

LIDIA LIMA

**DEGRADAÇÃO DE CORANTES REATIVOS VIA PROCESSO
FOTOELETROQUÍMICO APLICADO NA PRESENÇA DE ELETRODO
DE TITÂNIO MODIFICADO: ESTUDO DA POTENCIALIDADE NA
REMEDIAÇÃO DE EFLUENTES TÊXTEIS**

Dissertação apresentada como requisito parcial à obtenção do grau de Mestre em Química, Programa de Pós-Graduação em Química, Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná.

Orientador: Prof. Dr. Patricio Peralta
Zamora

CURITIBA

2002

TERMO DE APROVAÇÃO

**DEGRADAÇÃO DE CORANTES REATIVOS VIA PROCESSO
FOTOELETROQUÍMICO APLICADO NA PRESENÇA DE ELETRODO DE
TITÂNIO MODIFICADO. ESTUDO DA POTENCIALIDADE NA REMEDIAÇÃO
DE EFLUENTES TÊXTEIS**

por

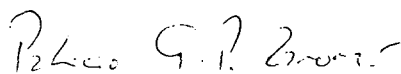
LIDIA LIMA

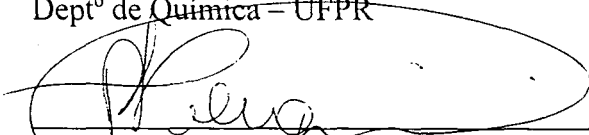
Dissertação aprovada como requisito

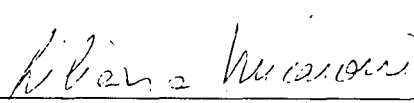
parcial para obtenção do grau de

Mestre no Programa de Pós-Graduação em Química,

pela Comissão Examinadora composta por:

Orientador: 
Prof. Dr. Patricio Guillermo Peralta Zamora
Deptº de Química – UFPR


Prof. Dr. Ronaldo Teixeira Pelegrini
CESET/UNICAMP


Prof.ª Dr.ª Liliansa Micaroni
Deptº de Química – UFPR

Curitiba, 18 de dezembro de 2002.

DEDICATÓRIA

*Dedico este trabalho ao meu Pai,
a minha Mãe e ao Silvestre, meu
marido, pelo amor, carinho e
confiança.*

AGRADECIMENTOS

- Ao Professor Patrício, primeiramente por ter proporcionado a oportunidade de trabalhar no laboratório de pesquisa, por acreditar que eu poderia concluir este trabalho de mestrado mesmo sem dedicação exclusiva e acima de tudo por ser um orientador e amigo, extremamente compreensivo e participativo.
- Ao professor Airtton Kunz (Skin) por todos os momentos de consolo em períodos de “TPM”, onde depois das lágrimas rolarem sempre vinha uma palavra amiga e incentivadora.
- Ao amigo Carlos pela prestativa ajuda em conseguir os efluentes para nossa pesquisa.
- Ao prof. Cerri, pela preciosa contribuição na primeira parte do trabalho, que mesmo não tendo os resultados esperados, foi de grande valia à minha formação pessoal.
- A professora Lucia pela paciência e colaboração em todos os momentos de dúvidas em questões relacionadas a eletroquímica.
- A professora Liliana, prof. Harley e a técnica Adriana, pelas facilidades em conseguir os equipamentos do laboratório de ensino da Físico-Química, essencial para o desenvolvimento da pesquisa.
- Aos meus amigos, Renata, Maurício, Ana Flórida, Luciana, Cristiane, André, Ângela, pelos bons momentos passados ao longo destes anos.
- A todo o pessoal do LabQAM: Eryza, Marcela, Daniela, Fernando, Vanessa, Elizonete, Cristiane, Alcely, Mariane, Tatiane, Noemi e Gabriela.
- Aos Professores Marco T. Grassi e Aldo J. Zarbin.
- Ao grupo TECNOTRATER, vulgo “grupo de fotoquímica”: Sérgio, Josmaria, Jaílson, Fábio, Carla, Patrícia, Barreto, Kely, Elaine, Leopoldo, Marisa, Livia e Elias.
- Em especial ao meu amigo Elias, por toda a ajuda incondicional ao meu trabalho e principalmente por estar continuando, agora, com esta linha de pesquisa, a Patrícia pela companhia nos trabalhos de finais de semana, e ao Jaílson pela contribuição nas discussões sobre os processos.

- A todos os professores do DQ-UFPR pela minha formação e por todos estes anos de convívio.
- Aos colegas do Laboratório de Bioquímica do Hospital de Clínicas da UFPR, (Janaina, Aglaci, Clevenice, Luzneia, Rodolfo, Janine, Karina, Cláudia, Edneia e Sohaila) que muitas vezes fizeram o meu trabalho para que eu pudesse estudar. A toda a equipe da manhã, aos plantonistas e a Mônica que sempre acreditou no meu potencial.
- Ao corpo técnico/administrativo do DQ-UFPR pelo suporte técnico; ao pessoal da oficina de manutenção da UFPR, pela dedicação e atenção na resolução de problemas técnicos.
- A todos que, direta ou indiretamente, contribuíram para minha formação.
- A minha segunda família, D. Olga (minha sogra) que me acolheu prontamente em sua casa e possibilitou minha presença nos primeiros anos da graduação, todos os meus sobrinhos “agregados”, aos meus cunhados e cunhadas com especial carinho a Claudine.
- Ao “Meu Amor”, Silvestre pelo seu amor, compreensão, carinho e principalmente pelo incentivo em todas as etapas desta conquista.
- Aos meus irmãos Samuel, Madalena, Ezequiel, Enoque, Josias, Eliabe Omar, Raquel, Isabel e Léia, cunhados, cunhadas e sobrinhos.
- Ao meu Pai (José), por tudo que ele foi e pela principal herança, educação, pois sempre acreditou que seríamos melhores estudando, devo a ele este trabalho. A minha mãe (Maria), pelo incentivo, carinho, compreensão da minha ausência e pela sua presença constante mesmo de tão longe.

SUMÁRIO

TERMO DE APROVAÇÃO	II
DEDICATÓRIA	III
AGRADECIMENTOS	IV
LISTA DE FIGURAS	IX
LISTA DE TABELAS	XII
LISTA DE TABELAS	XII
LISTA DE ABREVIATURAS	XIII
RESUMO	XV
ABSTRACT	XVI
1 INTRODUÇÃO	1
2 POLUIÇÃO AMBIENTAL	3
2.1 RESÍDUOS INDUSTRIAIS	4
2.1.1 INDÚSTRIA TÊXTIL	4
2.1.2 CORANTES TÊXTEIS	6
2.2 PROCESSOS CONVENCIONAIS PARA TRATAMENTO DE RESÍDUOS DA INDÚSTRIA TÊXTIL	9
2.3 NOVAS TENDÊNCIAS NO TRATAMENTO DE RESÍDUOS	11
2.3.1 FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA	14
2.3.2 PROCESSOS ELETROQUÍMICOS	18
2.3.3 PROCESSOS FOTOELETROQUÍMICOS	21
3 OBJETIVOS	27
4 PARTE EXPERIMENTAL	28

4.1	REAGENTES E INSUMOS.....	28
4.2	METODOLOGIA.....	30
4.2.1	PRIMEIRA FASE - ELETRODO RETANGULAR.....	30
4.2.2	SEGUNDA FASE - ELETRODO CIRCULAR.....	32
4.2.3	TRATAMENTOS.....	34
4.3	CONTROLE ANALÍTICO.....	35
4.3.1	CARACTERIZAÇÃO DO ELETRODO.....	35
4.3.1.1	<i>Difração de raios-X</i>	35
4.3.1.2	<i>Espectrometria de fluorescência de raios-X</i>	36
4.3.1.3	<i>Voltametria cíclica</i>	36
4.3.2	EFICIÊNCIA DOS TRATAMENTOS.....	36
4.3.2.1	<i>Espectrofotometria UV-VIS</i>	37
4.3.2.2	<i>Demanda química de oxigênio (DQO)</i>	37
4.3.2.3	<i>Toxicidade aguda</i>	37
4.3.2.4	<i>Cloretos</i>	37
4.3.2.5	<i>Determinação do potencial hidrogeniônico</i>	38
4.3.2.6	<i>Determinação da condutividade</i>	38
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	39
5.1	PREPARO DE ELETRODOS NÃO-SUPPORTADOS CONSTITUÍDOS DE ÓXIDO DE ZINCO.....	39
5.2	ESTUDOS ENVOLVENDO ELETRODOS DE FILME FINO DE TiO_2/RuO_2	40
5.2.1	CARACTERIZAÇÃO DO ELETRODO DE TiO_2/RuO_2	41
5.2.1.1	<i>Fluorescência de raios-X</i>	41
5.2.1.2	<i>Difração de raios-X</i>	42
5.2.1.3	<i>Estudos eletroquímicos por voltametria cíclica</i>	43
5.3	ESTUDOS PRELIMINARES COM CORANTE MODELO.....	44
5.4	ESTUDOS ENVOLVENDO MISTURA DE CORANTES.....	56
5.5	ESTUDOS ENVOLVENDO EFLUENTE TÊXTIL.....	59
5.6	ESTUDOS UTILIZANDO REATOR COM ELETRODO CILÍNDRICO.....	62

5.6.1 ESTUDOS ENVOLVENDO MISTURA DE CORANTES	62
5.6.2 ESTUDOS ENVOLVENDO EFLUENTE BRUTO	63
5.6.3 ESTUDOS ENVOLVENDO EFLUENTE TRATADO.....	66
5.6.4 CONSIDERAÇÕES FINAIS SOBRE A REMOÇÃO DA COR	69
5.7 AVALIAÇÃO DE CUSTOS.....	70
6 CONCLUSÕES	73
REFERÊNCIAS.....	75

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DO CORANTE REATIVO EM LIGAÇÃO À FIBRA E HIDROLISADO.....	8
FIGURA 2 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DOS PRINCÍPIOS DA FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA.....	15
FIGURA 3 – REPRESENTAÇÃO DAS FORMAS EM SOLUÇÃO DO ACID ORANGE 7. .	16
FIGURA 4 – INTERMEDIÁRIOS DE REAÇÃO DE DEGRADAÇÃO DO ACID ORANGE 7	17
FIGURA 5 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DO COMPOSTO FORMADO PELA ELETRÓLISE DO AZUL DE METILENO EM CLORETO DE SÓDIO.....	21
FIGURA 6 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DAS REAÇÕES DE OXIDAÇÃO NO PROCESSO FOTOELETROQUÍMICO.....	24
FIGURA 7 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA SEPARAÇÃO DE CARGAS FOTOINDUZIDA EM UM FILME SEMICONDUTOR COMPOSTO.....	25
FIGURA 8 - ESTRUTURA QUÍMICA DOS CORANTES EM ESTUDO.....	29
FIGURA 9 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DO REATOR FOTOELETROQUÍMICO, COM OS ELETRODOS RETANGULARES.....	31
FIGURA 10 - FOTOGRAFIA DOS ELETRODOS RETANGULARES.....	31
FIGURA 11 - FOTOGRAFIA DO REATOR COM ELETRODO RETANGULAR EM FUNCIONAMENTO.....	32
FIGURA 12 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DO REATOR FOTOELETROQUÍMICO, COM OS ELETRODOS CIRCULARES.....	33
FIGURA 13 - FOTOGRAFIA DOS ELETRODOS CIRCULARES.....	33
FIGURA 14 - FOTOGRAFIA DO REATOR COM ELETRODO CIRCULAR EM FUNCIONAMENTO.....	34

FIGURA 15 - ELETRODOS POROSOS NÃO-SUPORTADOS A BASE DE SnO ₂ E ZnO.....	40
FIGURA 16 - ESPECTRO DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X CARACTERÍSTICOS DO ELETRODO DE TRABALHO.....	41
FIGURA 17 - ESPECTRO DE DIFRAÇÃO DE RAIOS-X CARACTERÍSTICOS DO ELETRODO DE TRABALHO.....	42
FIGURA 18 - COMPORTAMENTO VOLTAMÉTRICO DO ELETRODO DE TRABALHO EM FUNÇÃO DA IRRADIAÇÃO.....	43
FIGURA 19 - COMPORTAMENTO VOLTAMÉTRICO DO ELETRODO DE TRABALHO EM FUNÇÃO DO TEMPO DE USO.....	44
FIGURA 20 - ESTUDO PRELIMINAR DA DESCOLORAÇÃO DO CORANTE AZUL QR19.....	46
FIGURA 21 - REPRESENTAÇÃO GEOMÉTRICA DO PLANEJAMENTO FATORIAL PRINCIPAL E SECUNDÁRIO.....	48
FIGURA 22 - CINÉTICAS DE DESCOLORAÇÃO DO CORANTE AZUL QR19 EM PH ÁCIDO E NEUTRO.....	50
FIGURA 23 - ESTUDO DA CONCENTRAÇÃO DE ELETRÓLITO NA DESCOLORAÇÃO DO CORANTE AZUL QR19.....	52
FIGURA 24 - MONITORAMENTO ESPECTROFOTOMÉTRICO DO PROCESSO DE DEGRADAÇÃO DO CORANTE AZUL QR19.....	54
Figura 25 - AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA DOS PROCESSOS.....	54
FIGURA 26 - CINÉTICAS DE DESCOLORAÇÃO DO CORANTE AZUL QR 19.....	56
FIGURA 27 - ESPECTROS DE DESCOLORÇÃO DA MISTURA DE CORANTES.....	57
FIGURA 28 - ESTUDO DA DESCOLORAÇÃO E MINERLIZAÇÃO DA MISTURA DE CORANTES.....	58

FIGURA 29 - MONITORAMENTO ESPECTROFOTOMÉTRICO DOS PROCESSOS DE DEGRADAÇÃO DO EFLUENTE	60
FIGURA 30 - ESTUDO DA DESCOLORAÇÃO E DEGRADAÇÃO DO EFLUENTE BRUTO	61
FIGURA 31 - DESCOLORAÇÃO DA MISTURA DE CORANTES EM REATOR COM ELETRODOS CIRCULARES.....	63
FIGURA 32 - ESTUDO COM EFLUENTE BRUTO E REATOR GRANDE.....	65
FIGURA 33 - ESTUDO DA DESCOLORAÇÃO E DEGRADAÇÃO DO EFLUENTE TRATADO.....	68
FIGURA 34 - ESTUDO COMPARATIVO ENTRE A EVOLUÇÃO DO PROCESSO ELETROQUÍMICO PARA O EFLUENTE TRATADO E O ESPECTRO DE UMA SOLUÇÃO DE HIPOCLORITO	69
FIGURA 35 - AVALIAÇÃO DOS EFLUENTES TRATADOS COM PADRÃO DE COR DEFINIDO.....	70

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 - POTENCIAIS DE OXIRREDUÇÃO DE ALGUNS AGENTES OXIDANTES... 12	12
TABELA 2 - SISTEMAS TÍPICOS DE PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS 13	13
TABELA 3 - PLANEJAMENTO FATORIAL 2 ³ PARA OTIMIZAÇÃO DO SISTEMA FOTOELETROQUÍMICO 48	48
TABELA 4 – EFICIÊNCIA EM % DE DESCOLORAÇÃO DO CORANTE MODELO - OTIMIZAÇÃO..... 49	49
TABELA 5 - PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS DO EFLUENTE TÊXTIL BRUTO 59	59
TABELA 6 - PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS DO EFLUENTE TÊXTIL TRATADO..... 66	66
TABELA 7 – CUSTOS REFERENTE AOS GASTOS ENERGÉTICOS DO SISTEMA..... 72	72

LISTA DE ABREVIATURAS

A	-	Ampere
A/A ₀	-	Absorbância/absorbância inicial
ADE [®]	-	Ânodo Dimensionalmente Estável
BC	-	Banda de condução
BV	-	Banda de valência
cm	-	Centímetro
DBO	-	Demanda Bioquímica de Oxigênio
DQO	-	Demanda Química de Oxigênio
e ⁻	-	Elétron foto gerado
E°	-	Potencial padrão de redução
ER	-	Eletrodo de referência
ET	-	Eletrodo de trabalho
ETAD	-	Ecological and Toxicological Association of the Dyestuffs Manufacturing Industry
h ⁺	-	Lacuna foto gerada
HO ⁻	-	Íon hidroxila
HO [•]	-	Radical hidroxila
hν	-	Quantum de energia luminosa
i	-	Corrente
j	-	Densidade de corrente
kg	-	Quilograma
L	-	Litro
mA	-	Miliampere
mL	-	Mililitro
mV	-	Milivolt
min	-	Minuto
nm	-	Nanômetro
POAs	-	Processos Oxidativos Avançados
pp	-	Pontos percentuais
ppm	-	Partes por milhão (mg.L ⁻¹)
R [•]	-	Radical orgânico

RO	-	Substrato orgânico
s	-	Segundo
TOC	-	Carbono Orgânico Total
UV	-	Ultravioleta
V	-	Volt
W	-	Watts
μm	-	Micrômetro
λ	-	Comprimento de onda

RESUMO

No âmbito do fenômeno de contaminação ambiental, grande destaque pode ser dado às atividades relacionadas com a indústria têxtil, principalmente em função do elevado consumo de água, do baixo aproveitamento dos insumos e da deficiência dos processos convencionalmente utilizados no tratamento de resíduos. Este conjunto de desfavoráveis características faz com que a produção de resíduos contendo elevada carga orgânica e forte coloração seja uma constante na indústria de tingimento de fibras têxteis. Grande parte da carga orgânica é representada por agentes engomantes, facilmente degradados pelos processos biológicos tradicionais. No entanto, a cor, originada por uma grande variedade de corantes reativos, mostra-se bastante resistente a este tipo de procedimento. Uma vez que alguns corantes (azo) apresentam elevado potencial carcinogênico, o estudo de novas e melhores alternativas de tratamento torna-se fundamental. Dentro deste contexto, os Processos Oxidativos Avançados vêm ganhando grande destaque, principalmente pela sua excelente capacidade de degradação em tempos de reação bastante reduzidos. Neste trabalho foram realizados estudos para avaliação da potencialidade do processo fotoeletroquímico, na degradação de corantes reativos e remediação de efluentes da indústria têxtil. Estudos de degradação de corantes isolados, as suas misturas e diversos efluentes têxteis foram realizados, utilizando-se eletrodos ADE[®] (placa de $Ti/Ru_{30}Ti_{70}O_2$) e reatores de diferente configuração e capacidade. Em todos os casos, o tratamento fotoeletroquímico proporcionou resultados promissores, verificando-se descoloração completa e redução de DQO superior a 90%, tanto para o corante modelo quanto para os efluentes em questão.

Palavras-chave: corantes reativos, potencial carcinogênico, Processos Oxidativos Avançados, processo fotoeletroquímico.

ABSTRACT

Regarding the phenomenon of environmental pollution, the activities related to the textile industry are especially remarkable, mainly on account of the high consumption of water, the incomplete use of chemical inputs and the deficiency of the processes conventionally used in the treatment of residues. This conjunct of unfavorable characteristics is responsible by the generation of residues that show high organic load and strong coloration. Starching agents easily degraded by traditional biological processes represents a great part of the organic load. However, the color, originated by a great variety of reactive dyes, it is shown quite resistant to this kind of procedures. As some dyes (azo) show a high carcinogenic potential, the study of new and better treatment alternatives become fundamental. In this context, the Advanced Oxidative Processes have been studied with special attention, in view of their high degradation capacity in really low reaction times. In this work, the potentiality of the photoelectrochemical process was evaluated toward the degradation of reactive dyes and remediação of textile effluents. Studies of degradation of isolated dyes, their mixtures and some textile effluents were carried out with an ADE[®] electrode (plate of Ti/Ru₃₀Ti₇₀O₂) and reactors with different capacity and configuration. In all cases the photoelectrochemical process showed promissory results, providing almost total color elimination and COD reduction higher than 90% for the dye model and the textile effluents.

Key-words: reactives dyes, carcinogenic potential, Advanced Oxidative Processes, photoelectrochemical processes.

1 INTRODUÇÃO

A medida que iniciamos o novo século, percebemos que os problemas e preocupações com o meio ambiente são os mesmos dos idos dos anos setenta do século passado, porém com importância suprema, pois o Homem tem se apropriado indiscriminadamente dos recursos naturais, seja como fonte de energia ou de matéria-prima, sem medir as conseqüências desse abuso. O mesmo ocorre com os dejetos produzidos pelas atividades humanas e seu impacto sobre o meio ambiente, ocasionando situações irreversíveis de contaminação e degradação, tanto no meio urbano quanto no rural.

A revolução industrial, que deu origem ao capitalismo moderno, expandiu extraordinariamente as possibilidades de desenvolvimento material, tecnológico e de capital da humanidade, porém a um custo ambiental e social extremamente elevado. A partir de meados do século XVIII, destruiu-se mais a natureza que em toda a história anterior. Se os sistemas industriais alcançaram apogeu de sucesso, tornando-se capazes de criar e acumular vastos níveis de capital produzido pelo homem, o capital natural, do qual depende a prosperidade econômica da civilização vem declinando rapidamente, sendo que o índice de perdas sócio-ambientais cresce na mesma proporção dos ganhos em termos de bem-estar material. O capital natural compreende todos os conhecidos recursos usados pela humanidade: a água, o petróleo, as árvores, os peixes, o solo, o ar, grande parte dos quais estão se deteriorando em todo o mundo num ritmo sem precedentes¹.

Quanto mais entendemos os problemas de nossa época mais percebemos que eles não podem ser compreendidos isoladamente. Com isto, as mudanças da atual sociedade, nos remetem a um profundo debate de como e para que estão

sendo desenvolvidas as inovações tecnológicas. A análise cartesiana empregada pelas corporações industriais já não proporciona soluções adequadas e viáveis, a visão sistêmica torna-se imprescindível para a compreensão do todo.

2 POLUIÇÃO AMBIENTAL

A explosão industrial das últimas décadas, junto com o descontrolado crescimento populacional, têm sido os principais responsáveis pelo fenômeno de contaminação ambiental, tema que deixou de ser preocupação exclusiva de cientistas e ambientalistas e transformou-se em clamor geral de uma sociedade que testemunha a deterioração progressiva do planeta. Propiciada por esta constatação, aprecia-se o surgimento de uma consciência universal a respeito das necessidades de preservar o meio ambiente, principalmente utilizando-se critérios de desenvolvimento sustentável. No entanto, embora existam claras evidências de preocupação também por parte do meio industrial, os prejudiciais eventos de contaminação continuam acontecendo, principalmente porque grande parte dos processos produtivos são intrinsecamente poluentes².

Atualmente, por exemplo, existe uma forte tendência dentro do âmbito industrial pelo estabelecimento de tecnologias limpas, as quais poderiam permitir, em princípio, atingir o estado de descarga zero³⁻⁷. Infelizmente, a aplicabilidade deste tipo de sistema está subordinada ao desenvolvimento de processos modificados e ao estabelecimento de sistemas de reciclagem de efluentes, atividades que implicam tecnologias em evolução, não universalmente disponíveis⁸. Por este motivo, o estudo de novas alternativas para o tratamento e a remediação dos inúmeros efluentes industriais atualmente produzidos, continua sendo uma das principais armas de combate ao fenômeno de contaminação antropogênica.

2.1 RESÍDUOS INDUSTRIAIS

Dentre as inúmeras fontes de poluição identificadas nas últimas décadas, cabe as indústrias um papel de destaque, principalmente em função da geração de grandes volumes de resíduos, contendo inúmeros tipos de substâncias de caráter deletério. De maneira geral, é possível observar que as atividades de produção apresentam um potencial poluente intrínseco, derivado da necessidade de transportar e armazenar grandes quantidades de matéria primas e insumos e da utilização de processos que, operados em grande escala, apresentam baixos rendimentos. O primeiro fator apontado envolve riscos de contaminação por acidentes, ou manipulação inadequada de espécies químicas potencialmente perigosas, enquanto que, o segundo necessariamente envolve a geração de resíduos, contendo espécies químicas não esgotadas ou subprodutos do processo. Independente do fator, o potencial poluente destas atividades é bastante conhecido e extensamente documentado⁸⁻¹⁰.

2.1.1 Indústria Têxtil

Em termos de produtividade e absorção de mão de obra, a indústria têxtil pode ser considerada como uma das principais atividades comerciais do mundo. No Brasil, atualmente existem 30 mil empresas servindo de fonte de emprego para 1,45 milhões de trabalhadores¹¹, sendo indiscutível a sua importância econômica e social.

Embora as diferenças tecnológicas observadas entre as plantas altamente automatizadas e as pequenas instalações artesanais sejam gritantes, todo processo

de beneficiamento têxtil envolve o uso de grandes quantidades de água, corantes e produtos químicos, utilizados ao longo de uma complexa cadeia produtiva¹².

Segundo CONCHON, a falta de controle no uso da água fez com que, por muito tempo, a indústria têxtil não se preocupasse com a melhora do processo de produção, de maneira a otimizar a relação “litro de efluente/kg de produto”. Muitas vezes, este parâmetro chegou a atingir valores próximos de 400, o que é absolutamente incompatível com as novas políticas que tem surgido para contornar os problemas associados com a escassez de água¹³.

Sem dúvida, a contaminação de águas naturais tem sido um dos grandes problemas da sociedade moderna. A economia de água nos processos produtivos vem ganhando especial atenção, devido ao valor agregado atribuído a este bem, através de princípios como “consumidor pagador” e “poluidor pagador” recentemente incorporados em nossa legislação¹⁴. A Lei Federal nº 9433/97, estabelece que serão cobrados o uso da água e o lançamento de efluentes líquidos em corpos d’água em todo país.

Apesar do apelo financeiro em relação ao uso da água, da maior cobrança da sociedade consumidora quanto a questões ambientais, e dos esforços da indústria em suprir estas necessidades, como já citado anteriormente, o processo como um todo necessita de elevado consumo de água, fundamental em praticamente todas as etapas do processo, sendo ainda hoje, gerado de 40 a 65 litros de efluente por quilo de tecido produzido¹⁵.

Do total dos produtos químicos utilizados para o beneficiamento têxtil, mais de 90% são removidos após cumprir o papel requerido. As perdas vêm dos banhos não completamente esgotados e dos corantes não fixados na fibra, por motivo da lavagem e rinsagem após o tingimento. Estes dados mostram que a indústria têxtil é

potencialmente poluidora, tanto pela grande quantidade de água utilizada, quanto pela eliminação de produtos químicos (ex.: agentes de engomagem, umectantes e detergentes, ácidos orgânicos, redutores, auxiliares do tingimento e corantes propriamente ditos¹⁶). Em geral, o efluente têxtil típico possui altas concentrações de álcalis, carboidratos, proteínas, além de corantes não fixados a fibra.

2.1.2 Corantes Têxteis

De toda a carga orgânica presente nos efluentes da indústria têxtil, a maior parte é constituída por amido, que pode ser degradado facilmente por tratamentos biológicos. O maior problema, portanto, está representado pelas moléculas de corante, grande parte das quais mostra-se resistente ao tratamento biológico convencional. Recentes estudos indicam que aproximadamente 12% dos corantes sintéticos são perdidos anualmente durante a sua produção, e que 20% da cor introduzida no meio ambiente é responsabilidade das plantas de tratamento da indústria têxtil¹⁷. Mesmo não havendo na legislação restrições específicas para a concentração de corantes presentes nos efluentes, a resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA nº 20, mesmo restringindo-se apenas as características físico-químicas do efluente para seu lançamento e controle da poluição¹⁸, estabelece que a descarga deste tipo de resíduo não pode provocar coloração no corpo receptor¹⁹. O freqüente não cumprimento desta norma é uma questão preocupante, que precisa de soluções específicas e imediatas.

As moléculas de corante possuem dois grupos principais: o grupo cromóforo, e o grupamento responsável pela ligação com a fibra¹⁴.

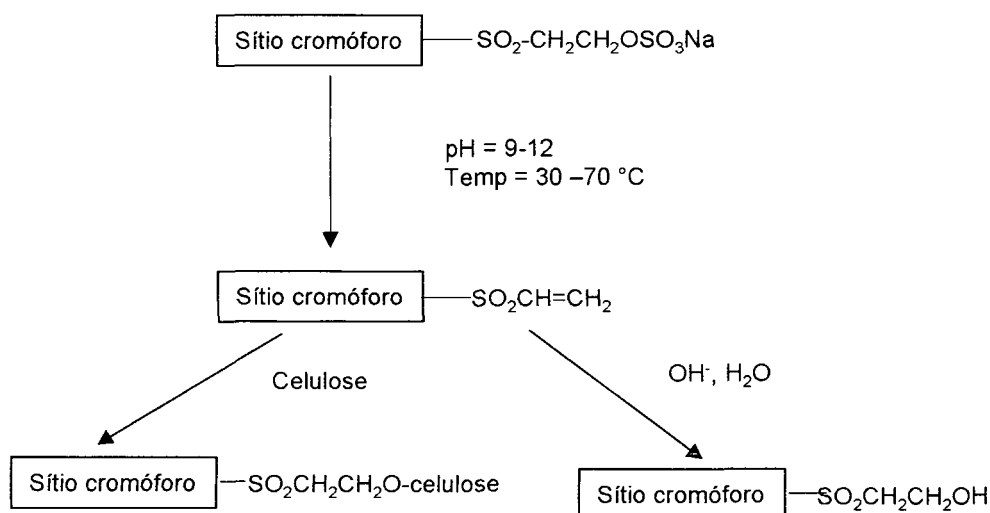
O cromóforo é uma estrutura aromática que absorve luz visível, proporcionando coloração à fibra. Existem cerca de 12 classes de grupos cromóforos. O mais comum é o grupo azo, que se caracteriza por apresentar um ou mais grupamentos $-N=N-$, ligados a sistemas aromáticos. Características como facilidade de produção, baixo custo, constância de estrutura e grande variedade de cores, fazem com que a produção e utilização dos corantes reativos azo seja cada vez mais difundida, correspondendo a aproximadamente 60 a 70 % da produção mundial de corantes têxteis¹⁵.

A outra parte da molécula do corante, ligada ao grupo cromóforo, é responsável pela fixação do corante à fibra, que pode ser através de ligações iônicas ou covalentes, e ainda por meio de pontes de hidrogênio e forças de Van der Waals.

De acordo com este grupo funcional, os corantes podem ser classificados como ácido, direto, básico, de enxofre e reativos. Esta última categoria é uma das mais frequentemente utilizadas, principalmente devido à sua excelente capacidade para tingimento de algodão, uma das fibras mais consumidas em todo o mundo.

Grande parte das pesquisas que objetivam o desenvolvimento de sistemas de descoloração de efluentes têxteis focalizam corantes reativos. Embora a sua capacidade de fixação seja das mais elevadas, em função da sua forma de ligação à fibra ser covalente, devido à competição por hidrólise do grupo reativo em meio alcalino (fig. 1), aproximadamente 30% do corante aplicado é perdido para o efluente²⁰, chegando a 50%, segundo AL-DEGS e colaboradores²¹.

FIGURA 1 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DO CORANTE REATIVO EM LIGAÇÃO À FIBRA E HIDROLISADO



FONTE: KUNZ, A., 2002.¹⁴

Os principais problemas ambientais da indústria têxtil e de tingimento, estão relacionados com a utilização de azo corantes. Mais de 90% de 4000 corantes testados pela ETAD (Ecological and Toxicological Association of the Dyestuffs Manufacturing Industry) apresentaram alta toxicidade²², com valores de DL_{50} próximos a $2 \times 10^3 \text{ mg.Kg}^{-1}$. Trata-se de uma numerosa família de corantes sintéticos, bastante resistentes à degradação natural²³, sendo seus produtos metabólicos de comprovado caráter carcinogênico e mutagênico²⁴⁻²⁶.

O caráter prejudicial desta família de corantes para a saúde humana, vem sendo observado há muito tempo. Manifestações de complicações respiratórias, como asma e rinites alérgicas ao corante foram registradas²⁷, além da ocorrência de um excesso de casos de câncer de bexiga em trabalhadores que manipulavam corantes, reportadas há mais de cinquenta anos²⁸. Atualmente, existe um grande número de publicações que referenciam a preocupação com o potencial de carcinogenicidade dos azo corantes em seres humanos^{20,29}. Muitos corantes não

são particularmente tóxicos, mas sua biotransformação é responsável pela formação de aminas, benzidinas e outros intermediários com potencialidade carcinogênica²⁷.

Além dos problemas relacionados com a liberação de substâncias tóxicas, ou com a descarga de espécies químicas que podem ser transformadas em compostos nocivos *via* processos naturais, os efluentes derivados das atividades de tingimento apresentam forte coloração³⁰⁻³¹. Esta característica, além de representar uma fonte de poluição visual, oferece sérios riscos de impacto ambiental, principalmente em função da interferência nos processos fotossintéticos naturais ocasionando prejuízos incalculáveis a médio e longo prazo, a toda biota aquática³²⁻³³. Sendo este um problema mundial, como o caso de Aleppo, na Síria, onde cerca de 250 indústrias de pequeno porte descarregam ao meio ambiente 4×10^6 m³ de efluentes por ano, que podem conter mais de 5 toneladas de corantes³⁴.

Em função de toda a problemática envolvendo efluentes, e particularmente corantes, as indústrias têxteis devem se responsabilizar pela procura e aplicação de tecnologias que minimizem o impacto ambiental causado pelos seus resíduos, de maneira a contribuir com a preservação do meio ambiente.

2.2 PROCESSOS CONVENCIONAIS PARA TRATAMENTO DE RESÍDUOS DA INDÚSTRIA TÊXTIL

As rotinas de remediação tipicamente utilizadas pela indústria têxtil de pequeno porte, envolvem processos de coagulação química, adsorção em carbono ativado e, menos freqüentemente, processos de ultrafiltração. Em indústrias de maior porte, os processos biológicos são utilizados preferencialmente, em função do seu baixo

custo. Contudo, os corantes não são eficientemente degradados por sistemas biológicos tradicionais, sendo removidos, principalmente, por adsorção na biomassa que conforma o lodo^{32,35}.

As técnicas de remediação fundamentadas em processos de coagulação, seguidas de separação por flotação ou sedimentação, apresentam uma elevada eficiência na remoção de material particulado. A remoção de cor e compostos orgânicos dissolvidos, no entanto, mostra-se deficiente. Os processos de adsorção em carbono ativado apresentam uma eficiência significativamente maior. No entanto, em função da superfície química do carbono ser positiva, a adsorção de corantes de caráter catiônico é uma limitação muito importante²¹. Processos de separação molecular, fundamentados na utilização de membranas, podem ser bastante eficientes, no entanto, a completa remediação deste tipo de efluentes implica a utilização de processos de ultra ou nano filtração³⁶ economicamente inviáveis para o tratamento de grandes volumes. Além das desvantagens aqui assinaladas, é importante salientar que todos os processos anteriormente citados correspondem a sistemas não-destrutivos, embora o volume dos resíduos possa ser significativamente diminuído, a disposição final das fases sólidas continua sendo um problema de difícil solução^{33,37}.

Em função destes inconvenientes, existe uma certa predileção pela utilização de processos que realmente possam degradar as espécies de interesse. Dentro do contexto destes processos destrutivos, cabe aos processos biológicos um lugar de destaque, principalmente em função da relativa facilidade encontrada na implementação de sistemas que operem em grande escala. Em geral, na indústria têxtil os processos de remediação estão fundamentados na operação de sistemas físico-químicos de precipitação-coagulação, seguidos de tratamento biológico *via*

sistema de lodos ativados. O sistema apresenta uma eficiência relativamente alta, permitindo a remoção de aproximadamente 80% da carga de corantes.

Infelizmente, o problema relacionado com o acúmulo de lodo torna-se crítico, uma vez que o teor de corantes adsorvidos é bastante elevado^{32,38}, inviabilizando seu reaproveitamento, como por exemplo em adubos agrícolas³⁹, além de que variações na composição do efluente (cargas de choque) pode levar a destruição do sistema^{14,22}.

Segundo DELÉE e colaboradores, além da carga tóxica dos corantes, os metais pesados, sulfeto, sais, ácidos e álcalis presentes nos efluentes têxteis são potencialmente inibitórios aos microorganismos presentes nos lodos⁴⁰.

Em relação a tratamentos em lagoas aeradas, considerando-se a necessidade de alta estabilidade dos corantes em contato com uma série de influências físico-químicas, não surpreende a alta resistência dos corantes a ação dos microorganismos, não sendo biodegradados no curto prazo de retenção dos processos de tratamento aeróbios⁴¹.

Segundo VANDEVIVERE²⁰, apenas poucos corantes azo podem ser degradados aerobicamente. O grau de estabilidade dos azo corantes sob condições aeróbias é proporcional a complexidade estrutural da molécula. Enquanto o C.I. Acid Orange 7 é aerobicamente biodegradável, o derivado 2'-metil C.I. Acid Orange 8 tem a sua biodegradabilidade significativamente reduzida.

2.3 NOVAS TENDÊNCIAS NO TRATAMENTO DE RESÍDUOS

Dentre as novas tendências para o tratamento de resíduos, os Processos Oxidativos Avançados (POAs) ocupam um lugar de destaque, principalmente em

função da sua elevada capacidade de degradação em tempos relativamente pequenos. Esta característica faz com que os POAs apresentem um interessante potencial para a degradação de inúmeras espécies de relevância ambiental, proporcionando condições para o desenvolvimento sem agressões ao meio ambiente⁴².

POA é definido como um processo de oxidação em que radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$) são gerados para atuar como principal agente oxidante. Devido a alta reatividade destes radicais, os processos mostram-se muito pouco seletivos, permitindo a degradação de uma grande variedade de compostos orgânicos. Uma das suas principais vantagens está representada pela possibilidade de permitir a completa mineralização dos substratos de interesse, com formação de dióxido de carbono, água e sais inorgânicos⁴³. O poder oxidante do radical hidroxila somente é superado pelo do flúor, como pode ser visto nos antecedentes apresentados na tabela 1.

TABELA 1 - POTENCIAIS DE OXIRREDUÇÃO DE ALGUNS AGENTES OXIDANTES.

Reação redox	E° (NHE), Volt (25°C)	Referência
a) $\text{F}_2 + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{F}^-$	2,87	44
b) $\cdot\text{OH} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{OH}^-$	2,80	45
c) $\text{O}_3 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	2,07	44
d) $\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$	1,78	44
e) $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	1,51	44
f) $\text{Cl}_2 + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Cl}^-$	1,36	44
g) $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Cr}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O}$	1,33	44

Os processos oxidativos avançados podem ser divididos em sistemas heterogêneos e homogêneos, com ou sem auxílio de radiação como apresentado na tabela 2. A escolha do processo adotado deve levar em conta a natureza química dos poluentes, a sua concentração e parâmetros físico-químicos como pH e cor.

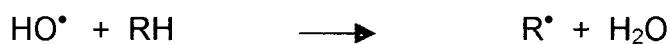
TABELA 2 - SISTEMAS TÍPICOS DE PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS

Sistemas Homogêneos	Com radiação O ₃ /UV H ₂ O ₂ /UV Ultra Som (US) H ₂ O ₂ /US UV/US H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ /UV (Foto Fenton)
	Sem radiação O ₃ / H ₂ O ₂ O ₃ /OH ⁻ H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ (Fenton)
Sistemas Heterogêneos	Com radiação TiO ₂ /O ₃ /UV TiO ₂ /H ₂ O ₂ /UV
	Sem radiação Eletro-Fenton

FORNTE: DANIEL, L. A. 2001.⁴⁵

Todos os processos mencionados na tabela acima, têm como principal propósito a formação de radicais hidroxila (*OH), sendo que as principais reações com compostos orgânicos podem ser classificadas por três mecanismos diferenciados:

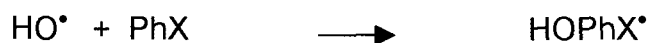
a) Abstração de prótons



b) Transferência eletrônica



c) Adição radicalar



Nas últimas duas décadas um grande volume de pesquisas envolvendo Processos Oxidativos Avançados foram desenvolvidas, principalmente focando a

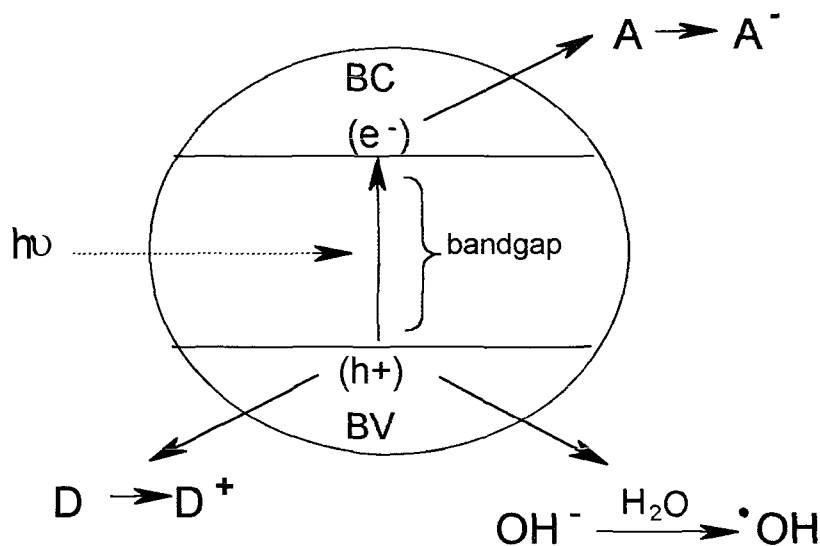
degradação de compostos recalcitrantes. PÉREZ e colaboradores⁴⁶ apresentam uma avaliação econômica dos POAs, quando utilizados em novas propostas para o tratamento de efluentes da indústria papelreira, observando que o custo envolvendo processos de fotocatalise é muito inferior ao da ozonização, porém o rendimento da reação é melhorado em processo combinado de fotocatalise e ozônio.

2.3.1 Fotocatalise Heterogênea

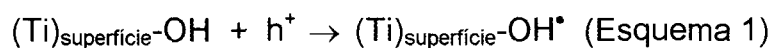
A degradação de compostos orgânicos através de fotocatalise heterogênea, assim como os princípios que fundamentam o processo, têm sido bastante documentados⁴⁷⁻⁵¹. MILLS e HUNTE, em uma revisão ampla sobre a utilização de semicondutores em fotocatalise, mostram que o interesse por este tema é intenso e crescente. Desde 1981, mais de 2000 publicações foram divulgadas⁵².

Conforme representado na figura 2, quando um semicondutor é exposto a luz, e a energia dos fótons incidentes for igual ou maior do que a energia do seu "band-gap" (diferença de energia da extremidade superior da BV e extremidade inferior BC), este é elevado a um estado eletronicamente excitado, com a promoção de um elétron da banda de valência para a banda de condução, gerando um par elétron-lacuna (e^-/h^+). As características oxidantes do radical hidroxila gerado por reação da lacuna (esquema 1), e o caráter fortemente oxidante da própria lacuna, fazem com que as moléculas orgânicas adsorvidas na superfície da partícula do catalisador possam ser oxidadas até completa mineralização.

FIGURA 2 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DOS PRINCÍPIOS DA FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA



A - Espécie aceptora; D - Espécie doadora



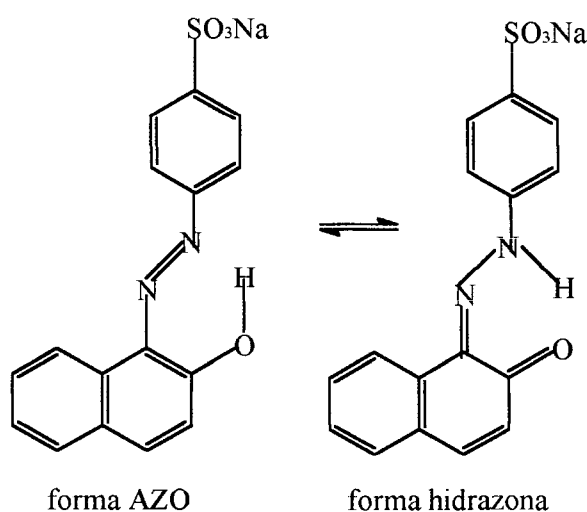
FONTE: KUNZ, A., et al., 2002.¹⁴

Os mecanismos envolvidos na mineralização da matéria orgânica com a utilização de semicondutores têm sido muito discutidos, havendo controvérsias entre os pesquisadores, principalmente quanto ao início da reação, se diretamente com a lacuna foto gerada ou através do radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$)⁵³, devido a alta reatividade dos radicais hidroxila gerados, há um consenso de que as reações ocorrem na superfície do semicondutor. Em geral, admite-se que o número de radicais que participam das reações é muito grande, tornando complexa a elucidação exata dos mecanismos envolvidos.

Muitas publicações destacam a possível formação de intermediários mais tóxicos do que os produtos iniciais, sendo esta uma preocupação no meio acadêmico, STYLIDI e colaboradores reportam os intermediários formados em um estudo de degradação fotocatalítica do corante azo Acid Orange 7, (fig. 3), utilizando

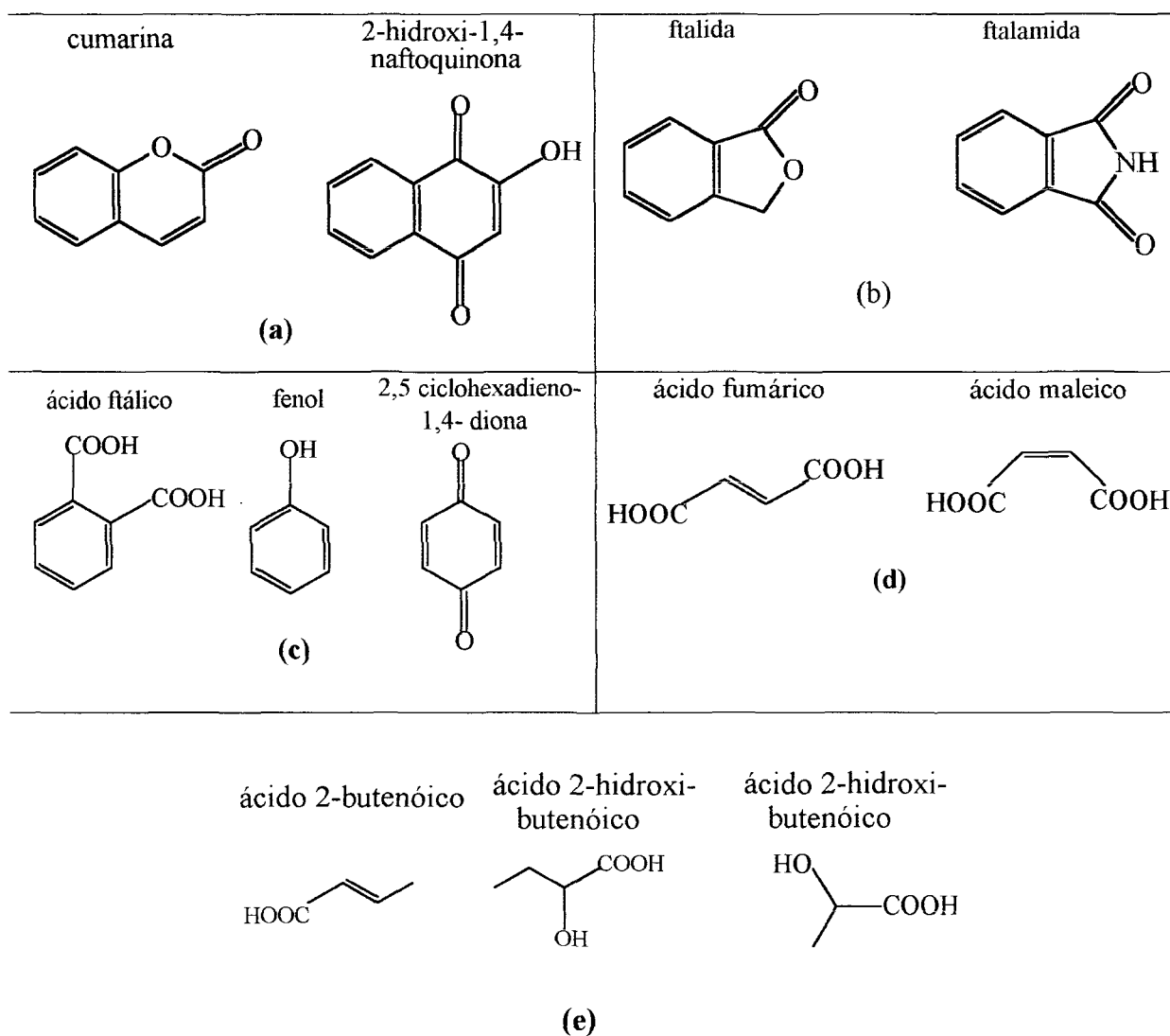
suspensão de TiO_2 e indução por luz solar simulada, monitorado em um período de 24 horas⁵⁴. Nas primeiras horas de irradiação, surgiram vários subprodutos, de degradação primária, identificados por espectroscopia CG/MS, como grupos naftaleno e cumarina (fig. 4a), em seguida intermediários aromáticos, contendo anéis de 6 e 5 átomos, como anidrido ftálico e ftalida, e picos de ftalamida. (fig. 4b), estes grupamentos originaram, posteriormente fragmentos ácidos, estando presentes também compostos como fenol e 2,5-ciclohexadieno-1,4-diona (fig. 4c). Ácidos alifáticos, como succínico, fumárico, maleico e malônico (fig. 4d) aparecem após 5 horas e aumentam sua concentração até 10 horas. Ácidos monocarboxílicos, como ácido 2-butenóico, 2-hidroxitbutanóico são também observados neste período (fig. 4e). Os ácidos alifáticos estão presentes até 16 horas de irradiação, compostos com peso molecular cada vez menores culminam em produtos de degradação final como CO_2 , H_2O e íons inorgânicos, como sulfato, nitrato e amônia.

FIGURA 3 – REPRESENTAÇÃO DAS FORMAS EM SOLUÇÃO DO ACID ORANGE 7.



FONTE: STYLIDI, M. et al., 2002.⁵⁴

FIGURA 4 – INTERMEDIÁRIOS DE REAÇÃO DE DEGRADAÇÃO DO ACID ORANGE 7



FONTE: STYLIDI, M. et al., 2002.⁵⁴

A utilização de processos fotoquímicos na remediação de efluentes da indústria têxtil é pouco freqüente⁵⁵. Entretanto, vários estudos de degradação fotoquímica de corantes isolados e surfactantes sugerem que a utilização de TiO₂ e radiação ultravioleta pode ser um processo bastante viável para a degradação destes efluentes⁵⁶⁻⁶¹, ou pelo menos, para formar parte de um processo de descoloração final.

Embora a eficiência dos processos fotoquímicos seja bastante superior aos métodos biológicos tradicionais, a sua aplicação em escala industrial é discutida, principalmente em função de desvantagens como^{2,62}:

- dificuldade na penetração da radiação num meio que contém uma fina suspensão de partículas opacas. O que implica em baixo rendimento do processo;
- dificuldade na remoção dos fotocatalisadores, uma vez terminado o processo;
- necessidade de agentes seqüestrantes de elétrons (tipicamente oxigênio), para favorecer o processo de separação de cargas e aumentar o tempo de vida do par elétron-lacuna.

Em função destes inconvenientes, muitas alternativas que tendem a melhorar ainda mais o desempenho dos fotocatalisadores estão sendo testadas. Dentre os inúmeros trabalhos realizados com este propósito, é possível identificar uma linha de pesquisa particularmente importante, relacionada com a utilização de processos fotoquímicos, eletroquimicamente assistidos⁶³.

2.3.2 Processos Eletroquímicos

Por décadas a tecnologia eletroquímica tem contribuído com sucesso para a proteção do meio ambiente, especialmente na purificação de metais pesados dissolvidos⁶⁴, e na destruição de poluentes orgânicos⁶⁵. Em função da sua alta eficiência e simplicidade operacional, estes processos têm sido bastante utilizados na implementação de sistemas de tratamento de resíduos industriais⁶⁶, visando

principalmente a purificação e reutilização da água⁶⁷⁻⁶⁸. O processo apresenta ainda, elevada eficiência na remoção de cor e na degradação de alguns substratos recalcitrantes⁶⁹ como cianeto, EDTA e anilina. Uma interessante revisão sobre processos eletroquímicos e meio ambiente foi publicada por Rajeshwar⁷⁰ e por Trasatti⁶⁵, com enfoque em eletrocatalise.

Segundo ROBINSON, a destruição eletroquímica é uma técnica relativamente nova, a qual teve desenvolvimento por volta de 1990. Existem vantagens significativas na sua utilização em rotinas para remoção da cor, principalmente devido ao pouco ou nenhum consumo de reagentes, à escassa produção de lodo e ao custo comparável com outros procedimentos de caráter químico²².

Dois diferentes mecanismos podem ser distinguidos para a oxidação orgânica. Oxidação direta, que ocorre em eletrodos eletrocatalíticos (platina), e oxidação eletroquímica indireta, *via* mediador, os quais se fixam na superfície do ânodo, onde são continuamente gerados.

No caso da oxidação indireta, a reação ocorre com espécies que são geradas eletroquimicamente e que são capazes de oxidar os poluentes orgânicos da solução. Algumas espécies com forte poder oxidante têm sido detectadas nos processos eletroquímicos, ou deliberadamente produzidas³⁹.

- **Oxidação anódica direta**

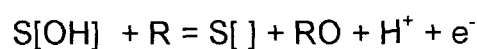
Para a oxidação direta no ânodo, duas propriedades são requeridas: alto sobrepotencial de oxigênio e estabilidade a corrosão.

A oxidação anódica de moléculas orgânicas assume três etapas principais:

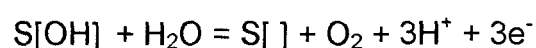
- 1) Descarga da água formando uma espécie hidroxila adsorvida no ânodo:



- 2) A hidroxila adsorvida é o “estado ativado” da água na reação de transferência de oxigênio para a molécula orgânica R:



- 3) Co-evolução de O₂ por oxidação da água diminuindo a eficiência da corrente:



O fenol e seus derivados têm sido exemplo de muitos estudos de oxidação eletroquímica, além de outras aplicações envolvendo o tratamento de efluentes de destilarias, corantes, compostos aromáticos, álcoois, entre outros.

Na oxidação de azo corantes, junto com a produção de CO₂, N₂ e sulfato de sódio, podem ser formados ésteres aromáticos, fenóis, ácidos carboxílicos alifáticos, hidrocarbonetos cíclicos e alifáticos e aminas aromáticas. Na presença de cloro, a oxidação dos azo corantes ocorre principalmente por formação de “cloro ativo”.

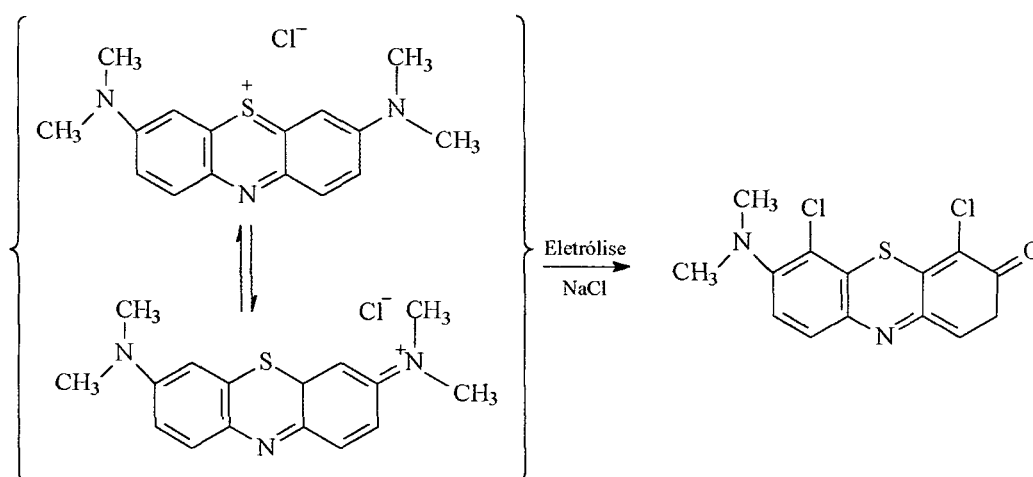
- **Oxidação indireta**

Dos oxidantes eletroquimicamente gerados, os mais utilizados correspondem a cloro e hipoclorito, peróxido de hidrogênio, ozônio, peroxodissulfato e reagente Fenton.

O uso de íons metálicos com alto poder de oxidação como Ag(II) e Co(III), podem oxidar completamente compostos orgânicos. Este sistema, freqüentemente chamado de oxidação por meio indireto, foi desenvolvido para tratamento de compostos orgânicos perigosos, na presença de pequena quantidade de água, onde o oxidante é continuamente gerado eletroquimicamente no ciclo fechado⁶⁸.

DONALDSON e colaboradores estudaram a oxidação anódica de corantes modelos, caracterizando intermediários não coloridos formados no decorrer do processo. Na eletrólise do azul de metileno, na presença de cloreto de sódio, a formação de sete compostos intermediários neutros foi observada, e o intermediário de maior porcentagem foi isolado como um cristal sólido e caracterizado (fig. 5). O trabalho reporta rápida descoloração da amostra, mas escassa redução do sinal correspondente a estruturas aromáticas⁷¹.

FIGURA 5 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DO COMPOSTO FORMADO PELA ELETRÓLISE DO AZUL DE METILENO EM CLORETO DE SÓDIO



FONTE: DONALDSON, J.D., et al., 2002.⁷¹

2.3.3 Processos Fotoeletroquímicos

Na década de 70, FUJISHIMA e HONDA propuseram a utilização de um cristal de TiO_2 (rutilo) como fotoânodo, para a decomposição fotoeletroquímica de água⁷². A partir deste trabalho, vários estudos relacionados com a oxidação fotoeletroquímica de poluentes têm sido reportados⁷³⁻⁷⁵.

Várias das desvantagens da Fotocatálise Heterogênea associadas ao uso de finas suspensões de semicondutor podem ser contornadas com a utilização de

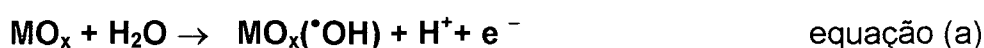
um fotocatalisador suportado (eletrodo). Adicionalmente, a aplicação de um potencial anódico externo pode contribuir significativamente com o processo de degradação, primeiro porque maximiza o processo de separação de cargas, coletando os elétrons fotogerados e, paralelamente, porque favorece o surgimento de outras espécies de elevado poder oxidante (ex. H_2O_2)⁷⁶.

A configuração tradicional de um eletrodo consiste de um suporte, sendo os mais comuns titânio ou titânio platinizado, e sobre ele são depositados os catalisadores na forma de filmes finos de SnO_2 , TiO_2 ou ZnO , utilizando várias técnicas como: spray pirólise⁷⁷⁻⁷⁸, decomposição térmica⁷⁹, calcinação a laser⁸⁰ ou dip-coating⁸¹. Com o objetivo de aumentar a condutividade do SnO_2 , os óxidos metálicos mais utilizados são: Sb_2O_3 ⁸², RuO_2 ⁸³, Mn_2O_3 ⁸⁴ e Cr_2O_3 ⁸⁵⁻⁸⁶. No caso do TiO_2 , utiliza-se Fe_2O_3 como dopante para inibir a recombinação dos portadores de carga na superfície⁸⁷ e ZnO para aumentar a eficiência na remoção da cor em corantes têxteis⁸⁸. No caso do ZnO , a utilização de CaO como dopante aumenta a atividade anti-bacteriana⁸⁹.

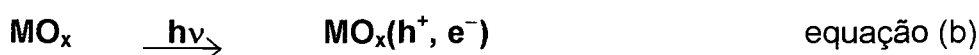
A eletro-oxidação de compostos orgânicos pode ocorrer direta ou indiretamente. No caso do substrato ser oxidado diretamente na superfície do eletrodo, a reação envolve a transferência direta de elétrons ou ainda a atuação de radicais que estão adsorvidos na superfície do eletrodo. No caso de *via* indireta, a reação ocorre com espécies que são geradas eletroquimicamente e que são capazes de oxidar os poluentes orgânicos em solução. Admite-se que a degradação de compostos orgânicos é favorecida pela alta reatividade do radical $\cdot\text{OH}$, adsorvido na superfície do óxido de rutênio⁹⁰.

Eletrodos de óxidos de metal são chamados de “ativos” ao levar a oxidação direta (ex. SnO_2 e RuO_2) e “inertes” ou “não-ativos” (ex. TiO_2), quando usados em oxidações indiretas^{91,92}.

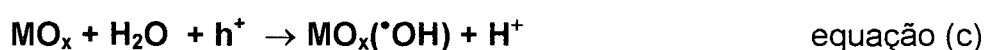
As principais reações envolvidas em um processo fotoeletrolítico genérico, são mostradas no esquema apresentado na figura 6. Na eletrólise, a descarga de moléculas de água na superfície do ânodo de óxido metálico (MO_x), forma radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$) que são fisicamente adsorvidos, conforme figura 6 A, equação (a).



A incidência de radiação ($h\nu$) sobre a superfície do filme semiconductor, leva a formação do par elétron/lacuna com a promoção de elétrons para a banda de condução, como mostrado na equação (b).



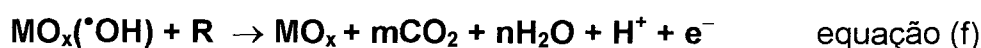
A lacuna formada (h^+) possibilita a descarga anódica da água, de acordo com o processo representado na equação (c).



Os radicais hidroxila adsorvidos no óxido podem transformar-se em óxidos superiores promovendo a oxidação gradativa, conforme figura 6B, processos (d) e (e).

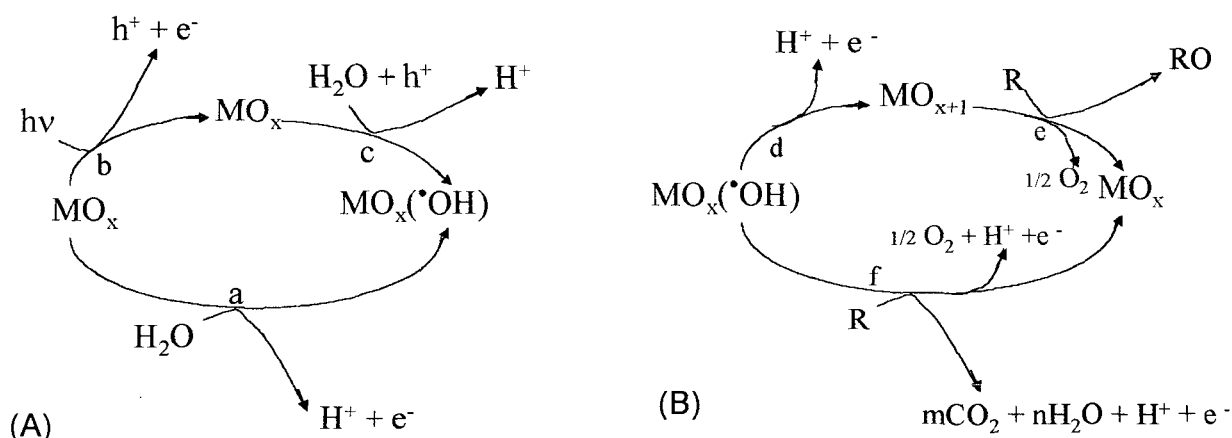


Ou, podem também oxidar compostos orgânicos (R) diretamente, como mostra o processo (f).



As equações (e) e (f) ocorrem com simultânea evolução de oxigênio.

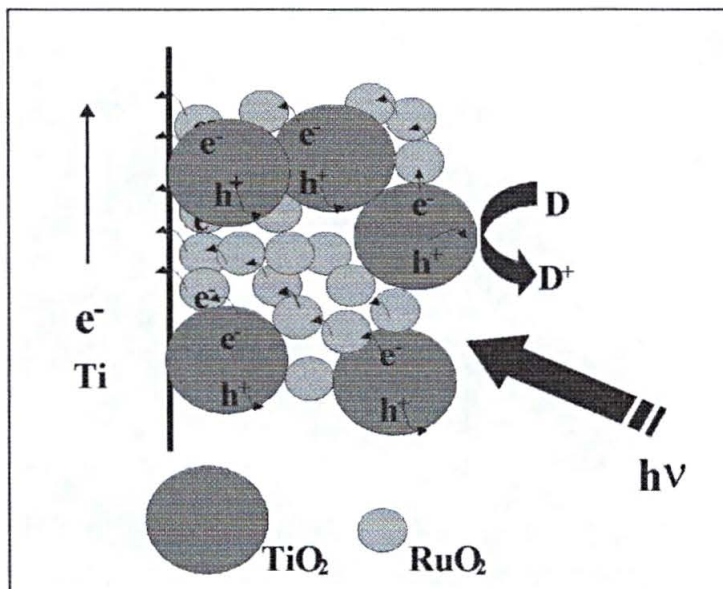
FIGURA 6 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DAS REAÇÕES DE OXIDAÇÃO NO PROCESSO FOTOELETROQUÍMICO.



FONTE: PELEGRINI, R. et al., 2002.⁹³

Em estudo de degradação de corantes reativos, Pelegrini e colaboradores⁹⁰, reportam a existência de um importante efeito sinérgico entre os processos foto e eletroquímico, utilizando eletrodos de titânio modificados com óxido de rutênio. Dentre outros resultados, é reportada a completa descoloração de uma solução aquosa de um corante reativo e mineralização superior a 50%, em tempos de reação de 120 min. Tal efeito é explicado em termos de favorecimento do processo de separação de cargas, e conseqüentemente aumento do tempo de vida da lacuna. Em teoria, as lacunas podem ser preservadas graças a migração preferencial para a superfície do TiO_2 , enquanto que os elétrons são descarregados eletroquimicamente e coletados *via* RuO_2 ⁹⁴ (fig. 7).

FIGURA 7 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA SEPARAÇÃO DE CARGAS FOTOINDUZIDA EM UM FILME SEMICONDUTOR COMPOSTO



FONTE: VINODGOPAL, K. et al., 1996. (Adaptada).⁹²

NOTA: a representação dos óxidos na figura não está em escala, tamanho ou proporção reais.

Nos processos eletroquímicos e fotoeletroquímicos, a configuração do eletrodo tem papel fundamental uma vez que, quando utilizados na forma de filmes finos ou espessos, acarretam perdas ôhmicas do potencial aplicado, devido a oxidação do substrato (suporte) e conseqüente redução na condutividade elétrica do mesmo. Para contornar estes problemas algumas novas propostas têm surgido, dentre as que destacam a utilização de eletrodos monolíticos, não suportados, porosos e com elevada área de superfície. Normalmente estes eletrodos são preparados por impregnação de espumas poliméricas (poliuretano) com barbotinas cerâmicas (suspensão aquosa de óxidos) contendo a maior concentração possível de sólidos⁹⁵⁻⁹⁶. Para isto, há necessidade de estudos reológicos da barbotina contendo o semicondutor, de maneira a encontrar condições que permitam a obtenção de suspensões concentradas e ao mesmo tempo fluídas (defloculadas), capazes de impregnar as espumas poliméricas criando poros interconectados.

Embora este tipo de material apresente um grande potencial de aplicação em processos fotocatalíticos, principalmente eletroquimicamente assistidos, não existe na literatura recente qualquer menção a sua utilização em processos fotoquímicos orientados à degradação de espécies químicas de relevância ambiental.

3 OBJETIVOS

O principal objetivo deste trabalho consiste em avaliar as potencialidades do processo fotoeletroquímico, em relação à sua capacidade para degradação de corantes reativos e remediação de efluentes da indústria têxtil.

Interessa, em primeiro lugar, desenvolver um sistema instrumental que permita a aplicação deste tipo de processos em escala de bancada. Posteriormente, objetiva-se otimizar o sistema em estudo, utilizando-se um corante reativo como substrato padrão. Na seqüência, a eficiência do processo será avaliada, utilizando-se uma mistura de corantes freqüentemente utilizados pela indústria têxtil, em operações de tingimento de fibras. Finalmente, e já conhecidas as principais características do processo em estudo, objetiva-se avaliar a sua eficiência em relação à remediação de efluentes oriundos do processo de beneficiamento de fibras têxteis.

4 PARTE EXPERIMENTAL

4.1 REAGENTES E INSUMOS

Os corantes Azul Reativo 19, Preto Reativo 5, Amarelo Reativo 2 e Laranja Reativo 16 (todos Aldrich), foram utilizados sem nenhum tratamento de purificação prévio, na forma de soluções aquosas de 50, 100 e 200 mg.L⁻¹. A estrutura química destes corantes é apresentada na figura 8.

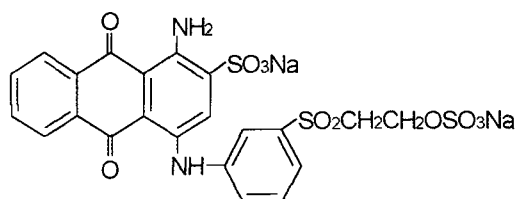
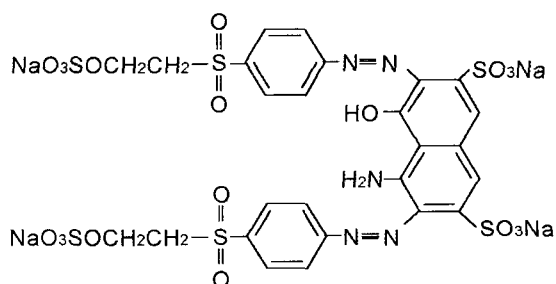
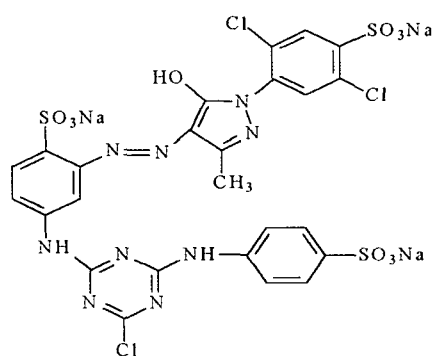
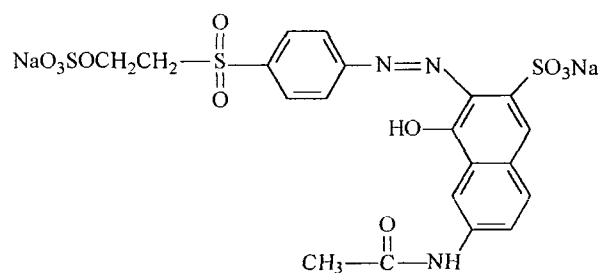
Outros reagentes de uso comum (ácidos, bases e sais) foram de grau analítico P.A.

O efluente têxtil foi fornecido por uma indústria têxtil da região de Joinville (Santa Catarina). A denominação “bruto” foi utilizada para identificar o efluente que não foi submetido a nenhum tipo de tratamento, enquanto que a denominação “tratado” refere-se a um efluente que foi submetido, na própria indústria, a uma seqüência de tratamento físico-químico e biológico. Estes resíduos foram armazenados em geladeira (temperatura de aproximadamente 6°C) e utilizados após remoção do material particulado por filtração em funil de Buchner.

O cátodo de Ti metálico expandido (Tela), foi cedido pela Titânio do Brasil Ltda.

O ânodo comercial tipo ADE[®] (placa de Ti/Ru₃₀Ti₇₀O₂) foi fornecido pela De Nora do Brasil Ltda.

FIGURA 8 - ESTRUTURA QUÍMICA DOS CORANTES EM ESTUDO

**Azul QR19 – (Antraquinona)****Preto Reativo 5 (Diazo)****Amarelo Reativo 2 (Monoazo)****Laranja Reativo 16 (Monoazo)**

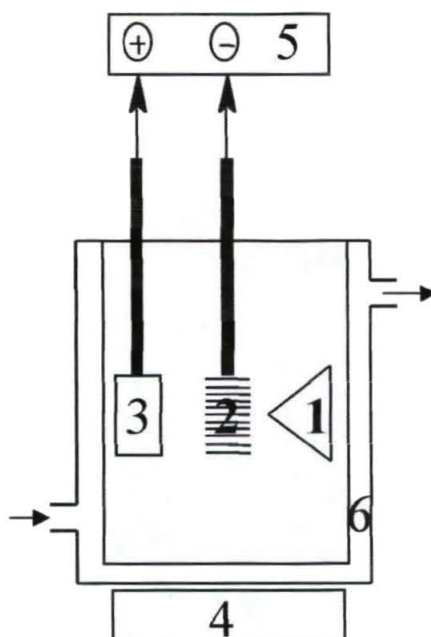
4.2 METODOLOGIA

4.2.1 Primeira Fase - Eletrodo Retangular

Na primeira fase dos trabalhos envolvendo o eletrodo tipo ADE[®], foi utilizado um reator de 250 mL de capacidade, equipado com sistema de agitação magnética e refrigeração por água. Radiação ultravioleta foi proporcionada por uma lâmpada a vapor de mercúrio de 125 W (Philips[®]), sem o bulbo protetor, inserida na solução por meio de um tubo de quartzo. O sistema de eletrodos, constituído por uma placa de Ti/Ru₃₀Ti₇₀O₂ (ânodo) e uma tela de titânio (cátodo), esta última inserida entre a lâmpada e o ânodo, foi conectado a uma fonte de tensão estabilizada EMG18131. Ambos eletrodos apresentaram um formato retangular com área do ânodo de aproximadamente 10 cm². A corrente aplicada foi mantida constante em valores próximos a 100 mA (potencial aplicado entre 3,5 e 5 V com os corantes modelo e 8,0 e 7,5 V com o efluente bruto), o que permitiu uma densidade de corrente de 10 mA.cm⁻².

Uma representação esquemática do sistema é apresentado na figura 9. Nas figuras 10 e 11, apresentam-se fotografias dos eletrodos e do reator em funcionamento, respectivamente.

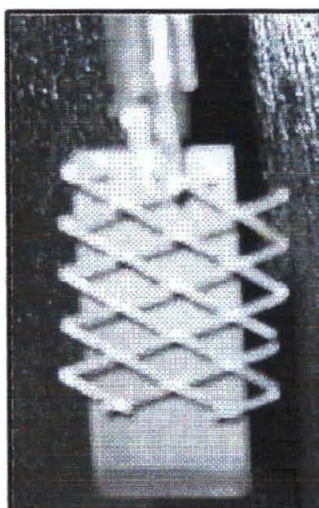
FIGURA 9 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DO REATOR FOTOELETROQUÍMICO, COM OS ELETRODOS RETANGULARES



FONTE: PELEGRINI, R., et al., 2000. (Adaptada)⁷⁴

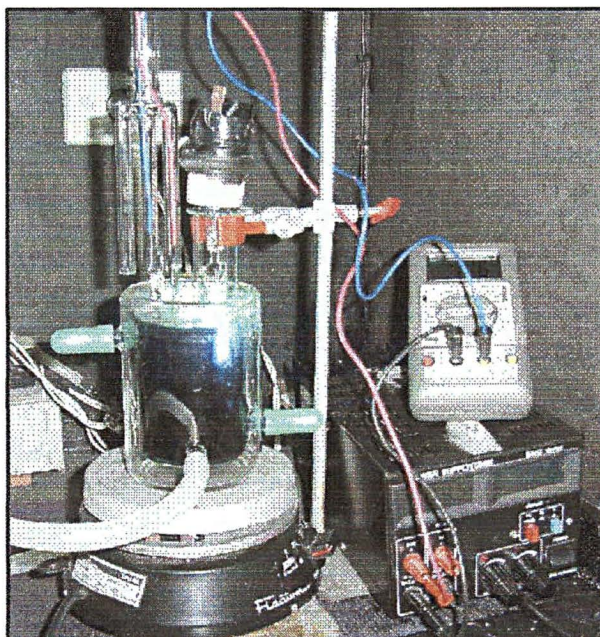
NOTA: (1) Lâmpada UV; (2) Cátodo (grade); (3) Ânodo (eletrodo semiconductor); (4) Agitador magnético; (5) Fonte; (6) Corpo de vidro com circulação de água.

FIGURA 10 - FOTOGRAFIA DOS ELETRODOS RETANGULARES



FONTE: A autora

FIGURA 11 - FOTOGRAFIA DO REATOR COM ELETRODO RETANGULAR EM FUNCIONAMENTO



FONTE: A autora

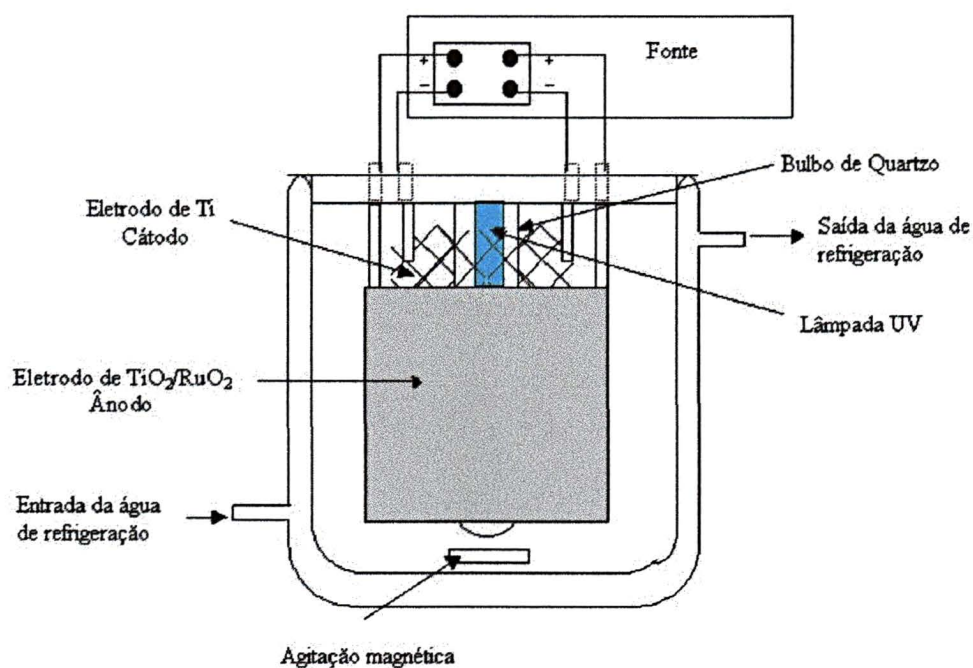
4.2.2 Segunda Fase - Eletrodo Circular

Na segunda fase, desenvolveu-se um reator de maior capacidade (800 mL). Os eletrodos foram produzidos em formato circular e arranjados concentricamente, com a lâmpada a vapor de mercúrio inserida no centro do reator e distância entre os eletrodos de 1cm.

Desta vez, a placa de $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$ apresentou uma área irradiada de aproximadamente 138 cm^2 , a densidade de corrente foi mantida em 10 mA.cm^{-2} , sendo aplicado uma corrente de 1,38 A.

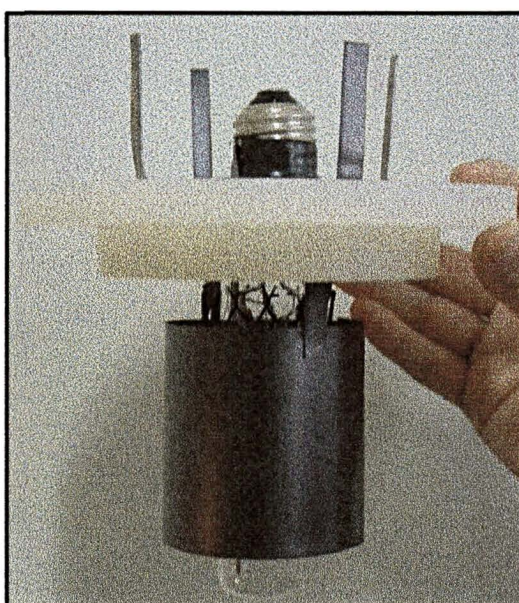
Uma representação esquemática do sistema é apresentado na figura 12. Nas figuras 13 e 14, apresentam-se fotografias dos eletrodos e do reator em funcionamento, respectivamente.

FIGURA 12 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DO REATOR FOTOELETROQUÍMICO, COM OS ELETRODOS CIRCULARES



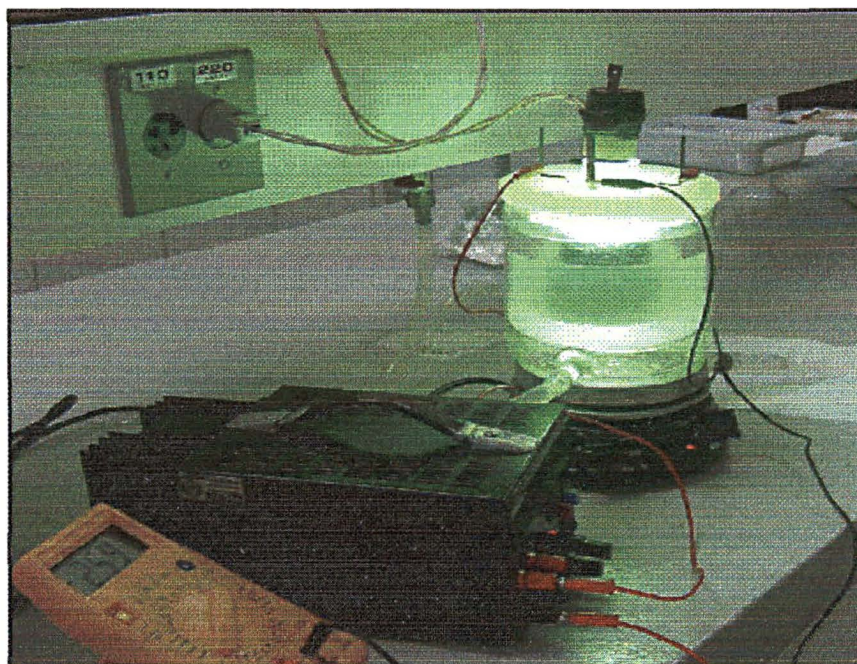
FONTE: ZAMORA, P.P. e PACHECO, J. R., (desenho).

FIGURA 13 - FOTOGRAFIA DOS ELETRODOS CIRCULARES



FONTE: A autora

FIGURA 14 - FOTOGRAFIA DO REATOR COM ELETRODO CIRCULAR EM FUNCIONAMENTO



FONTE: A autora

4.2.3 Tratamentos

Nos estudos envolvendo fotólise, apenas a lâmpada foi inserida no centro da solução. Na fotocatalise heterogênea, a placa de $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$ foi exposta à radiação da lâmpada, sem fluxo de corrente pelo sistema. No sistema eletroquímico, a placa de $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$ funcionou como ânodo e a tela de titânio como cátodo, sistema este alimentado pela fonte externa. Finalmente, os processos fotoeletroquímicos foram estudados em idêntica configuração, desta vez em conjunto com a radiação emitida pela lâmpada.

Alíquotas foram coletadas em intervalos adequados e submetidas a controle analítico, envolvendo determinações de: descoloração, demanda química de oxigênio (DQO), concentração de cloretos e toxicidade aguda.

Estudos preliminares de otimização foram realizados com o corante azul QR 19 como substrato padrão, utilizando-se sistemas de planejamento fatorial de experimentos. Para verificar a potencialidade do processo, estudos posteriores foram realizados com uma mistura contendo os 4 corantes em estudo. Finalmente, os processos otimizados foram utilizados no tratamento de efluentes têxteis, incluindo os dois tipos em estudo (bruto e tratado).

4.3 CONTROLE ANALÍTICO

4.3.1 Caracterização do Eletrodo

4.3.1.1 Difração de raios-X

Para a caracterização dos óxidos depositados na placa de titânio foi empregada a difratometria de raio-X, utilizando-se um equipamento RIGAKU com fonte de cobalto ($k\alpha_1=1,7902$, 40 kV, tensão de 20 mA) e monocromador de grafite.

As medidas foram realizadas com velocidade de varredura de 1° min^{-1} , utilizando-se silício metálico como padrão de calibração interna.

As amostras foram analisadas na forma de pó, acondicionadas em placa de vidro neutro, e também sobre a própria placa de titânio.

Estas análises foram gentilmente realizadas pelo Professor Dr. Fernando Wypych (DQ-UFPR), utilizando a instrumentação disponível no Departamento de Física da UFPR.

4.3.1.2 Espectrometria de fluorescência de raios-X

A quantificação dos óxidos contidos no eletrodo foi realizada por Espectrometria de Fluorescência de Raios-X de Energia Dispersiva, utilizando-se um instrumento SHIMADZU, modelo EDX-700. As análises foram gentilmente realizadas pela Professora Dra. Maria Izabel M. S. Bueno (IQ-UNICAMP), empregando-se a técnica de parâmetros fundamentais.

4.3.1.3 Voltametria cíclica

A caracterização inicial do eletrodo de titânio modificado foi realizada pelo método voltamétrico, sob a gentil orientação da Professora Dra. Lucia H. Mascaro Sales (DQ-UFPR). As medidas foram realizadas em um Potenciostato MQPG, utilizando-se a placa de Ti/Ru $_{0,3}Ti_{0,7}O_2$ como eletrodo de trabalho, a tela de Ti como contra eletrodo e o eletrodo de Calomelano saturado como referência. A velocidade de varredura foi de $30 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$.

4.3.2 Eficiência dos Tratamentos

A eficiência das metodologias de tratamento propostas foram avaliadas em função dos parâmetros experimentais de descoloração por espectrofotometria no UV-VIS, demanda química de oxigênio, toxicidade aguda e cloretos. O pH e a condutividade foram verificados no início e final de cada tratamento.

4.3.2.1 Espectrofotometria UV-VIS

Os espectros de absorção na região do ultravioleta-visível (200 a 750 nm), foram obtidos em espectrofotômetro S-1150 SCINCO, utilizando-se cubetas de quartzo de 1 cm de caminho ótico.

4.3.2.2 Demanda química de oxigênio (DQO)

A determinação da demanda química de oxigênio, foi realizada de acordo com metodologia padrão Standart Methods 5220⁹⁷, onde o oxigênio equivalente da matéria orgânica é oxidado por íons crômio (VI) em meio ácido, na presença de catalisador de sulfato de prata.

4.3.2.3 Toxicidade aguda

A toxicidade aguda foi avaliada por meio de bio-ensaio, fundamentado no teste da *Artemia salina*, aplicado de acordo com procedimentos descritos por Meyer e colaboradores⁹⁸.

4.3.2.4 Cloretos

O teor de cloretos foi avaliado volumetricamente utilizando-se a técnica de Mohr, de acordo com procedimento padrão Standard Methods - 4500-Cl⁹⁷.

4.3.2.5 Determinação do potencial hidrogeniônico

Medições de pH foram realizadas com um potenciômetro Micronal, modelo B474, equipado com eletrodo combinado de vidro e Calomelano saturado. A calibração foi realizada com solução tampão de biftalato de potássio (pH 4) e tampão fosfato (pH 7).

4.3.2.6 Determinação da condutividade

A condutividade foi determinada com auxílio de um condutivímetro Meinsberg, modelo LF 37, com cela de condutividade LTG 1/22. A calibração foi realizada com soluções de KCl a 0,1 N (condutividade $12,9 \text{ mS.cm}^{-1}$) e 0,01 N (condutividade $1,41 \text{ mS.cm}^{-1}$).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 PREPARO DE ELETRODOS NÃO-SUPPORTADOS CONSTITUÍDOS DE ÓXIDO DE ZINCO

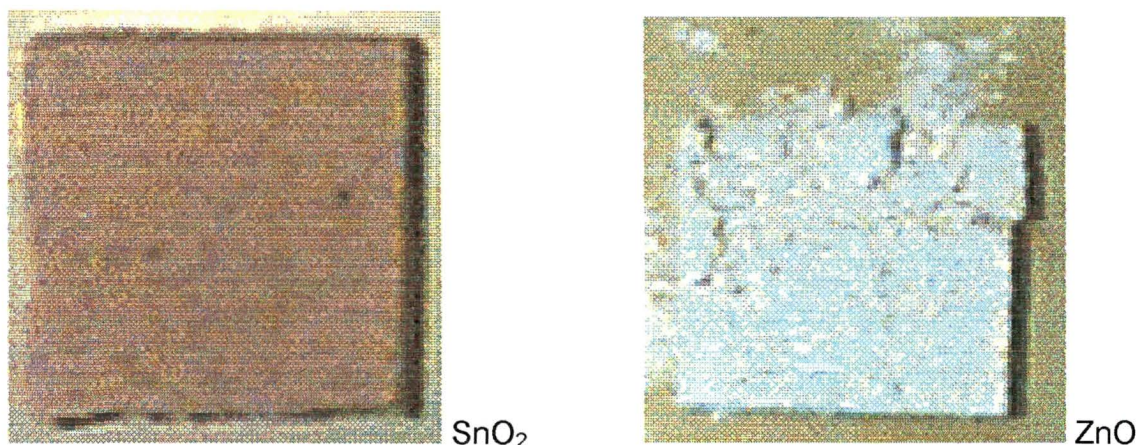
A proposta inicial deste projeto de pesquisa envolvia o desenvolvimento de corpos cerâmicos de óxido de zinco, os quais seriam utilizados como eletrodos não-suportados no sistema fotoeletroquímico em estudo. Contudo, os resultados obtidos não foram favoráveis, o que obrigou a uma modificação da proposta de trabalho, e estes serão brevemente discutidos, principalmente porque vários meses de trabalho foram investidos na sua execução.

Inicialmente, estudos reológicos visando a obtenção de uma suspensão fluída a base de ZnO foram realizados, com resultados altamente promissores. A barbotina obtida desta forma, contendo aproximadamente 80% de ZnO (m/m) e 1% de defloculante (poliacrilato de amônio), foi impregnada em esponjas comerciais de poliuretano, as quais foram posteriormente submetidas a decomposição térmica de acordo com procedimentos descritos na literatura⁹⁶. Embora esta metodologia permita a obtenção de monolitos de SnO₂ com elevada resistência mecânica, a mesma característica não foi reproduzida nos materiais a base de ZnO, sendo um dos motivos a falta de fornos adequados para a sinterização do material.

O ZnO puro não é um bom condutor, e estudos envolvendo dopagem com outros óxidos, apesar de melhorarem a condutividade do óxido de zinco, modificaram as características reológicas estudadas inicialmente. Inúmeras modificações foram introduzidas na rotina de preparo, sem, no entanto, significativas melhoras na propriedade mecânica dos eletrodos preparados a base de óxidos.

Na figura 15, apresentam-se fotografias de um corpo monolítico de SnO_2 e o resultado de algumas tentativas frustradas no preparo do material a base de ZnO .

FIGURA 15 - ELETRODOS POROSOS NÃO-SUPPORTADOS A BASE DE SnO_2 E ZnO .



FONTE: A autora

5.2 ESTUDOS ENVOLVENDO ELETRODOS DE FILME FINO DE $\text{TiO}_2/\text{RuO}_2$

Em função da impossibilidade de se produzir eletrodos não-suportados a base de ZnO , com propriedades físicas compatíveis com a proposta de trabalho, o mesmo foi redirecionado, desta vez utilizando-se eletrodos de filme fino constituídos por uma placa de titânio recoberta com mistura $\text{TiO}_2/\text{RuO}_2$ (proporção 70:30 m/m, respectivamente). Por se tratar de um material de origem comercial, gentilmente doado pelos fabricantes, não há disponibilidade da forma de produção. No entanto, em função de antecedentes da literatura⁹⁰, e experiências prévias do grupo de pesquisa, é possível supor que se trata de um filme de aproximadamente 2 μm de espessura, contendo TiO_2 principalmente na forma rutilo, o que pode ser verificado através da análise de difração de Raio-X.

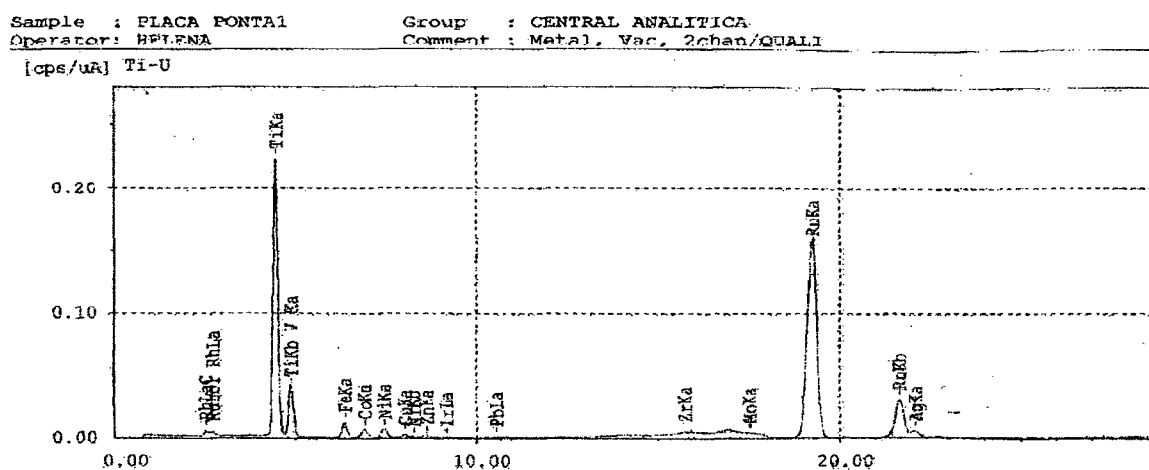
5.2.1 Caracterização do Eletrodo de $\text{TiO}_2/\text{RuO}_2$

5.2.1.1 Fluorescência de raios-X

A determinação da relação $\text{TiO}_2/\text{RuO}_2$ foi estabelecida a partir dos resultados conseguidos via análise por espectrometria de fluorescência de raios-X de energia dispersiva (fig. 16). A determinação foi realizada recorrendo-se ao sistema de parâmetros fundamentais, o qual, embora leve a obtenção de erros da ordem de 10%, apresenta a vantagem de prescindir de padrões de calibração. Por se tratar de uma matriz relativamente simples, o erro característico pode ser significativamente reduzido, o que torna o método bastante confiável.

Analisando-se em 3 pontos diferentes da placa (1 no centro e 1 em cada lateral), obteve-se um resultado compatível com as informações fornecidas pelo fabricante. Isto é, 70 % de Ti e 30% de Ru.

FIGURA 16 - ESPECTRO DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X CARACTERÍSTICOS DO ELETRODO DE TRABALHO

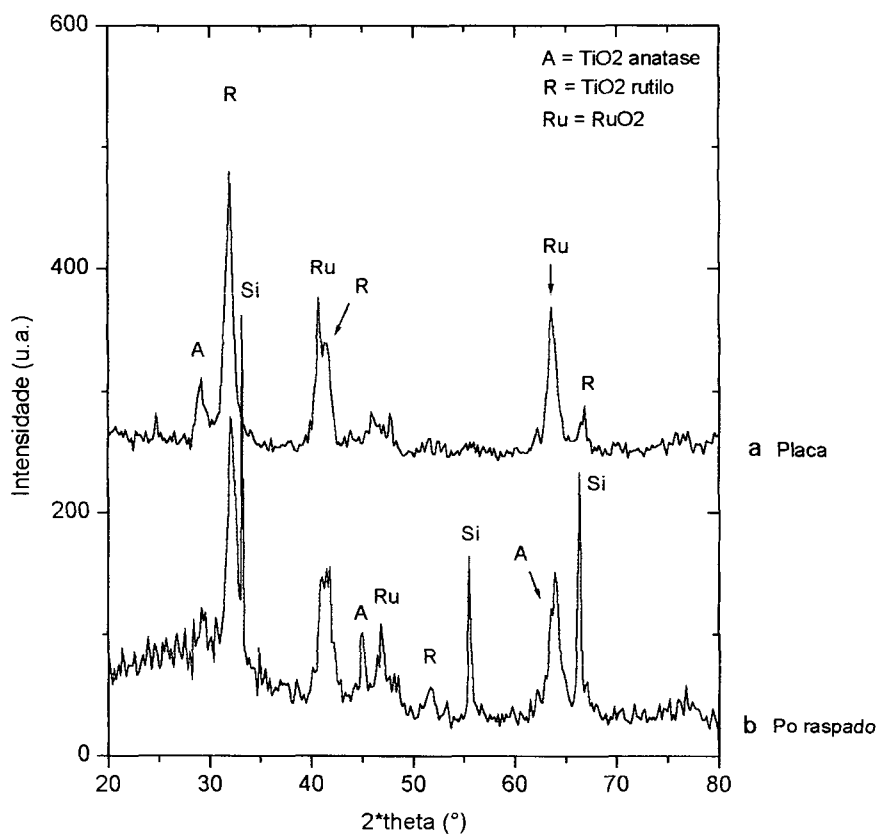


FONTE: BUENO, M. I. S. 2002.

5.2.1.2 Difração de raios-X

Uma vez que a atividade fotoquímica das diversas formas cristalinas do TiO_2 é bastante diferenciada, interessou verificar a natureza cristalina do eletrodo de trabalho, por difração de raios-X. A forma rutilo apresenta-se como forma predominante (fig. 17). Embora a forma anatase também esteja presente, a sua baixa proporção sugere uma baixa atividade do eletrodo em processos de fotocatalise heterogênea.

FIGURA 17 - ESPECTRO DE DIFRAÇÃO DE RAIOS-X CARACTERÍSTICOS DO ELETRODO DE TRABALHO

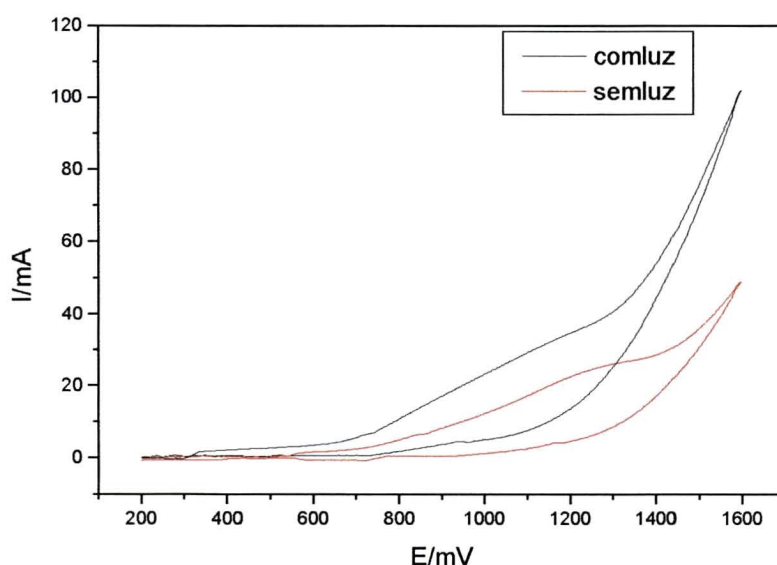


FONTE: WYPYCH, F. 2002.

5.2.1.3 Estudos eletroquímicos por voltametria cíclica

Para evidenciar a interação existente entre os processos eletroquímico e fotoquímico, estudos voltamétricos foram realizados na presença e ausência de radiação. Estes estudos, realizados na presença de uma solução aquosa de lignina sulfonato (fig. 18), demonstram que a incidência de radiação provoca um aumento de corrente, além de um deslocamento do potencial de evolução de oxigênio para valores menos positivos. Isto mostra um efeito de interação entre os processos envolvidos, o que confirma as observações reportadas por PELEGRINI⁹⁰.

FIGURA 18 - COMPORTAMENTO VOLTAMÉTRICO DO ELETRODO DE TRABALHO EM FUNÇÃO DA IRRADIAÇÃO

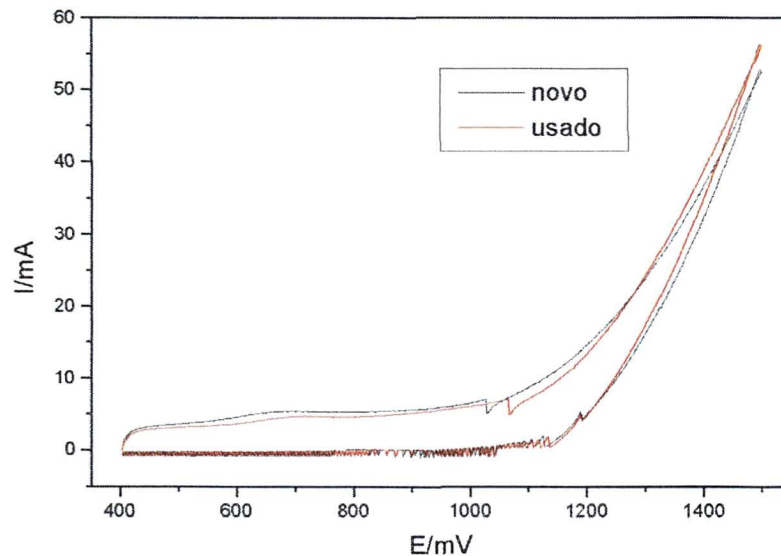


NOTA: Solução de lignina sulfonato a 2000 mg.L^{-1} , pH 11, eletrólito NaSO_4 $0,3 \text{ mol.L}^{-1}$, ET: placa de $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$ EA: tela de Ti, e ER: Calomelano, velocidade de varredura 30 mV.s^{-1} .

Alguns estudos visando avaliar a condutividade e a vida útil do eletrodo foram também realizados por voltametria cíclica. Os resultados (fig. 19), indicam que após 100 horas de uso não se manifestam alterações nas características de carga

do eletrodo, condizendo com estudos desenvolvidos por TRASATTI⁹⁹, onde Ânodos Dimensionalmente Estáveis utilizados na evolução de cloro possuem tempo de vida de mais de 10 anos.

FIGURA 19 - COMPORTAMENTO VOLTAMÉTRICO DO ELETRODO DE TRABALHO EM FUNÇÃO DO TEMPO DE USO



NOTA: Azul QR19 50 mg.L⁻¹, eletrólito NaSO₄ 0,3 mol.L⁻¹, ET: placa de Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,7}O₂, EA: tela de Ti
ER: Calomelano, velocidade de varredura 50 mV.s⁻¹

5.3 ESTUDOS PRELIMINARES COM CORANTE MODELO

Nos processos fotoeletroquímicos, a degradação dos substratos pode se dar pela combinação de vários processos paralelos, principalmente fotólise, eletrólise, fotocátalise heterogênea e, o processo central, fotocátalise eletroquimicamente assistida. Em função deste fato, tornou-se interessante avaliar preliminarmente a contribuição de cada um destes processos, utilizando-se o corante azul QR 19 como modelo (ver figura 8).

Os resultados preliminares apresentados na figura 21, indicam que quando o corante é submetido apenas ao processo de irradiação ou ao processo de

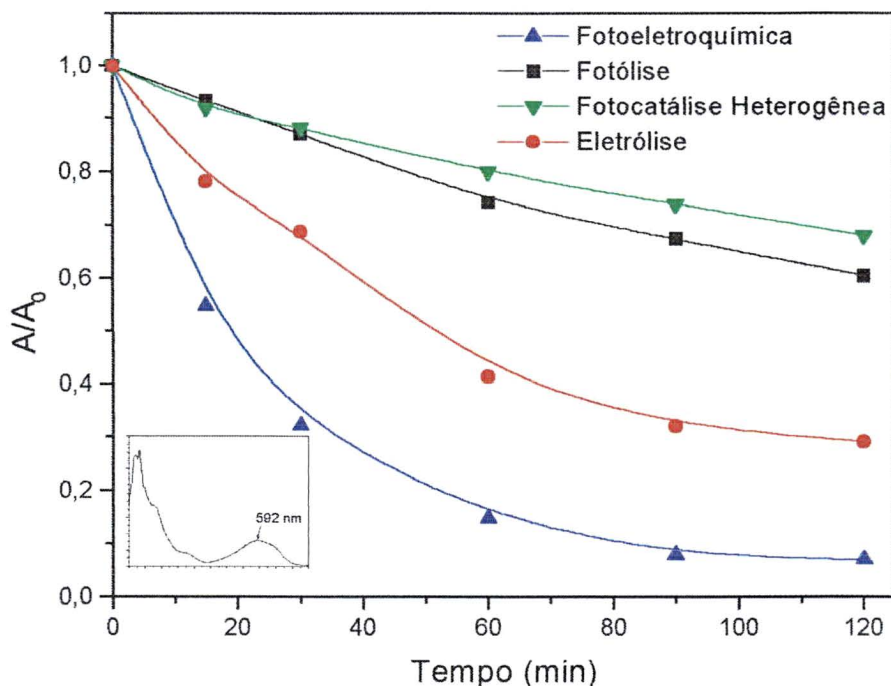
fotocatálise heterogênea, a degradação se manifesta de maneira similar, com índices de descoloração da ordem de 30% para tempos de reação de 120 min. As medidas foram feitas em $\lambda 592$ nm, correspondendo ao comprimento de onda máximo observado no para o corante modelo (conforme espectro em detalhe na figura 20). O fato da presença do fotocatalisador suportado pouco contribuir com o processo de descoloração, pode ser decorrente de dois fatores de grande importância. São estes: baixa concentração relativa do semicondutor no eletrodo e, principalmente, forma cristalina do TiO_2 ser predominantemente rutilo, de menor atividade fotoquímica, o que não impede sua eficiência frente ao processo fotoeletroquímico pois resultados experimentais mostram que a forma rutilo em filmes, tem sua fotoatividade aumentada pela aplicação de um potencial de corrente externo¹⁰⁰. Desta forma, a descoloração observada em ambos processos deve ser uma função, apenas, da fotossensibilidade do corante em estudo.

Por sua vez, o processo eletroquímico evidencia uma cinética mais favorável, o que permite observar índices de descoloração da ordem de 70% em tempos de reação de 120 min.

O perfil de descoloração observado por aplicação do processo fotoeletroquímico é o mais favorável de todos, com índices de descoloração de 93% em tempos de 120 min. O sinergismo observado entre ambos processos pode ser atribuído a vários processos secundários, dentre os que destacam:

1. favorecimento do processo de separação do par elétron/lacuna, por captura eletroquímica de elétrons, o que disponibiliza por maior tempo as lacunas para formação de radical hidroxila;
2. geração de outras espécies oxidantes que favorecem o processo de degradação (peróxido de hidrogênio e outras formas ativas de oxigênio).

FIGURA 20 - ESTUDO PRELIMINAR DA DESCOLORAÇÃO DO CORANTE AZUL QR19



NOTA: Corante: 50 mg.L⁻¹, eletrólito: (Na₂SO₄) 0,1 mol.L⁻¹, λ: 592 nm.

Em função dos promissores resultados observados nestes testes preliminares, o sistema fotoeletroquímico foi estudado de maneira mais aprofundada, começando pela sua otimização *via* planejamento fatorial.

As variáveis estudadas nesta etapa foram pH, parâmetro de grande importância nos processos preliminares de adsorção⁴²; concentração do eletrólito (Na₂SO₄)⁶⁵ e densidade de corrente, fatores estes de evidente relevância na componente eletroquímica do processo. O planejamento experimental e os resultados obtidos, expressos na forma de porcentagem de descoloração, são apresentados na tabela 3. Calculando-se os efeitos principais da maneira tradicional¹⁰¹, observa-se que o pH apresenta uma influência bastante significativa (-29), valor que implica uma diminuição de 29 pontos percentuais na eficiência do processo de descoloração quando a variável é mudada do nível menos (pH: 4,0)

para o nível mais (pH: 8,0). A concentração do eletrólito, por sua vez, apresenta um efeito mais discreto e de valor positivo, o que indica que melhores índices de descoloração podem ser obtidos utilizando-se maiores níveis de concentração. Contrariamente ao esperado, o efeito da densidade de corrente foi inexpressivo, com valores muito próximos ao do desvio padrão médio apresentado pela técnica analítica de controle.

Este fato também foi verificado em um estudo envolvendo a eletrólise de efluente originado em uma indústria de condimentos, em que a densidade de corrente foi avaliada entre 50 e 150 mA.cm⁻². As mudanças neste parâmetro não provocaram melhoras significativas, mostrando que o processo de degradação não é limitado pela transferência de massa no ânodo¹⁰².

O efeito médio de cada uma destas variáveis é bastante evidente. No entanto, o fato de um efeito de segunda ordem apresentar um valor expressivo (pH x C: 11) indica que estas variáveis são altamente correlacionadas, o que obriga a uma análise em conjunto. Para isto, nada melhor que a representação geométrica apresentada na figura 21, onde o planejamento descrito na fase superior mostra uma tendência a melhores resultados em pH 4 e concentração de eletrólito de 0,1 mol.L⁻¹.

Para verificar o comportamento do processo nas vizinhanças do planejamento original, fez-se um novo estudo com menores valores de pH (2) e concentração de eletrólito (0,025 mol.L⁻¹). Os resultados mostram uma significativa melhora quanto menor o pH, não importando a concentração do eletrólito, o que nos levou a questionar a contribuição do processo eletroquímico para os resultados encontrados.

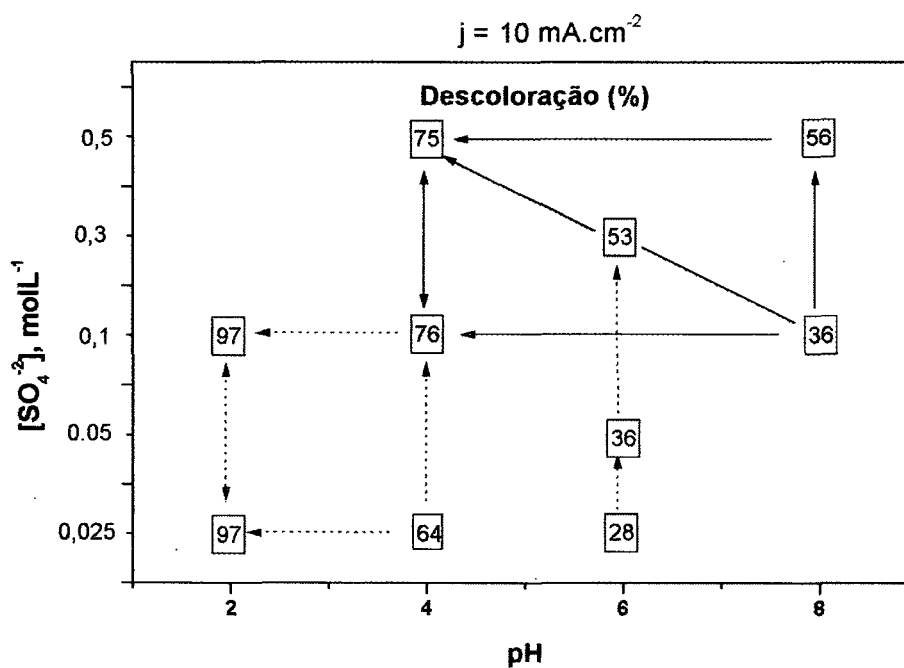
TABELA 3 - PLANEJAMENTO FATORIAL 2³ PARA OTIMIZAÇÃO DO SISTEMA FOTOELETROQUÍMICO

Variável	Nível (-)	Ponto central (•)	Nível (+)	
pH	4	6	8	
C*	0,1 mol.L ⁻¹	0,3 mol.L ⁻¹	0,5 mol.L ⁻¹	
j**	10 mA.cm ⁻²	15 mA.cm ⁻²	20 mA.cm ⁻²	
Experimento	Variáveis			% Descoloração
	pH	C	j	
1	-	-	-	76
2	+	-	-	36
3	-	+	-	75
4	+	+	-	56
5	-	-	+	78
6	+	-	+	39
7	-	+	+	78
8	+	+	+	61
9	0	0	0	53

NOTA: *C = Concentração de eletrólito (mol.L⁻¹), **j = Densidade de corrente (mA.cm⁻²).
 Corante azul QR19, 50 mg.L⁻¹, 225 mL, 15 min de tratamento, eletrólito suporte Na₂SO₄; lâmpada a vapor de mercúrio 125 W inserida na solução.

Efeitos principais: pH: -29 +/- 2.5, C: +10 +/- 2.5, j: +3 +/- 2.5.
 Efeitos de segunda ordem: pH x C: 11 +/- 2.5.

FIGURA 21 - REPRESENTAÇÃO GEOMÉTRICA DO PLANEJAMENTO FATORIAL PRINCIPAL E SECUNDÁRIO



Em função do estudo de otimização preliminar ter apontado condições que normalmente não favorecem o processo eletroquímico (baixo valor de pH e concentração de eletrólito), a eficiência de cada um dos processos isolados foi verificada nestas condições experimentais (pH 2 e $0,025 \text{ mol.L}^{-1}$ de Na_2SO_4). Os resultados (tab. 4), evidenciam que, nestas condições, a descoloração é devida principalmente ao efeito da radiação ultravioleta (fotólise), sendo os processos concomitantes (fotocatálise e fotoeletrocatalise) praticamente inócuos. Embora os estudos espectroscópicos não tenham apontado significativas diferenças na molécula de corante em diferentes valores de pH (principalmente em relação ao cromóforo), presume-se que a fotossensibilidade do corante aumente em meio ácido.

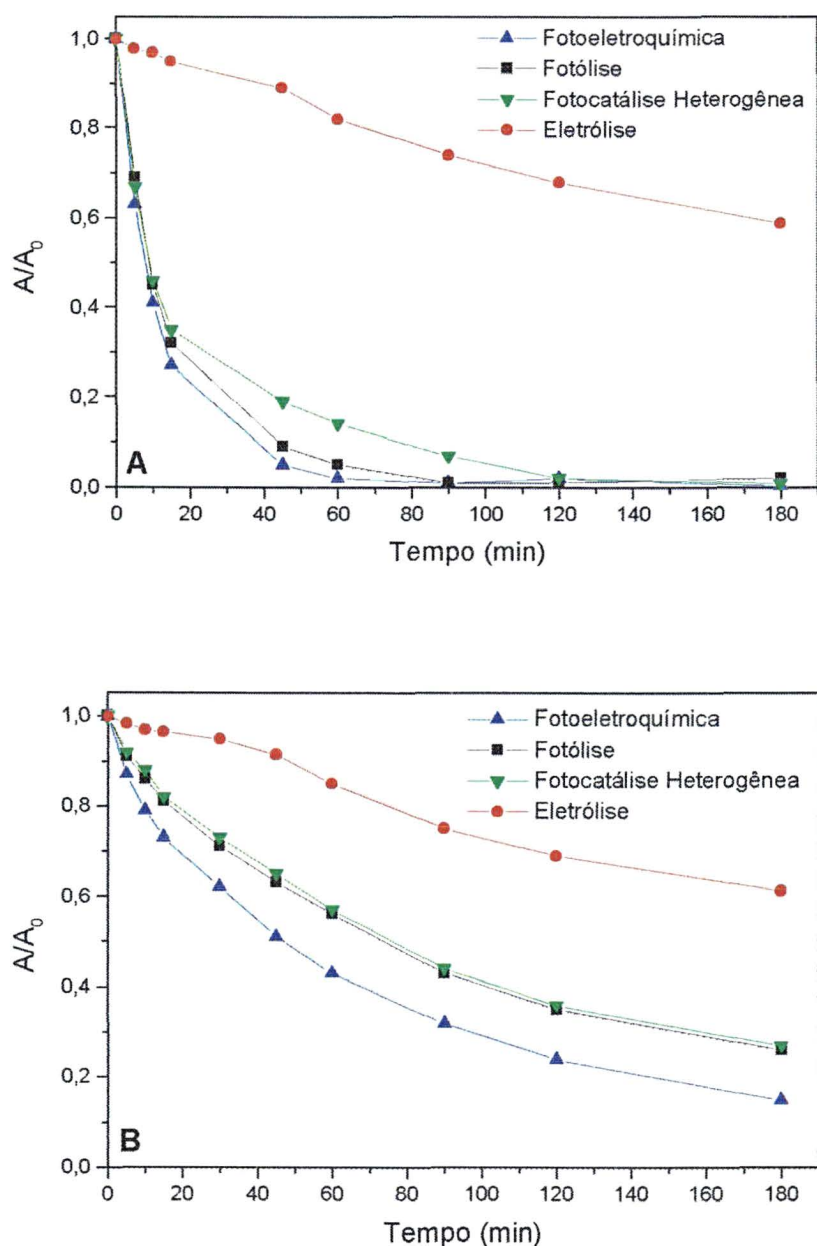
TABELA 4 – EFICIÊNCIA EM % DE DESCOLORAÇÃO DO CORANTE MODELO - OTIMIZAÇÃO

Eletrólise	Fotólise	Fotocatálise Heterogênea	Fotoeletroquímica
14%	94%	96%	97%

NOTA: Corante azul QR19, 50 mg.L^{-1} , 15 min de tratamento, $j = 10 \text{ mA.cm}^{-1}$, eletrólito suporte Na_2SO_4 $0,025 \text{ mol.L}^{-1}$ e pH2.

Para elucidar as diferenças devidas à mudança do pH, estudos de degradação foram realizados em pH 4 e 7. Os resultados (fig. 22A), indicam que em baixos valores de pH a eficiência de degradação dos processos envolvendo radiação se mostra nivelada enquanto que em elevados valores deste parâmetro o processo fotoeletroquímico se manifesta com maior eficiência (fig. 22B).

FIGURA 22 - CINÉTICAS DE DESCOLORAÇÃO DO CORANTE AZUL QR19 EM PH ÁCIDO E NEUTRO.



NOTA: Corante Azul QR19 a 50 mg.L^{-1} , eletrólito $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ e $j = 10 \text{ mA.cm}^{-2}$, $\lambda 592 \text{ nm}$.
A) pH 4 e B) pH 7

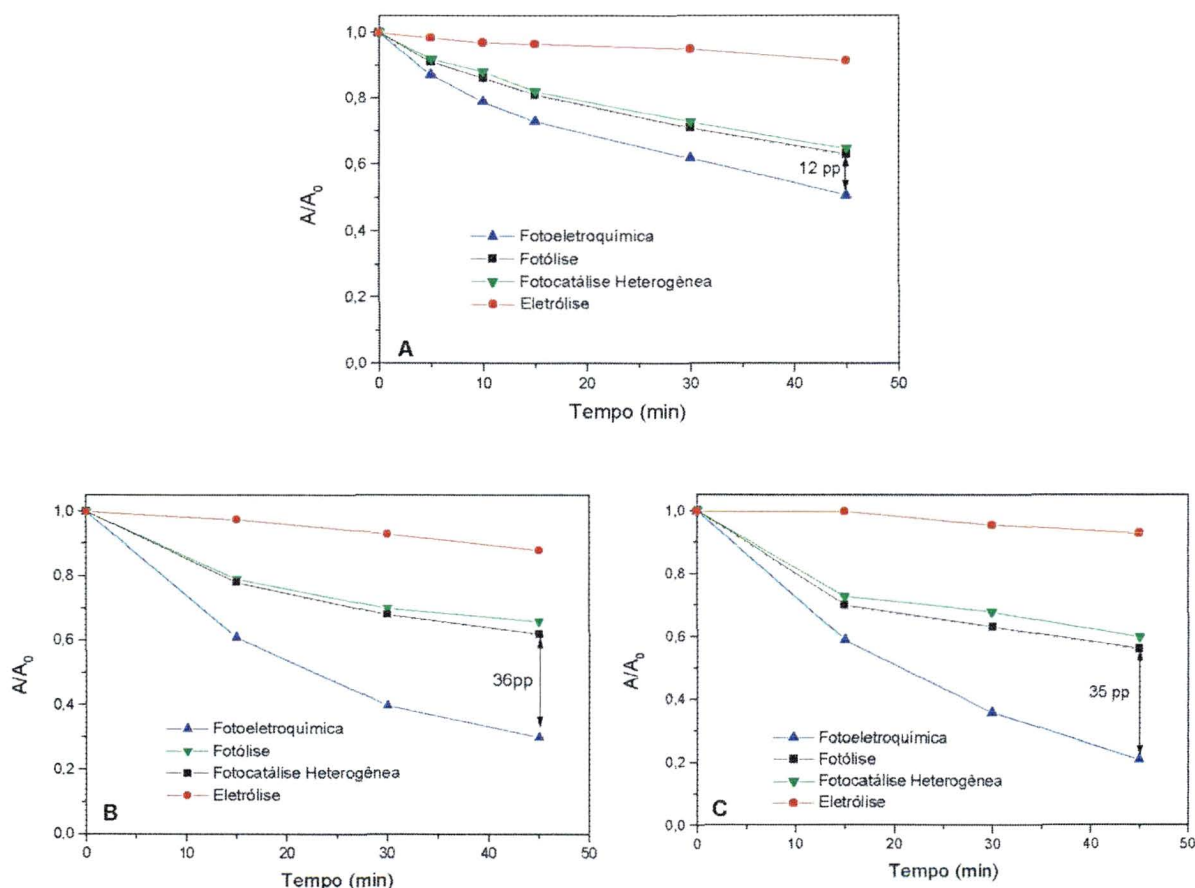
Embora a eficiência de decoloração em meio ácido (principalmente devida à fotólise) seja maior que a observada em meio mais alcalino (principalmente devida ao processo fotoeletroquímico), existem três fortes argumentos para o meio mais alcalino ter sido selecionado como condição de trabalho. São estes:

1. grande parte dos resíduos oriundos da indústria têxtil apresentam valores de pH próximos ou maiores que 7. Desta forma, a utilização de fotólise implicaria a necessidade de correção inicial do pH do meio e, posteriormente, uma nova correção para se atingir os padrões de lançamento definidos na legislação. Logicamente, trata-se de modificações que encareceriam significativamente o processo de tratamento;
2. embora a fotólise possa apresentar elevados índices de descoloração, principalmente para substratos fotossensíveis como os aqui estudados, experiências prévias do grupo indicam que significativos graus de mineralização não podem ser atingidos apenas mediante este processo. Em geral, a utilização de parâmetros como DQO e TOC indicam que, mesmo com elevada eficiência de descoloração, a fotólise induz mineralização pouco significativa;
3. a proposta de trabalho, mais do que procurar uma alternativa viável para o tratamento deste tipo de resíduo, procura estudar o potencial dos processos fotoeletroquímicos. Assim sendo, a escolha de condições experimentais que aumentem a sua eficiência mostra-se coerente com os objetivos do trabalho.

Uma vez decidido trabalhar sem introduzir correções no valor de pH, isto é utilizando-se o pH normal das soluções e resíduos, um estudo univariado foi conduzido para otimizar a concentração de eletrólito. Os resultados, apresentados na figura 23, indicam que trabalhando-se com baixa concentração de eletrólito (0,1 mol.L⁻¹ de Na₂SO₄, figura 23A) a componente eletroquímica do sistema é bastante

reprimida, o que faz com que poucas diferenças sejam observadas entre os diversos processos. Para maiores concentrações (0,3 e 0,5 mol.L⁻¹ de Na₂SO₄, figuras 23B e 23C), o processo fotoeletroquímico se manifesta com maior intensidade, sem, no entanto, serem observadas diferenças significativa entre ambos valores. Por uma questão de conveniência, a concentração de eletrólito de 0,3 mol.L⁻¹ foi selecionada para estudos posteriores.

FIGURA 23 - ESTUDO DA CONCENTRAÇÃO DE ELETRÓLITO NA DESCOLORAÇÃO DO CORANTE AZUL QR19



NOTA: Corante 50 mg.L⁻¹ e $j = 10 \text{ mA.cm}^{-2}$, tempo de tratamento 45 minutos, λ 592 nm 23-A: 0,1; 23-B: 0,3 e 23-C: 0,5 mol.L⁻¹ de eletrólito.

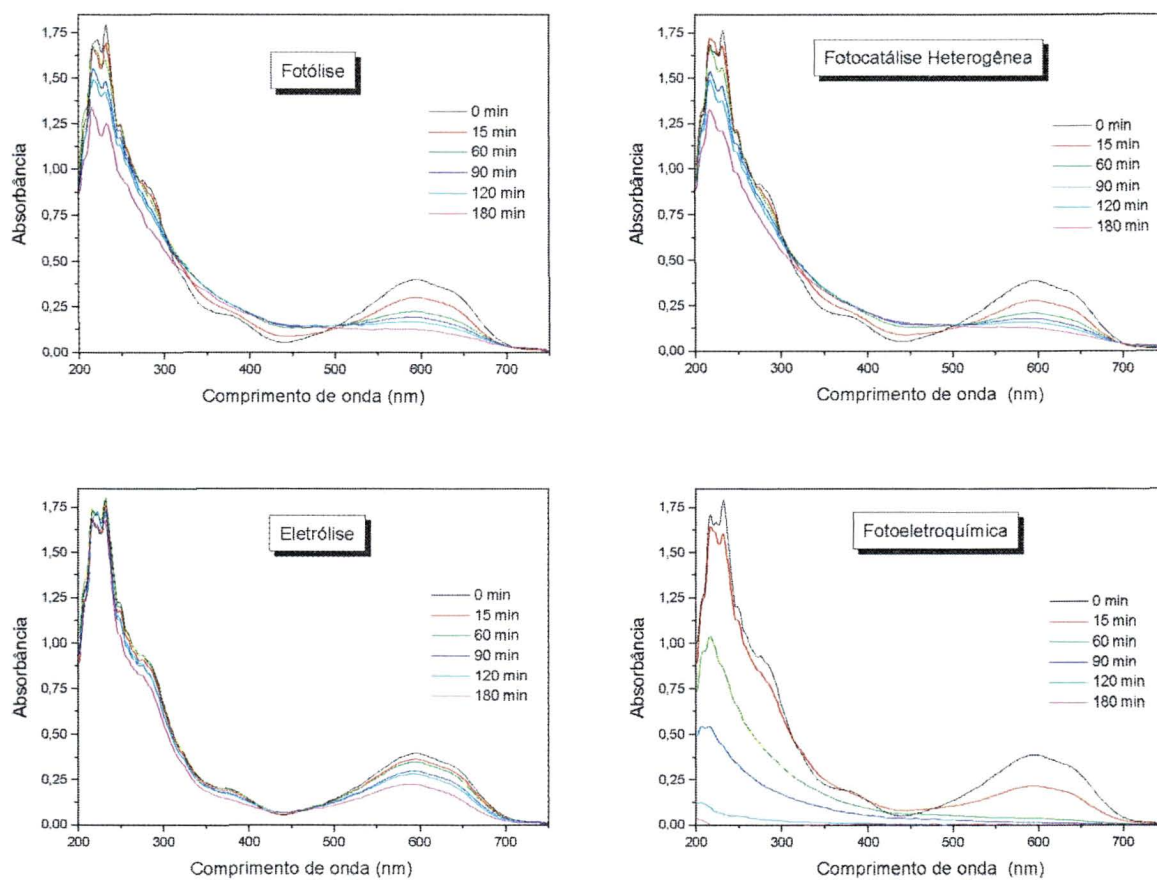
Um estudo cinético de degradação do corante modelo foi realizado utilizando-se as condições experimentais otimizadas no modelo univariado (meio

alcalino e concentração de eletrólito $0,3 \text{ mol.L}^{-1}$). A partir destes resultados (fig. 24 e 25A), é relativamente fácil perceber que todos os processos induzem uma eficiente descoloração do corante em estudo. Destaque pode ser dado ao processo fotoeletroquímico, que permite uma descoloração praticamente completa em tempos de reação da ordem de 90 min.

Uma vez que o processo de descoloração pode estar associado a leves modificações do grupo cromóforo, normalmente a remoção da cor não pode ser correlacionada diretamente com degradação avançada do substrato, e muito menos com mineralização do mesmo. Para uma análise deste tipo, o monitoramento do decaimento do sinal em todo o espectro, com avaliação da área entre 200 e 750 nm, mostra-se muito mais adequado (fig. 25B). Utilizando este argumento, é possível prever que o processo fotoeletroquímico é também mais eficiente na degradação do substrato, permitindo uma eliminação praticamente completa do sinal na região ultravioleta. Nos demais processos a degradação ocorre de maneira mais branda, modificando o grupo cromóforo, mas sem atingir avançados estados de degradação.

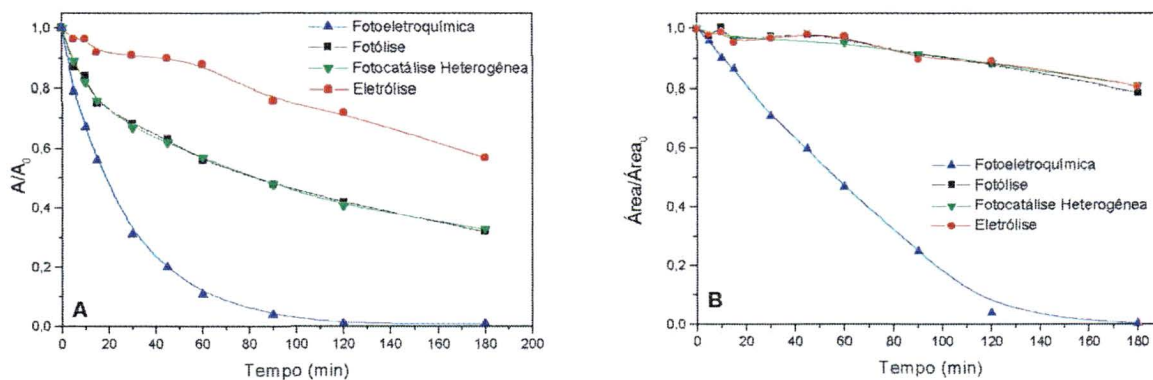
Cabe ressaltar que, em função do processo eletroquímico ter apresentado uma eficiência de degradação pouco significativa e a fotocatalise heterogênea ter apresentado, em todos os casos, um comportamento muito similar ao da fotólise, apenas os processos de fotólise e fotoeletroquímica serão avaliados a partir deste momento, nos estudos envolvendo o corante modelo Azul QR19.

FIGURA 24 - MONITORAMENTO ESPECTROFOTOMÉTRICO DO PROCESSO DE DEGRADAÇÃO DO CORANTE AZUL QR19



NOTA: Azul QR19 50 mg.L^{-1} e $0,3 \text{ mol.L}^{-1}$ de Na_2SO_4 , pH $\sim 8,0$; $j = 10 \text{ mA.cm}^{-2}$.

Figura 25 - AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA DOS PROCESSOS



NOTA: Azul QR19, 50 mg.L^{-1} e $0,3 \text{ mol.L}^{-1}$ de Na_2SO_4 , pH $\sim 8,0$; $j = 10 \text{ mA.cm}^{-2}$. 25-A Descoloração na região de 592 nm ; 25-B:Decaimento da banda em todo o espectro (200 a 750 nm).

Para confirmar as suposições relacionadas com a degradação efetiva do corante modelo, determinações de DQO foram realizadas. Para isso, a concentração do corante teve que ser duplicada (100 mg.L^{-1}), de maneira a compatibilizá-la com a faixa de trabalho apresentada pela técnica analítica escolhida para avaliação deste parâmetro.

Em concentrações mais elevadas do corante, a velocidade do processo de degradação foi diminuída. No entanto, foi possível verificar que o processo fotoeletroquímico leva a uma remoção de aproximadamente 90% da DQO, em tempos de reação de 120 min. Em idêntico tempo de reação, o processo de fotólise induz uma redução inferior a 30%.

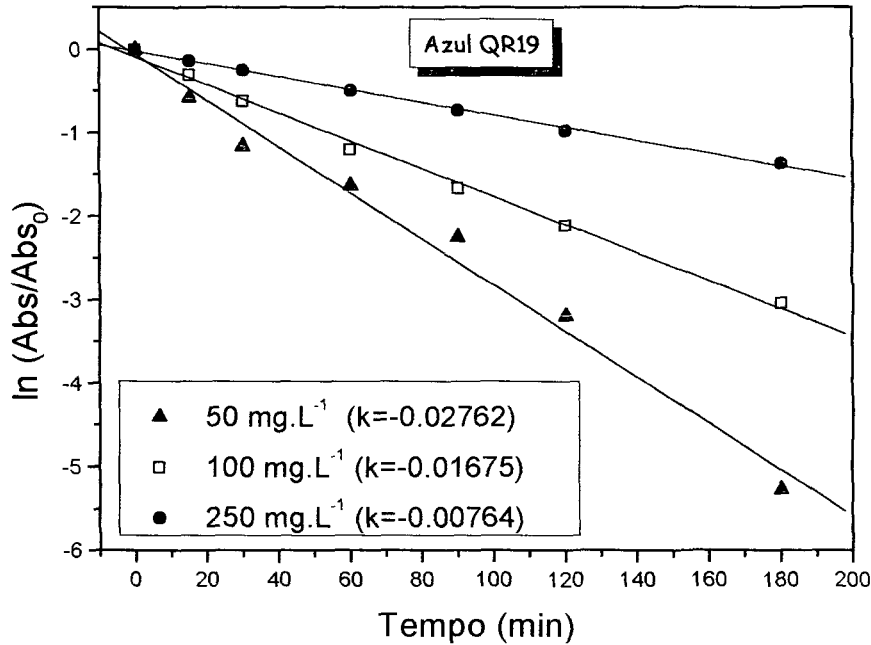
Em relação aos aspectos cinéticos do processo descoloração (fig. 26), foi possível verificar que se trata de uma cinética de pseudo-primeira ordem, em que a constante de velocidade (min^{-1} , dada pelo coeficiente angular da reta) diminui conforme aumenta a concentração do corante. Trata-se de um fato bastante coerente, uma vez que, em soluções muito concentradas de corante, a penetração da radiação UV é dificultada, provocando uma redução no rendimento fotônico do sistema.

Normalmente, os resíduos industriais deste tipo apresentam uma carga de corantes inferior a 100 ppm^{103} . Desta forma, espera-se que o sistema proposto possa operar adequadamente com os resíduos industriais selecionados.

CHU e MA¹⁰⁴ encontraram que a fotólise direta de vários corantes azo e antraquinona seguem uma reação de decaimento de pseudo-primeira ordem. ARSLAN¹⁷ mostra que a razão da constante de pseudo-primeira ordem para descoloração diminui com o aumento da concentração do efluente, devido ao efeito

combinado do aumento da concentração de corante e diminuição da densidade ótica do efluente.

FIGURA 26 - CINÉTICAS DE DESCOLORAÇÃO DO CORANTE AZUL QR 19

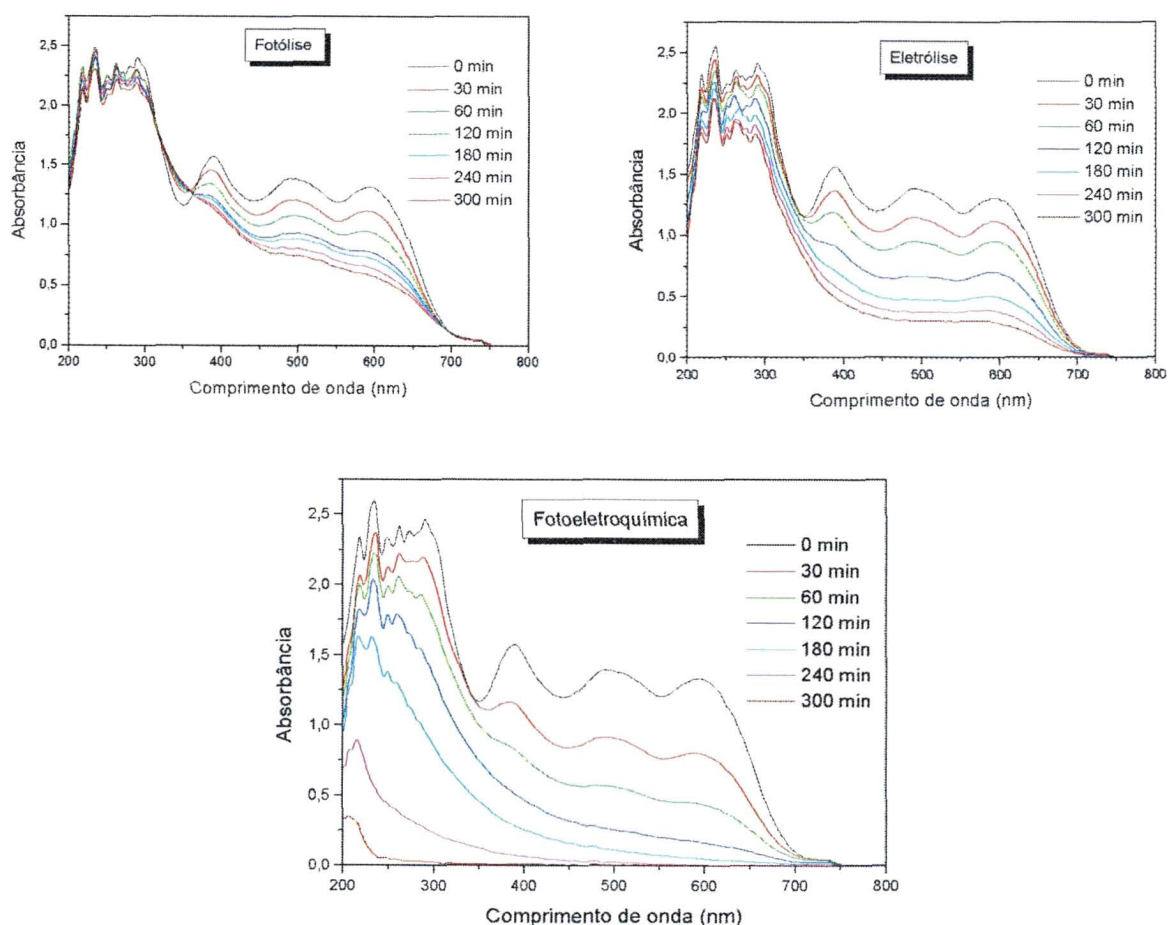


5.4 ESTUDOS ENVOLVENDO MISTURA DE CORANTES

Após a otimização do sistema, e procurando aproximar os modelos à realidade representada pelos efluentes industriais, um estudo de degradação envolvendo uma mistura de quatro corantes foi realizado (Azul QR 19, Amarelo Reativo 2, Laranja Reativo 16 e Preto Reativo 5). Os resultados, apresentados como um conjunto de espectros, na figura 27, indicam que, desta vez, a eletrólise apresenta uma maior eficiência de descoloração em relação à propiciada pelo processo de fotólise. Como já foi observado, a elevada concentração de corantes (equivalente a 200 mg.L⁻¹) deve ser responsável por dificuldades na distribuição da radiação, o que minimiza a eficiência dos processos irradiados. O processo

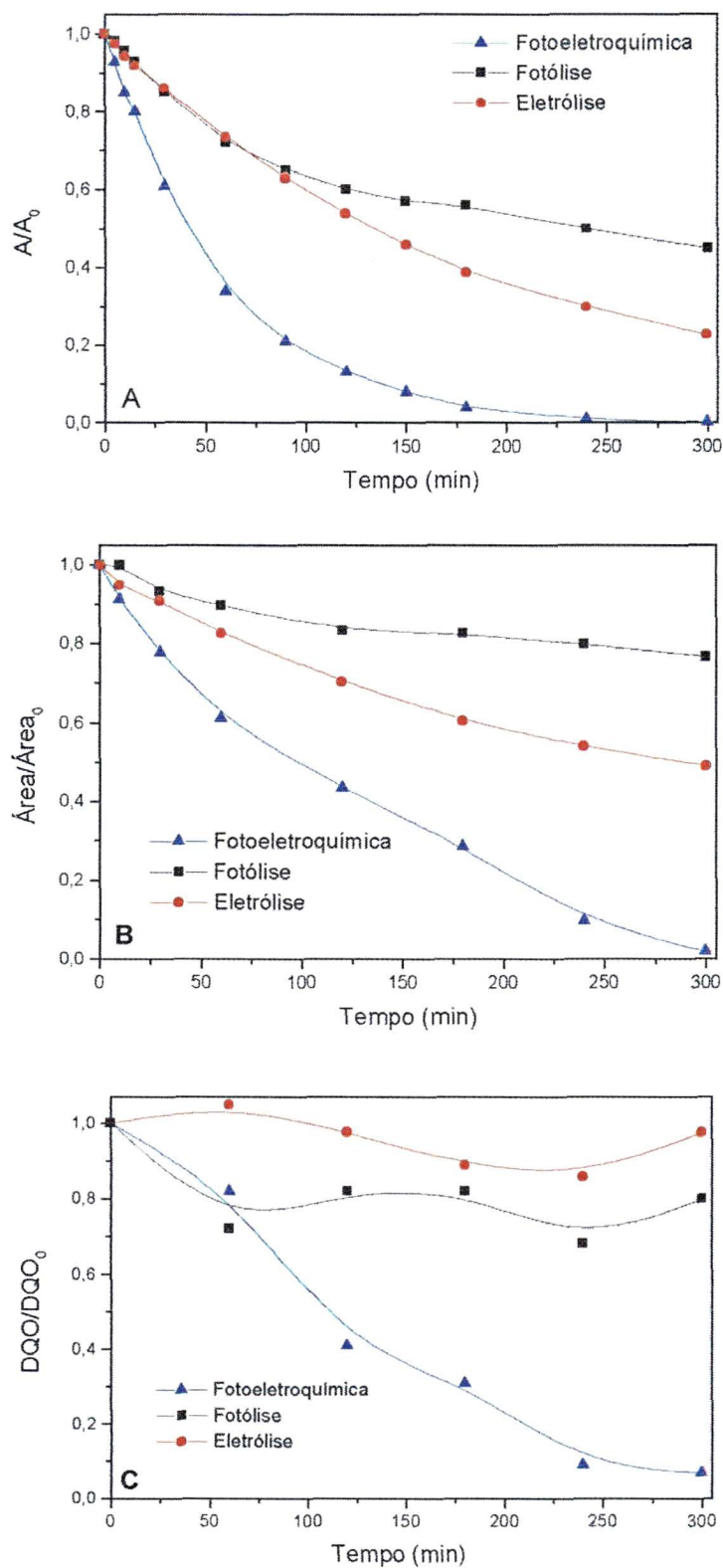
fotoeletroquímico apresenta uma cinética de descoloração muito mais favorável e, novamente, uma melhor eficiência de degradação das espécies responsáveis pela absorção na região ultravioleta. O acima exposto pode ser muito melhor visualizado nas figuras 28A e 28B. A melhor eficiência de degradação do sistema fotoeletroquímico pode também ser confirmada recorrendo-se ao parâmetro de DQO (fig. 28C), com remoção superior a 95% em tempos de reação de 300 min.

FIGURA 27 - ESPECTROS DE DESCOLORÇÃO DA MISTURA DE CORANTES



NOTA: Mistura de corante 200 mg.L^{-1} , eletrólito $0,3 \text{ mol.L}^{-1}$ e $j = 10 \text{ mA.cm}^{-2}$.

FIGURA 28 - ESTUDO DA DESCOLORAÇÃO E MINERLIZAÇÃO DA MISTURA DE CORANTES



NOTA: Mistura de corante 200 mg.L^{-1} , eletrólito $0,3 \text{ mol.L}^{-1}$ e $j = 10 \text{ mA.cm}^{-2}$, (leitura: 28A λ 592 nm, 28B λ 200-750 nm e 28C 600nm).

5.5 ESTUDOS ENVOLVENDO EFLUENTE TÊXTIL

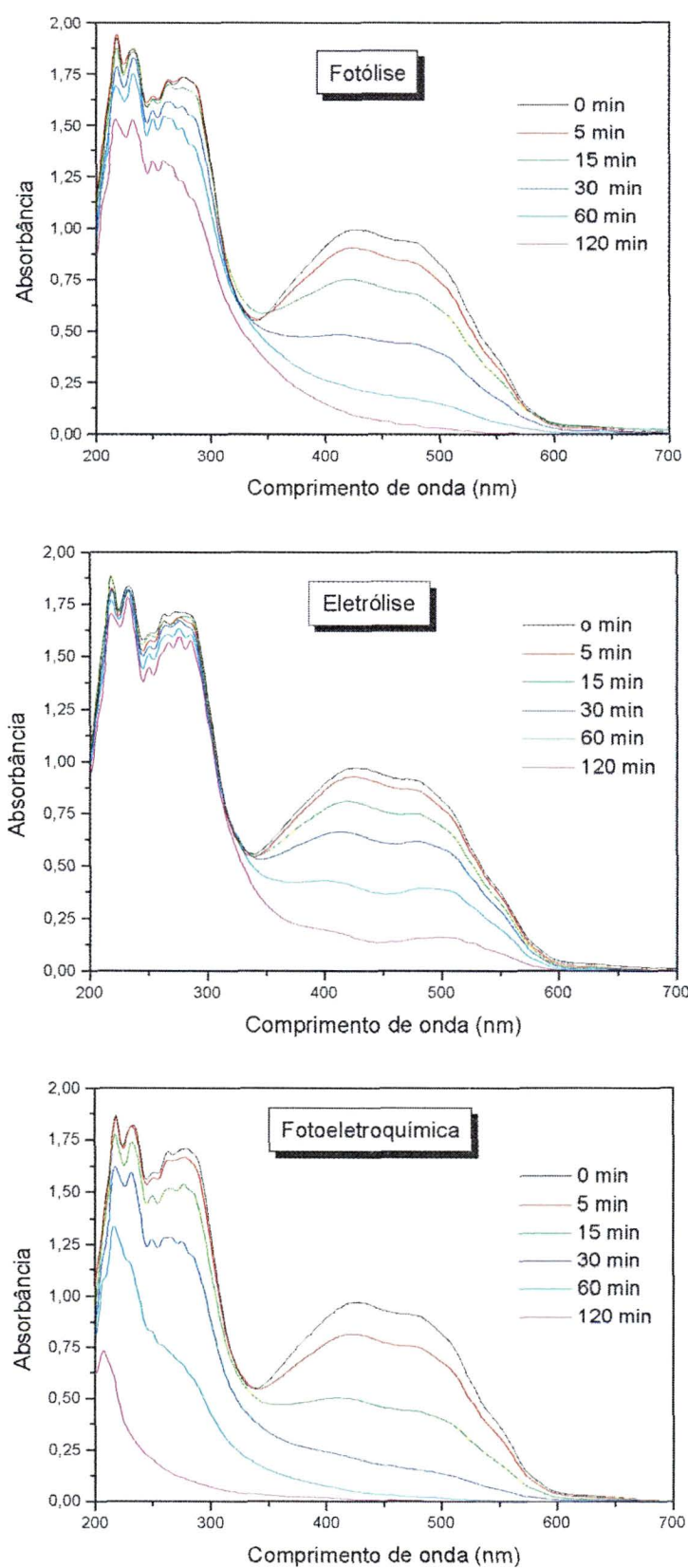
Na seqüência do trabalho, a eficiência do sistema proposto foi avaliada em relação à remediação de um efluente têxtil bruto (não-tratado), procedente de uma indústria têxtil da região de Joinville-SC. As principais características físico-químicas do resíduo são apresentadas na tabela 5. Em geral, este tipo de resíduo se caracteriza pela elevada concentração de sais, principalmente cloreto de sódio, agentes coadjuvantes no processo de tingimento de fibras. Em função desta característica, a adição de eletrólito não foi necessária.

Os espectros apresentados na figura 29 confirmam os resultados observados nos estudos envolvendo corantes modelo. Isto é, aprecia-se uma relativa facilidade na remoção da cor para todos os tratamentos estudados e uma maior eficiência de degradação na região de aromáticos para o processo fotoeletroquímico. Estes resultados podem ser melhor visualizados na figura 30, junto com a redução de DQO. Este último parâmetro foi reduzido quase na sua totalidade (>85%), em tempos de reação da ordem de 120 min.

TABELA 5 - PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS DO EFLUENTE TÊXTIL BRUTO

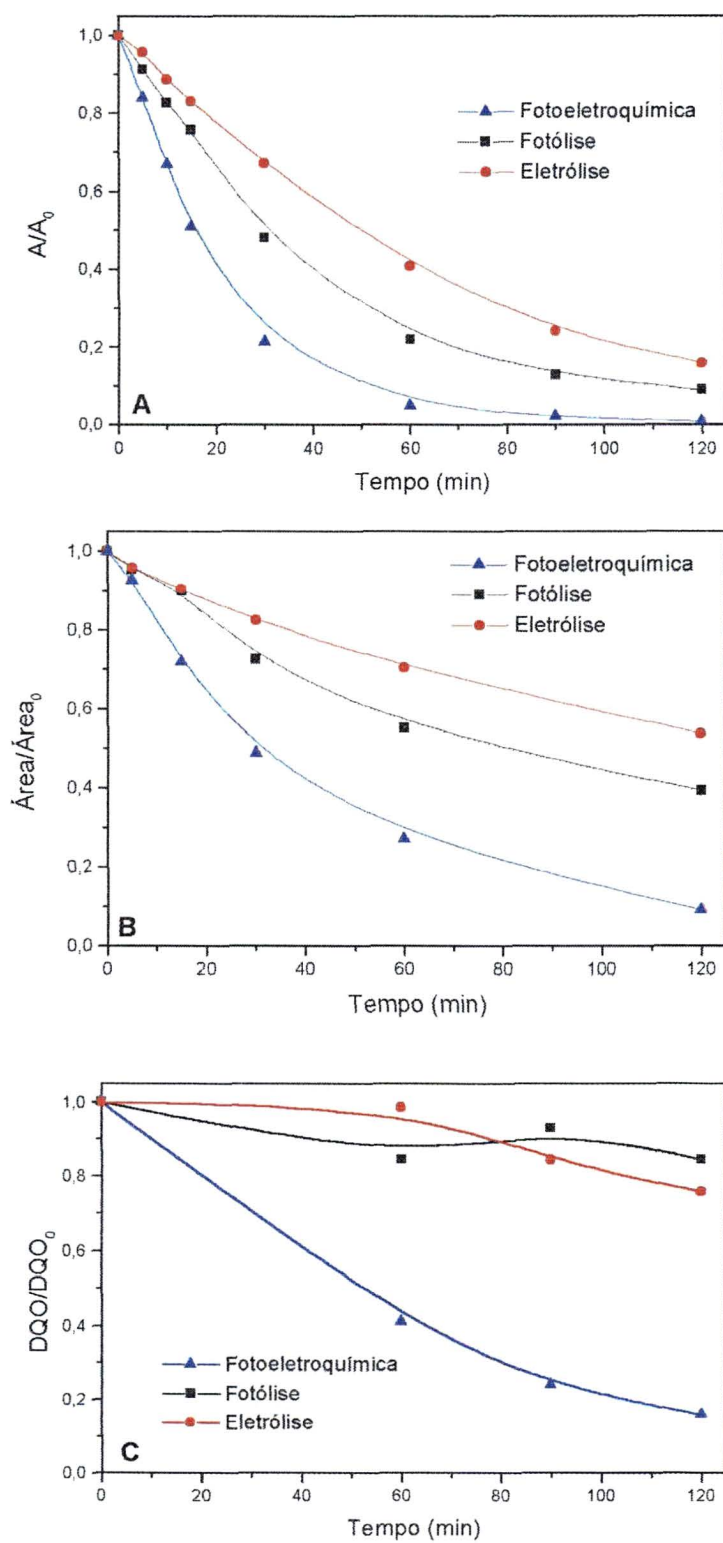
Parâmetro	Valor
Absorbância em 427 nm	0,977
Absorbância em 290 nm	1,697
DQO (mgL ⁻¹ de O ₂)	350
Cloretos (mg.L ⁻¹)	994
pH	9,5
Condutividade (mS.cm ⁻¹)	2,7

FIGURA 29 - MONITORAMENTO ESPECTROFOTOMÉTRICO DOS PROCESSOS DE DEGRADAÇÃO DO EFLUENTE



NOTA: Efluente bruto, sem adição de eletrólito, $j = 10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$.

FIGURA 30 - ESTUDO DA DESCOLORAÇÃO E DEGRADAÇÃO DO EFLUENTE BRUTO



NOTA: Efluente bruto, sem adição de eletrólito, $j = 10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, (leitura: 30A λ 592 nm, 30B λ 200-750 nm e 30C 600nm).

5.6 ESTUDOS UTILIZANDO REATOR COM ELETRODO CILÍNDRICO

Após estudos iniciais com eletrodos retangulares foi proposta uma nova configuração dos sistema fotoeletroquímico, desta vez utilizando-se eletrodos cilíndricos com área significativamente maior (138 cm^2). Nesta nova proposta de reator, que permitiu o tratamento de volumes bastante maiores (770 mL), a corrente foi mantida constante em 1,38 A, o que permitiu uma densidade de corrente de aproximadamente 10 mA.cm^{-2} .

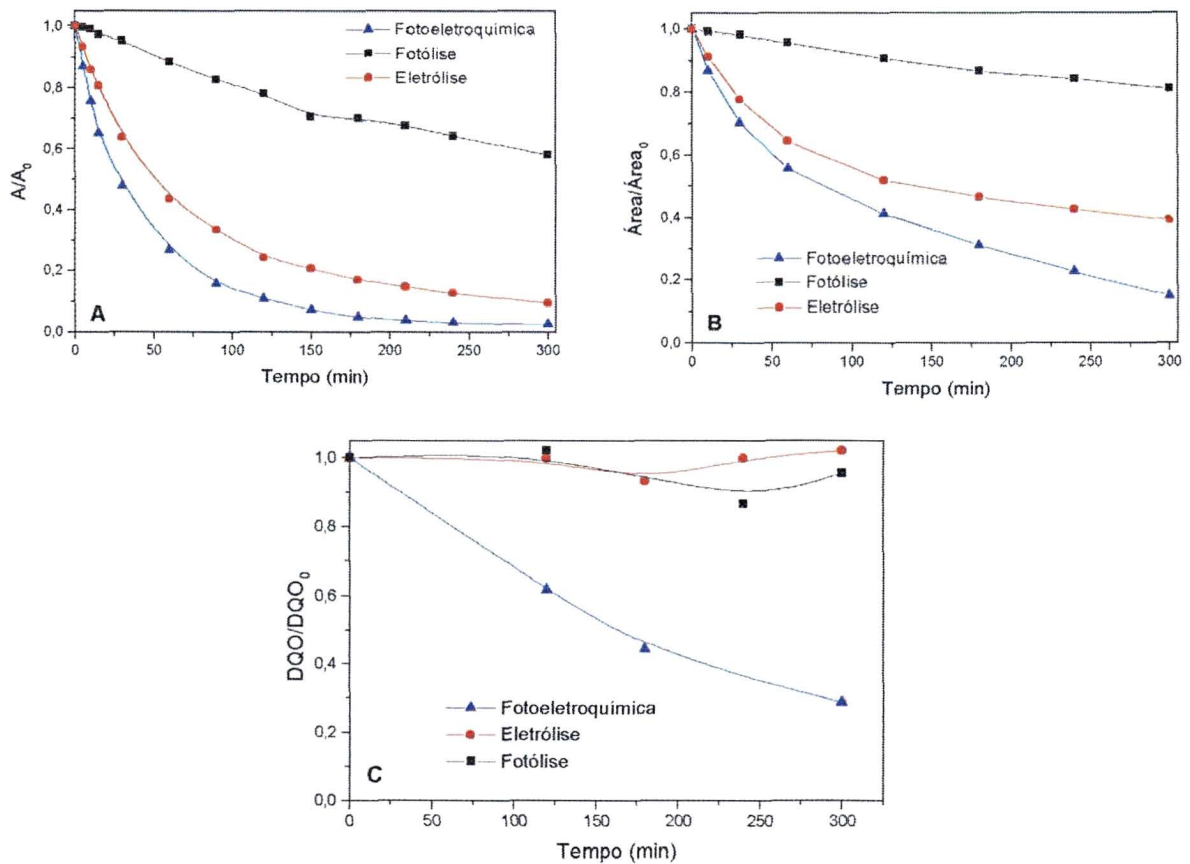
5.6.1 Estudos Envolvendo Mistura de Corantes

Empregando-se as condições de tratamento otimizadas nos estudos anteriores, a eficiência do sistema foi avaliada utilizando-se uma mistura de 4 corantes têxteis (Azul QR 19, Preto Reativo 5, Amarelo Reativo 2 e Laranja Reativo 16). Os resultados obtidos foram semelhantes aos observados para o sistema de menor capacidade, com leves melhoras para o processos de eletrólise, certamente favorecido pelo significativos aumento da área do eletrodo.

No estudo cinético do processo de descoloração (fig. 31A) e no monitoramento fundamentado na avaliação da área do espectro (fig. 31B), é possível verificar diferenças pouco significativas entre os processos eletroquímico e fotoeletroquímico. Com relação à remoção de DQO (fig. 31C), no entanto, o processo pleno manifesta diferenças bastante expressivas. Enquanto nos processos de fotólise e eletrólise a variação no teor de DQO é próxima à representada pela irreprodutibilidade da técnica analítica, no processo fotoeletroquímico observa-se uma remoção superior a 80%, em tempos de reação da ordem de 300 minutos. Este resultado confirma as observações realizadas anteriormente, em relação às

diferenças existentes entre os processos de descoloração e degradação avançada. Enquanto a descoloração envolve leves modificações estruturais, as quais podem ser conseguidas por meio de qualquer um dos processos em estudo, a degradação avançada, que redunde em substancial redução da DQO, somente pode ser alcançada por processos mais enérgicos. Neste caso, o processo fotoeletroquímico.

FIGURA 31 - DESCOLORAÇÃO DA MISTURA DE CORANTES EM REATOR COM ELETRODOS CIRCULARES



NOTA: Mistura de corante 200 mg.L^{-1} , eletrólito $0,3 \text{ mol.L}^{-1}$ e $j = 10 \text{ mA.cm}^{-2}$, (leitura: 31A λ 592 nm, 31B λ 200-750 nm e 31C 600nm).

5.6.2 Estudos Envolvendo Efluente Bruto

Para efeito de comparação, a eficiência deste reator foi avaliada utilizando-se o mesmo efluente estudado na primeira fase. Desta vez, o processo de

descoloração foi extremamente rápido (fig. 32A), para os processos eletroquímico e fotoeletroquímico.

O perfil de degradação se modifica bastante quando monitora-se a área espectral compreendida entre 200 e 750 nm (fig. 32B). Embora induza uma rápida descoloração, o processo eletroquímico parece estabilizar a partir de 30 min de reação, o que poderia indicar a formação de intermediários, que não absorvem na região do visível.

A fotólise, novamente, não apresenta uma grande redução dos parâmetros monitorados.

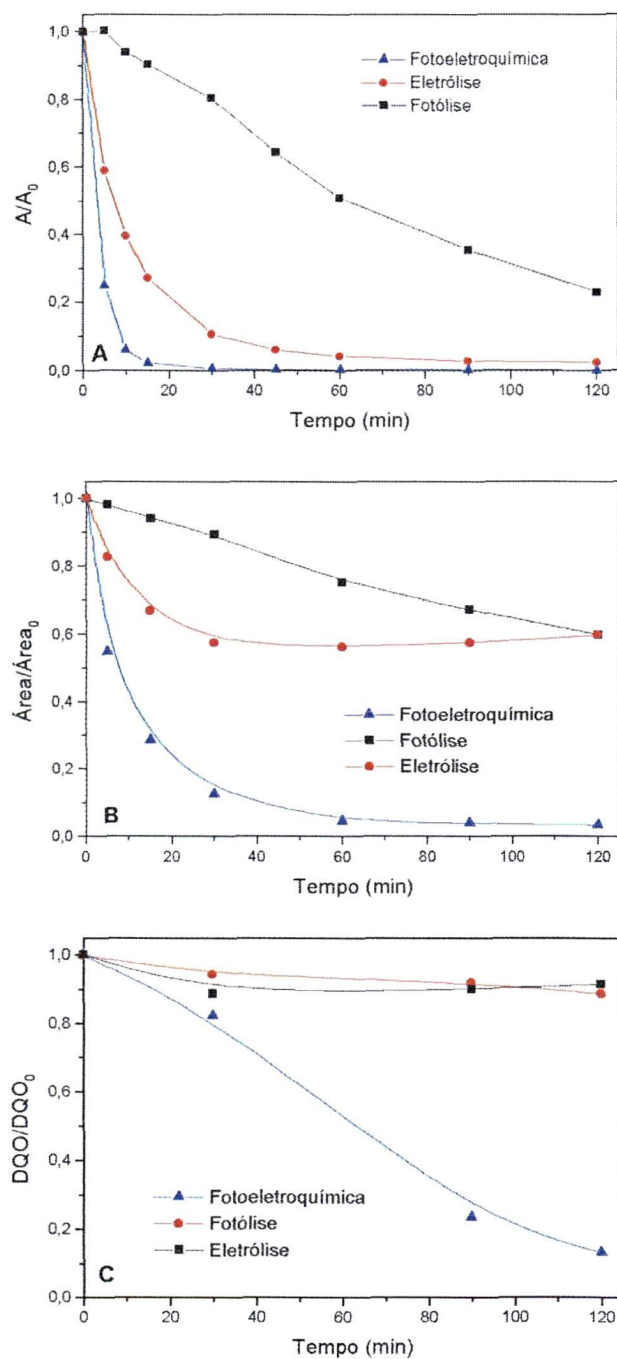
O sistema fotoeletroquímico também apresenta os melhores resultados na remoção de DQO. Isto é, aproximadamente 80% em 120 minutos de tratamento (fig. 32C). Para os demais processos a redução deste parâmetro foi insignificante.

Uma vez que grandes quantidades de sal (NaCl) são utilizadas no processo de tingimento de fibras, a fim de facilitar a fixação dos corantes, interessou verificar a sua evolução durante o decorrer dos processos em estudo. O efluente em estudo apresentou uma concentração inicial de 940 mg.L^{-1} de cloretos, (determinação pelo método de Mohr), concentração esta que foi reduzida em aproximadamente 35% pelo processo eletroquímico. Em função do significativo aumento observado na toxicidade do resíduo tratado eletroquimicamente (DL_{50} de 0,78 frente a *Artemia salina*) e do cheiro característico, supomos que a diminuição no teor de cloreto esteja associada a geração de hipoclorito. Segundo VILLEGAS-NAVARRO e colaboradores¹⁰⁵, a presença de íons hipoclorito no efluente têxtil aumenta sua toxicidade frente a *Daphnia magna*.

Os processos de fotólise e fotoeletroquímica levaram a pequenas modificações no teor de cloretos (reduções de 2 e 7%, respectivamente) e não

manifestaram nenhuma toxicidade frente aos microcrustáceos utilizados nos ensaios de toxicidade aguda.

FIGURA 32 - ESTUDO COM EFLUENTE BRUTO E REATOR GRANDE



NOTA: Efluente bruto, sem adição de eletrólito, $j = 10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, (leitura: 32A λ 592 nm, 32B λ 200-750 nm e 32C 600nm).

Os ensaios de toxicidade não caracterizam qualitativamente ou quantitativamente os agentes tóxicos presentes em um efluente, apenas possibilitam a detecção da ocorrência ou não de efeitos tóxicos em organismos aquáticos em função das interações ou reações que as substâncias na matriz podem produzir. Portanto, as avaliações toxicológicas fornecem parte das informações necessárias para a disposição segura de um efluente industrial, em complementação às análises físico-químicas que caracterizam o despejo, podendo indicar a que nível as ações de controle dos agentes tóxicos estão sendo convenientemente empregadas.

5.6.3 Estudos Envolvendo Efluente Tratado

O efluente em estudo passou por um tratamento que envolve uma seqüência de processos físico-químico (precipitação-floculação) e microbiológico. Esta rotina provoca uma significativa diminuição da DQO e da cor (tab. 6). No entanto, por já ter sido aplicado um processo biológico, esta DQO está associada a espécies resistentes, de difícil degradação.

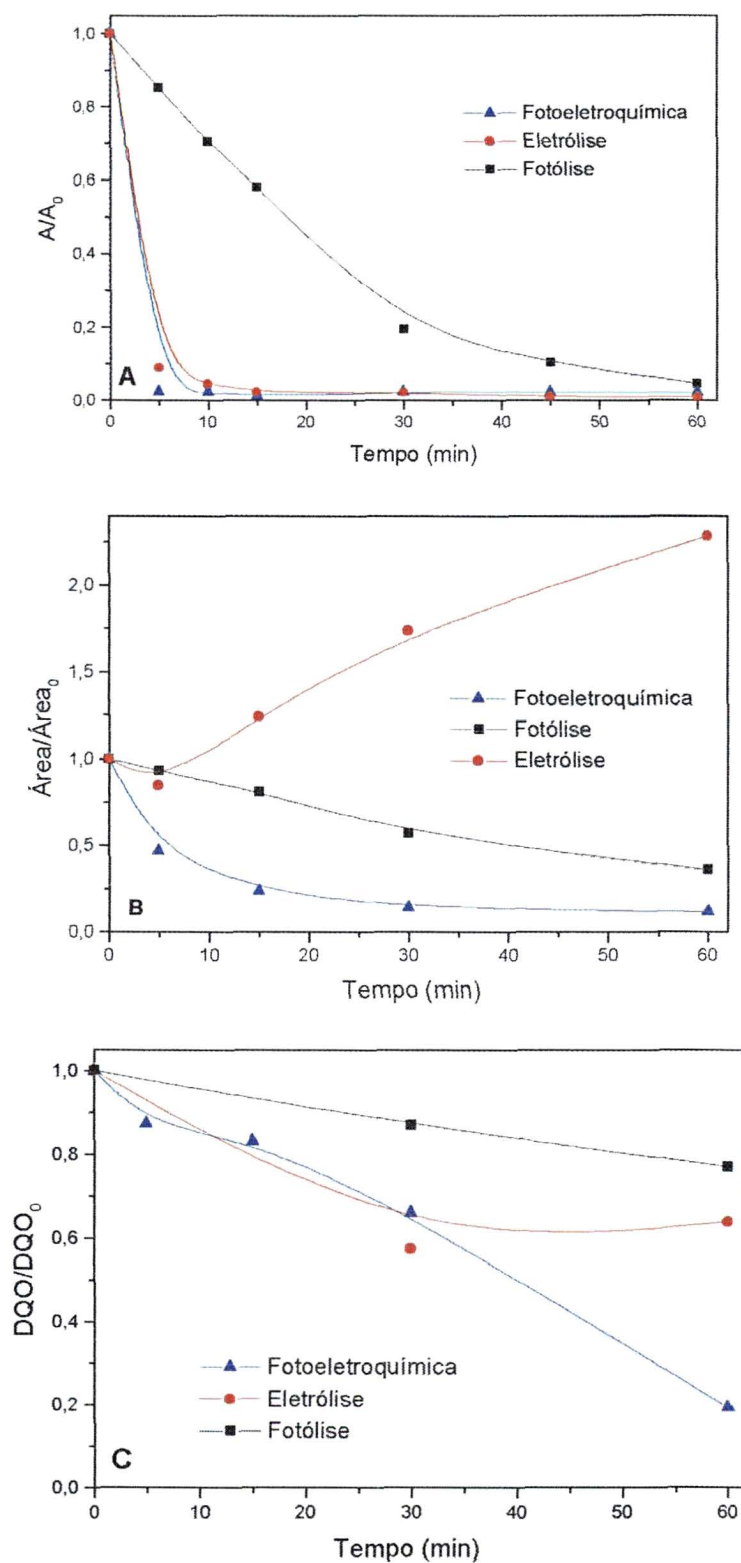
TABELA 6 - PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS DO EFLUENTE TÊXTIL TRATADO

Parâmetro	Valor
Absorbância em 526 nm	0,090
Absorbância em 280 nm	0,300
DQO (mg.L ⁻¹ de O ₂)	142
Cloretos (mg.L ⁻¹)	1.828
pH	7,4
Condutividade (mS.cm ⁻¹)	6,7

A descoloração do efluente se processou de maneira bastante rápida nos processos eletroquímico e fotoeletroquímico (fig. 33A). Avaliando-se a área espectral, no entanto, observou-se um comportamento anômalo do processo de eletrólise, caracterizado por um significativo e persistente aumento de sinal na região monitorada (fig. 33B). Avaliando-se o espectro apresentados na figura 34, é possível observar o surgimento de um intermediário com forte absorção na região centrada em 284,93 nm. Novamente, a significativa redução no teor de cloretos (aproximadamente 20%), o aumento da toxicidade frente a *Artemia salina* (DL_{50} de 0,67) e o desprendimento de odor característico, são argumentos que apontam para a formação de hipoclorito. O fato do espectro de uma solução aquosa de hipoclorito apresentar um máximo de absorção exatamente na região em questão (ver figura 34), é um fator adicional que sustenta a hipótese anterior. De maneira análoga a todos os estudos anteriores, a redução de DQO se faz significativa, apenas, no tratamento fotoeletroquímico (fig. 33C).

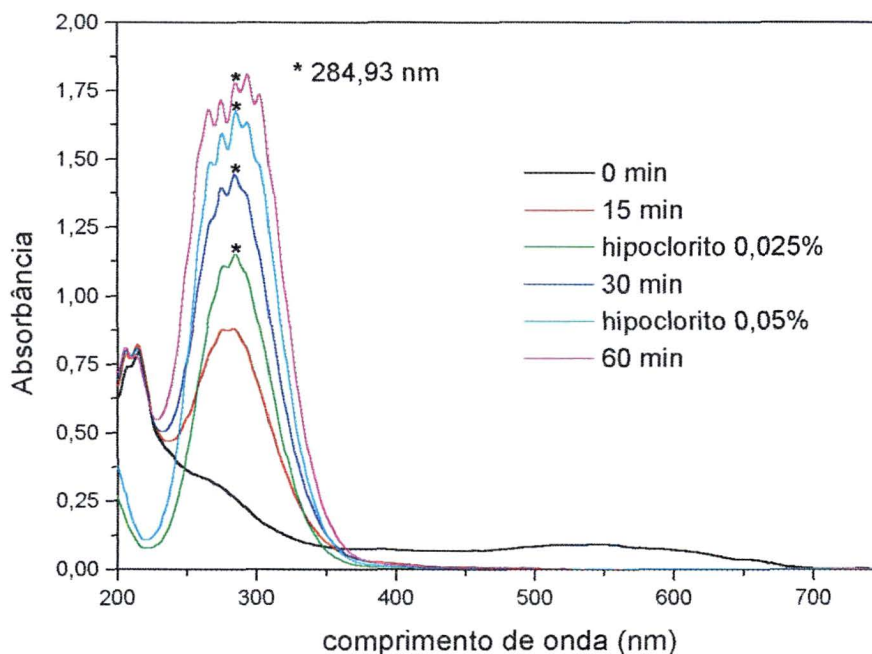
É importante salientar, finalmente, que a remoção completa da cor em tempos da ordem de 5 minutos constitui um resultado de extrema importância, principalmente levando-se em consideração o fato de nenhum processo convencional conseguir significativas reduções deste parâmetro.

FIGURA 33 - ESTUDO DA DESCOLORAÇÃO E DEGRADAÇÃO DO EFLUENTE TRATADO



NOTA: Efluente tratado, sem adição de eletrólito, $j = 10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, (leitura: 33A λ 592 nm, 33B λ 200-750 nm e 33C 600nm).

FIGURA 34 - ESTUDO COMPARATIVO ENTRE A EVOLUÇÃO DO PROCESSO ELETROQUÍMICO PARA O EFLUENTE TRATADO E O ESPECTRO DE UMA SOLUÇÃO DE HIPOCLORITO



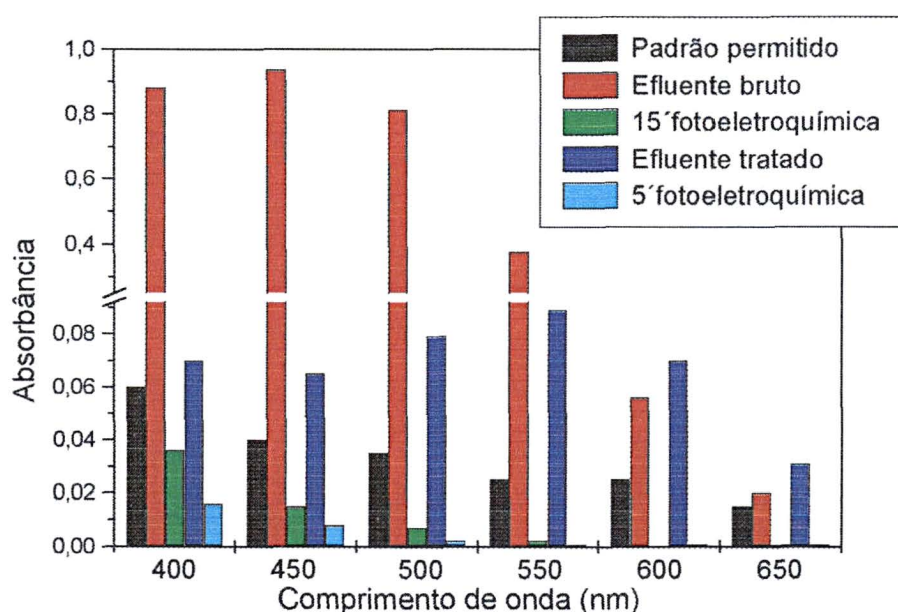
5.6.4 Considerações Finais Sobre a Remoção da Cor

Devido sua própria natureza, os corantes são altamente detectáveis a olho nu²², sendo visíveis, em alguns casos, em concentrações como 1 mg.L⁻¹, o que de certo modo auxilia na fiscalização, pois como já mencionado, apesar de não haver concentrações específicas para lançamento no corpo receptor, este não pode sofrer alterações visíveis. Através de um padrão espectrofotométrico permitido, definido pela literatura^{27,93} é possível avaliar a remoção da cor pelos tratamentos aplicados. A figura 35 mostra uma comparação da cor dos efluentes da indústria têxtil e após tratamento fotoeletroquímico.

O efluente bruto possui forte coloração estando muito acima do padrão definido. Após 15 minutos de tratamento, vê-se uma adequação do parâmetro em questão.

O efluente tratado, apesar de estar em níveis bem melhores quanto a coloração, ainda permanece acima do padrão e, após 5 minutos de tratamento a sua cor é reduzida a praticamente zero.

FIGURA 35 - AVALIAÇÃO DOS EFLUENTES TRATADOS COM PADRÃO DE COR DEFINIDO



5.7 AVALIAÇÃO DE CUSTOS

A avaliação dos custos envolvidos nos processos de tratamento de poluentes é um aspecto que tem sido pouco abordado, comparativamente a gama de publicações geradas sobre o assunto, principalmente envolvendo POAs⁴⁶.

A utilização do fator eletroquímico muitas vezes gera especulações quanto a um ônus muito alto no tratamento, portanto, visando um estudo apenas dos custos operacionais. Foi avaliado separadamente o consumo energético da lâmpada e

consumo devido a componente eletroquímica, podendo ser visto na tabela 7. Para medida de comparação foi utilizado o tratamento do efluente bruto com o reator pequeno, (configuração dos eletrodos retangulares), e com o reator de maior capacidade, (configuração circular). Apesar do reator maior ter obtido descoloração do efluente em tempos muito menores, foi levado em consideração o tempo requerido para redução da DQO acima de 80%, sendo em 120 minutos para ambos reatores, considerando o tratamento fotoeletroquímico.

Os gastos calculados (tab. 7) envolvendo o tratamento com o reator de menor capacidade mostram que o consumo energético devido a lâmpada é muito superior aos gastos requeridos com o fator eletroquímico do processo (menor do que 1%), já o reator com maior capacidade o custo com o processo eletroquímico tem um aumento, porém, ainda é menor do que 10%. Pode-se verificar que o reator com maior capacidade e melhor disposição dos eletrodos, leva a menores gastos globais, o que gera boas expectativas quanto ao aumento da escala.

Os cálculos foram desenvolvidos segundo uma equação simples, adaptada do trabalho de RIBORDY e colaboradores¹⁰², envolvendo apenas parâmetros facilmente monitoráveis durante os experimentos.

$$E = (V/ V_0).t. (P + U.i/1000)$$

i = corrente (A)

U = diferença de potencial aplicada (V)

P = potencial da lâmpada (kW)

t = tempo de tratamento (h)

V₀ = o volume tratado (mL)

V = Volume equivalente a 1 m³ (mL)

TABELA 7 – CUSTOS REFERENTE AOS GASTOS ENERGÉTICOS DO SISTEMA.

Parâmetros	Reator pequeno	Reator grande
I	0,1 A	1,4 A
U	8,0 V	8,0V
P	0,125 kW	0,125kW
t	1 h	1 h
V ₀	225 mL	770 mL
V	1X10 ⁶ mL	1X10 ⁶ mL
E (lâmpada)	1111,1 kWh/m ³	324,67 kWh/m ³
E (eletroquímico)	7,1 kWh/m ³	29,09 kWh/m ³
E (total)	1118,2 kWh/m³	353,76 kWh/m³

Mesmo sem avaliação do custo de implantação, é importante notar que os artigos que fazem comparação dos custos de tratamento utilizando Processos Oxidativos Avançados e demais tratamentos convencionais, geralmente indicam que o custo total é comparável ao de outras tecnologias bem estabelecidas de tratamento de poluentes⁴³.

6 CONCLUSÕES

Em função dos resultados obtidos neste trabalho, é possível concluir que:

1. Os procedimentos adotados para a elaboração de eletrodos não-suportados, a base de ZnO, mostraram-se inadequados para a obtenção de materiais com resistência mecânica compatível com a proposta de trabalho.
2. Nos estudos envolvendo eletrodo suportado, foi possível verificar uma potencialização do processo de fotólise em baixos valores de pH, provavelmente devido a um efeito fotossensibilizador do corante modelo. Embora a descoloração proceda de maneira rápida, usualmente a fotólise não induz significativa degradação dos substratos, o que redundava em escassa remoção de DQO.
3. Utilizando-se condições experimentais otimizadas (pH: 7-8; Na_2SO_4 : $0,3 \text{ mol.L}^{-1}$; j : 10 mA.cm^{-2}), e o reator composto de eletrodos retangulares, foi possível verificar elevada eficiência de descoloração do corante modelo (praticamente completa em tempos de 120 min), da mistura de corantes (praticamente completa em tempos de 240 min) e do efluente têxtil bruto (praticamente completa em tempos de 120 min). Em idênticas condições, a redução de DQO foi superior a 90% em todos os casos.
4. A utilização do reator contendo eletrodos circulares provocou uma sensível melhora, apenas no processo eletroquímico. Os resultados *via* processo fotoeletroquímico foram comparáveis aos anteriores, com a única diferença no tratamento do efluente bruto. Desta vez, a

descoloração completa do resíduo foi conseguida em somente 20 min de tratamento.

De maneira geral, é o processo fotoeletroquímico apresenta um conjunto de promissoras características para fazer parte de uma rotina de tratamento. Embora seja difícil prever a sua eficiência em sistemas de maior porte, a sua elevada capacidade de descoloração e redução de DQO, junto com a simplicidade operacional, tornam interessante o seu estudo em maior escala.

REFERÊNCIAS

- 1 HAWKEN, P.; LOVINS, A.; LOVINS L. H. **Capitalismo natural**. São Paulo: Cultrix, cap. 1, p. 2-19, 1999.
- 2 ZAMORA, P. P.; ESPÓSITO, E.; REYES, J.; DURÁN, N. Remediação de efluentes derivados da indústria de papel e celulose. Tratamento biológico e fotocatalítico. **Química Nova**, v. 20, n. 2, p. 186-189, 1997.
- 3 SUNDQUIST, J. Towards cleaner technologies in pulp and paper-manufacture. **Paperi Ja PUU-Paper and Timber**, v. 76, n. 1-2, p. 22-26, 1994.
- 4 DORICA, J. G.; HARLAND, R. C.; KOVACS, T. G. Sludge dewatering practices at Canadian pulp and paper mills. **Pulp & Paper-Canada** v. 100, n. 5, p. 19-22, 1999.
- 5 EVANS, T.; SWEET, B.; MANOLUSCU, D.; MASON, J. Applying proven technology to eliminate kraft bleach plant effluents. **Pulp & Paper-Canada** v. 96, n. 3, p. 60-64, 1995.
- 6 HEATLEY, W. R.; BARFIELD, M. Waste minimization at a greenfield kraft mill. **TAPPI Journal** v. 78, n. 3, p. 197-200, 1995.
- 7 KENNY, R.; ODENDAHL, S., STURT, B. Sludge dewatering – an opportunity to reduce operating costs of AST plants – there are advantages over aerated lagoons. **Pulp & Paper-Canada** v. 96, n. 6, p. 26, 1995.
- 8 CENTI, G.; PERATHONER, S. Recycle rinse water: problems and opportunities. **Catalysis Today**, v. 53, p. 11-21, 1999.
- 9 FORTUNY, A.; MIRÓ, C.; FONT, J.; FABREGAT, A. Three-phase reactors for environmental remediation: catalytic wet oxidation of phenol using active carbon. **Catalysis Today**, v. 48, p. 323-328, 1999.
- 10 ANDRADE, R. C. B.; SOUZA, M. F. L.; COUTO, E. C. G. Influência de efluentes têxteis e alimentícios sobre o metabolismo e propriedades físicas e químicas do rio Piauitinga (Sergipe). **Química Nova**, v. 21, n. 4, p. 424-427, 1998.
- 11 Noticia vinculada no dia 27/05/2002, disponível no site: <http://www.ambientebrasil.com.br/noticias/?action=ler&id=4597>
- 12 Processo físico-químico para a indústria têxtil. **Saneamento Ambiental**, n. 81, 2001. Artigo disponível no site: <http://www.signueditora.com.br/Sa-81/SAeflue.html>, acesso em 25/09/2002.
- 13 CONCHON, J. A. Tratamento de efluentes na indústria têxtil. **Base Têxtil**, n.123, p. 1-5, 1999.

- 14 KUNZ, A.; PERALTA-ZAMORA, P.; MORAES, S. G.; DURÁN, N. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. **Química Nova**, v. 25, n. 1, p. 78-82, 2002.
- 15 MANU, B.; CHAUDHARI, S. Anaerobic decolorisation of simulated textile wastewater containing azo dyes. **Bioresource Tehcnology**, v.82, p.225-231, 2002.
- 16 SILVA FILHO, M. N. Produtos químicos utilizados na indústria têxtil e a questão ecológica. **Química Têxtil**, v. 2, p. 11–16, 1994.
- 17 ARSLAN, I.; BALCIOGLU, I. A.; BAHNEMANN, D. W. Advanced chemical oxidation of reactive dyes in simulated dyehouse effluents by ferrioxalate-Fenton/UV-A and TiO₂/UV-A processes. **Dyes and Pigments**, v. 47, p. 207-218, 2000.
- 18 ZIOLLI, R. L.; JARDIM, W. F. Ensaio de toxicidade na avaliação da qualidade de águas: o estado da arte no Brasil. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 3, n. 2, p. 10-14, 1998.
- 19 SOTTORIVA, P. R. S. Degradação de corantes reativos utilizando-se processo oxidativos avançados. Curitiba, 2002. p.7,. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Paraná.
- 20 VANDEVIVERE, P. C.; BIANCHI, R.; VERSTRAETE, W. Treatment and reuse of wastewater from the textile wet-processing industry: review of emerging technologies. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 72, n. 4, p. 289-302, 1998.
- 21 AL-DEGS, Y.; KHRAISHEH, M. A. M.; ALLEN, S. J.; AHMAD, M. N. Effect of carbon surface chemistry on the removal of reactive dyes from textile effluent. **Water Research**, v. 34, n. 3, p. 927-935, 2000.
- 22 ROBINSON, T.; McMULAN, G.; MARCHANT, R.; NIGAM, P. Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. **Bioresource Technolgy**, v. 77, p. 247-255, 2001.
- 23 CHAO, W. L.; LEE, S. L. Decoloration of azo dyes by three white-rot fungi: influence of carbon source. **World. J. Microb. Biot.**, v. 10, p. 556-559, 1994.
- 24 LACHHEB, H.; PUZENAT, E.; HOUAS A.; KSIBI, M.; ELALOU E.; GUILLARD, C.; HERRMANN G. M.; Photocatalytic degradation of various types of dyes (Alizarin S, Crocein Orange G, Methyl Red, Congo Red, Methylene Blue) in water by UV-irradiated titania **Applied Catalysis B: Environmental** v.39, p.75–90, 2002.
- 25 LOURENÇO, N. D.; NOVAIS, J. M.; PINHEIRO, H. M. Effect of some operational parameters on textile dye biodegradation in a sequential batch reactor. **Journal of Biotechnology**, v. 89, p. 163-174,2001 .

- 26 CHANG, J-S.; KUO, T-S. Kinetics of bacterial decolorization of azo dye with *Escherichia coli* NO₃. **Bioresource Technoly**, v. 75, p. 107-11, 2000.
- 27 GUARATINI, C. C. I.; ZANONI, M. V. B. Corantes têxteis. **Química Nova**, v. 1, n. 23, p. 71–78, 2000.
- 28 BROWN, M. A.; DE VITO, S. C. Predict azo dye toxicity. **Crit. Ver. Env. Sci. Tech.**, v. 23, p. 249-234, 1993.
- 29 COELHO, C.C.S.R **A questão ambiental dentro das indústrias de Santa Catarina: uma abordagem para o segmento industrial têxtil**. Disponível em: <<http://www.eps.ufsc.br/disserta96/coelho/cap8.htm>>
- 30 CHAUDHARY, A. J.; GANGULI, B.; GRIMES, S. M. The use of chromium waste sludge for the adsorption of colour from dye effluent streams. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology** ,v. 77, n. 7, p. 767-770, 2002.
- 31 NEPPOLIAN, B.; CHOI, H.C.; SAKTHIVEL, S.; ARABINDOO, B.; MURUGESAN, V. Solar light induced and TiO₂ assisted degradation of textile dye reactive blue 4. **Chemosphere**, v.46, p.1173–1181, 2002.
- 32 SAUER, T.; CESCNETO NETO, G.; JOSÉ, H. J.; MOREIRA, R. F. P. M. Kinetics of photocatalytic degradation of reactive dyes in a TiO₂ slurry reactor. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 149, p. 147-154, 2002.
- 33 GEORGIU, D.; MELIDIS, P.; AIVASIDIS, A.; GIMOUHOPOULOS, K. Degradation of azo-reactive dyes by ultraviolet radiation in the presence of hydrogen peroxide. **Dyes and Pigments**, v. 52, p. 69-78, 2002.
- 34 EL-KADRI, S.; DABBIT, O.; KAKHIA, H. Treatment of wastewater containing dyes used in the Syrian textile industry **Journal of Chemical Technology and Biotechnology** , v. 77, n. 4, p. 437-443, 2002.
- 35 NEAMTU, M.; SIMINICEANU, I.; YEDILER, A.; KETTRUP, A. Kinetics of decolorization and mineralization of reactive azo dyes in aqueous solution by the UV/H₂O₂ oxidation. **Dyes and Pigments**, v.53, p. 93–99, 2002.
- 36 RIBEIRO, M. L.; DE LUCA, S. J. Tratamento de águas por filtração por membranas. Estado da arte. **XXVI Congresso Interamericano de Ingenierie Sanitaria y Ambiental**, 1995, Lima – Peru.
- 37 AL-MOMANI, F.; TOURAUD E.; DEGORCE-DUMAS, J. R.; ROUSSY, J.; THOMAS, O. Biodegradability enhancement of textile dyes and textile wastewater by VUV photolysis. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 153, p. 191–197, 2002.
- 38 INCE, N. H. "Critical" effect of hydrogen peroxide in photochemical dye degradation. **Water Research**, v. 33, n. 4, p. 1080-1084, 1999.

- 39 FREIRE, R.; PELEGRINI, R.; KUBOTA, L. T.; DÚRAN, N.; PERALTA-ZAMORA, P. Novas tendências para o tratamento de resíduos industriais contendo espécies organocloradas. **Química Nova** v. 23, n. 4, p. 504-511, 2000.
- 40 DELÉE, W.; O'NEILL, C.; HAWKES, F.R.; PINHEIRO, H. M. Anaerobic treatment of textile effluents: a review. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v.73, n. 4, p.323-335, 1998.
- 41 LUCA NETO, H. Dyecare: diretrizes para o emprego ecologicamente compatível de corantes. **Calquim**, p. 58-65, 1995.
- 42 BHATKHANDI, D. S.; PANGARKAR, V. G.; BEENACKERS, A. A. C. M. Photocatalytic degradation for environmental applications – a review. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 77, n. 1, p. 102-116, 2001.
- 43 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.
- 44 ATKINS, P. W. **Physical Chemistry**. 6 ed. Oxford: Oxford University Press, 1998. p. 936-937.
- 45 DANIEL, L. A.; BRANDÃO, C. C. S.; GUIMARÃES, J. R.; LIBÂNEO, M.; DE LUCA, S. J. Processos de desinfecção e desinfetantes alternativos na produção de água potável, **Prosab 2**, p. 45-65, São Carlos, SP, 2001.
- 46 PÉREZ, M.; TORRADES, F.; GARCIA-HORTAL, J. A.; DOMÈNECH, X.; PERAL, J. Removal of organic contaminants in paper pulp effluents by AOPs: na economic study. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 77, n. 5, p. 525-532, 2002.
- 47 HERRMANN, J. M.; GUILLARD, C.; PICHAT, P. Heterogeneous photocatalysis: an emerging technology for water treatment. **Catalysis Today**, v. 17, p. 7-20, 1993.
- 48 LEGRINI, O.; OLIVEROS, E.; BRAUN, A. M. Photochemical processes for water treatment. **Chemical Review**, v. 93, n. 2, p. 671-698, 1993.
- 49 LINSEBIGLER, A. L.; GUANGQUAN, L.; YATES, JR. T. Photocatalysis on TiO₂ surfaces: principles, mechanisms, and selected results. **Chemical Review**, v. 95, p. 735-758, 1995.
- 50 HOFFMANN, M. R.; MARTIN, S. T.; CHOI, W. Y.; BAHNEMANN, D. W. Environmental applications of semiconductor photocatalysis. **Chemical Review** v. 95, n. 1, p. 69-96, 1995.
- 51 VAUTIER, M.; GUILLARD, C.; HERRMANN, J. M. Photocatalytic Degradation of Dyes in Water: Case Study of Indigo and of Indigo Carmine. **Journal of Catalysis**, v. 201, p. 46-59, 2001.

- 52 MILLS, A.; LE HUNTE, S. An overview of semiconductor photocatalysis. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 108, p. 1–35, 1997.
- 53 ZIOLLI, R. L., JARDIM, W. F. Mecanismo de fotodegradação de compostos orgânicos catalisada por TiO₂. **Química Nova**, v. 21, n. 3, p. 319-325, 1998.
- 54 STYLIDI, M.; KONARIDES, D.I.; VERYKIOS, X.E. Pathways of solar light-induced photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous TiO₂ suspensions. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 1252, p. 1-16, 2002.
- 55 ARSLAN, I.; BALCIOGLU, I. A. Advanced oxidation of raw and biotreated textile industry wastewater with O₃, H₂O₂/UV-C and their sequential application. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology** v. 76, n. 1, p. 53-60, 2001.
- 56 VINODGOPAL, K.; KAMAT, P. V. Photochemistry of textile azo dyes. Spectral characterization of excited state, reduced and oxidized forms of acid orange 7. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**. v. 83, p. 141-146, 1994.
- 57 VINODGOPAL, K.; BEDJA, J.; HOTCHANDANI, S., KAMAT, P. V. A photocatalytic approach for the reductive decolorization of textile azo dyes in colloidal semiconductor suspensions. **Langmuir**, v. 10, n. 6, p. 1767-1771, 1994.
- 58 VINODGOPAL, K.; WYNKOOP, D. E.; KAMAT, P. V. Environmental photochemistry on semiconductor surfaces: photosensitized degradation of a textile azo dye, acid orange 7, on TiO₂ particles using visible light. **Environmental Science & Technology** v. 30, n. 5, p. 1660-1666, 1996.
- 59 ALATON, I. A.; BALCIOGLU, I. A. Photochemical and heterogeneous photocatalytic degradation of waste vinylsulfone dyes: a case study with hydrolysed Reactive Black 5. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**. v. 141, p. 247-254, 2001.
- 60 EPLING, G. A.; LIN, C. Investigation of retardation effects on the titanium dioxide photodegradation system. **Chemosphere**, v.46, p.937–944, 2002.
- 61 TANAKA, K.; PADERMPOLE, K.; HISANAGA, T. Photocatalytic degradation of commercial azo dyes. **Water Research**, v. 34, n. 1, p. 327-333, 2000.
- 62 ZHU, C.; WANG, L.; KONG, L.; YANG, X.; WANG, L.; ZHENG, S.; CHEN, F.; MAI-ZHI, F.; ZONG, H. Photocatalytic degradation of AZO dyes by supported TiO₂ + UV in aqueous solution. **Chemosphere**, v. 41, p. 303-309, 2000.
- 63 VINODGOPAL, K.; KAMAT, P. V. Enhanced rates of photocatalytic degradation of an azo dye using SnO₂/TiO₂ coupled semiconductor thin films. **Environmental Science & Technology**. v. 29, p. 841-845, 1995.

- 64 JANSSEN, L. J. J.; KOENE, L. The role electrochemistry and electrochemical technology in environmental protection. **Chemical Engineering Journal**, v. 85, n. 2-3, p. 137-146, 2002.
- 65 TRASATTI, S. Electrochemistry and environment: the role of electrocatalysis. **Journal Hydrogen Energy**, v. 20, n. 10, p. 835-844, 1995.
- 66 ANGELIS, A.; CORSO, C. R.; BIDOIA, E. D.; MORAES, P. B.; DOMINGOS, R.; ROCHA-FILHO, R. C. Eletrolise de resíduos poluidores. I – efluente de uma indústria liofilizadora de condimentos. **Química Nova**, v. 21, n. 1, p. 20-24, 1998.
- 67 CIARDELLI, G.; RANIERI, N. The treatment and reuse of wastewater in the textile industry by means of ozonation and electroflocculation. **Water Research**, v. 35, n. 2, p. 567-572, 2001.
- 68 JÜTTNER, K.; GALLA, U.; SCHMIEDER, H. Electrochemical approaches to environmental problems in the process industry. **Electrochimica Acta**, v. 45, p. 2575-2594, 2000.
- 69 SARACCO, G.; SOLARINO, L.; AIGOTTI, R.; SPECCHIA, V.; MAJA, M. Electrochemical oxidation of organic pollutants at low electrolyte concentrations. **Electrochimica Acta** v. 46, p. 373-380, 2000.
- 70 RAJESHWAR, K.; IBANEZ, J. G.; SWAIN, G. M. Electrochemistry and the environment. **Journal of Applied Electrochemistry** v. 24, n. 11, p. 1077-1091, 1994.
- 71 DONALDSON, J. D.; GRIMES, S. M.; YASRI, N. G.; WHEALS, B.; PARRICK, J.; ERRINGTON, W. E. Anodic oxidation of the dye materials methylene blue, acid blue 25, reactive blue 2 and reactive blue 15 and the characterisation of novel intermediate compounds in the anodic oxidation of methylene blue. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 77, n. 7, p. 756-760, 2002.
- 72 FUJISHIMA, A., HONDA, K. **Nature**, v.238, p.37-42, 1972.
- 73 VINODGOPAL, K.; HOTCHANDANI, S.; KAMAT, P. V. Electrochemically assisted photocatalysis - TiO₂ particulate film electrodes for photocatalytic degradation of 4-chlorophenol. **Journal of Physical Chemistry**, v. 97, n. 35, p. 9040-9044, 1993.
- 74 HIDAKA, A.; NAGAOKA, H.; NOHARA, K.; SHIMURA, T.; HORIKOSHI, S.; ZHAO J.; SERPONE, N. A mecanistic study of the photoelectrochemical oxidation of organic compounds on a TiO₂/TCO particulate film electrode assembly. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 98, p. 73-78, 1996.
- 75 AN, T.C.; XIONG, Y.; LI, G.Y., ZHA, C.H.; ZHU, X.H. Synergetic effect in degradation of formic acid using a new photoelectrochemical reactor. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v.152 n. 1-3, p. 155-165, 2002.

- 76 PELEGRINI, R.; REYES, J.; DURÁN, N.; ZAMORA, P. P.; ANDRADE, A. R. Photoelectrochemical degradation of lignin. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 30, p. 953-958, 2000.
- 77 CORREA-LOZANO, B.; COMNINELLIS, C.; DE BATTISTI, A. Preparation of $\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5$ films by the pyrolysis technique. **Journal of Applied Electrochemistry** v. 26, n. 1 p. 83-89, 1996.
- 78 CORREA-LOZANO, B.; COMNINELLIS, C.; DE BATTISTI, A. Service life of $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5$ anodes. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 27, n. 8, p. 970-974, 1997.
- 79 COMNINELLIS, C.; VERCESI, G. P. Problems in DSA coating deposition by thermal decomposition. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 21, n. 2, p. 136-142, 1991.
- 80 PELEGRINO, R. R. L.; VICENTIN, L. C.; A. R.; DE ANDRADE, A. R.; BERTAZZOLI, R. Thirty minutes laser calcination method for the preparation of DSA-type oxide electrodes **Electrochemistry Communications**. v. 4, p. 139-142, 2002.
- 81 OLIVI, P.; PEREIRA, E. C.; LONGO, E.; VARELLA, J. A.; BULHÕES, L. O. D. Preparation and characterization of a dip-coated SnO_2 film for transparent electrodes for transmissive electrochromic devices. **Journal Electrochemical Society**, v. 140, n. 5, p. 81-82, 1993.
- 82 VICENT, F.; MORALLON, E.; QUIJADA, C.; VÁZQUEZ, J. L.; ALDAZ, A.; CASES, F. Characterization and stability of doped SnO_2 anodes. **Journal Applied Electrochemistry**, v. 28, n. 6, p. 607-612, 1998.
- 83 NANNI, L.; POLIZZI, S.; BENEDITTI, A. B.; DE BATTISTI, A. Morphology, microstructure, and electrocatalytic properties of $\text{RuO}_2\text{-SnO}_2$ thin films **Journal Electrochemical Society**, v. 46, n. 1, p. 220-225, 1999.
- 84 KULSHRESHTHA, S. K.; GADGIL, M. M. Physico-chemical characteristics and CO oxidation studies over $\text{Pd}/(\text{Mn}_2\text{O}_3+\text{SnO}_2)$ catalyst. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 11, n. 3-4, p. 291-305, 1997.
- 85 MOSTAFA, M. R.; YOUSSEF, A. M. Structural and textural properties of $\text{SnO}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3$ Catalysts **Materials Letters**, v. 18, n. 5-6, p. 273-279, 1994.
- 86 SOLYMOSI, F.; RASKÓ, J.; PAPP, E.; OSZKÓ, A.; BÁNSÁGI, T. Catalytic decomposition and oxidation of CH_3Cl on Cr_2O_3 -doped SnO_2 . **Applied Catalysis A: General**, v. 131, p. 55-72, 1995.
- 87 ZHANG, Z. B.; WANG, C. C.; ZAKARIA, R.; YING, J. Y. Role of particle size in nanocrystalline TiO_2 -based photocatalysts. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 102, n. 52, p. 10871-10878, 1998.

- 88 NEPPOLIAN, B.; SAKTHIVEL, S.; ARABINDOO, B.; PALANICHAMY, M.; MURUGESAN, V. Degradation of textile dye by solar light using TiO₂ and ZnO photocatalysts. **Journal of Environmental Science and Health, Part A – Toxic/Hazardous Substances & Environmental Engineering**, v. 34, n. 9, p. 1829-1838, 1999.
- 89 YAMAMOTO, O.; SHIMURA, T.; SAWAI, J.; KOJIMA, H.; SASAMOTO, T. Effect of CaO doping on antibacterial activity of ZnO powders. **Journal of Ceramic Society Japan**, v. 108, n. 2, p. 156-160, 2000.
- 90 PELEGRINI, R.; PERALTA-ZAMORA, P.; ANDRADE, A. R.; REYES, J.; DURÁN, N. Electrochemically assisted photocatalytic degradation of reactive dyes. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 22, p. 83-90, 1999.
- 91 SIMOND, O.; SCHALLER, V.; COMNINELLIS, C. Theoretical model for the anodic oxidation of organics on metal oxide electrodes. **Electrochimica Acta**, v. 42, n. 13-14, p. 2009–2012, 1997.
- 92 ARDIZONE, S.; TRASATTI, S. Interfacial properties of oxides with technological impact in electrochemistry. **Advances in Colloids and Interface Science**, v. 54, p. 173-251, 1996.
- 93 PELEGRINI, R.; BERTAZZOLI, R. Descoloração e degradação de poluentes orgânicos em soluções aquosas através do processo fotoeletroquímico. **Química Nova**, v. 25, n. 3, p. 477-482, 2002.
- 94 VINODGOPAL, K.; BEDJA, I.; KAMAT, V. Nanostructured semiconductor films for photocatalysis. Photoelectrochemical behavior of SnO₂/TiO₂ composite systems and its role in photocatalytic degradation of a textile azo dye. **Chemical Materials**, v. 8, p. 2180-2187, 1996.
- 95 SAGGIO-WOYANSKY, J.; SCOTT, C. E.; MINNEAR, W. P. Processing of porous ceramics. **American Ceramic Society Bulletin**, v. 71, n. 11, p. 1674-1682, 1992.
- 96 GOUVÊA, D.; SAVAGLIA NETO, W. A.; CAPOCHI, J. D. T. Utilização de uma resina preparada pelo método da solução líquida de citratos como ligante durante a preparação de filtros cerâmicos à base de alumina. **Cerâmica**, v. 45, n. 295, p. 1-13, 1999.
- 97 **Standart Methods for the examination of water and wastewater**. 19th ed., 1995, 5220, 4500-CI.
- 98 MEYER, B.N.; FERRIGNI, N.R.; PUTNAM, J.E.; JACOBSEN, L.B.; NICHOLS, D.E.; McLAUGHLIN, J.L. Brine shrimp: A convenient general bioassay for active plant constituents. **Journal of Medicinal Plant Research**, v.45, p.31-34, 1982.
- 99 TRASATTI, S. Electrocatalysis: understanding the success of DSA[®]. **Electrochimica Acta**, v.43, p.2377-2385, 2000.

- 100 SUN, C.C.; CHOU, T.C. Electrochemically promoted photocatalytic oxidation of nitrite ion by using rutile form of TiO₂/Ti electrode. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical** v.151, p.133-145, 2000.
- 101 BARROS NETO B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Como fazer experimentos – Pesquisa e desenvolvimento na ciência e na Indústria**. São Paulo: Unicamp, 2001.
- 102 RIBORDY, P.; PULGARIN, C.; KIWI, J.; PÉRINGER, P. Electrochemical versus photochemical pretreatment of industrial wastewaters. **Water Science Technology**, v. 35, n. 4, p. 293-302, 1997.
- 103 GALINDO, C.; KALT, A. UV/H₂O₂ oxidation of azodyes in aqueous media: evidence of a structure-degradability relationship. **Dyes and Pigments**, v.42, p.199-207, 1999.
- 104 CHU, W.; MA, C.W. Reaction kinetics of UV-decolourization for dye materials. **Chemosphere** v.37 n.5, p. 961-974, 1998.
- 105 VILLEGAS-NAVARRO, A.; RAMÍREZ-M.,Y.; SALVADOR-S, M.S.B.; GALLARDO,J.M. Determination of wastewater LC₅₀ of the different process stages of the textile industry. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 48, p. 56-61, 2001.