja relacionado com a determinação da concentração de analitos em uma amostra desconhecida. A relação $A = \epsilon bC$ indica que a quantidade de absorção por uma amostra, em determinado comprimento de onda, depende de sua concentração. Essa relação é geralmente linear sobre a faixa de concentração adequada para análise. Para determinar a concentração de amostras desconhecidas, é necessária a construção de uma curva de calibração usando soluções com concentrações conhecidas. Neste caso, deve ser selecionado o comprimento de onda de máxima absorção ($\lambda_{\text{máx}}$). Assim, o valor de absorvância da amostra é lido no espectrofotômetro e sua concentração é obtida da curva de calibração através do ponto de intersecção com o eixo das abscissas”.

Figura 2.5: Funcionamento de um espectrofotômetro UV-Vis e seus componentes básicos.



Fonte: Adaptado de SKOOG *et al.*, 2002

A luz é emitida através de uma fonte espectral contínua passa por um monocromador, onde seleciona uma estreita faixa de comprimentos de onda do feixe de luz. Essa luz monocromática passa pela amostra com um determinado caminho ótico b , a energia radiante passa pelo detector e então essa energia é medida (HARRIS, 2005).

CAPÍTULO III

3.0 OBJETIVOS

3.1 GERAL

Propor técnicas de tratamento de efluentes do setor têxtil que utiliza o corante Reactive Orange 7 (RO7), utilizando os Processos Oxidativos Avançados para a remoção da cor e degradação da carga orgânica do corante sintético em reator de fluxo contínuo, com vistas ao consumo energético reduzido.

3.2 ESPECÍFICOS

- 1) Avaliar o efeito da variação da velocidade de fluxo do corante na eficiência do processo eletroquímico de degradação do corante RO7 usando o ADE em reator de fluxo contínuo;
- 2) Avaliar a eficiência do tratamento eletroquímico por meio das taxas de remoção de cor e DQO e o tempo de eletrólise.
- 3) Estudar o efeito da luz na remoção da cor do RO7;
- 4) Comparar a eficiência do tratamento fotoeletroquímico e eletroquímico por meio das taxas de remoção de cor e a DQO e do consumo de energia necessário para realizar a degradação do corante;

CAPÍTULO IV

4 METODOLOGIA

4.1 REAGENTES E SOLUÇÕES

As soluções de Reactive Orange 7 utilizadas no desenvolvimento deste trabalho serão preparadas em concentração de 250 ppm, a partir de amostras comerciais utilizadas na indústria têxtil, doadas pela empresa Dystar. Os demais reagentes e soluções foram de grau de pureza analítica. Para a preparação das soluções foi usada água destilada e deionizada. Foram utilizados eletrólitos suporte de Na_2SO_4 na concentração de 0,1M ($\text{pH} \approx 8$).

4.2 REATOR DE FLUXO CONTÍNUO

O reator de fluxo contínuo foi construído em politetrafluoretileno, uma vez que este composto apresenta resistência mecânica e para ataque químico. O reservatório interno apresenta volume de 335 mL, onde o $\text{Ti/Ti}_{0,7}\text{Ru}_{0,3}$ (área geométrica de 110 cm^2). No centro deste reservatório foram colocados dois tubos de quartzo para permitir a passagem da luz UV em contato com a solução em estudo. O reservatório externo que conterá a solução do corante tem capacidade para 2,0L. Na lateral deste reservatório foi colocado um septo para possibilitar a retirada de alíquotas de amostra durante os experimentos a serem realizados. O sistema hidráulico é constituído por uma bomba centrífuga com vazão máxima de 260 L h^{-1} . A entrada da bomba foi conectada ao reservatório externo e sua saída ao reator, de modo que o fluxo de amostra passará dentro do reator, entrando em contato com os eletrodos, onde irá ocorrer o processo de degradação do corante.

O reator utilizado no laboratório possui duas câmaras para os cátodos e uma para o ânodo com borrachas de vedação para impedir vazamento da solução a ser tratada. Feito com material muito resistente ao desgaste. A seguir é mostrado na figura 4.1 o reator de fluxo utilizado no Laboratório de Eletroquímica e Química Analítica (LEQA) da Universidade do Estado do Rio Grande do Norte (UERN).

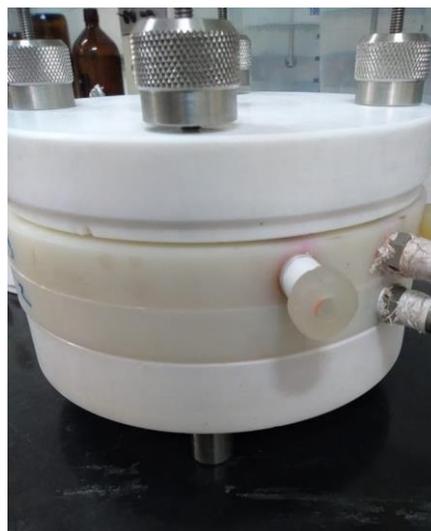
Figura 4.1: Reator de fluxo contínuo utilizado para a degradação do corante RO7 com ânodos dimensionalmente estáveis em a) Reator com 4cm de distância entre as placas e b) Com reator com distância entre as placas de 1,7 cm.

a) Utilizando placas (ADE Ti/TiO₂RuO₂)
a 4cm de distância



Autoria própria, 2019

b) Utilizando placas (ADE Ti/TiO₂RuO₂)
a 1,7 cm de distância



Autoria própria, 2019

Inicialmente, a solução a ser tratada foi mantida à temperatura ambiente e direcionada para o reator por meio de uma bomba hidráulica. O reator foi operado em três modos diferentes:

- Eletrólise: sem iluminação, apenas aplicando densidade de corrente;
- Fotocatálise: lâmpada iluminando a superfície do eletrodo;
- Fotoeletrólise: lâmpada iluminando a superfície do eletrodo e aplicação simultânea de densidade de corrente.

4.3 DEGRADAÇÃO DO CORANTE

A determinação da DQO foi realizada de acordo com metodologia padrão (APHA-52200, 1995), fundamentada em um processo de digestão em tubo fechado por 2h de aquecimento a 150°C, seguida de determinação colorimétrica em 600 nm. Curvas de calibração precisam ser elaboradas de acordo com a concentração que se quer trabalhar para a determinação da degradação dos corantes, utilizando-se padrões de biftalato de potássio.

Alguns estudos foram feitos pra tentar otimizar a decomposição do RO7, ligados a velocidade de fluxo, uma vez que o sistema é em reator de fluxo contínuo e ao próprio sistema de eficiência dos POAs (eletrólise, eletrocatalise) utilizando ADEs Ti/TiO₂RuO₂.

4.4 INSTRUMENTAÇÃO

Durante cada experimento, alíquotas serão retiradas em intervalos de tempo adequados e analisadas para fins de obtenção dos parâmetros como: DQO e análises de cor usando o método colorimétrico com o espectrofotômetro T-2000.

Para os processos de eletrólise, os eletrodos serão ligados a uma fonte geradora de energia (fonte de alimentação MPL-3305M, MINIPA) que possibilitará o desenvolvimento do estudo em condições galvanostáticas.

4.5 CONSUMO ENERGÉTICO DO SISTEMA

Ao final mediu-se a eficiência do processo avaliando em termos de tempo e consumo energético. O cálculo do consumo energético por unidade de solução tratada foi feito para cada eletrólise, utilizando a Equação 20 (MARTÍNEZ-HUITLE et al., 2009, 2012).

$$CE = \frac{\Delta Ec.i.t}{1000.V} \quad (21)$$

Em que:

ΔE_c é a média do potencial aplicado (V), i é a corrente (A), t é o tempo de eletrólise (h)
e V é o volume tratado (m^3).

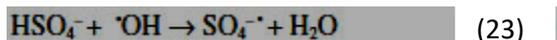
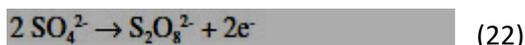
CAPÍTULO V

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 REMOÇÃO ELETROQUÍMICA DA COR DO REACTIVE ORANGE 7

A região do visível relacionada a coloração do corante em decorrência do grupamento Azo, teve uma queda acentuada em todas condições realizadas, em diferentes vazões e aplicando uma densidade de corrente de 40 mAcm⁻². Já a banda relacionada ao comprimento da região do ultravioleta da mesma forma teve uma diminuição devido à quebra das ligações no anel aromático. Os resultados obtidos na degradação da cor no decorrer do tempo foi utilizando densidade de corrente de 40mA.Cm⁻². Como o ADE possui baixa sobretensão para a reação de evolução de oxigênio, a maior produção de •OH adsorvidos na superfície do eletrodo, em decorrência de sua atividade, deveu-se a hidrólise da água, que favoreceu a interação com vacâncias de oxigênio presentes no ânodo, formando os óxidos superiores, que auxiliam na oxidação do corante RO7.

Outro fator importante é a possível formação de persulfatos na superfície do eletrodo, devido a presença de sulfatos como eletrólito suporte, de acordo com as Equações de 22 a 24 (Panizza, *et al*, 2003).



5.2 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO VISÍVEL

Para a degradação de azo corantes contendo anéis aromáticos, dois aspectos podem ser investigados. Primeiro, a remoção da coloração, que ocorre com a destruição dos grupos cromóforos da molécula, conhecido como grupamento AZO e o segundo é a destruição dos sistemas aromáticos presentes na molécula, que poderá estar produzindo compostos secundários menos tóxicos. Para avaliar esses dois aspectos, é preciso estudar a evolução do espectro eletrônico do corante com o tempo de eletrólise, empregando a técnica de espectroscopia de absorção na região do UV-Vis. O espectro

de absorção do corante RO7 em meio de Na_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ foi obtido na faixa de 800 a 200 nm.

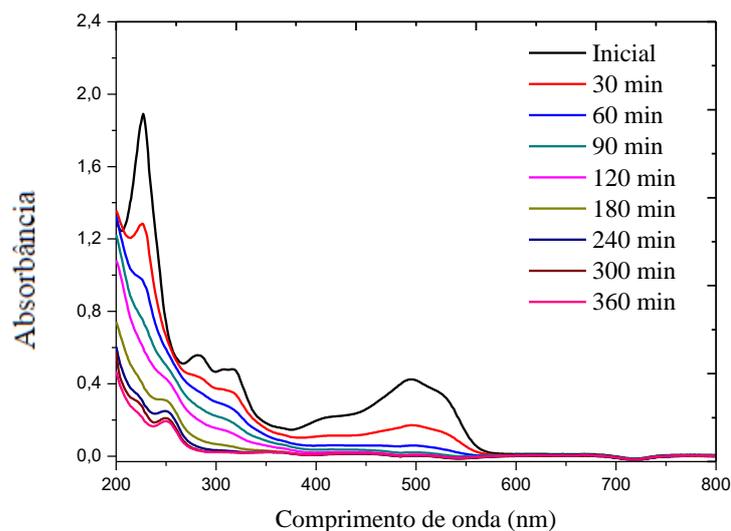
O espectro apresentou uma banda na região do visível com $\lambda_{\text{máx}}$ em 495 nm. Em adição, foi observada a presença de mais duas bandas de menor intensidade na região do ultravioleta com $\lambda_{\text{máx}}$ em 320 e 245 nm. A banda na região do visível, responsável pela coloração do RO7, é atribuída à transição $n \rightarrow p^*$, referente ao grupo azo ($-\text{N}=\text{N}-$). As bandas com máximos na região do ultravioleta são atribuídas à transição $p \rightarrow p^*$, referente a sistemas com anéis aromáticos.

5.1.2 Eletrólise

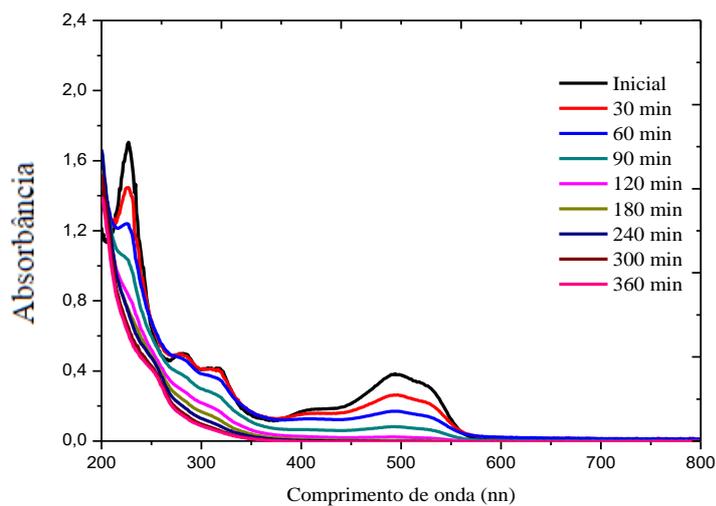
A figura 5.0 mostra os espectros obtidos em diferentes fluxos, porém utilizando densidade de corrente (40 mA cm^{-2}) para os fluxos estudados e coletando amostras do corante nos diferentes tempos de eletrólise (0, 30, 60, 90, 120, 180, 240, 300 e 360 min) com ânodos dimensionalmente estáveis ($\text{Ti/TiO}_2\text{RuO}_2$) e eletrólito suporte Na_2SO_4 $0,5\text{M}$.

Figura 5.0: análises dos espectros obtidos pela eletrólise do corante RO7 a 25ppm em reator de fluxo contínuo em diferentes velocidades de vazão (a, b, c,) utilizando a mesma densidade de corrente (40 mA cm^{-2}).

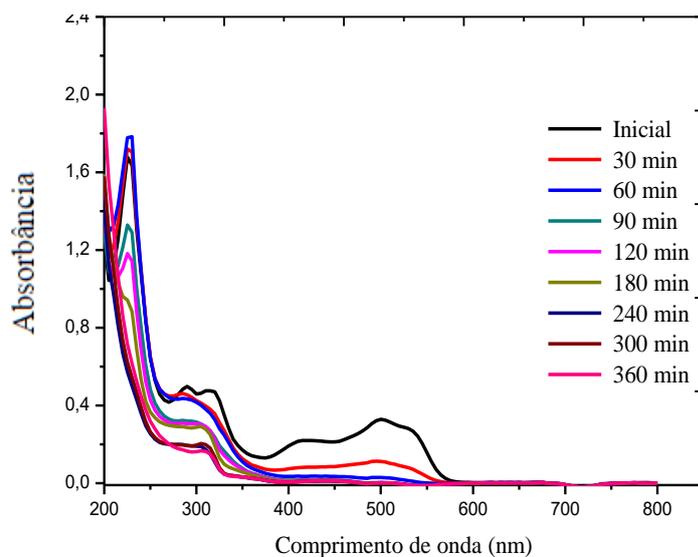
a) Espectro do RO7 25ppm a 130 L.h^{-1} com $\text{Ti/TiO}_2\text{RuO}_2$
 Na_2SO_4 0,5M



b) Espectro do RO7 25ppm a 170 L.h^{-1} com $\text{Ti/TiO}_2\text{RuO}_2$
 Na_2SO_4 0,5M

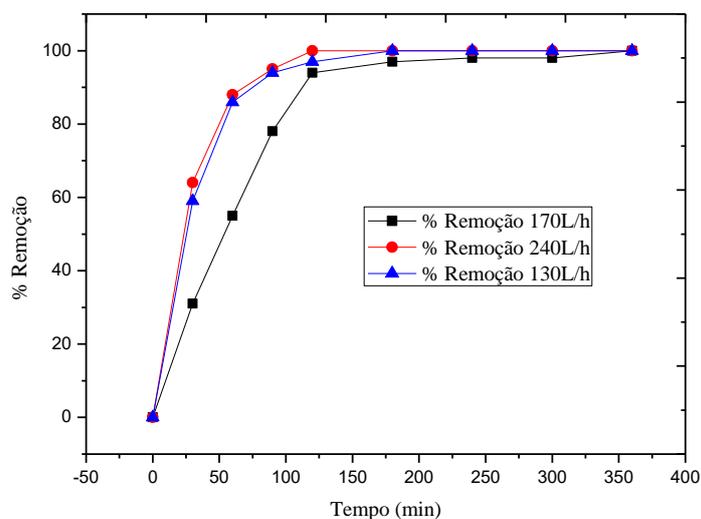


c) Espectro do RO7 25ppm a 240 L.h^{-1} com $\text{Ti/TiO}_2\text{RuO}_2$
 Na_2SO_4 0,5M



Com base na figura 5.1 é possível perceber que a remoção de cor foi bastante similar nos fluxos usados. E como pode ser visto na figura 5.1 a remoção da cor ocorreu independentemente do fluxo usado.

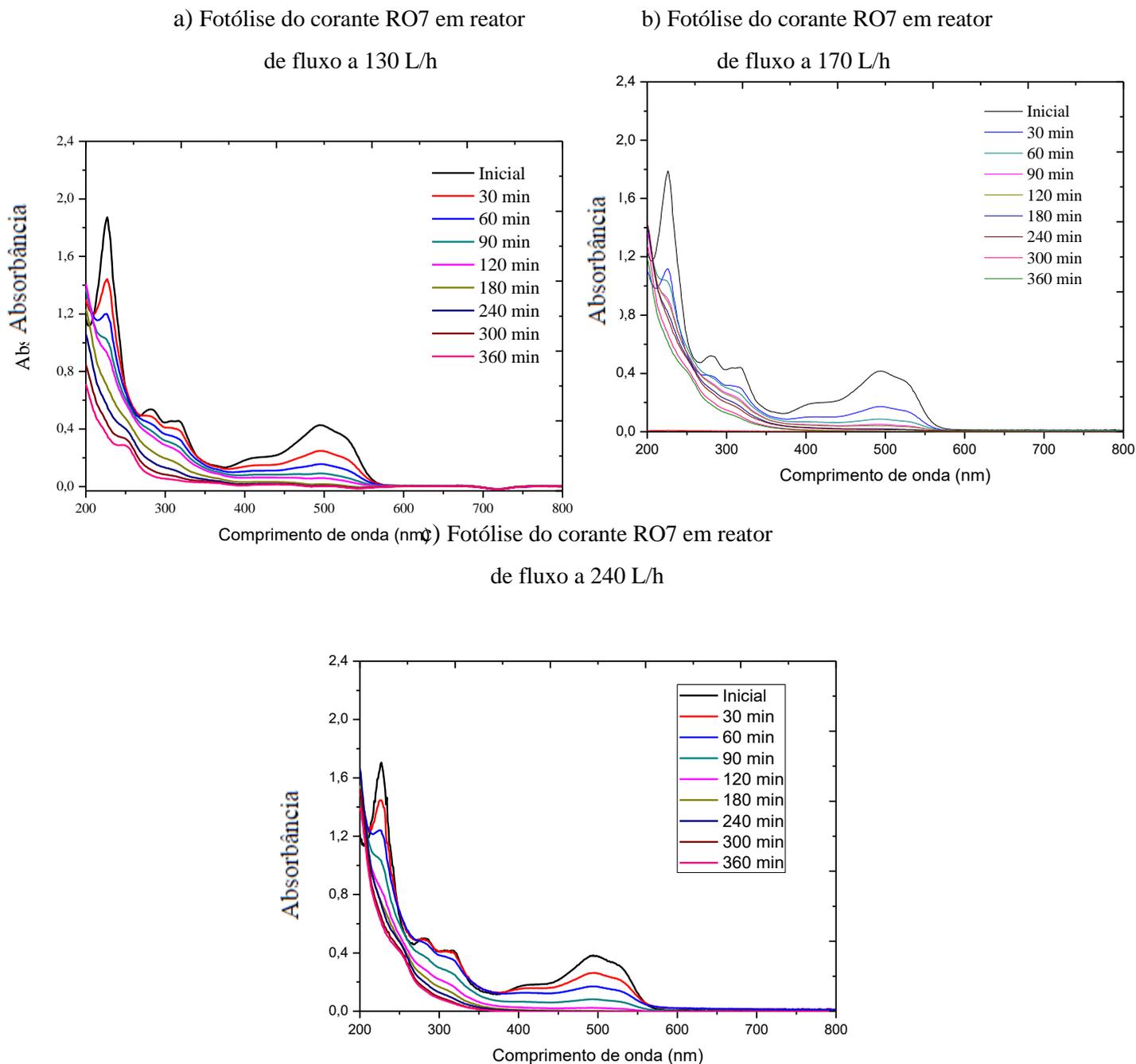
Figura 5.1: Taxas de remoção de cor do RO7 em função do tempo três fluxos estudados utilizando eletrólise e densidade de corrente de $40\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$.



5.1.3 Fotólise

A luz incidente sobre o corante potencializa a degradação da cor.. As imagens abaixo (Figura 5.3) ilustram a degradação de cor em fotólise de 6h com corante a concentração de 250ppm.

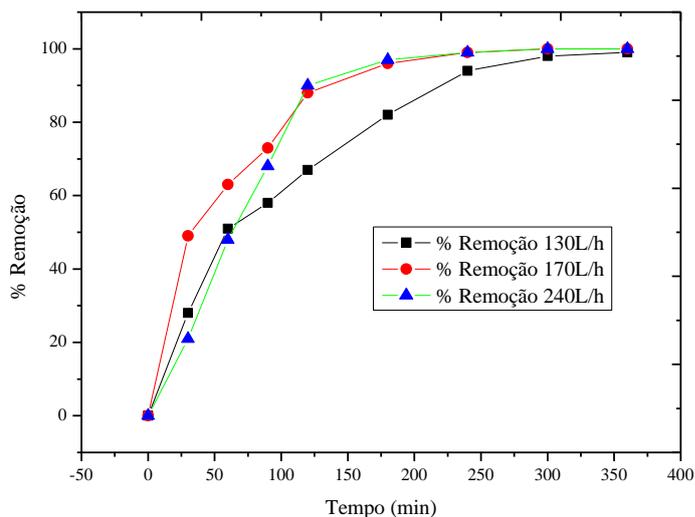
Figura 5.2: Análise da remoção de cor do corante RO7 em 6h de fotólise em reator de fluxo contínuo em diferentes velocidades de fluxo (a,b e c)



Como a figura 5.3 mostra que os dados espectroscópicos do corante usando a fotólise é eficiente no processo de remoção da cor. A remoção da cor foi próximo dos 100% ao final do processo de 6h nas velocidades verificadas no experimento. A figura 5.3 mostra que a remoção foi mais rápida a 170L/h até os primeiros 90 minutos,

utilizando a fotólise do corante RO7. No entanto a luz foi essencial para a remoção de 100% da cor ao longo das 6h de processo nos três fluxos estudados.

Figura 5.3: Remoção da cor do corante RO7 em diferentes velocidades de fluxo utilizando a fotólise.

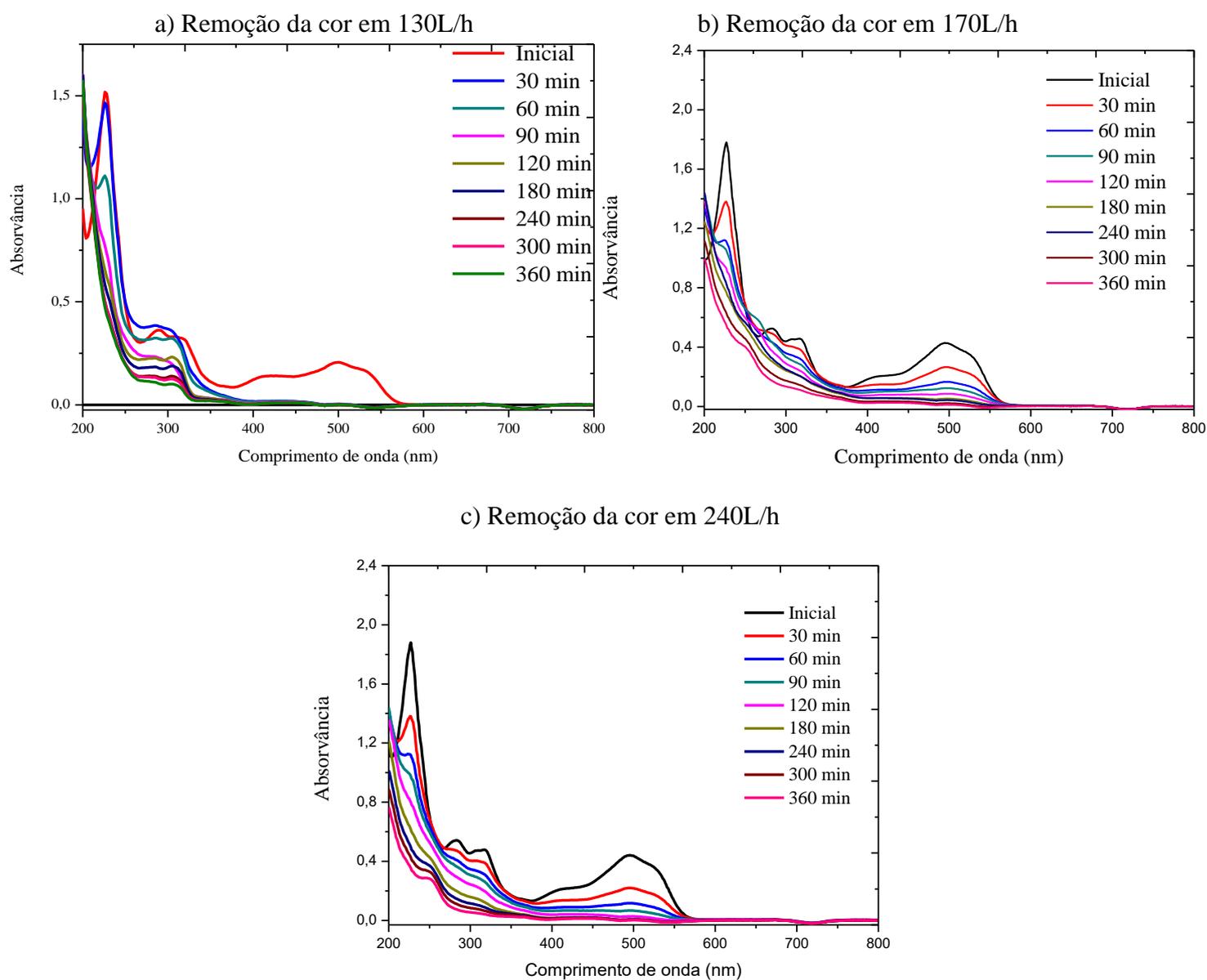


A remoção de cor, utilizando o fluxo de 170L/h apresentou melhores resultados nos primeiros 60 minutos de tratamento. No entanto, ao final das 6h de fotólise ocorreu a descoloração do efluente em todas as variações de fluxos.

5.1.4 Fotoeletroquímico

Da mesma forma foi verificado a remoção da cor pelo método fotoeletroquímico em reator de fluxo controlado em três tipos de fluxos diferentes. A figura 5.4 mostra o comportamento de remoção da cor nos fluxos de 130, 170 e 240 L/h.

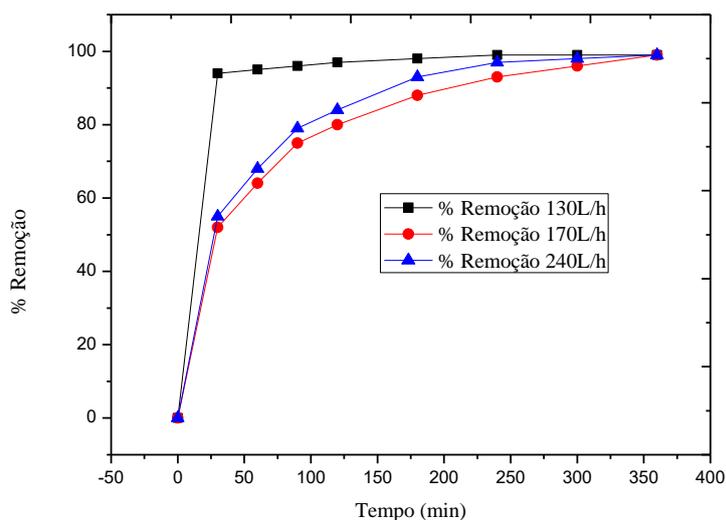
Figura 5.4: Remoção da cor nos fluxos de a) 130L/h b) 170L/h e c) 240L/h usando fotoeletrólise.



O processo de fotoeletrólise é muito eficiente na remoção da cor do corante RO7 em reator de fluxo, apresentando um ótimo decaimento a 130L/h (ver figura 5.5). Após as 6h de fotoeletrólise o corante apresentou degradação total de cor, mostrando a confiabilidade do POA na descoloração do efluente. Assim podemos ver que a degradação da cor do corante RO7 no sistema a 130L/h com densidade de corrente de $40\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ apresentou descoloração mais rápida entre todas as condições estudadas.

As análises espectroscópicas mostram que a remoção de cor do corante RO7 utilizando a fotoeletrólise é eficiente nos fluxos estudados, pois nos primeiros 60 min do tratamento foi verificado que praticamente toda a cor desapareceu.

Figura 5.5: Remoção da cor do corante RO7 em diferentes velocidades de fluxo utilizando densidade de corrente de $40\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ em contato com a luz.



Com base nos dados da figura acima fica claro que a 130L/h ocorreu remoção mais rápida de que as outras condições de fluxo, dando um percentual de remoção de 94% em apenas 30 min de fotoeletrólise.

Já a figura 5.6 nos mostra a remoção de cor vista sem auxílio de equipamento, ficando evidenciado que o processo é eficaz na degradação da cor do corante RO7.

Figura 5.6: Descoloração do corante em intervalos de eletrólise com densidade de corrente de $40\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ em reator de fluxo contínuo.



Autoria própria, 2019

5.2 O REATOR DE FLUXO CONTÍNUO

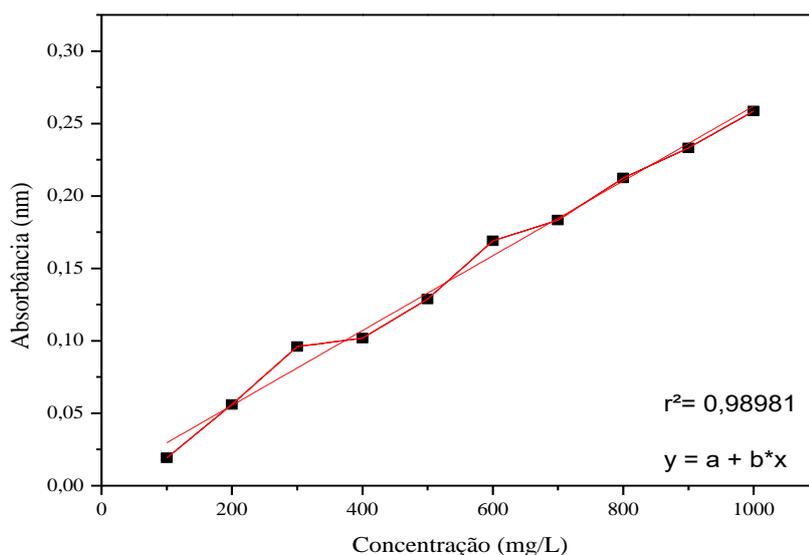
O reator usado permite adaptações podendo ser modificado para que os POAs sejam otimizados para melhorar a eficiência no processo de degradação do corante. A princípio foi utilizado reator com 4cm de diferença entre cátodos e ânodo, sendo dois cátodos e um ânodo acoplado ao sistema. Dessa forma percebeu-se que o sistema aquecia muito o que precisou recorrer ao trocador de calor com a finalidade de manter a temperatura do meio em aproximadamente 30°C . Da mesma maneira foi utilizado dois cátodos e um ânodo acoplado ao sistema com distância de 1,7cm em relação aos cátodos e ânodo. Dessa forma percebeu-se que a temperatura do sistema permaneceu em aproximadamente 30°C e não precisou utilizar o trocador de calor, que demanda de energia elétrica para o funcionamento, diminuindo o consumo energético total, e melhorando a resposta à degradação do corante que ficou evidenciado na prática.

5.3 DEGRADAÇÃO DA MATÉRIA ORGÂNICA ATRAVÉS DA DQO (DEMANDA QUÍMICA DE OXIGÊNIO)

5.3.1 Preparação da curva de calibração para determinação espectrofotométrica da DQO

A curva de calibração foi preparada utilizando biftalato de potássio como soluções de padrão primário nas concentrações de 100, 200, 300, 400, 500, 600, 700, 800, 900 e 1000 mg/L.

Figura 4.2: Preparação da curva de calibração de DQO com padrão primário biftalato de potássio em concentrações de 100 até 1000 mg/L.

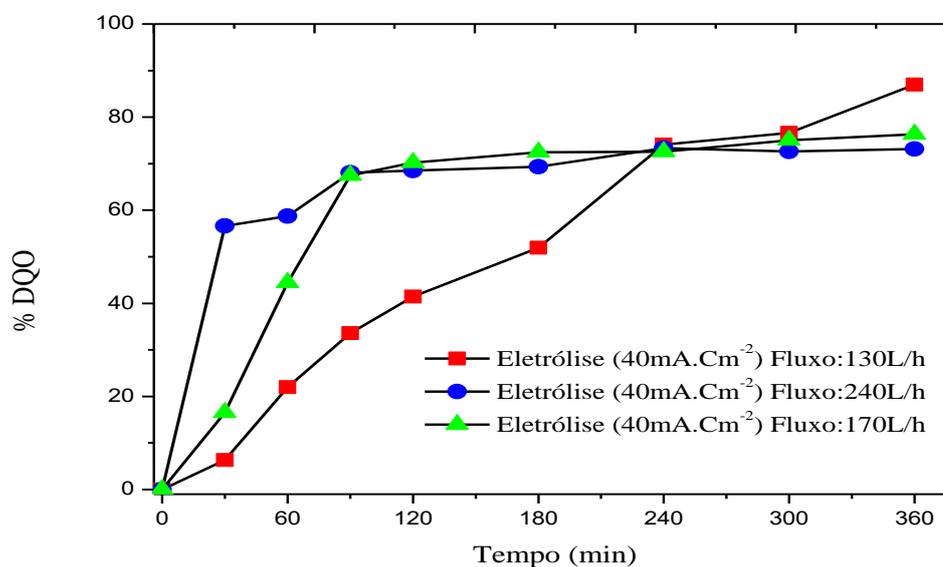


A partir dos dados da figura 4.2 podemos ver que aplicando-se a regressão linear obteve-se um coeficiente de correlação (R^2) de 0,98981 com equação da reta $y = a + b \cdot x$, por meio da qual calculou-se os valores de DQO.

5.3.1 Eletrólise

De acordo com a figura 5.9 é possível observar que o abatimento da DQO ocorre de forma mais acentuada quando se utiliza o fluxo de 130 L/h decorrente do menor transporte de massa.

Figura 5.9: Tempo de degradação do corante RO7 em 6h de eletrólise utilizando fluxos diferentes com a mesma densidade de corrente.



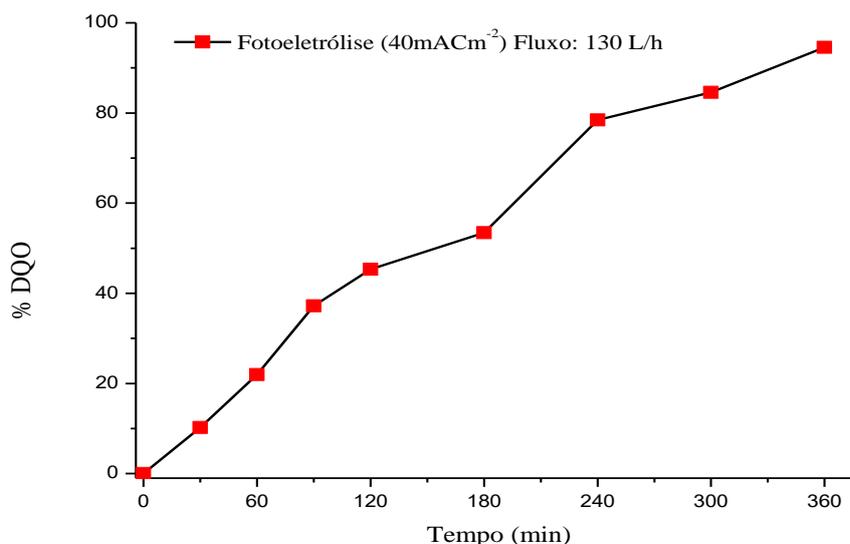
As aminas aromáticas, produtos comuns da degradação de compostos azo possuem um grau relevante de toxicidade, o que já é um consenso na literatura (PUVANESWARI; MUTHUKRISHNAN; GUNASEKARAN, 2006; BAFANA; DEVI; 42 CHAKRABARTI, 2010; LEO et al., 2017). Esse ponto não pode ser ignorado quando se trata a respeito da toxicidade dessa classe de corantes.

5.3.2 Fotoeletrólise

Tendo em vista que os melhores resultados foram obtidos a partir da utilização do fluxo 130 L/h para a eletrólise, resolveu-se utilizar esse parâmetro para a degradação

do RO7 utilizando a fotoeletrólise. Assim, como pode ser observado esse abaixamento da DQO foi ainda mais otimizado (Figura 5.10)

Figura 5.10: Utilização do método fotoeletroquímico na degradação do corante RO7 (250mg/L) em reator de fluxo contínuo.



Portanto, o processo de fotoeletrólise pode ser utilizado com sucesso, uma vez que este processo rendeu os melhores resultados (96% de abatimento da DQO) e um menor intervalo de tempo.

Nas condições de fluxo (130 L/h) e densidade de corrente (40 mA.Cm⁻²), o sistema foi otimizado para que, possivelmente a degradação do corante fosse mais eficiente com a utilização da fotoeletrólise.

5.4 CONSUMO ENERGÉTICO DO PROCESSO

Para saber se o processo de tratamento tem uma boa relação custo-benefício foi calculado o consumo energético médio ao longo das 6h de eletrólise utilizando densidade de corrente de 40 mA.Cm⁻². A tabela 5.0 mostra o consumo médio dos processos na eletrólise e fotoeletrólise empregado na degradação do corante RO7.

Tabela 5.0: Consumo médio de energia no processo de degradação ao longo de 6h de eletrólise e fotoeletrólise.

POA	Densidade de corrente (mAcm ⁻²)	CONSUMO (KWh.m ⁻³)
ELETRÓLISE	40	149,40
FOTOELETRÓLISE	40	129,98

A partir dos dados da tabela 5.0 pode-se observar o consumo energético do processo durante as 6 h de tratamento utilizando a eletrólise e a fotoeletrólise, respectivamente.. Usando a equação 20 (ver página 41) podemos ver o consumo energético do processo. Como pode ser observado, o consumo alcançado foi de 149,40 KWh.m⁻³, usando a eletrólise, sendo gasto aproximadamente 119,52R\$ para cada 1000L do efluente tratado com 82% de degradação do RO7.

Para o sistema foi calculado o consumo médio no tratamento do corante RO7, usando fotoeletrólise. O consumo final com potencial de 7,39V, ficou em torno de 129,98 KWh.m⁻³, sendo mais eficiente energeticamente do que o processo eletroquímico e com gasto menor em torno de 103,98R\$/m³ do efluente tratado.

CAPÍTULO VI

6 CONCLUSÕES

Através dos resultados obtidos podemos concluir que o estudo da variação da velocidade de fluxo é importante para melhorar a eficiência do processo de degradação e remoção da cor do corante RO7, assim, a melhor taxa de degradação do corante se deu com o fluxo de 130L/h, utilizando eletrólise. Nesse fluxo foi visto que o processo de fotoeletrolise melhorou a degradação do corante, aumentando de 82% na eletrólise para 96% na fotoeletrolise após 6h de tratamento, mostrando que a luz melhora significativamente a degradação do RO7. Da mesma forma o consumo energético melhorou com a fotoeletrolise, obtendo-se 129,98 KWh.m⁻³, em comparação aos 149,40 KWh.m⁻³ na eletrólise do corante, sendo considerado razoável em comparação a outros processos de tratamento.

Assim, os processos oxidativos avançados são eficientes na degradação e remoção da cor do RO7 que apresentou eficiência utilizando densidade de corrente de 40mA.Cm⁻² e luz ultravioleta em um fluxo de 130L/h. Dessa forma, o processo fotoeletroquímico se mostrou eficiente, podendo ser usado pelas indústrias têxteis no tratamento do corante reactive Orange 7, que pode atingir resultados ainda melhores com a utilização da fotoeletrocatalise, onde produzirá mais radicais hidroxila e que possivelmente irá melhorar a eficiência do processo em termos de degradação e consumo energético.

CAPÍTULO VII

07 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABIT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA TÊXTIL E DE CONFECÇÃO. Confecções já podem vender ao varejo com Cartão BNDES, 2017. Disponível em: <[http://www.abit.org.br/noticias/ confecoes-ja-podem-vender-ao-varejo-com-cartao-bndes](http://www.abit.org.br/noticias/confecoes-ja-podem-vender-ao-varejo-com-cartao-bndes)>. Acesso em: 2 fev. 2017.

APHA – Standart Methods for the examination of water and wastewater, 19th edição, 5220, 1995.

BRITO, N. N. De.; SILVA, V. B. M. Processos Oxidativos Avançados e sua aplicação ambiental. **Revista Eletrônica de Engenharia Civil**, n.3, v.1, p.36-47, 2012.

CHEN, J.; OLLIS, D. F; RULKENS, W. H; BRUNING, H. Kinetic Processes of Photocatalytic Mineralization of Alcohols on Metallized Titanium Dioxide. **Water Res.** v.33, 1173, 1999.

CHOI, W. Y.; HOFFMANN, M. R. Novel photocatalytic mechanisms for CHCl_3 , CHBr_3 , and $\text{CCl}_3\text{CO}_2^-$ degradation and the fate of photogenerated trihalomethyl radicals on TiO_2 ., **Environ. Sci. Technol.**, v.31, p.89-95, 1997.

DE MORAIS, J. L.; PERALTA-ZAMORA, P. Use of advanced oxidation processes to improve the biodegradability of mature landfill leachates. **Journal of Hazardous Materials**, v.123, n.1-3, p 181-186, 2005.

D'OLIVEIRA, J.; AL-SAYYED, G.; PICHAT, P.; J. **Photochem. Photobiol. A: Chem.** 58, 99, 1991.

DOMÈNECH, X., JARDIM, W. F., LITTER, M. I. Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes. In: **Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogênea**. Cap. 1, Rede CYTED, La Plata, 2001.

FEITKENHAUER, H.; SCHNICKE, S.; MÜLLER, R.; MÄRKL, H. Kinetic parameters of continuous cultures of *Bacillus thermoleovorans* sp. A2 degrading phenol at 65°C. **J. Biotechnol.** 103, p.129-135, 2003.

FREIRE, R. S.; PELEGRINI, R.; KUBOTA, L. T.; DURÁN, N.; PERALTA-ZAMORA, P. Novas técnicas para o tratamento de resíduos industriais contendo espécies organocloradas. **Química Nova**, v.23, p.504-511, 2000a.

FREIRE, R. S.; KUNZ, A.; DURÁN, N. Some Chemical and Toxicological Aspects about Paper Mill Effluent Treatment with Ozone. **Environ. Technol.** v. 21, 717, 2000b.
GOGATE, P. R.; PANDIT, A. B. A review of imperative technologies for wastewater treatment I. Oxidation technologies at ambient conditions. **Advanced Environmental Research.** v.8, (3-4), p.501-551, 2004.

HIRVONEN, A.; TUHKANEN, T.; KALLIOKOSKI, P. Treatment of TCE- and PCE contaminated groundwater using UV/H₂O₂ and O₃/H₂O₂ oxidation processes. **Wat. Sci. Tech.**, v.33, p.67-73, 1996.

HOFFMANN, M. R.; MARTIN, S. T.; CHOI, W.; BAHNEMANN, D. W. Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis. **Chem. Rev.**, v.95, p.69-96, 1995.

JADHAV, S. B.; SURWASE, S. N.; PHUGARE, S. S. Response surface methodology mediated optimization of Remazol Orange decolorization in plain distilled water by *Pseudomonas aeruginosa* BCH. **Int. J. Environmental Sci. Tec.** v 10, n 34, p 181-190, 2013.

KARADAG, D; TURAN, M; AKGUL, E; TOK, S; FAKI, A. Adsorption equilibrium and kinetics of reactive black 5 and reactive red 239 in aqueous solution onto surfactant modified zeolite. **Journal of chemical engineering.** v. 52, n 5, p 1615-1620, 2007.

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

LACASA E.; LLANOS J.; CAÑIZARES P.; RODRIGO M. A. Electrochemical Denitrification With Chlorides Using DSA and BDD Anodes. **Journal Chemical Engineering**, v.184, p.66– 71, 2011.

MARTÍNEZ SUÁREZ, J. F. **Comportamiento electroquímico de colorantes antraquinónicos, azul de metileno, y compuestos afines en solución de solventes no-acuosos**. 2017. 324 f. Tese (Doutorado) - Curso de Doctorado En Ciencias Exactas, Área Química, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata, Buenos Aires, 2017.

MASONE, D.; CHANFORAN, C. Study on the interaction of artificial and natural food colorants with human serum albumin: A computational point of view. **Computational biology and chemistry**, v. 56, p. 152-158, 2015.

MATSUO, H. et al. Aspirin augments IgE-mediated histamine release from human peripheral basophils via Syk kinase activation. **Allergology International**, v. 62, n. 4, p. 503-511, 2013.

MCCANN, D. et al. Food additives and hyperactive behaviour in 3-year-old and 8/9-year-old children in the community: a randomised, double-blinded, placebo-controlled trial. **The lancet**, v. 370, n. 9598, p. 1560-1567, 2007.

MORRIS, P. J. T.; TRAVIS, A. S. A history of the international dyestuff industry. **American Dyestuff Reporter**, v. 81, p. 59-59, 1992.

MOTA, I. G. C. **Corantes artificiais: riscos à saúde e necessidade de revisão da regulamentação brasileira**. 2016. 35f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Nutrição) - Departamento de Nutrição, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2016.

MPOUNTOUKAS, P. et al. Cytogenetic evaluation and DNA interaction studies of the food colorants amaranth, erythrosine and tartrazine. **Food and Chemical Toxicology**, v. 48, n. 10, p. 2934-2944, 2010.

OPLATOWSKA-STACHOWIAK, M.; ELLIOTT, C. T. Food colors: Existing and emerging food safety concerns. **Critical reviews in food science and nutrition**, Londres, v. 57, n. 3, p. 524-548, 2015.

ORGANISATION FOR ECONOMIC CO-OPERATION AND DEVELOPMENT (OECD). **D&C Red No. 7**. SIDS Initial Assessment Report. Paris, 1994. Disponível em: < <http://www.inchem.org/documents/sids/sids/5281049.pdf>>. Acesso em: 04 nov. 2017.

PASIAS, I.N.; ASIMAKOPOULOS, A.G.; THOMAIDIS, N.S. Food colours for bakery products, snack foods, dry soup mixes, and seasonings. In: SCOTTER, Michael J. (Ed.). **Colour Additives for Foods and Beverages**. Cambridge: Woodhead Publishing, 2015. Cap. 8. p. 211-226.

PINAZO BELTRÁN, K. F. P. **Determinación de la eficacia de biomasa de Cladophora sp. en la biosorción de azul de metileno**. 2015. 91f. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Biologia) – Facultad de Ciencias Biológicas, Universidad Nacional de San Agustín de Arequipa, Arequipa, 2015. 51

POTERA, C. Diet and nutrition: the artificial food dye blues. **Environmental health perspectives**, v. 118, n. 10, p. A428, 2010.

POURREZA, N.; RASTEGARZADEH, S.; LARKI, A. Determination of Allura red in food samples after cloud point extraction using mixed micelles. **Food Chemistry**, v. 126, n. 3, p. 1465-1469, 2011.

PRADO, M.A.; GODOY, H.T. Corantes artificiais em alimentos. **Alimentos e Nutrição**, Araraquara, v. 14, n. 2, p. 237-250, 2009.

PRATT, I. et al. Re-evaluation of azo dyes as food additives: Problems encountered. **Toxicology Letters**, v. 221, p. 53, 2013.

PRIVAL, M. J.; MITCHELL, V. D. Analysis of a method for testing azo dyes for mutagenic activity in *Salmonella typhimurium* in the presence of flavin mononucleotide and hamster liver S9. **Mutation Research**, v. 97, n. 2, p. 103-116, 1982.

PUVANESWARI, N.; MUTHUKRISHNAN, J.; GUNASEKARAN, P. Toxicity assessment and microbial degradation of azo dyes. **Indian Journal of Experimental Biology**, v. 44, p. 618-626, aug. 2006.

RAFII, F.; HALL, J. D.; CERNIGLIA, C. E. Mutagenicity of azo dyes used in foods, drugs and cosmetics before and after reduction by *Clostridium* species from the human intestinal tract. **Food and chemical Toxicology**, v. 35, n. 9, p. 897-901, 1997.

RAJAN, J. P.; SIMON, R. A.; BOSSO, J. V. Prevalence of sensitivity to food and drug additives in patients with chronic idiopathic urticaria. **The Journal of Allergy and Clinical Immunology: In Practice**, v. 2, n. 2, p. 168-171, 2013.

RODRIGUEZ, M., SARRIA, V., ESPLUGAS, S., PULGARIN, C., Photo-Fenton treatment of a biorecalcitrant wastewater generated in textile activities: biodegradability of the photo-treated solution, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 151 (2002) 129-135.

SAYLES, G. D., YOU, G. R., WANG, M. S., KUPFERLE, M. J., DDT, DDD and DDE dechlorination by zero-valent iron, *Environmental Science & Technology* 31 (1997) 3448-3454.

SELCUK, H., Decolorization and detoxification of textile wastewater by ozonation and coagulation processes, *Dyes and Pigments* 77 (2005) 247-255.

SILVA, C. A., MADEIRA, L. M., BOAVENTURA, R. A., COSTA, C. A., Photooxidation of cork manufacturing wastewater, *Chemosphere* 55 (2004) 19-26.

SLATER, G. F., LOLLAR, B. S., KING, R. A., O'HANNESIN, S., Isotopic fractionation during reductive dechlorination of trichloroethene by zero-valent iron: influence of surface treatment, *Chemosphere* 49 (2002) 587-596.

SOTTORIVA, P. R., Degradação de corantes reativos utilizando-se processos oxidativos avançados, Dissertação de Mestrado, UFPR, Curitiba, 2002.

STALIKAS, C. D., LUNAR, L., RUBIO, S., PÉREZ-BENDITO, D., Degradation of medical X-ray film developing wastewaters by advanced oxidation processes, *Water Research* 35 (2001) 3845-3856.

TANG, W. Z., CHEN, R. Z., Descolorization kinetics and mechanisms of commercial dyes by H₂O₂/iron powder system, *Chemosphere* 32 (1996) 947-958.

TAUCHERT, E., SCHNEIDER, S., MORAIS, J. L., PERALTA-ZAMORA, P., Photochemically-assisted electrochemical degradation of landfill leachate, *Chemosphere* 64 (2006) 1458-1463. TIBURTIUS, E. R. L., PERALTA-ZAMORA, P., EMMEL, A., Treatment of gasolinecontaminated waters by advanced oxidation processes, *Journal of Hazardous Materials* 126 (2005) 86-90.

TOLEDO, R. A. S., Visão do mercado têxtil, *Química têxtil* 72 (2003) 8-10.

TORRADES, F., MONTAÑO, J. G., HORTAL, J. A. G., DOMENECH, X., PERAL, J., MALATO R. S., BLANCO, G. J., ESTRADA-GASCA, C., Decolorization and mineralization of commercial reactive dyes under solar light assisted photo-Fenton conditions, *Solar Energy* 77 (2004) 573-581.

TORRADES, F., PÉREZ, M., MANSILLA, H. D., PERAL, J., Experimental design of

Fenton and photo-Fenton reactions for the treatment of cellulose bleaching effluents, *Chemosphere* 53 (2003) 1211-1220.

TRATNYEK, P. G., SCHERER, M. M., DENG, B., HU, S., Effects of natural organic matter, anthropogenic surfactants, and model quinones on the reduction of contaminants by zero-valent iron, *Water Research* 35 (2001) 4435-4443.

VLYSSIDES, A. G., LOIZIDES M., KARLIS, P. K., Integrated strategic approach for reusing olive oil extraction by-products, *Journal of Cleaner Production* 12 (2004) 603-611.

WESTERHOFF, P., JAMES, J., Nitrate removal in zero-valent iron packed columns, *Water Research* 37 (2003) 1818-1830.

ZANONI, M. V., CARNEIRO, P. A., O descarte dos corantes têxteis, *Ciência hoje* 29 (2001) 61-64.