



UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE LONDRINA

VICTOR LOREJAN PINTO

**DEGRADAÇÃO DO CORANTE AZUL DE METILENO VIA
PROCESSO ELETRO-FENTON EMPREGANDO
DIFERENTES ÂNODOS**

Londrina
2022

VICTOR LOREJAN PINTO

**DEGRADAÇÃO DO CORANTE AZUL DE METILENO VIA
PROCESSO ELETRO-FENTON EMPREGANDO
DIFERENTES ÂNODOS**

Dissertação de mestrado apresentada ao Departamento de Química da Universidade Estadual de Londrina para a obtenção do Título de mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. Lucio César de Almeida

Londrina
2022

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor, através do Programa de Geração Automática do Sistema de Bibliotecas da UEL

Pinto, Victor Lorejan.

Degradação do corante azul de metileno via processo eletro-Fenton empregando diferentes ânodos / Victor Lorejan Pinto. - Londrina, 2022. 100 f.

Orientador: Lucio César de Almeida.

Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Estadual de Londrina, Centro de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Química, 2022. Inclui bibliografia.

1. corante sintético - Tese. 2. eletro-Fenton - Tese. 3. mineralização - Tese. 4. descoloração - Tese. I. César de Almeida, Lucio. II. Universidade Estadual de Londrina. Centro de Ciências Exatas. Programa de Pós-Graduação em Química. III. Título.

CDU 54

VICTOR LOREJAN PINTO

**DEGRADAÇÃO DO CORANTE AZUL DE METILENO VIA
PROCESSO ELETRO-FENTON EMPREGANDO
DIFERENTES ÂNODOS**

Dissertação de mestrado apresentada ao Departamento de Química da Universidade Estadual de Londrina para a obtenção do Título de mestre em Química.

BANCA EXAMINADORA

Orientador: Prof. Dr. Lucio César de Almeida
Universidade Estadual de Londrina - UEL

Prof.^a Dr.^a Elen Julcileia Romao Sartori Braz
Universidade Estadual de Londrina - UEL

Prof. Dr. Elivelton Alves Ferreira
Universidade Federal Fluminense - UFF - Campus
de Volta Redonda

Londrina, 22 de junho de 2022.

Dedico este trabalho ao meu pai (em memória).

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus pelo cuidado e amor incondicional.

Agradeço a minha família, minha irmã (Rafaela) pelo apoio, conforto e ajuda no tempo que morei em Londrina, pelo meu irmão (Sérgio) pela paciência e pelo tempo de qualidade e à minha mãe (Telma) que suportou muitas coisas e foi meu exemplo de resiliência quando meu pai morreu no meio do processo do meu mestrado. Eu amo muito vocês!

Agradeço ao meu orientador e amigo, Lucio que me encorajou, ensinou-me, investiu em mim e teve muita paciência comigo.

Aos componentes da banca, prof^ª. Dr^ª. Ellen, prof. Dr. Pedro, prof^ª Dr^ª Gizilene e prof^º Dr^º Elivelton por aceitarem o convite e contribuírem na minha pesquisa.

À CAPES pelo apoio financeiro.

Aos meus amigos, especialmente ao Állen e Matheus (meus melhores amigos) e familiares que me apoiaram e encorajaram.

Aos meus colegas de laboratório: Mari, Juliano, Paula, Vinícius, Gabi, Pablo e João pela troca de experiências e sugestões.

À minha amiga Eti que, mesmo com a distância, mostrou-se estar perto, você foi outra peça-chave para eu continuar.

À equipe do LabEspec pela leitura das amostras. Agradeço ao Luan e ao André pela grande ajuda no meu trabalho.

PINTO, Victor Lorejan Pinto. **Degradação do corante azul de metileno via processo eletro-Fenton empregando diferentes ânodos.** 104 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2022.

RESUMO

Processos eletro-Fenton (EF) com um cátodo de PTFE de difusão de ar foram realizados para degradação de uma solução de Azul de Metileno (AM) 20 mg L⁻¹. A influência das variáveis pH (2,00 – 4,00), corrente (60 mA – 100 mA) e tipo de ânodo (ntTiO₂AD, Ru e Pt) foi investigada por meio do planejamento fatorial completo 2³ com cinco réplicas no ponto central. Superfícies de respostas das espécies de Fe²⁺/Fe³⁺, peróxido de hidrogênio, descoloração e remoção do COT foram geradas para otimizar as condições experimentais. Para os três ânodos utilizados, o maior valor de matéria orgânica mineralizada, observado pela superfície de resposta do COT, foi alcançado em pH 4,00 e corrente 100 mA ($j_{anódica} = 15,1 \text{ mA cm}^{-2}$). Dentre os ânodos, o ntTiO₂AD foi escolhido como eletrodo no ponto ótimo com 47,17% de COT e 100% de eficiência de descoloração em 120 minutos. Testes com o uso do sequestrante demonstraram que o radical [•]OH proveniente da reação de Fenton é a espécie oxidante mais importante para a degradação do corante AM. Em 120 minutos, a eficiência de descoloração atingiu 100% e 71,06% sem e com o uso do sequestrante, respectivamente. A clivagem do corante nos estudos com o agente sequestrante ocorreu a partir da oxidação anódica e pela formação de oxidantes mais fracos. Estudos em tratamentos EF aplicando radiação UV (FEF) demonstraram maior eficiência de mineralização em relação a testes sem o emprego da radiação. Esses resultados confirmam que a radiação UV contribuiu para a manutenção da reação de Fenton e na foto-descarboxilação dos complexos de ácidos carboxílicos-Fe³⁺ que não são mineralizados por meio de processos EF. Ademais, o ânodo ntTiO₂AD apresentou comportamento de um fotoânodo e com efeito menos resistivo nos estudos FEF. O modelo cinético de pseudo-primeira ordem para a eficiência de descoloração ($R^2 = 0,995$) e mineralização ($R^2 = 0,986$) foi bem ajustado, com constantes de velocidade (k) iguais a $1,93 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ e $5,93 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, respectivamente. O valor mínimo de CE foi em 30 minutos (8,92 KW h kg COT⁻¹) e, após 60 minutos, foi observado um aumento gradual até 120 minutos (61,09 KW h kg COT⁻¹), enquanto para ECM, foi obtido um valor máximo em 10 minutos (32,12%) diminuindo até 5,29% em 120 minutos de eletrólise.

Palavras-chave: corante sintético; eletro-Fenton; mineralização; D0; planejamento experimental.

PINTO, Victor Lorejan. **Degradation of methylene blue dye via electro-Fenton process using different anodes**. 2022. 104 p. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2022.

ABSTRACT

Electro-Fenton (EF) processes with an air diffusion PTFE cathode were performed for the degradation of a 20 mg L⁻¹ Methylene Blue (AM) solution. The influence of the variables pH (2.00 – 4.00), current (60 mA – 100 mA) and anode type (ntTiO₂AD, Ru and Pt) was investigated using 2³ full factorial design with five replicates at the central point. Response surfaces of Fe²⁺/Fe³⁺ species, hydrogen peroxide, discoloration and TOC removal were generated to optimize the experimental conditions. For the anodes used, the highest value of mineralized organic matter, observed by the TOC response surface, was reached at pH 4.00 and current 100 mA (*j_{anodic}* = 15.1 mA cm⁻²). Among the anodes, ntTiO₂AD was chosen as the electrode at the optimum point with 47.17% TOC and 100% decolorization efficiency in 120 minutes. Tests using the scavenger showed that the •OH radical from the Fenton reaction is the most important oxidant species for the degradation of the AM dye. In 120 minutes, the decolorization efficiency reached 100% and 71.06% without and with the use of the sequestrant, respectively. Dye cleavage in studies with the sequestering agent occurred from anodic oxidation and the formation of weaker oxidants. Studies in EF treatments applying UV radiation (FEF) showed greater mineralization efficiency compared to tests without the use of radiation. These results confirm that UV radiation contributed to the maintenance of the Fenton reaction and the photo-decarboxylation of carboxylic acid-Fe³⁺ complexes that are not mineralized by EF processes. Furthermore, the ntTiO₂AD anode showed the behavior of a photoanode and with a less resistive effect in the FEF studies. The pseudo-first order kinetic model for the decolorization (*R*² = 0.995) and mineralization (*R*² = 0.986) efficiency was well-fitted, with velocity constants (*k*) equal to 1.93 × 10⁻² min⁻¹ and 5.93 × 10⁻³ min⁻¹, respectively. The minimum EC value was at 30 minutes (8.92 KW h kg COT⁻¹) and, after 60 minutes, a gradual increase was observed up to 120 minutes (61.09 KW h kg COT⁻¹), while for ECM, a maximum value was obtained in 10 minutes (32.12%) decreasing to 5.29% in 120 minutes of electrolysis.

Key words: synthetic dye; electro-Fenton; mineralization; discoloration; experimental design.

*“O ego quer parecer sempre bom e capaz, pois
nega que é pó.”*

David Riker

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 -	Fluxograma de processos da indústria têxtil.....	23
Figura 2 -	Formas reduzidas e oxidadas do AM com seus respectivos valores de pKa.....	30
Figura 3 -	Espécies de ferro em solução aquosa em função do pH.....	41
Figura 4 -	Esquema da oxidação eletroquímica de compostos orgânicos por ânodos “não ativos” e “ativos”.....	43
Figura 5 -	eletrodos utilizados para a degradação da molécula-alvo.....	48
Figura 6 -	Esquema do cátodo de difusão de gás utilizado nos experimentos eletro-Fenton.....	48
Figura 7 -	Esquema de operação para a degradação do corante azul de metileno via processo eletro-Fenton.....	50
Figura 8 -	Espectro de absorção do azul de metileno em diferentes tempos de degradação utilizando rutênio como ânodo e o cátodo de PTFE.....	59
Figura 9 -	Alíquotas retiradas no tempo inicial e final do processo eletroquímico....	59
Figura 10 -	Acompanhamento da descoloração pelo tempo de eletrólise via processo eletro-Fenton empregando o cátodo de PTFE e ânodo de rutênio em solução contendo 20 mg L ⁻¹ de corante am, 0,05 mol L ⁻¹ Na ₂ SO ₄ e 0,5 mmol L ⁻¹ FeSO ₄ .7H ₂ O (pH = 3,00) a 25 °C, aplicando densidade de corrente anódicas de 40 mA cm ⁻² (corrente de 100 mA) e em 30 rpm. Ânodo de rutênio. Acompanhamento da descoloração a partir de medidas espectrofotométricas UV-Vis em comprimento de onda de 664 nm.....	60
Figura 11 -	Decaimento do COT, em mg L ⁻¹ , pelo tempo de eletrólise via processo EF empregando o cátodo de PTFE, contendo 20 mg L ⁻¹ de corante AM, 0,05 mol L ⁻¹ Na ₂ SO ₄ e 0,5 mmol L ⁻¹ FeSO ₄ .7 H ₂ O (pH = 3,00) a 25 °C , aplicando densidade de corrente anódicas de 40 mA cm ⁻² (corrente de 100 mA) e em 30 rpm. Ânodo de rutênio.....	62
Figura 12 -	Eletrogeração de peróxido de hidrogênio, em mg L ⁻¹ , pelo tempo de eletrólise via EF, empregando o cátodo de PTFE e ânodo de rutênio em solução contendo 20 mg L ⁻¹ de corante AM, 0,05 mol L ⁻¹ Na ₂ SO ₄ e 0,5 mmol L ⁻¹ FeSO ₄ .7H ₂ O (pH = 3,00) a 25 °C, aplicando densidades de correntes catódicas de 33,3 mA cm ⁻² (corrente de 100 mA) e 66,7	

	mA cm ⁻² (corrente de 200 mA) e em 30 rpm.	63
Figura 13 -	Acompanhamento da fração das espécies de ferro (Fe ²⁺ , Fe ³⁺ e ferro solúvel total Fetotal) pelo tempo de eletrólise via EF, empregando o cátodo de PTFE e ânodo de rutênio em solução contendo 0,05 mol L ⁻¹ Na ₂ SO ₄ e 0,5 mmol L ⁻¹ FeSO ₄ .7H ₂ O (pH = 3,00) a 25 °C, aplicando densidade de corrente catódica de 33,3 mA cm ⁻² (corrente de 100 mA) na ausência do corante AM.....	64
Figura 14 -	Acompanhamento da fração das espécies de ferro (Fe ²⁺ , Fe ³⁺ e ferro solúvel total Fetotal) pelo tempo de eletrólise via EF, empregando o cátodo de PTFE e ânodo de rutênio em solução contendo 0,05 mol L ⁻¹ Na ₂ SO ₄ e 0,5 mmol L ⁻¹ FESO ₄ .7H ₂ O (pH = 3,00) a 25 °C, aplicando densidade de corrente catódica de 33,3 mA cm ⁻² (corrente de 100 mA) com 20 mg L ⁻¹ de corante AM.	64
Figura 15 -	Gráfico dos valores de COT ₁₂₀ previstos em função de COT ₁₂₀ observados para o modelo desenvolvido do percentual de remoção do COT.....	68
Figura 16 -	Superfícies de respostas variando a corrente e pH, obtendo, como resposta, os íons Fe ²⁺ , Fe ³⁺ , eletrogeração de H ₂ O ₂ e a eficiência de descoloração em 15 minutos de eletrólise e o percentual do COT em 120 minutos em processos de tratamento EF em solução contendo 20 mg de AM, 0,05 mol L ⁻¹ Na ₂ SO ₄ e 0,5 mmol L ⁻¹ FeSO ₄ .7 H ₂ O, 30 rpm e a 25 °C, utilizando rutênio como ânodo	72
Figura 17 -	Superfícies de respostas variando a corrente e pH, obtendo, como resposta, os íons Fe ²⁺ , Fe ³⁺ , eletrogeração de H ₂ O ₂ e a eficiência de descoloração em 15 minutos de eletrólise e o percentual do COT em 120 minutos em processos de tratamento EF em solução contendo 20 mg L ⁻¹ de AM, 0,05 mol L ⁻¹ Na ₂ SO ₄ e 0,5 mmol L ⁻¹ FESO ₄ .7H ₂ O e a 25 °C, utilizando platina como ânodo	76
Figura 18 -	Superfícies de respostas variando a corrente e pH obtendo, como resposta, os íons Fe ²⁺ , Fe ³⁺ , eletrogeração de H ₂ O ₂ e a eficiência de descoloração em 15 minutos de eletrólise e o percentual do COT em 120 minutos em processos de tratamento EF em solução contendo 20 mg L ⁻¹ de AM, 0,05 mol L ⁻¹ Na ₂ SO ₄ e 0,5 mmol L ⁻¹ FESO ₄ .7H ₂ O e a 25 °C, utilizando o ntTio ₂ AD como ânodo.....	78

- Figura 19** - Eficiência de descoloração do corante AM por meio de processos EF na presença e ausência do sequestrante de radical hidroxila (álcool isopropílico 0,22 % v/v) nos tempos 0, 60 minutos e 120 minutos a partir de 200 mL de solução contendo 20 mg L⁻¹ de AM, 0,05 mol L⁻¹ Na₂SO₄ e 0,5 mmol L⁻¹ FeSO₄.7H₂O. Corrente = 100 mA (janódica = 15,1 mA cm⁻²), pH inicial = 4,00, 30 rpm e a 25 °C, utilizando o ntTiO₂AD como ânodo e PTFE como cátodo, utilizando o ntTiO₂AD como ânodo (a). Alíquotas retiradas nos tempos de 0 e 120 minutos com ip (álcool isopropílico) e sem ip (b)..... 82
- Figura 20** - Cinética de eficiência descoloração por EF do corante AM (20 mg L⁻¹), corrente: 100 mA (janódica: 15,1 mA cm⁻²), pH inicial = 4,00, a 25 °C utilizando o ntTiO₂AD como ânodo e PTFE como cátodo, 0,05 mol L⁻¹ Na₂SO₄ e 0,5 mmol L⁻¹ FeSO₄.7H₂O e a 25 °C em 120 minutos de eletrólise. Inseto: análise cinética, assumindo uma reação de pseudo-primeira ordem para a descoloração do corante AM 86
- Figura 21** - Cinética do carbono orgânico total por EF do corante AM (20 mg L⁻¹), corrente: 100 mA (janódica: 15,1 mA cm⁻²), pH inicial = 4,00, a 25 °C, utilizando o ntTiO₂AD como ânodo e PTFE como cátodo, 0,05 mol L⁻¹ Na₂SO₄ e 0,5 mmol L⁻¹ FeSO₄.7H₂O e a 25 °C em 120 minutos de eletrólise. Inseto: análise cinética, assumindo uma reação de pseudo-primeira ordem para a remoção do COT 87
- Figura 22** - CE e ECM pelo tempo de eletrólise do processo EF da solução AM 20 mg L⁻¹. Corrente: 100 mA (janódica: 15,1 mA cm⁻²), pH inicial = 4,00, utilizando o ntTiO₂AD como ânodo e PTFE como cátodo, 0,05 mol L⁻¹ Na₂SO₄ e 0,5 mmol L⁻¹ FeSO₄.7H₂O a 25 °C em 120 minutos de eletrólise 88
- Figura 23** - Decaimento do COT, cor, ECM, concentração de H₂O₂ e Fe²⁺ pelo tempo de eletrólise do processo EF da solução AM 20 mg L⁻¹. Corrente: 100 mA (janódica: 15,1 mA cm⁻²), pH inicial = 4,00, utilizando o ntTiO₂AD como ânodo e PTFE como cátodo, 0,05 mol L⁻¹ Na₂SO₄ e 0,5 mmol L⁻¹ FeSO₄.7H₂O a 25 °C em 90 minutos de eletrólise 89

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 -	Maiores países produtores têxteis do mundo com seus percentuais de contribuições.	20
Tabela 2 -	Exemplos dos principais corantes sintéticos de cada grupo cromóforo. ...	27
Tabela 3 -	Padrões máximos exigidos pelas legislações para o lançamento de efluentes industriais.	34
Tabela 4 -	Potenciais padrão de redução dos principais agentes oxidantes para o tratamento de efluentes em meio aquoso.	38
Tabela 5 -	Poder de oxidação e potencial de evolução de oxigênio de vários ânodos em meio ácido. E° (RDO) = 1,23 V vs NHE.	44
Tabela 6 -	Pré-tratamento dos eletrodos empregados no processo de degradação.	48
Tabela 7 -	Níveis codificados e valores reais para o planejamento fatorial completo 23 aplicados nas respostas descoloração, íons ferrosos, íons férricos, peróxido de hidrogênio e COT da mineralização de soluções AM 20 mg L ⁻¹ FeSO ₄ .7H ₂ O 0,5 mmol L ⁻¹ e Na ₂ SO ₄ 0,05 mol L ⁻¹ (Alíquotas retiradas em 15 minutos para descoloração, Fe ²⁺ , Fe ³⁺ e peróxido de hidrogênio e 120 minutos para COT).	57
Tabela 8 -	Curvas de calibração e limites de detecção e quantificação para acompanhamento da descoloração, concentração de íons ferrosos e de peróxido de hidrogênio a partir do método espectrofotométrico. Ensaios realizados em triplicata.	58
Tabela 9 -	Níveis codificados e valores reais para o planejamento fatorial completo 23 aplicados nas respostas de eficiência de descoloração, íons ferrosos, íons férricos, peróxido de hidrogênio e COT da mineralização de soluções AM 20 mg L ⁻¹ FeSO ₄ .7H ₂ O 0,5 mmol L ⁻¹ e Na ₂ SO ₄ 0,05 mol L ⁻¹ (Alíquotas retiradas em 15 minutos para descoloração, Fe ²⁺ , Fe ³⁺ e peróxido de hidrogênio e 120 minutos para COT).	69
Tabela 10 -	Remoção do COT por meio dos processos EF e FEF.	84

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

%COT ₁₂₀	Carbono Orgânico Total no tempo de 120 minutos
%D15	eficiência de descoloração eletrólise no tempo de 15 minutos de eletrólise
[Fe ²⁺] ₁₅	concentração de íons ferrosos no tempo de 15 minutos de eletrólise
[Fe ³⁺] ₁₅	concentração de íons férricos no tempo de 15 minutos de eletrólise
[H ₂ O ₂] ₁₅	concentração do peróxido de hidrogênio no tempo de 15 minutos de eletrólise
A ₀	Absorbância no tempo inicial
AM	Azul de Metileno
ANOVA	Análise de Variância
A _t	Absorbância em um determinado tempo de eletrólise
BC	Banda de condução
BV	Banda de valência
CDG	Cátodo de Difusão de Gás
CEMA	Conselho Estadual do Meio Ambiente
CE	Consumo Energético
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
COT	Carbono Orgânico Total
COT ₀	teor de Carbono Orgânico Total no tempo inicial
COT _t	Teor de Carbono Orgânico Total em um determinado tempo de eletrólise
DBO	Demanda Bioquímica de Oxigênio
DPa	Desvio padrão
DQO	Demanda Química de Oxigênio
ECM	Eficiência de Corrente de Mineralização
EF	Eletro-Fenton
FEF	Fotoeletro-Fenton
Fe _{total}	Ferro solúvel total
I	Corrente em mA
IC	Inclinação da curva
<i>j</i>	Densidade de corrente em mA cm ⁻²
<i>j</i> _{anódica}	Densidade de corrente anódica em mA cm ⁻²
k	Número de variáveis independentes
k ₁	Constante de velocidade de pseudo-primeira ordem

LabEspec	Laboratório de Espectroscopia
LD	Limite de Detecção
LQ	Limite de Quantificação
MSR	Metodologia de Superfície de Resposta
ntTiO ₂ AD	Nanotubo de TiO ₂ autodopado
OA	Oxidação Anódica
PEOA	Processos Eletroquímicos Oxidativos Avançados
pH _i	pH inicial
POA	Processos Oxidativos Avançados
ppm	Parte por milhão
PTFE	Politetrafluoretileno
R ²	Coefficiente de regressão
RDO	Reação de Desprendimento de Oxigênio
UV	Ultravioleta
UV-vis	Ultravioleta visível
x _i	Valor codificado da variável independente i
X _i	Valor real da independente i
X _{i0}	Valor no ponto central do intervalo
Y	Valor da resposta observada da equação polinomial
β_0	Coefficiente constante da equação polinomial
β_i	Coefficiente do efeito linear da equação polinomial
β_{ii}	Coefficiente do efeito quadrático da equação polinomial
β_{ij}	Coefficiente de interação da equação polinomial
Δ_{x_i}	<i>i</i> a metade da diferente entre os valores das variáveis superiores e inferiores
ε	Erro aleatório
λ_{\max}	Comprimento de onda máximo de absorção

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	16
1.1	O RECURSO HÍDRICO: DISPONIBILIDADE, DISTRIBUIÇÃO E DESPERDÍCIO	16
1.2	IMPACTO AMBIENTAL DAS INDÚSTRIAS TÊXTEIS	18
1.3	PROCESSO PRODUTIVO DAS INDÚSTRIAS TÊXTEIS	21
1.4	CORANTES SINTÉTICOS	23
1.4.1	Azo	24
1.4.2	Antraquinona	25
1.4.3	Complexos de Metais	25
1.4.4	Nitro e Nitroso	25
1.4.5	Indigoide	26
1.4.6	Ftalocianinas	26
1.4.7	Sulfurosos	26
1.4.8	Corante Heterocíclico	26
1.4.9	Azul de Metileno	29
1.5	Aspectos Ambientais e a Legislação Para o Lançamento de Efluentes Têxteis .	30
1.6	Tratamento de Efluentes	34
1.6.1	Coagulação, Floculação e Precipitação	35
1.6.2	Adsorção	35
1.6.3	Filtração por Membranas	35
1.6.4	Tratamentos Biológicos	36
1.6.5	Processos Oxidativos Avançados	37
1.6.6	Processo Eletro-Fenton	39
1.6.7	Oxidação Anódica	42
1.6.7.1	Nanotubo de TiO ₂ Autodopado	44
2	OBJETIVOS	46
2.1	OBJETIVOS GERAIS	46
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	46
3	MATERIAIS E MÉTODOS	47
3.1	ELETRODOS UTILIZADOS PARA O PROCESSO DE DEGRADAÇÃO POR ELETRO-FENTON	47

3.2	CÉLULA ELETROQUÍMICA.....	49
3.3	PROCEDIMENTOS ANALÍTICOS.....	50
3.3.1	Acompanhamento da Descoloração	51
3.3.2	Quantificação do Peróxido de Hidrogênio Residual	51
3.3.3	Quantificação de Fe ²⁺ , Fe ³⁺ e Ferro Solúvel Total	52
3.3.4	Porcentual de Carbono Orgânico Total (COT)	53
3.3.5	Efeito do Sequestrante de •OH.....	53
3.3.6	Testes de Mineralização Aplicando Radiação UV em Processos EF	54
3.3.7	Cinética de Descoloração e Degradação do Azul de Metileno	54
3.3.8	Consumo Energético (CE) e Eficiência de Corrente de Mineralização (ECM)..	54
3.3.9	Design Experimental	55
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	58
4.1	TESTES PRELIMINARES DE DESCOLORAÇÃO E REMOÇÃO DO CORANTE AZUL DE METILENO	58
4.2	EFEITO DAS VARIÁVEIS EXPERIMENTAIS	66
4.2.1	Influência do pH e da Corrente Aplicada nas Respostas Utilizando os Diferentes Materiais Anódicos	70
4.3	ESTUDOS DE DEGRADAÇÃO NO PONTO ÓTIMO.....	81
4.3.1	Efeito do Sequestrante de •OH.....	81
4.3.2	Testes de Mineralização Aplicando Radiação UV em Processos EF	83
4.3.3	Cinética de Descoloração e Degradação do Azul de Metileno	85
4.3.4	Consumo Energético (CE) e Eficiência de Corrente de Mineralização (ECM)..	88
5	CONCLUSÃO	90
	REFERÊNCIAS	92

1 INTRODUÇÃO

1.1 O RECURSO HÍDRICO: DISPONIBILIDADE, DISTRIBUIÇÃO E DESPERDÍCIO

A superfície da Terra é majoritariamente coberta por água, sendo que 97,5% dessa porção são salgadas e a grande quantidade da água doce está presente nas calotas polares, o que impossibilita o consumo dessas fontes de água doce. Além disso, apenas 1% da água doce está disponível superficialmente, sendo facilmente acessível para o consumo (TEIXEIRA et al., 2009). Por isso, o modo de uso sustentável desse recurso vem sendo discutido ultimamente, pois o aumento populacional, de produção, a crescente contaminação e o consumo insustentável são fatores que estão contribuindo negativamente na disponibilidade da água no mundo (UN, 2019a).

Segundo o Relatório Mundial das Nações Unidas referente a 2019, vinte e dois países apresentavam escassez de água potável (UN, 2019). Ademais, quase metade da população mundial (3,6 bilhões) habita regiões sujeitas à escassez de água por pelo menos um mês ao ano e, ainda, em 2050 é estimado que 4,8 a 5,7 bilhões de pessoas estarão nessas condições (UN, 2018). Estima-se que uma pessoa precisa de 50 a 100 litros de água por dia para se manter em bons estados de saúde e higiene (UN, 2010). Porém, o cidadão de Madagascar utiliza 5,4 litros por dia, enquanto o cidadão dos Estados Unidos, por exemplo, utiliza quantidades acima de 500 litros/dia, volume esse que está atrelado ao desperdício (TEIXEIRA et al., 2009). Quanto ao Brasil, cada indivíduo consome um volume médio diário de 154,9 litros segundo dados do Ministério do Desenvolvimento Regional em 2018 (BRASIL, 2019).

O Brasil é um país privilegiado quanto à disponibilidade de água. Entre todos os outros do mundo, ele é o que possui maior reserva de água doce, com percentual de 13,8. Todavia, por causa das suas dimensões geográficas e variações climáticas, a distribuição da água é desigual. 68,5% da água disponível no Brasil se encontra na região Norte, na qual é a menos populosa do país. O Centro-Oeste, Sul e Sudeste possuem percentuais iguais a 15,7, 6,5 e 6,0, respectivamente. Apenas 3,3% da reserva da água doce do Brasil estão no Nordeste e, recentemente, grandes metrópoles dessa região, como Fortaleza – CE, Campina Grande – PB, Recife e Caruaru – PE estão sofrendo com racionamentos frequentes da água tanto no consumo humano quanto no desenvolvimento econômico (GOMES et al., 2008; BRITO et al., 2007).

Não apenas nas grandes metrópoles do Nordeste, mas em outras regiões do Brasil e do mundo também estão sofrendo com os racionamentos da água. Dentre vários fatores é importante considerar o crescimento da população mundial. Nesse sentido, estudos apontam que a demanda média mundial por água aumentou significativamente a partir do século vinte (VICTÓRIO, 2007). Em 1950, segundo dados da Organização das Nações Unidas (ONU), o número de pessoas no planeta era de 2,54 bilhões. Atualmente, têm-se 7,79 bilhões e é estimado que em 2100 haverá 10,87 bilhões de habitantes (UN, 2019b). Obviamente, a necessidade de consumo, seja de água, alimentos ou outros produtos manufaturados aumentarão de forma ainda mais acentuada nas próximas décadas, impactando diretamente na distribuição e consumo da água.

O recurso hídrico está distribuído em três setores: agrícola, industrial e residencial. O setor agrícola, incluindo o processo de irrigação, pecuária e aquicultura, retém 69% da disponibilidade hídrica, considerando a média mundial. Contudo, esse percentual varia considerando cada continente. A África, por exemplo, utiliza 90% dos seus recursos no setor agrícola, enquanto nas Américas do Norte e Central o valor cai para 51% (GOMES et al., 2008). No Brasil, são destinados 79,2% do consumo da água para as aplicações agropecuárias e, desconsiderando a vaporização líquida em reservatórios artificiais (usos múltiplos) somente a irrigação é responsável por 52% da captação e uso da água no país (ANA, 2019). Porém, estudos indicam que quase a metade da água destinada para esse setor é desperdiçada e isso se deve, principalmente, aos processos mal executados na irrigação, falta de controle do agricultor na quantidade de água usada e no processamento dos produtos (ANA, 2020). Por isso, vários pesquisadores estão discutindo sobre diversas formas de usos mais eficientes da água pela agropecuária, isto inclui tecnologias de irrigação, técnicas de manejo e cultivo, manutenção de tubulações e equipamentos de distribuição, treinamento de profissionais, entre outros (GOMES et al., 2008).

Ainda assim, a agricultura não é a única responsável pelo desperdício de água no Brasil. Instalações de encanamentos antigos, adutores estourados e ligações clandestinas contribuem para que esse recurso seja indevidamente utilizado. Nesse sentido, estudos recentes apontaram que para cada 100 litros de água tratada 38 litros não chegam ao destino final. Em 2018 foi registrado um volume de 6,5 bilhões de metros cúbicos de água não faturado no Brasil. Isso corresponde a uma perda de água igual a sete vezes da capacidade do Sistema Cantareira ou 7.144 piscinas olímpicas cheia de água perdidas por dia, gerando prejuízos de 12 bilhões de reais (ANA, 2020; OLIVEIRA et al., 2020).

O abastecimento humano diz respeito ao uso doméstico ou residencial (urbano e rural), setores de comércios e serviços. Em 2017 a retirada da água para o abastecimento humano no Brasil foi igual a 25,7%, enquanto o consumo humano representou 11% (ANA, 2019). Regiões muito populosas normalmente são um grande desafio para a infraestrutura de estações de abastecimento humano neste século, já que acarretam uma crescente pressão sobre os sistemas produtores de água. Além disso, nessas regiões é exigido que a água seja trazida de lugares cada vez mais distantes, sendo um processo oneroso e que afeta a vazão e o curso de águas superficiais ou subterrâneas (TEIXEIRA et al., 2009). Desta forma, o Relatório Mundial das Nações Unidas alerta que a expansão urbana sobre os ecossistemas de água doce distantes às cidades precisa ser avaliada, considerando os impactos ambientais e sociais ao longo prazo sobre a natureza e comunidades locais que também dependem desses recursos naturais (UN, 2020). No ano de 2017 foi estimado que para o abastecimento humano foram retirados $496,2 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ para a região urbana e $34,5 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ para o rural no Brasil. A região Sudeste foi a com maior porcentagem de retirada, com 50%, enquanto as regiões Nordeste, Sul, Norte e Centro-Oeste corresponderam aos valores de 22%, 12%, 9% e 7%, respectivamente. São Paulo foi o estado com maior vazão de retirada de água ($135 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$) equivalente a quase quatro vezes a vazão obtida para a região rural de todo o país (ANA, 2019).

Dados oficiais mostraram que em 2017 o setor industrial utilizou um volume total de $189,2 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ enquanto consumiu $101,7 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ de água, com valores de 9,1% e 8,8%, respectivamente em relação à demanda de uso da água brasileira. São Paulo foi o estado brasileiro que mais utilizou água para usos industriais, com $57,9 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, representando aproximadamente 30% do total no país. A água é utilizada em diferentes processamentos na indústria como, por exemplo, para reagentes e solventes de substâncias, lavagem e retenção de materiais, veículo de suspensão, resfriamento, transferência de calor etc., dependendo do produto manufaturado. Dados sobre a demanda de consumo da água acerca da tipologia industrial revelaram que produtos alimentícios, derivados de petróleo e biocombustíveis, celulose, papel e produtos de papel, bebidas, metalurgia e produtos químicos representam valores de 55,8%, 25,5%, 4,8%, 2,4% e 1,9%, respectivamente (ANA, 2019).

1.2 IMPACTO AMBIENTAL DAS INDÚSTRIAS TÊXTEIS

Embora o volume da água no planeta seja constante, a sua captação, bem como a contaminação de águas superficiais e subterrâneas são uns dos problemas ambientais

mais preocupantes para as organizações de diversos setores da sociedade. Aspectos relacionados sobre a retirada desmedida da água já foram citados anteriormente por esse trabalho. Agora, é importante salientar que os rios, ultimamente, estão se tornando receptores para o lançamento indiscriminado de esgoto urbano, lixos e efluentes agroindustriais. Conseqüentemente, a restauração do equilíbrio ambiental tem sido muito dificultosa devido à alta quantidade de poluentes a serem degradados (TEIXEIRA et al., 2009). Ainda que em partes as águas residuais provenientes das comunidades urbanas, rurais e indústrias sejam atualmente tratadas é possível existir alguns poluentes remanescentes, dependendo do tipo de tratamento. Esses resíduos podem estar presentes, especialmente, em rios e córregos por meio de descargas indiretas ou difusas. Dentre as diversas classes de resíduos, podemos citar os fertilizantes, pesticidas e herbicidas (contaminantes orgânicos recalcitrantes) amplamente utilizados nos campos agroindustriais, os quais muitas vezes são encontrados em água pluviais próximas com o auxílio do escoamento da chuva (VIGIL, 2003).

Substâncias orgânicas, como resíduos humanos, de animais e processamento de alimentos e lixo, além de produtos sintéticos (drogas, agrotóxicos, corantes, hormônios, óleos etc.) e compostos inorgânicos, a saber, derivados de nitrato, fosfatos, halogenados, sulfatos, etc. e metais pesados, como cádmio, cromo, chumbo, mercúrio, etc., também são exemplos dos poluentes mais pertinentes nos últimos anos (TEIXEIRA et al., 2009; VIGIL, 2003). Dentre essas substâncias citadas, é importante destacar os corantes sintéticos que, no mundo contemporâneo, têm os seus usos intensificados, especialmente utilizados especialmente pelas indústrias têxteis. Juntamente com os seus usos, a descarga irresponsável de efluentes também está se tornando cada vez mais comum.

O Brasil tem um papel importante no mercado mundial no que diz respeito à indústria de tecidos, ocupando a quinta colocação mundial na produção de produtos têxteis (Tabela 1) No ano de 2019 o Brasil faturou 185,7 bilhões de reais com essa indústria, sendo que em 2018 o valor atingido foi de 177 bilhões de reais. Houve uma produção média de confecções de 9,04 bilhões de peças, incluindo vestuários, meias, acessórios, peças para cama, mesa e banho. O setor, ainda, empregou 1,5 milhões de trabalhadores diretos e 8 milhões de indiretos. Nesse sentido, a indústria têxtil é o segundo maior empregador de indústria de transformação com 25,5 mil empresas em todo país, perdendo para a indústria de alimentos e bebidas, apenas (ABIT, 2020). Porém, o consumo de água das indústrias têxteis brasileiras também causa impactos ambientais significativos, tanto em termos de demanda de água limpa, geração de efluentes quanto de consumo energético. Vale ressaltar que o uso da água está

presente em várias etapas de fabricação de tecidos, isto é, desde o cultivo de matéria-prima (como o algodão) até o acabamento do produto (Figura 1).

Assim, a água limpa é empregada como veículo de transportes para vários produtos químicos, além do enxágue, lavagem, tingimento, amaciamento etc. (BRASIL, 2018). No Brasil, para o cultivo do algodão são necessários 10.000 litros de água para a produção de 1 quilo da matéria-prima (BRASIL, 2018). Também, é estimado que uma indústria têxtil média que produz 60. 10⁴ m de tecido despeja, aproximadamente, 1,5 milhão de litros de efluentes por dia (COINDS, 2000). Outras pesquisas apontam que para produzir um quilo de tecido são utilizados 150 litros de água, considerando que 88% desse volume é descartado como efluente e 12% é perdido por evaporação (LEÃO et al., 2003). A saber, no Brasil, o uso da água pelas indústrias têxteis e de confecção de artigos de vestuário e acessórios consumiram 22,5% e 18,5% no ano de 2018 dentro da demanda da água exigida pelo setor industrial (ANA, 2019).

Contudo, o uso mais racional e sustentável da água nos processos de confecção de tecidos está, de um modo geral, sendo incentivado. Algumas pesquisas, por exemplo, sugerem o reuso da água para diminuir o desperdício (AMARAL et al., 2018; LAMAS et al., 2009; DIAS et al., 2013), ao passo que estudos sobre tecnologia de tratamento de efluentes que sejam eficientes, baratos e ambientalmente amigável vem sendo estimulados. No entanto, para que sejam compreendidas as principais formas de tratamento dos efluentes, em especial das indústrias têxteis, é preciso esclarecer quais são as operações unitárias adotadas pelas indústrias para o tingimento de tecidos.

Tabela 1. Maiores países produtores têxteis do mundo com seus percentuais de contribuições.

Países	1000 ton.	Participação no mercado mundial (%)
China/ Hong Kong	41.152	54,0
Índia	6.299	7,9
Estados Unidos	5.000	6,3
Paquistão	3.230	4,0
Brasil	2.143	2,7
Indonésia	1.945	2,4
Taiwan	1.861	2,3
Turquia	1.527	1,9
Coreia do Sul	1.445	1,8
Bangladesh	1.014	1,3

Fonte: ABIT (2015), adaptado.

1.3 PROCESSO PRODUTIVO DAS INDÚSTRIAS TÊXTEIS

Fundamentalmente, a indústria têxtil tem suas bases em várias outras indústrias, como a pecuária, para a produção de lã, agricultura para a produção de algodão, linho e juta, além das fábricas de fibras e produtos químicos para fornecimento de corantes, amaciadores, botões plásticos e embalagens, indústria de metalurgia para obtenção de zíperes, alfinetes e botões metálicos e, por fim, a indústria têxtil também depende da indústria de bens de capital (JINKINGS, 2002). Além disso, a indústria de tecidos tem um perfil bem característico no processo produtivo: cada etapa é interdependente da outra, isto é, necessita do produto gerado na etapa anterior para ocorrer. Por isso, estudos sobre atualizações tecnológicas para cada processo estão sendo empregados nos últimos anos para que a linha de produção seja maximizada (BASTIAN, 2014; BULLON et al., 2017). Porém, o fluxograma do processo produtivo desse setor é descrito a seguir (Figura 1).

A primeira etapa na confecção de produtos têxteis é a obtenção de fibras. Assim, as fibras podem ser classificadas como naturais e sintéticas. Ainda, os materiais fibrosos de classe natural são classificados de acordo com a sua origem, como os celulósicos: algodão, fibras de caules, linho, fibras de folhas (sisal) e fibras de cascas (coco); de origem animal: lã, cabelo, pelos e secreções como a seda; e mineral: como o amianto que, pela sua toxicidade, não é tão empregado atualmente. Geralmente, a lã e algodão são os mais utilizados das fibras naturais (BULLON et al., 2017). Agora, para as fibras sintéticas, são utilizados polímeros derivados de subprodutos de petróleo, a saber, náilon poliamida e poliéster (KON et al., 2005). As fibras são separadas de outros componentes da matéria-prima, como cápsulas, folhas, galhos, sujeiras etc. Depois, são manipuladas para serem transformadas em fios. Para isso, as fibras são orientadas paralelamente umas às outras, isto é, dispostas linearmente ou em forma de filamentos, como uma linha contínua que deve possuir características têxteis típicas, como resistência e flexibilidade. Essa etapa é chamada de processo de fiação. O modo de fiação pode ser distinto, sendo por fiação a anel (cardada), fiação penteada ou *open-end* (BASTIAN, 2014; BULLON et al., 2017). A maioria do processo de fiação é realizado a seco, embora sejam empregados óleos para interesses de lubrificação, sendo eles removidos por enxágues e entram no fluxo de água residual (LCPC, 2010).

A próxima etapa da fabricação de tecidos é a tecelagem que, tradicionalmente, é a principal fonte de produção de tecidos (UDDIN, 2019). Nesse processo podem ser obtidos dois produtos diferentes, a saber, tecido plano e malha que diferem em suas

estruturas e geometrias. As malhas são mais flexíveis e elásticas, enquanto os tecidos planos são mais resistentes (BASTIAN, 2014). Antes do processo de tear, os fios são preparados principalmente por duas etapas: urdição e/ou engomagem/enchimento. Os fios que estão dispostos rigoroso e individualmente ao longo do comprimento dos tecidos, isto é, na direção da produção (pontas de urdidura). O material é disposto em rolos, chamados de rolos de urdume. Caso seja necessário que o produto seja mais resistente são empregados processos de engomagem ou enchimento. Para isso, os fios são orientados perpendicularmente à direção da produção com adição de goma e aquecimento. Nesse processo são empregados produtos químicos, como lubrificantes, agentes e enchimentos como amidos naturais, álcool polivinílico (PVA), resinas, cola de gelatina etc. (BULLON et al., 2017; LCPC, 2010). Nesse processo, o valor agregado ao tecido aumenta significativamente. A tecelagem envolve diferentes tecnologias, sendo as mais comuns de lançadeira, pinça e jato de ar. Os teares mais modernos são equipamentos com alta velocidade de produção, com alto rendimento e gerando diferentes comprimentos do material (BASTIAN, 2014).

O acabamento é uma das últimas etapas da fabricação de tecidos. Resumidamente, nessa etapa as propriedades físico-químicas, de performance e aparência são melhoradas. Primeiramente, o substrato têxtil sofre diversas operações físicas (chamuscagem, navalhagem e pré-fixação), químicas (alvejamento, lavagem úmida/seca, desengomagem por oxidação e ácida/alcalina), bioquímicas e operações físico-químicas para eliminar resíduos de óleos, ceras, pigmentos, marcações e impurezas provenientes nas etapas anteriores (BASTIAN, 2014; JINKINGS, 2002). Ainda, nessa fase, ocorre o tingimento seja total ou parcial, no segundo tipo de tingimento é empregado, geralmente, na forma de desenhos com o uso de estamparias sobre tecido. A maioria dos corantes utilizados nessa fase é de origem sintética.

Portanto, os acabamentos são importantes por tais motivos: realce a aparência, produz variedades em tecidos por meio do tingimento e estampagem, melhora na sensação ou toque, valoriza a utilidade, melhora a capacidade de dobras de tecidos leves, entre outros (BULLON et al., 2017; LCPC, 2010). Após isso, o produto é lavado e tratado com produtos de higienização ou branqueamento, seco e confeccionado. Na fase da confecção o material é cortado, costurado e sofrem acabamentos diversos de acordo com a especificidade da empresa (BASTIAN, 2014).

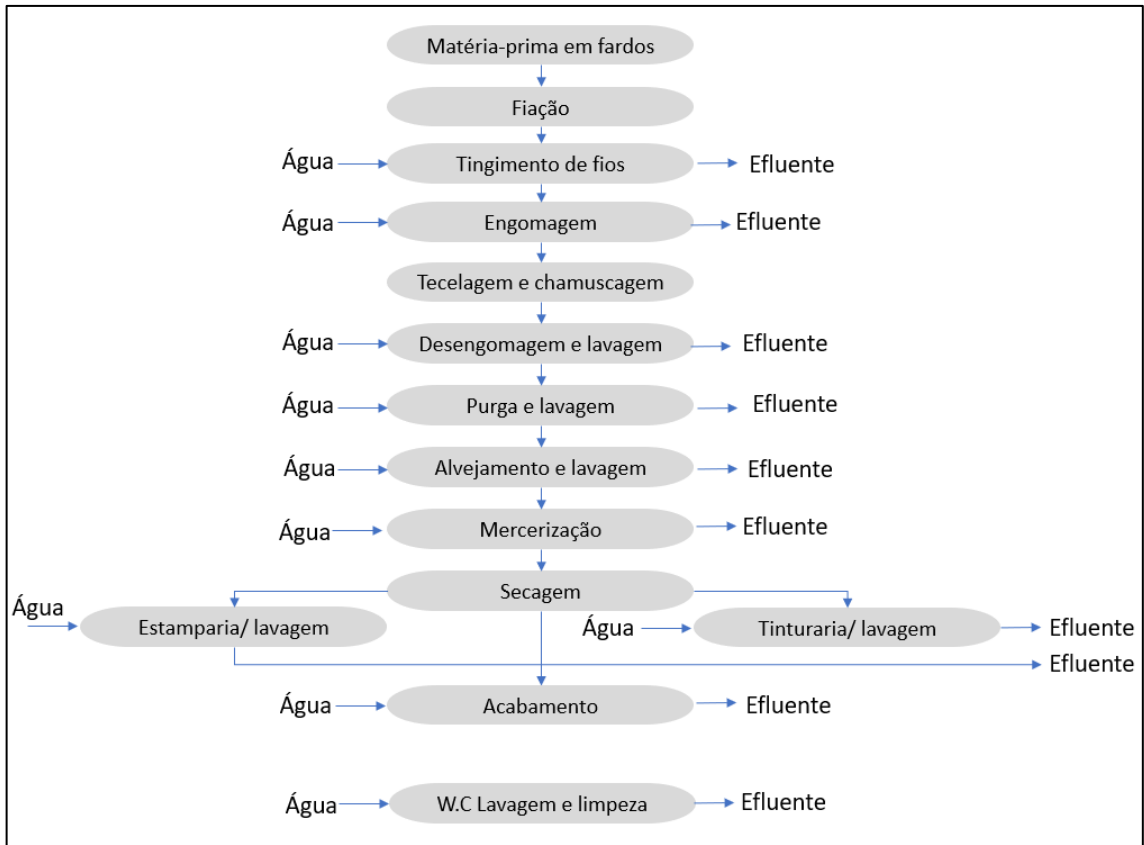


Figura 1. Fluxograma de processos da indústria têxtil

Fonte: Braille; Cavalcante (1979), adaptado.

1.4 CORANTES SINTÉTICOS

O hábito de colorir objetos e tecidos é praticado desde as civilizações antigas. Dados históricos retratam a prática de tingimento no ano 2000 a.C. pelos povos fenícios. (KING; STAGER, 2002). Nesse tempo, eram-se utilizados corantes naturais, como o índico, alizarina, púrpura de Tiro. Objetos tingidos por corantes certamente pertenciam ao clero e à nobreza, já que sua extração e fabricação eram extremamente caros e demorados, por isso, a obtenção desses corantes estava associada aos fatores econômicos, políticos e sociais. A púrpura de Tiro, por exemplo, era obtida a partir de secreções das glândulas de um molusco de água salgada. Após a extração, era preciso que a substância fosse exposta à luz e ao ar para atingir a tonalidade desejada. O rendimento do processo era baixo, por isso, valioso. Estima-se que para adquirir 1,5 grama do corante eram necessários doze mil moluscos (ZANONI; YANAMAKA, 2016; KING; STAGER, 2002).

Foi preciso muito tempo para que os corantes fossem produzidos de forma eficiente e barata. Nesse universo, os corantes sintéticos foram capazes de suprir essa demanda. Atualmente, eles são produzidos em larga escala e empregados em diversos setores industriais,

tais como: roupas, tintas, plásticos, fotografias, estampas, cerâmicas, alimentos etc. Além do seu princípio estético, eles também vêm sendo utilizados para fins específicos, com em cirurgias de cromovitrectomia (DIB et al., 2009; MAHAPATRA, 2016). Atualmente há aproximadamente 10 mil tipos diferentes de corantes e pigmentos e a produção de corantes sintéticos pela indústria é da ordem de 10^5 toneladas ao ano no mundo todo (GÜRSES et al., 2016).

Os corantes, assim como os pigmentos são definidos como colorantes na ausência de aditivos, visto que eles são capazes de modificarem a reflexão ou transmissão da luz incidente quando estão contidos em um substrato (ZOLLINGER, 1991). Porém, o termo colorante não é tão usual, sendo mais utilizado no setor de tintas (ZANONI; YANAMAKA, 2016). Os pigmentos e corantes são substâncias químicas extraídas seja por fontes naturais ou obtidas sinteticamente, orgânica ou inorgânica que são empregados para colorir substratos (SHORE, 2002). Normalmente, os corantes são compostos orgânicos solúveis e coloridos que são aplicados aos têxteis de um modo geral e se ligam fortemente às moléculas do substrato (polímero) da fibra têxtil, por fenômenos de adsorção, solvatação, ligação iônica ou covalente (ZANONI; YANAMAKA, 2016). Agora, os pigmentos são substâncias insolúveis aplicados em tintas de construção civil, tintas de impressão, cerâmicas e plásticos, por isso, os pigmentos estão em dispersão em um solvente específico e são majoritariamente orgânicos (MAHAPATRA, 2016).

Os corantes sintéticos têxteis apresentam dois componentes principais em suas estruturas: os cromóforos (grupo azo, antraquinona, metina, nitro, arilmetano, carbonila etc.), responsáveis por apresentar a cor da substância e os auxocromos (grupos como amina, carboxila, sulfonato, hidroxila etc.) que garantem maior estabilidade do composto, contribuem na intensificação da cor e aumentam a afinidade com o substrato têxtil (CHOUDHURY, 2018; ISLAM; MOSTAFA, 2019). Ainda, esses corantes podem ser classificados quanto sua composição química ou de acordo com o modo com que eles são fixados ao substrato (ZOLLINGER, 1991). A seguir, serão apresentadas as mais importantes classes de corantes sintéticos classificados de acordo com seus grupos cromóforos, isto é, pelas suas composições químicas.

1.4.1 Azo

O grupo azo é uma das principais classes de corantes, correspondendo a 65%

da massa total desse tipo de substância produzida no mercado. O azo é atualmente aplicado em indústrias de consumo, como de alimentos, têxteis, cosméticos, entre outros. Essa classe apresenta um ou mais grupamentos azo ($-N=N-$), em associação com um ou mais grupo aromático (anel benzênico, naftaleno e grupos aromáticos heterocíclicos) ou grupos alifáticos (Tabela 2) (ZANONI; YANAMAKA, 2016; ISLAM; MOSTAFA, 2019). A quantidade de grupos azos classifica a substância como sendo monoazo, disazo, triazo e poliazo (PEREIRA; ALVES, 2012). Embora o grupo azo apresente uma ampla faixa de cores e propriedades físico-químicas desejáveis, ultimamente foi observado uma tendência mundial da não utilização desse tipo de corante, por apresentar grau de toxicidade (CHEQUER et al., 2011).

1.4.2 Antraquinona

O grupo antraquinona é o segundo mais importante dos corantes sintéticos produzido, representando 15% dos corantes produzidos. O grupo carbonílico e a estrutura da ressonância do anel benzênico são os cromóforos dessa classe (Tabela 2). As antraquinonas são derivadas em quinonas. A estrutura mais simples das antraquinonas são baseadas em antraceno. As antraquinonas possuem importantes aplicações devido à sua solidez, brilho e estabilidade, como a resistência à luz (MAHAPATRA, 2016; ZANONI; YANAMAKA, 2016). Porém, possuem alto custo fabricação e baixa eficiência de tingimento (CORDEIRO et al., 2003).

1.4.3 Complexos de Metais

Esse grupo de corantes são compostos de coordenação com alguns metais (Tabela 2), como níquel, ferro, alumínio e titânio, mas cobre, cromo e cobalto são usados com maior proporção. Normalmente, os corantes de complexos metálicos são desenvolvidos a partir de mordentes que auxiliam na fixação do corante à fibra têxtil, como sulfato de ferro e dicromato de potássio. Por isso, eles tornam mais resistentes à lavagem. Contudo, há geração de efluentes mais tóxicos, como, por exemplo, o cromo que é cancerígeno (ISLAM; MOSFATA, 2019; ZANONI; YANAMAKA, 2016).

1.4.4 Nitro e Nitroso

Os corantes nitrosos são empregados com baixa frequência. O seu grupo cromóforo é o nitroso ($-N=O$), mas também estão presentes como oximino ($=N-OH$). Esses corantes normalmente são sintetizados a partir de fenóis e naftóis a partir da adição de ácido nitroso, formando complexos com ferro. Os corantes nitrosos estão associados pelo baixo custo

de obtenção, resistência à fotodegradação e bom rendimento no processo de tingimento. O seu grupo cromóforo é o nitro ($-\text{NO}_2$) e o grupo hidroxila como auxocromo (Tabela 2). É possível sintetizá-los a partir da nitração de fenóis. Eles têm características ácidas e possuem coloração amarela. São facilmente empregados no tingimento de fibras de poliéster, por serem naturalmente de baixa massa molar, possuindo facilidades para difundirem em fibras densas (BOOTH; CORBETT, 1972; CHATWAL, 2009).

1.4.5 Indigoide

Há muito tempo os corantes indigoides são empregados para tingimento de lã, linho e algodão. O seu grupo cromóforo é a enediona ($-\text{COCCOC}-$) (CHATWAL, 2009). O corante índigo é o mais antigo e conhecido da classe (Tabela 2). Ele é empregado para conferir a cor azul de roupas jeans e conhecido pela sua solidez (ZANONI; YANAMAKA, 2016).

1.4.6 Ftalocianinas

As ftalocianinas são compostas por quatro moléculas de isoindol que se ligam umas às outras por átomos de nitrogênio (CHATWAL, 2009). Elas formam complexos de coordenação com metais, como cobre, semimetais, como berílio, silício, germânio e arsênio e com não metais, como fósforo (Tabela 2) (ZANONI; YANAMAKA, 2016). Os corantes que complexam com cobre, por exemplo, são usados por suas cores azuis e verdes brilhantes (MAHAPATRA, 2016). Ainda, essa classe de corantes é conhecida pela sua resistência à degradação pela luz, calor e por solventes, por isso, pode ser empregada como pigmentos na produção de tintas e plásticos (ZANONI; YANAMAKA, 2016).

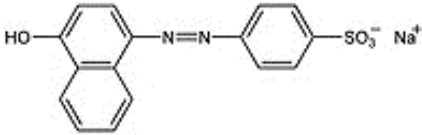
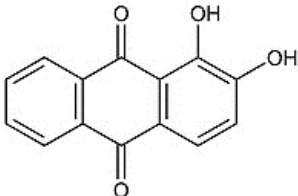
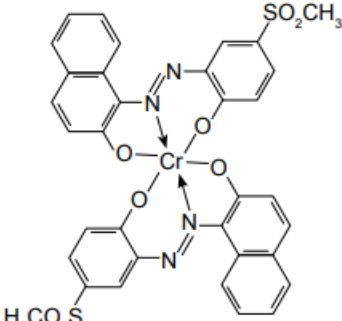
1.4.7 Sulfurosos

Os corantes sulfurosos, ou de enxofre são produzidos por tionação ou sulfurização de intermediários orgânicos, como aminas, fenóis ou nitro compostos. O grupo cromóforo representante é constituído por estruturas macromoleculares de benzotiazol (Tabela 2). Eles são normalmente aplicados em algodão. Eles são corantes altamente coloridos e insolúveis em água e, antes da sua utilização em materiais têxteis, são convertidos em substâncias solúveis em água a partir de um tratamento com solução aquosa diluída de sulfureto de sódio (CHATWAL, 2009; MAHAPATRA, 2016).

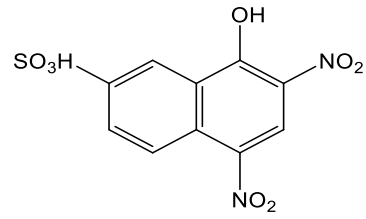
1.4.8 Corante Heterocíclico

Esses corantes são derivados de anéis heterocíclicos mistos de átomos de nitrogênio, enxofre e oxigênio. Os anéis heterocíclicos são ligados aos grupos $-NH_2$ e $-NR_2$ como auxocromos. Todos esses corantes são básicos e apresentam seus sais coloridos. O próprio anel heterocíclico é classificado como sendo o grupo cromóforo. Os corantes heterocíclicos são diversos e podem ser subclassificados em azinas, tiazina, oxazina, acridina, quinolina, cianina e tiazol. Dentre elas, é importante destacar a subclasse tiazina que apresenta um anel fenotiazina (Tabela 2) que, no contexto da indústria de tingimento, é aplicada em tingimento de papéis, algodão e seda (CHATWAL, 2009). Ainda, muitos estudos proeminentes na área da farmacologia e biomedicina destacaram o uso das fenotiazinas para manchas histoquímicas, como antibiótico, anti-histamínico, sedativo, antipsicótico, etc (OHLOW; MOOSMANN, 2011).

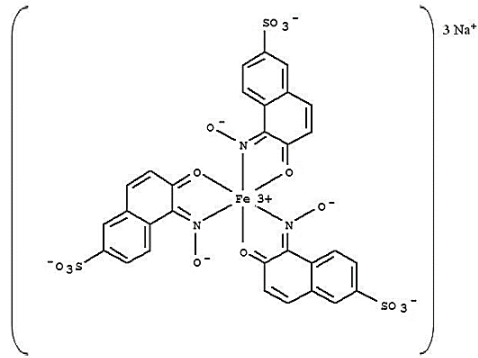
Tabela 2. Exemplos dos principais corantes sintéticos de cada grupo cromóforo.

Cromóforo	Estrutura química do corante
Azo	 <p data-bbox="1150 1077 1286 1106">(Orange I)</p>
Antraquinona	 <p data-bbox="1190 1361 1318 1393">(Alizarin)</p>
Complexo de metais	 <p data-bbox="1086 1787 1294 1816">(Acid violet 78)</p>

Nitro e nitroso

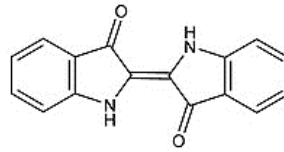


(Naphthol Yellow S)



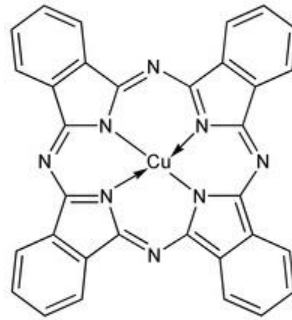
(Acid Green 1)

Indigoide



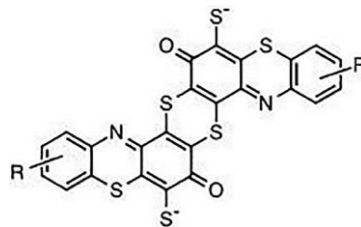
(Índigo)

Ftalocianina



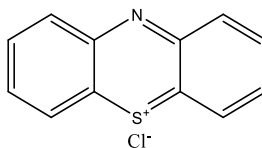
(Copper (II) Phthalocyanine)

Sulfuroso



(Sulphur Black 1)

Fenotiazina
(Corante Heterocíclico)



(tiazina)

Fonte: FIERZ-DAVID; BLANGEY, 1949; MAHAPATRA, 2016; MERCK INDEX, adaptado.

1.4.9 Azul de Metileno

Dentre os diversos corantes sintetizados no mundo, há uma expectativa de que o azul de metileno terá um crescimento significativo nos próximos anos por ser um produto extremamente versátil, podendo ser aplicado na aquicultura, na indústria farmacêutica, coloração biológica, indústria têxtil etc. Nesta perspectiva, a sua produção, segundo o Relatório de Mercado de Vendas de Azul de Metileno Global de 2021, rendeu US\$: 7 milhões em 2020 e é estimado um lucro de US\$ 9 milhões no ano de 2027. Na América Latina, o Brasil tem uma das mais importantes participações no comércio do azul de metileno (TRANSPARENCY MARKET RESEARCH, 2021).

O azul de metileno é um composto heterocíclico, da classe das fenotiazina e catiônico, ou seja, básico (CHATWAL, 2009; RODRIGUES, et al., 2019). De acordo com a ABNT NBR 14725-2, o azul de metileno (Figura 2) é classificado como uma substância não perigosa ao homem ao menos que seja ingerido (BRASIL, 2009). Possui fórmula e peso molecular $C_{16}H_{18}ClN_3S$ e $319,8504 \text{ g mol}^{-1}$, respectivamente. É estável quimicamente a $25 \text{ }^\circ\text{C}$, inodoro, não inflamável e solúvel em água em 20 g L^{-1} (FISPQ, 2003).

Em 1876, o azul de metileno foi sintetizado pela primeira vez e utilizado como corante à base de anilina pelas indústrias têxteis (BERNETH, 2008), porém, posteriormente, começou a ser aplicado na biologia como manchas de microscopia para coloração seletiva (YONG et al., 1994), na medicina como solução de bloqueio para inativação de microrganismos (STECZKO et al., 2009), sendo um inibidor com resultados promissores da SARS-CoV-2 (BOJADZIC et al., 2021; SCIGLIANO; SCIGLIANO, 2021). Ainda, o azul de metileno é utilizado como base para processos terapêuticos no tratamento da malária e Alzheimer (GUTTMANN; EHRLICH, 1891; SUN et al., 2016), como indicador REDOX (SKOOG et al., 2006), na aquicultura para controle sanitário de parasitas, bactérias e fungos (BOTELHO et al., 2012) e entre outras aplicações.

Em soluções desoxigenadas o AM encontra-se na forma reduzida (leuco), isto

é, incolor. Porém, na presença de oxigênio é prontamente re-oxidado para AM, ou seja, de coloração azul brilhante. Em $\text{pH} < 1,0$ o AM se apresenta, majoritariamente, na forma catiônica ($\text{H}_3\text{LMB}^{2+}$), enquanto em $\text{pH} > 7,0$ está como ânion desprotonado (LMB^-). Dentro da faixa de $\text{pH} 1-7$ as formas protonadas e desprotonadas podem atuar como doadores de elétrons (Figura 2) (IMPURT, et al., 2003).

No ar, o azul de metileno não é classificado como perigoso para a camada de ozônio, porque pode ser fotodegradado, porém, em água, ele altera o seu pH e é tóxico para os crustáceos, nocivos para peixes e prejudicial para plânctons, por isso é conhecido como um poluente de águas superficiais (SDS, 2019). Quando ingerido, o azul de metileno é perigoso, podendo causar náusea, vômito, diarreia e gastrites. Dependendo da dose de contaminação, os efeitos são mais graves como, por exemplo, dores no abdômen e tórax, dor de cabeça, suor intenso, confusão mental e metemoglobinemia (FISPQ, 2003).

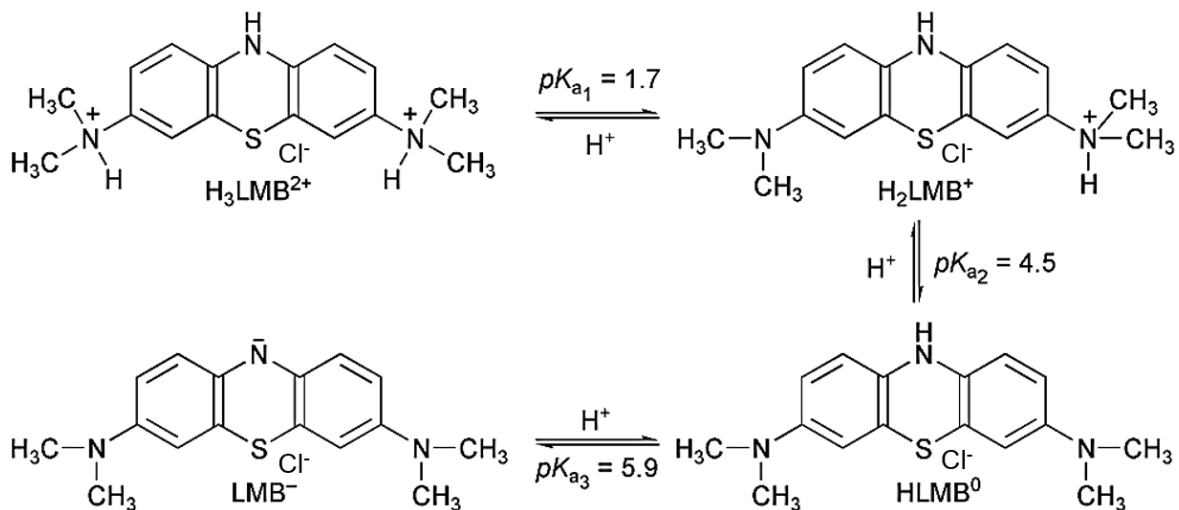


Figura 2. Formas reduzidas e oxidadas do AM com seus respectivos valores de pK_a

Fonte: Impert, et al., (2003), adaptado.

1.5 ASPECTOS AMBIENTAIS E A LEGISLAÇÃO PARA O LANÇAMENTO DE EFLUENTES TÊXTEIS

O ambiente aquático é o principal receptor de efluentes industriais coloridos, visto que a maioria dos produtos de uso diário pelo homem, como alimentos, cosméticos, roupas e remédios são constituídos por corante. Por efeito disso, a síntese desse insumo será tão intensa quanto a fabricação de bens de consumo. Ainda, tratamentos convencionais empregados por Estações de Tratamento de Efluentes e Esgoto são pouco eficientes para a remoção de muitos corantes sintéticos (USEPA, 1990; YASEEN; SCHOLZ, 2019), sendo conhecidos como recalcitrantes e xenobióticos e baixa biodegradabilidade (JOSHI; BANSAL; PURWAR, 2004;

RAWAT; MISHRA; SHARMA, 2016). À custa disso, o meio ambiente e a saúde humana estão sujeitos à contaminação por corantes, sendo afetados substancialmente.

Primeiramente, os corantes sintéticos causam impactos estéticos negativos aos corpos d'água receptores, visto que em pequenas concentrações são virtualmente detectáveis (ALVES; CARVALHO, 2009). Como efeito, pode levar a diminuição na penetração da luz interferindo nos processos fotossintéticos de seres primários, na diminuição na concentração de oxigênio dissolvido e na toxicidade aguda e crônica na fauna e flora (SARATAFE et al., 2011). Por conta disso, estudos sobre a ecotoxicidade de corantes para organismos aquáticos são importantes parâmetros para a preservação dos seres vivos e qualidade da água. Apesar dos corantes serem aplicáveis em diversos produtos, a maior parte dos trabalhos encontrados na literatura a respeito dos riscos ambientais desses toxicantes citam os de utilidade têxtil (VACCHI et al., 2016).

A toxicidade aguda e a genotoxicidade dos corantes têxteis azo Direct Black 38 (DB38) (azo) e o corante ftalocianina de cobre Reactive Blue 15 (RB15) foram investigadas em uma bateria de testes de ecotoxicidade em diversos níveis tróficos por Oliveira et al., (2018). Os testes foram realizados com minhocas (*Eisenia foetida*); pepino (*Cocumis sativus*), alface (*Lactuca sativa*) e tomate (*Lycopersicon esculentum*) para avaliar a toxicidade de germinação de suas sementes e alongamento de suas raízes; testes de imobilização aguda em crustáceos (*Daphnia magna* e *Artemia salina*) e de células de linhas de peixes (truta arco-íris gonad-2 (RTG-2)). Os resultados indicaram que após a exposição do DB38 e RB15 a espécie *E. foetida* não houve efeitos significativos na sua fitotoxicidade e sobrevivência. Os corantes também não alteraram significativamente a germinação no alongamento das raízes de pepino alface e tomate, isto é, os corantes testados não foram potencialmente perigosos para o ecossistema terrestre. Agora, os testes apontaram toxicidade para as espécies aquáticas, especialmente os ensaios com o corante têxtil DB38. A concentração letal dosada desse corante para a espécie *A. salina* foi de CL_{50} de 20,7 mg L⁻¹, sendo classificado como moradamente tóxico. O DB38 também foi capaz de induzir danos significativos ao DNA de peixes e crustáceos.

Os corantes Solvent Yellow 34 e Basic Yellow 2 também foram avaliados em diferentes níveis tróficos (algas, crustáceos e peixes) por Azevedo et al., (2021). Os resultados demonstraram que ambos os corantes induziram a inibição na taxa de crescimento de algas em 50%, com concentrações iguais ou inferiores a 800 µg L⁻¹. Concentrações entre 600 e 1300 µg L⁻¹ afetaram negativamente a reprodução de crustáceos, induziram deformidades nos tentáculos

de hidras e provocaram mutações em embriões de peixes. A partir dos resultados, constatou-se que os testes de toxicidade foram mais sensíveis com algas. Esses dados são preocupantes, considerando que as algas são produtores primários, e, portanto, pertencentes ao primeiro nível trófico. Logo, alterações na população de algas podem provocar desequilíbrios ao longo de toda teia alimentar do ecossistema.

Corantes de complexo de metais apresentam em suas composições níquel, cobre, cobalto ou, principalmente, cromo que são metais pesados (CHRISTIE, 2001). Estando uma vez nos recursos hídricos, eles podem ser incorporados pelas guelras dos peixes, acumulando-se neles. Finalmente, pela cadeia trófica, os metais acumulados podem atingir o homem provocando diversas doenças (KHAN; MALIK, 2018). Ainda, cátions de cromo dessa classe de corantes causam danos ao crescimento e desenvolvimento de plantas na assimilação de dióxido de carbono e na fotossíntese por meio do estresse oxidativo pelo seu comportamento recalcitrante (COPACIU et al., 2013).

Testes para identificar potenciais riscos tóxicos de soluções do corante azul de metileno foram feitos em ratos e camundongos machos e fêmeas. Cinquenta ratos machos e fêmeas foram submetidos a doses de 5, 25 e 50 miligramas do corante por quilograma do peso corporal em um período de cinco dias por semana durante um ano. Também, cinquenta camundongos machos e fêmeas receberam doses de 2,5, 12,5 e 25 miligramas de azul de metileno por quilograma do peso corporal pelo mesmo período expostos para os ratos. Os resultados apontaram que o azul de metileno causou tumores nas ilhotas pancreáticas em ratos machos e tumores no intestino delgado em camundongos machos. Linfomas malignos foram detectados tanto em camundongos machos e fêmeas e anormalidades no sangue e anemia em ratos e camundongos machos e fêmeas (NTP, 2008).

A toxicidade do azul de metileno também foi investigada por Costa et al., (2016) em linhas de células de peixe-zebra em concentrações equitóxicas durante 24 horas de $38 \mu\text{g L}^{-1}$ e $5,6 \mu\text{g L}^{-1}$ sem e com ausência de radiação fotossintetizante, respectivamente. Foi concluído que essa linhagem celular é sensível às essas condições. Em seus experimentos, os pesquisadores observaram que após 3 horas de aplicação foi observado morte necrótica em ambas as experimentações, porém a apoptose celular foi constatada durante 6 horas de tratamento sob radiação e azul de metileno e em 12 horas somente com azul de metileno, gerando danos ao DNA das células investigadas.

Todavia, o efluente têxtil não contém apenas o corante. Ele é uma mistura complexa e apresenta outras espécies químicas que também podem comprometer o meio ambiente, tais como eletrólitos, reguladores de pH, agentes tensoativos, sais e metais. Estima-se que no processo de tingimento 10.000 tipos de compostos diferentes são empregados em uma proporção de 1 kg para cada 1 kg de tecido tingido (ZANONI et al., 2016).

Em decorrência disso, há uma crescente pressão dos regimentos regulatórios que delimitam e impedem o uso de determinadas substâncias em certos produtos no mercado mundial, especialmente àquelas que provocam efeitos mutagênicos, cancerígenos e alergênicos, aliás, também ocorrem pressões de ONGs reconhecidos internacionalmente e da população, de um modo geral, visto que o envolvimento das pessoas por políticas ambientais está crescendo ultimamente (OECD, 2012; BRASIL, 2018; WWF, 2018). Como efeito, muitas legislações a respeito do lançamento de efluentes estão se tornando cada vez mais rigorosa em vários países do mundo. No contexto das indústrias têxteis o Brasil, entretanto, é um dos poucos países que ainda não possui uma instrução que regimenta o uso de produtos tóxicos em produtos derivados.

Para o lançamento de efluentes, a legislação ambiental vigente (Resolução nº 357, de 17 de março de 2005) pelo Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) estabelece que os corantes provenientes de fontes antrópicas devem constar como virtualmente ausentes para águas salinas, salobres. Em 2011, outro regulamento (Resolução nº 430 de 13 de maio de 2011) complementou e alterou a Resolução nº 357 de 2005 (Tabela 3) (BRASIL, 2011). Segundo o documento, no Artigo 17 “o efluente não deverá causar ou possuir potencial para causar efeitos tóxicos aos organismos aquáticos no corpo receptor, de acordo com os critérios de ecotoxicidade estabelecidos pelo órgão ambiental competente” (BRASIL, 2011 p. 5), ainda, no Artigo 27 da mesma Resolução afirma que

As fontes potencial ou efetivamente poluidoras dos recursos hídricos deverão buscar práticas de gestão de efluentes com vistas ao uso eficiente da água, à aplicação de técnicas para redução da geração e melhoria da qualidade de efluentes gerados e, sempre que possível e adequado, proceder à reutilização (BRASIL, 2011 p. 8).

O Conselho Estadual do Meio Ambiente do Paraná (CEMA) pelas Resoluções nº 81 de 19 de outubro de 2010 (PARANÁ, 2010) e nº 070 de 01 de outubro de 2009 (Tabela 3) (PARANÁ, 2009) esclarecem padrões de controle para efluentes industriais (Tabela 3). No que diz respeito às águas doces, os efluentes lançados aos corpos receptores devem conter concentrações menores ou iguais ao máximo estabelecido para que não causem efeitos agudos aos organismos aquáticos, sendo estabelecido, pelo menos, dois níveis tróficos.

Tabela 3. Padrões máximos exigidos pelas legislações para o lançamento de efluentes industriais.

Padrões para lançamento de efluentes	CONAMA (Resolução nº 430 de 13 de maio de 2011)	CEMA (Resolução nº 070 1 de outubro de 2009)
pH	5 – 9	5 – 9
DBO	Remoção mínima de 60%, podendo ser reduzido caso haja estudos de autodepuração.	50 mg L ⁻¹
Cromo total	0,1 mg L ⁻¹ Cr ⁺⁶ 1,0 mg L ⁻¹ Cr ⁺³	0,5 mg L ⁻¹
Cádmio total	0,2 mg L ⁻¹	0,2 mg L ⁻¹
Ferro dissolvido	15,0 mg L ⁻¹	15,0 mg L ⁻¹
Níquel total	2,0 mg L ⁻¹	2,0 mg L ⁻¹
Cobre dissolvido	1,0 mg L ⁻¹	1,0 mg L ⁻¹
Zinco total	5,0 mg L ⁻¹	5,0 mg L ⁻¹
Cianeto total	1,0 mg L ⁻¹	0,2 mg L ⁻¹

Fonte: PARANÁ (2009); BRASIL (2011), adaptado.

1.6 TRATAMENTO DE EFLUENTES

O tratamento de efluentes de corantes têxteis consiste não apenas na descoloração, mas também na mineralização das moléculas do corante. Já que o processo de descoloração, na verdade, ocorre por remoção dessas moléculas poluentes do meio da solução ou pela quebra da ligação do cromóforo. Em ambos os casos de remoção da cor, nem a molécula e nem os fragmentos principais são efetivamente remediados (PEREIRA; ALVES, 2012). Diante disso, é fundamental que a escolha e emprego da técnica de tratamento sejam efetivos, a fim de garantir que o efluente final esteja de acordo com os padrões estabelecidos pelas legislações ambientais. Necessariamente, essa escolha de tratamento depende dos aspectos do efluente, como características e composições iniciais, da sua qualidade após o tratamento, disponibilidade de recursos, áreas, tecnologia, entre outros (CARDOSO, et al., 2016).

Diversas tecnologias estão sendo desenvolvidas para a remoção de corantes sintéticos de águas e efluentes. Todos esses procedimentos possuem vantagens e desvantagens. Elas podem ser divididas em métodos físicos, biológicos e químicos. A seguir, serão discutidos alguns métodos de tratamento convencionais utilizados frequentemente pelo setor industrial.

1.6.1 Coagulação, Floculação e Precipitação

Efluentes de acabamentos têxteis têm impurezas que variam de 10^{-6} a 10^{-4} mm que são, normalmente, partículas de corantes e resíduos de fibras têxteis. Devido às suas forças repulsivas, essas partículas coloidais não são sedimentadas naturalmente, porém, suas cargas podem ser desestabilizadas ou neutralizadas por adição de agentes químicos como sais de alumínio, cálcio e de ferro a partir do processo denominado coagulação. Conjuntamente, a coagulação pode ser utilizada com a floculação e precipitação, cuja eficiência depende do agente floculante e do pH do meio (PEREIRA; ALVES, 2012; MANIVASAKAM, 2013). Essa técnica é vantajosa para remoção de corantes insolúveis em meio aquoso, possui boa eficiência (remoção de 90% dos sólidos em suspensão), é um processo rápido e de automação simples (PEREIRA; ALVES, 2012), entretanto, não é capaz de remover todos os tipos de corantes, como os catiônicos, por exemplo. Ainda assim, a principal desvantagem é que uma grande quantidade de lodo é produzida, com isso, métodos adicionais para o tratamento do material sedimentado precisam ser empregados (CARDOSO, et al., 2016).

1.6.2 Adsorção

Adsorção é uma técnica de transferência de massa, cujo contaminante interage com a superfície de um adsorvente que é, normalmente, sólido poroso (RUTHVEN, 1984). A interação entre a substância e o adsorvente pode ocorrer por meio de quimiossorção ou fissionorção, sendo o primeiro tipo de ligação a mais forte (GUPTA; SUHAS, 2009; NASCIMENTO et al., 2014). A utilização de carvão ativado é o mais comum, porém, podem ser utilizados diversos adsorventes, como biomassas (GOMES et al., 2013), bentonita (MANIVASAKAM, 2013) e sílica gel (MCKAY et al., 1999). Normalmente, esse material remove resquícios de corantes, matéria orgânica, metais, entre outros, do meio aquoso tornando a água residual livre de orgânicos, límpida e incolor. Assim, as espécies químicas são transferidas para uma outra fase com volumes significativamente reduzidos (MANIVASAKAM, 2013). Entretanto, os contaminantes não são destruídos, mas, apenas, concentrados. Ainda, há necessidade de grandes quantidades de adsorventes e o processo de transferência de massas é demorado.

1.6.3 Filtração Por Membranas

A separação por membranas é uma técnica muito utilizada pelas indústrias para concentrar, purificar e aumentar a qualidade da água residual (CARDOSO, et al., 2016).

O uso correto da membrana varia de acordo com o diâmetro da espécie química na qual se deseja separar. Assim, é possível classificar a filtração como: microfiltração, ultrafiltração, osmose direta e osmose reversa de acordo com o tamanho dos poros da membrana (NQOMBOLO et al., 2018; MANIVASAKAM, 2013). Esse método de separação tem algumas vantagens interessantes: é resistente a variação de temperatura e às condições biológicas e químicas adversas; é energeticamente favorável, considerando que não é necessária a aplicação de energia térmica ou elétrica (CARDOSO, et al., 2016). Contudo, impurezas podem permanecer incrustadas nos poros do material, diminuindo sua eficiência e resultando em manutenções periódicas (NQOMBOLO et al., 2018).

1.6.4 Tratamentos Biológicos

São tratamentos conhecidos como secundários, isto é, são aplicados aos efluentes após um tratamento físico ou químico. Nesses processos a cor do efluente é removida de modo apreciável, são ambientalmente amigáveis e a Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO) pode ser reduzida em até 90%. Os microrganismos empregados, particularmente as bactérias, transformam moléculas orgânicas complexas em substâncias mais simples. Há dois tipos de tratamentos biológicos: anaeróbicos e aeróbicos. Eles se diferem quanto a disponibilidade de oxigênio. No processo aeróbico, a matéria orgânica é convertida por uma população de microrganismos, na presença de oxigênio, em água, dióxido de carbono e biomassa. A biomassa, juntamente com a matéria orgânica não metabolizada se depositam no fundo do reator. Agora, no tratamento anaeróbico, os microrganismos degradam a matéria orgânica com pouca ou nenhuma concentração de oxigênio e a transformam em dióxido de carbono e metano (usado para a geração de energia), resultando menos lodo que o processo aeróbico (MANIVASAKAM, 2013; CARDOSO, et al., 2016). Além da biodegradação (GOMI et al., 2011), o processo de biossorção é comumente utilizado para o tratamento de efluentes, podendo ser aplicadas biomassas microbianas vivas e mortas de bactérias e fungos para a degradação de diversos corantes sintéticos (SÓLIS et al., 2012; HABEEB MOHAMED, et al., 2020; ZHUO et al., 2011).

O tratamento biológico possui algumas desvantagens. São geralmente lentos, os parâmetros físico-químicos, como pH e temperatura, devem ser restritamente controlados, já que alterações dessas variáveis podem afetar os processos metabólicos dos microrganismos, diminuindo a eficiência da degradação e, por último, muitos poluentes são recalcitrantes e podem permanecer inalterados após a aplicação desse tipo de tratamento (JOSHI; BANSAL;

PURWAR, 2004; MANIVASAKAM, 2013; CARDOSO, et al., 2016).

1.6.5 Processos Oxidativos Avançados

A presença de corantes sintéticos que não são removíveis por processos convencionais, como coagulação, sedimentação e filtração devem estar ausentes nos recursos hídricos (BRASIL, 2005). Nessa situação, os processos oxidativos avançados (POA) são alternativas promissoras para a degradação de poluentes com alta estabilidade química, como são normalmente esses corantes sintéticos, em águas residuais que não são removidas por esses tratamentos convencionais (BRILLAS; SIRÉS; OTURAN, 2009). Eles se baseiam na geração *in situ* de radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$) que são altamente reativos (OTURAN; AARON, 2014; MOREIRA, et al., 2017), sendo o agente oxidante mais forte depois do flúor (Tabela 4). Esse radical é não seletivo, capaz de mineralizar compostos recalcitrantes a dióxido de carbono, água e íons inorgânicos. O tempo de vida útil do radical $\cdot\text{OH}$ é extremamente curto (cerca de alguns nanossegundos em água) e, por isso, são autodestruídos durante a operação. Também, o radical hidroxila reage rapidamente com a molécula-alvo ($k = 10^6$ a $10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) (BUXTON, et al., 1988; ZANZEN; KOTAKE; HINTON, 1991), em velocidade na ordem de 10^6 a 10^{12} vezes mais rápida que o ozônio, por exemplo (RIBEIRO et al., 2017).

O radical hidroxila ataca o substrato orgânico (R), principalmente, por abstração de hidrogênio de carbono alifático equações (1-3) ou pela adição radical a uma ligação insaturada, em aromáticos (Ar), equações (4-6) e (BRAUN; OLIVEROS, 1997; WILL, et al., 2004; SIRÉS et al., 2014).

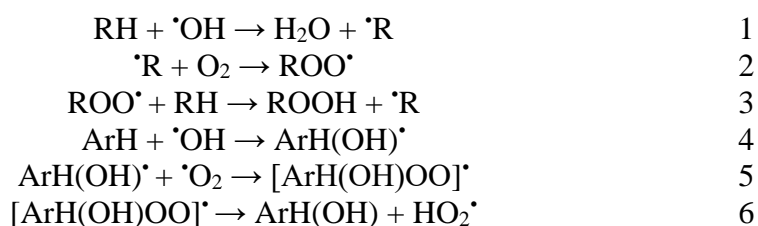


Tabela 4. Potenciais padrão de redução dos principais agentes oxidantes para o tratamento de efluentes em meio aquoso.

Oxidante	Reação de redução	E°/V vs EPH
Fluoreto	$F_2(g) + 2H^+ + 2e^- \rightarrow 2HF$	3,05
	$F_2(g) + 2e^- \rightarrow 2F^-$	2,87
Radical hidroxila	$\cdot OH + H^+ + e^- \rightarrow H_2O$	2,80
Ânion radical sulfato	$SO_4^{\cdot -} + e^- \rightarrow SO_4^{2-}$	2,60
Íon ferrato	$FeO_4^{2-} + 8H^+ + 3e^- \rightarrow Fe^{3+} + 4H_2O$	2,20
Íon peroxodissulfato	$S_2O_8^{2-} + 2e^- \rightarrow 2SO_4^{2-}$	2,01
Peróxido de hidrogênio	$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow 2H_2O$	1,76
Íon hidroperoxila (I)	$HO_2^{\cdot} + 3H^+ + 3e^- \rightarrow 2H_2O$	1,65
Íon hidroperoxila (II)	$HO_2^{\cdot} + H^+ + e^- \rightarrow H_2O_2$	1,44
Cloro	$Cl_2(g) + 2e^- \rightarrow 2Cl^-$	1,36
Oxigênio	$O_2(g) + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$	1,23

Fonte: BRILLAS; SIRÉS; OTURAN, 2009, adaptado.

Os processos oxidativos avançados possuem diversas vantagens: antes de tudo, são ambientalmente amigáveis e transformam quimicamente o contaminante. Normalmente, nos POAs ocorre a mineralização completa do contaminante e a formação de lodo residual é em menor proporção comparada aos outros processos de tratamento convencionais; tratam contaminantes em concentrações ao nível partes por milhão e partes por bilhão; podem ser aplicados para diminuir a concentração de composto formados em pré-tratamentos alternativos, como a desinfecção, por exemplo; melhoram as propriedades sensoriais da água tratada; substituem o uso de desinfetantes e oxidantes que afetam negativamente a saúde humana; podem ser utilizados como processos complementares no tratamento de efluentes, pois transformam os contaminantes não biodegradáveis em intermediários biodegradáveis, aumentando-se a eficiência de processos biológicos; podem ser aplicadas em condições brandas de temperatura e pressão. Contudo, é importante considerar as principais desvantagens: os subprodutos gerados na degradação dos poluentes podem ser tão tóxicos quanto eles, dependendo dos processos operacionais, o POA pode ser mais oneroso em relação aos processos biológicos e precisa-se de mão de obra treinada (BRILLAS; SIRÉS; OTURAN, 2009; CARDOSO et al., 2016; RIBEIRO et al., 2017).

Há inúmeros métodos que incluem os POAs na literatura. Eles podem ser aplicados em sistemas homogêneos ou heterogêneos, incluindo os métodos fotoquímicos ou

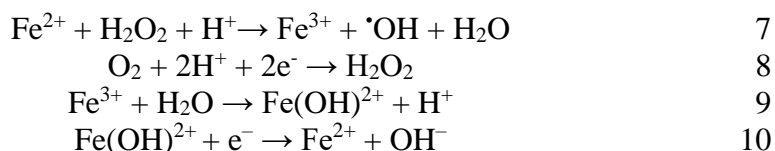
não fotoquímicos. Dentre eles, podem ser citados os processos com O_3/H_2O_2 , O_3/Fe^{2+} , Fenton, O_3/UV , H_2O_2/UV , $O_3/H_2O_2/UV$, foto-Fenton, fotocatalise heterogênea (TiO_2/UV), entre outros (HUANG et al., 1993; SIRÉS, et al., 2014; RIBEIRO et al., 2017). No entanto, os Processos Oxidativos Avançados baseados em métodos eletroquímicos (Processos Eletroquímicos Oxidativos Avançados – PEOA) vem ganhando destaque nas últimas décadas para o tratamento de efluentes, porque o princípio desse método é o uso do elétron, que é um reagente limpo. Além disso, os PEOAs possuem outras vantagens: alta eficiência energética, uso de equipamentos simples, podem ser operados em condições brandas de temperatura e pressão, são aplicados para a mineralização de diversos contaminantes em efluentes com Demanda Química de Oxigênio (DQO) entre 0,1 a 100 g L⁻¹, pela não necessidade de adição constante de reagentes, o processo se torna mais econômico e os riscos relacionados ao transporte e armazenamento de produtos químicos são minimizados. Porém, o fornecimento de energia elétrica, a necessidade do uso de eletrólitos por conta da baixa condutância de algumas águas residuais, encurtamento da vida útil de eletrodos devido à incrustação de matéria orgânica em suas superfícies são algumas desvantagens que precisam ser consideradas (SIRÉS, et al., 2014; SEIBERT, et al., 2020; BRILLAS, 2020). Dentre os diversos PEOAs, podemos citar o eletro-Fenton (EF) e a Oxidação Anódica (OA).

1.6.6 Processo Eletro-Fenton

O processo eletro-Fenton (EF) é um dos PEOAs mais conhecidos e que aperfeiçoa a reação Fenton (Eq. 7). Essa tecnologia foi estudada exhaustivamente nas últimas décadas em diferentes tipos de efluentes reais e sintéticos de poluentes recalcitrantes apresentando excelente desempenho de mineralização. Dentre os trabalhos encontrados na literatura, podemos citar: pesticidas (GARCIA-SEGURA, et al., 2011; GUELFY, 2018), fármacos (ALMEIDA, et al., 2011; DIVYAPRIYA, et al., 2018; QUEIROZ, et al., 2019), fenol (KHATRI et al., 2018) e corantes (ALMEIDA, et al., 2015; ÖZACAN; ÖZACAN, 2018; LABIADH et al., 2019).

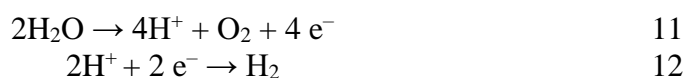
O sistema EF fundamenta-se na eletrogeração do radical $\cdot OH$ indiretamente em meio ácido a partir da reação entre peróxido de hidrogênio e íons ferrosos para oxidar orgânicos. O H_2O_2 é continuamente eletrogerado *in situ* na interface do cátodo de carbonáceos com a solução a partir da redução de gás oxigênio dissolvido por dois elétrons (Eq. 8). Sabe-se que o processo eletro-Fenton pode ocorrer satisfatoriamente dentro do intervalo de pH 2,5 a 3,5 (SIRÉS et al., 2014), porém já é consolidado na literatura que o ponto ótimo é 2,8 (SUN;

PIGNATELLO, 1993). Na região de pH próximo a 3,0, o catalisador ferro está, predominantemente, na forma $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ (Eq. 9) que, ao entrar em contato com a superfície do cátodo, é reduzido com dois elétrons a íons ferrosos (Eq. 10). Dessa forma, o ferro é regenerado no processo EF (PIGNATELLO, et al., 2006; NIDHEESH; ZHOU; OTURAN, 2018; BRILLAS, 2020; ISMAIL, et al., 2021). Com isso, evita-se o uso de grandes quantidades de reagentes (SIRÉS, et al., 2014).



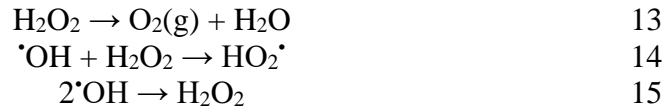
Muitos parâmetros operacionais, como pH, temperatura, borbulhamento de gás oxigênio, densidade de corrente, concentração do catalisador, tipo de cátodo etc., estão sendo estudados para garantir e otimizar a formação contínua de radicais hidroxilas pelo processo EF (NIDHEESH; GANDHIMATHI, 2012). O principal propósito desses estudos é garantir que a ocorrência de reações competitivas seja minimizada e, conseqüentemente, que o sistema proporcione maior eficiência de mineralização de compostos orgânicos.

A corrente aplicada, por exemplo, é um parâmetro importante para os processos (EF) já que controla a eletrogeração de H_2O_2 , bem como a taxa de regeneração de íons ferrosos na superfície do cátodo. Do modo geral, o incremento da corrente favorece a formação dessas espécies. Conseqüentemente, aumenta-se a formação de radical $\cdot\text{OH}$ a partir da reação de eletro-Fenton (Eq. 7), mineralizando mais eficientemente a molécula-alvo na superfície do cátodo. (NEYENS; BAEYENS, 2013; SIRÉS et al., 2014). Obviamente, valor baixo de corrente promoverá uma concentração de radicais $\cdot\text{OH}$ insignificante para a remoção do material orgânico. Por outro lado, é preciso considerar que a corrente não deve ser aumentada indefinidamente, pois além de gerar gastos energéticos também pode diminuir a eficiência do processo EF. Isso se deve às reações competitivas, como a descarga do oxigênio no ânodo (Eq. 11) e a evolução de hidrogênio no cátodo (Eq. 12) (NIDHEESH, GANDHIMATHI, 2012; SIRÉS et al., 2014; SEIBERT, et al., 2020).



O peróxido de hidrogênio é um reagente que se decompõe facilmente em oxigênio e água (Eq. 13). O seu excesso, pelo alto valor de corrente aplicado no cátodo,

prejudica a eficiência do processo a partir do sequestro de radicais hidroxilas, formando um oxidante mais fraco (radical hidroperoxil) (Eq.14) e da recombinação de radicais hidroxilas que foram demasiadamente formados nessas condições (Eq. 15) (BRILLAS, 2014; SERÉS et al., 2014).



Além da corrente, o pH é outro fator que precisa ser considerado, pois a reatividade química do catalisador ferro depende restritamente desse parâmetro. Por mais que os íons ferrosos se encontram solúveis em solução com ajuste de pH até 7,00, os íons férricos decrescem bruscamente em $\text{pH} \geq 4,00$, formando lodo de hidróxido de ferro (Figura 3) e impossibilitando a regeneração do catalisador. Ainda, em condições alcalinas, o peróxido de hidrogênio é instável. Em pH 7,00 e 10,5, por exemplo, a decomposição do H_2O_2 em água e oxigênio (Eq. 13) tem constantes de $2,3 \times 10^{-2}$ e $7,4 \times 10^{-2}$, respectivamente. (SHEMER; LINDEN, 2006; NIDHEEH, GANDHIMATHI, 2012)

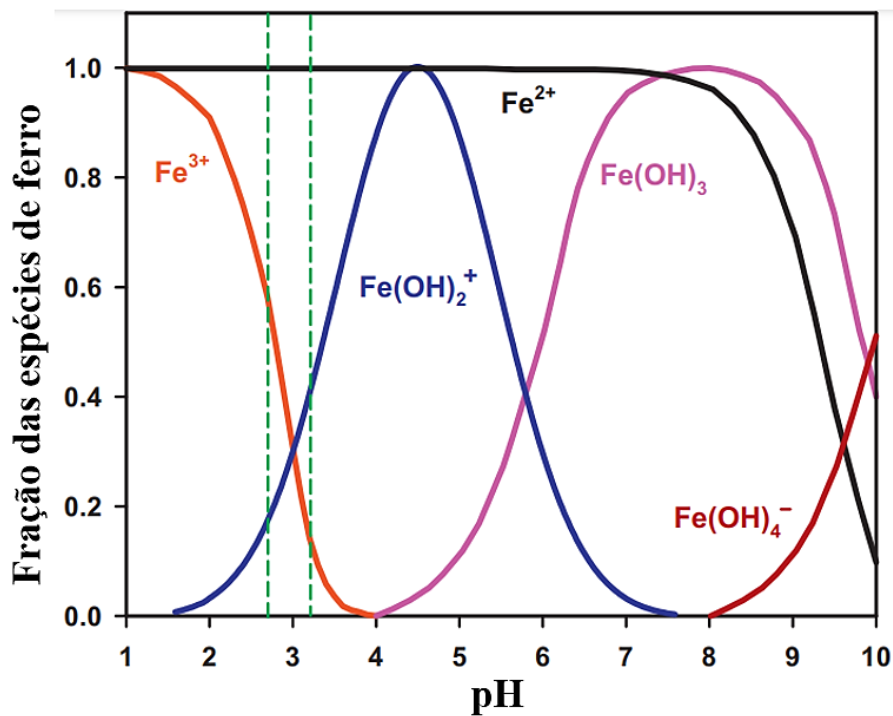


Figura 3. Espécies de ferro em solução aquosa em função do pH

Fonte: BOKARE; CHOI (2014), adaptado.

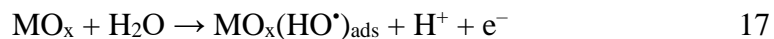
Também, soluções muito ácidas não apresentam praticidade, ao avaliar os

gastos de reagentes para acidificação do efluente antes do tratamento e, sequencialmente, a sua neutralização para a descarga (GARRIDO-RAMÍREZ, THENG, MORA; 2010). Em meio fortemente ácido, a evolução de hidrogênio é promovida, diminuindo o número de sítios ativos na superfície do cátodo para a eletrogeração de peróxido de hidrogênio. Adicionalmente, em pH muito menor que 3,0 o peróxido de hidrogênio permanece estável sob a forma do íon oxônio (Eq. 16) (ZHOU, et al., 2007; BOKARE; CHOI, 2014).



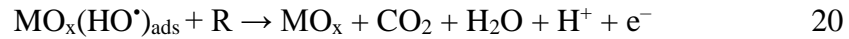
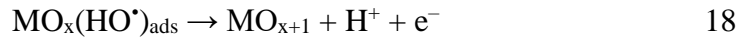
1.6.7 Oxidação Anódica

A Oxidação Anódica (OA) ou Oxidação Direta é uma das técnicas mais aplicadas para a oxidação de contaminantes nos PEOAs por ser um processo eficiente, operacionalmente prático, ambientalmente amigável e que exige poucos recursos químicos. A técnica está baseada na oxidação da água na interface do ânodo (MO_x) com a solução, formando radicais $\cdot\text{OH}$ adsorvidos forte ou fracamente na superfície do material para a mineralização do material orgânico (R) (Eq. 17) (PANIZZA; CERISOLA, 2009; MARTÍNEZ-HUITLE; ANDRADE, 2011).



Essa força de interação dos radicais hidroxilas na superfície do material anódico influencia diretamente na degradação dos compostos orgânicos. Sendo assim, esses contaminantes podem ser mineralizados de duas formas, dependendo do ânodo empregado na oxidação direta: (i) conversão eletroquímica em eletrodos que, predominantemente, permitem a oxidação adicional do radical $\cdot\text{OH}$ gerado para formar óxidos superiores quimicamente adsorvidos (MO_{x+1}) (Eq. 18). O par redox $\text{MO}_{x+1}/\text{MO}_x$ quimicamente adsorvido na superfície do ânodo atua como agente mediador na oxidação seletiva dos orgânicos (Eq. 19). O eletrodo que ocorre esse fenômeno é classificado como “eletrodo ativo”. E (ii) pela combustão eletroquímica a partir de radicais $\cdot\text{OH}$ que interagem fracamente com a superfície do material anódico, não formando óxidos superiores e, conseqüentemente, podem reagir livremente com o composto orgânico (R) que se encontra na interface do eletrodo com a solução (eletrodos não ativos). Assim, é possível a combustão completa do orgânico em CO_2 (Eq. 20). Por essa razão, os eletrodos não-ativos são, normalmente, mais eficientes para a mineralização de compostos orgânicos ao passo que os eletrodos ativos são bons catalisadores para a reação de desprendimento de oxigênio (PANIZZA; CERISOLA, 2009; GARCIA-SEGURA; et al., 2012;

NIDHEESH; et al., 2018; FERREIRA et al., 2020; GANIYU, et al., 2020).



Para a melhor compreensão desses fenômenos, Comninellis (1994) propôs um modelo abrangente para oxidação de compostos orgânicos em eletrodos de óxidos metálicos que ocorre simultaneamente com a evolução de oxigênio (Figura 4), onde 5 e 6 representam a combustão e conversão eletroquímica de compostos orgânicos, respectivamente, com evolução simultânea de oxigênio (3 e 4); 1 representa a descarga da água e 2 a transição de oxigênio do radical hidroxila para a rede do ânodo de óxido.

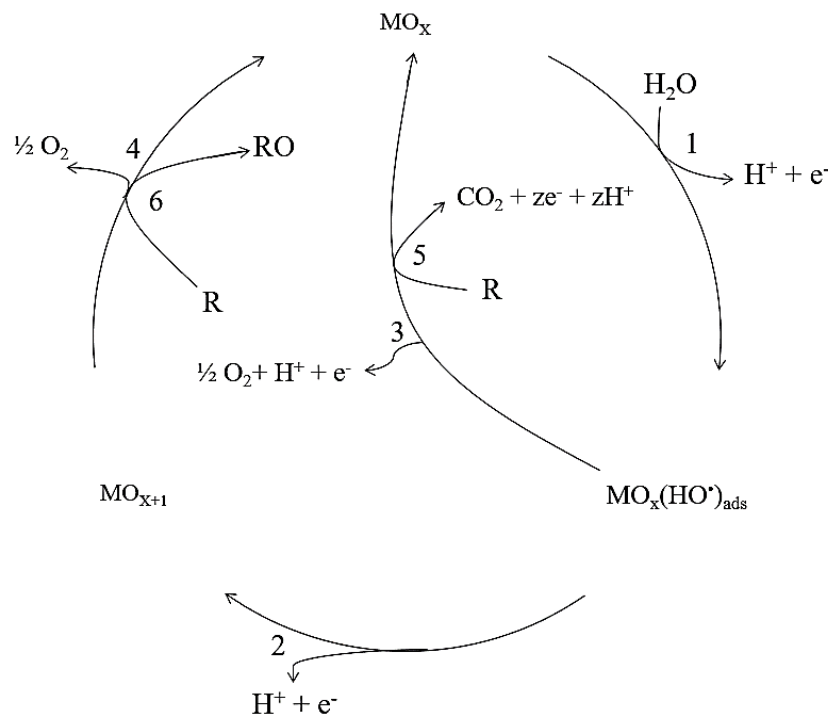


Figura 4. Esquema da oxidação eletroquímica de compostos orgânicos por ânodos “não ativos” e “ativos”

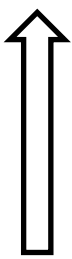
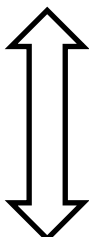
Fonte: COMNINELLIS (1994), adaptado.

Há muitos ânodos que diferem em diversos fatores. A performance dos materiais anódicos depende do potencial do eletrodo, densidade de corrente, distribuição de corrente, regime de transporte de massa, design da célula, solução eletrolítica, e do material eletródico (WALSH; READE, 1994; MARTÍNEZ-HUITLE; ANDRADE; 2011). Agora, especialmente, a condutividade e a atividade dos eletrodos, ou materiais eletrocatalisadores, ditam o consumo energético e a eficiência do processo. Alguns ânodos são baratos, mas pouco

eficientes para tratamento de orgânicos, em contrapartida, outros eletrodos possuem excelentes atividades eletrocatalítica, mas são muito caros. Por isso, a escolha dos eletrodos precisa ser feita de maneira cuidadosa, considerando a eficiência, custo e os impactos ambientais.

Diante do que foi apresentado, eletrodos de platina (Pt), óxidos à base de irídio e tálio ($\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$), titânio (TiO_2) e rutênio (RuO_2) são, por exemplo, considerados como eletrodos ativos, pois apresentam baixo sobrepotencial de evolução de oxigênio, são bons eletrocatalisadores para a reação de desprendimento de oxigênio (RDO) e oxidam seletivamente os poluentes orgânicos, enquanto óxidos de estanho e antimônio ($\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5$), dióxido de chumbo (PbO_2) e diamante dopado com boro (DDB) são considerados eletrodos não-ativos, pois apresentam alto sobrepotencial de evolução de oxigênio, são eletrocatalisadores fracos para a RDO e, portanto, é esperado que nesses eletrodos ocorra a combustão eletroquímica dos contaminantes orgânicos (Tabela 5).

Tabela 5. Poder de oxidação e potencial de evolução de oxigênio de vários ânodos em meio ácido. E° (RDO) = 1,23 V vs NHE.

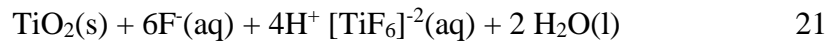
Eletrodo	Potencial de Oxidação (V)	Sobrepotencial de RDO	Entalpia de adsorção do Ânodo/ $\cdot\text{OH}$	Poder oxidante do Ânodo
$\text{RuO}_2\text{-TiO}_2$	1,4-1,7	0,18	Quimiossorção do $\cdot\text{OH}$	Baixo
$\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$	1,5-1,8	0,25		
Ti/Pt	1,7-1,9	0,3		
Ti/ PbO_2	1,8-2,0	0,5		
Ti/ $\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5$	1,9-2,2	0,7		
p-Si/DDB	2,2-2,6	1,3	Fissiosorção do $\cdot\text{OH}$	Alto

Fonte: (MARTÍNEZ-HUITLE; ANDRADE; ALMEDIA; 2011), adaptado.

1.6.7.1 Nanotubo de TiO_2 autodopado

Nanotubos de TiO_2 podem ser realizados por anodização eletroquímica e apresentam nanoestruturas auto-organizados e autoalinhados perpendicularmente. Eles apresentam grande área superficial interna e vem sendo aplicados em estudos de tratamentos de efluentes. A estrutura do TiO_2 permite melhor contato elétrico entre a interface do metal com o óxido e, conseqüentemente, maior transferência de carga, pois a camada de nanotubo cresce diretamente de modo organizado, ordenado e com direção única sobre o substrato de Ti (ZLAMAL, et al., 2007; GRIMES; MOR., 2009; SHANKAR, et al., 2009).

No processo de anodização eletroquímica, o eletrodo de titânio metálico é conectado ao polo positivo da fonte de alimentação, juntamente com um cátodo (polo negativo) em uma solução eletrolítica com íons fluoreto. A partir de um potencial aplicado, íons de oxigênio (O^{2-} ou OH^-) do eletrólito reagem com a superfície do metal, formando uma camada de óxido na superfície do Ti. Finalmente, a formação dos poros ocorre pelo ataque dos íons fluoretos a partir da dissolução química localizada do TiO_2 , formando um complexo solúvel de $[TiF_6]^{-2}$ segundo a Equação 21 (GRIMES; MOR., 2009):



As propriedades dos nanotubos de TiO_2 podem ser melhoradas por meio de uma simples polarização catódica. Assim, o semiconductor é ativado por autodopagem a partir da criação de estados dopantes de Ti^{3+} . Dessa forma, o material apresenta características semelhantes a um metal, conduzindo corrente mesmo na ausência de radiação ultravioleta (MACAK et al., 2007; BESSEGATO et al., 2016; SOTO et al., 2020). Contudo, aplicações desse material em processos de tratamento de efluentes via EF ainda não são encontrados com frequência na literatura, sendo, portanto, um estudo promissor no campo dos PEOAs.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVOS GERAIS

Investigar a degradação da solução de Azul de Metileno por meio de uma técnica ambientalmente amigável (EF) aplicando os ânodos Platina (Pt), Rutênio (Ru) e nanotubo de TiO_2 autodopado (nt TiO_2 AD) e um cátodo de PTFE.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Empregar um planejamento fatorial e método de superfície de resposta, variando o pH, corrente e material anódico nos processos Eletro-Fenton, obtendo, como resposta, a eficiência de descoloração, concentração de íons de ferro solúveis, peróxido de hidrogênio e percentual de remoção do Carbono Orgânico Total;
- Validar estatisticamente os modelos propostos;
- Quantificar a concentração de íons ferrosos, férricos, ferro total e peróxido de hidrogênio a partir de métodos espectrofotométricos validados;
- Investigar o desempenho do nanotubo de TiO_2 autodopado em processos Eletro-Fenton;
- Avaliar a eficiência de mineralização do corante Azul de Metileno via eletro-Fenton na presença do sequestrante de radical hidroxila;
- Realizar testes de mineralização aplicando radiação UV em processos EF;
- Propor cinética de descoloração e degradação para solução do corante Azul de Metileno;
- Avaliar o consumo energético e a eficiência de corrente de mineralização do processo EF nas condições ótimas;
- Divulgar os resultados obtidos.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Todas as soluções foram preparadas a partir de reagentes de grau analítico e a temperatura ambiente. As soluções aquosas para o processo de degradação via eletro-Fenton foram preparadas com água deionizada. Para a análise de Carbono Orgânico Total (COT) e medidas voltamétricas as soluções foram preparadas com água ultrapura (Elga purelab classic®, resistividade > 18 M Ω . cm a 25 °C). Os reagentes sólidos foram pesados em uma balança analítica (Marte®, modelo AY220).

3.1 ELETRODOS UTILIZADOS PARA O PROCESSO DE DEGRADAÇÃO POR ELETRO-FENTON

Para os experimentos de degradação dos corantes foram utilizados três ânodos: rutênio (Ru), platina (Pt) e nanotubo de dióxido de titânio autodopado (ntTiO₂AD), com áreas de 2,50 cm², 1,0 cm² e 6,00 cm², respectivamente e um cátodo de difusão de gás (CDG) com área superficial ativa de 3,0 cm² (Figura 5).

O eletrodo ntTiO₂AD foi sintetizado a partir da literatura vigente (ALMEIDA et al., 2014; BESSEGATO et al., 2017; SOTO et al., 2020). Placas de titânio cortadas, polidas e limpas foram submetidas ao processo de anodização, com uma rampa de 2,0 V por minuto até potencial constante de 30 V em um galvanostato (Minipa, modelo MPS-3005®) por 50 horas, utilizando rutênio como cátodo em uma solução eletrolítica de glicerol (Anidrol®) a 0,25% (m/m) de NH₄F (Sigma Aldrich®) e 10% (v/v) de água. Em seguida, os eletrodos foram cozidos a 450 °C por 60 minutos em um forno mufla (Quimis®, modelo Q318D24) com uma rampa de aquecimento de 50 °C. Finalmente, a autodopagem do ntTiO₂ foi realizada por meio de uma polarização catódica, aplicando um potencial constante (Potenciostato/Galvanostato (Metrohm Autolab®, modelo μ Autolab III), controlado pelo software NOVA® 2.1) de -1,5 V durante 10 minutos, com uma solução eletrolítica de 0,10 mol L⁻¹ de Na₂SO₄ (Synth®) em uma célula eletroquímica convencional de três eletrodos, sendo Ag/AgCl (KCl 3,0 mol L⁻¹), ntTiO₂AD e rutênio como eletrodos de referência, trabalho e auxiliar, respectivamente.

O CDG (Figura 6) era constituído por 3,0 cm² de carbono-PTFE (politetrafluoretileno) (E-TEK®) em contato direto com uma malha de níquel, conectada a um fio de cobre que estava ligado à fonte de tensão/corrente. O cátodo era formado por um cilindro de polipropileno que, na parte superior, havia dois orifícios em uma tampa de borracha para entrada e saída de ar e controle da pressão interna, sob fluxo constante. Para o controle de gás

foi utilizado uma bomba de ar comprimido (KNF Laboport®). Ainda, na parte inferior, havia uma rosca e um anel de vedação (O-ring®) para evitar inundações.

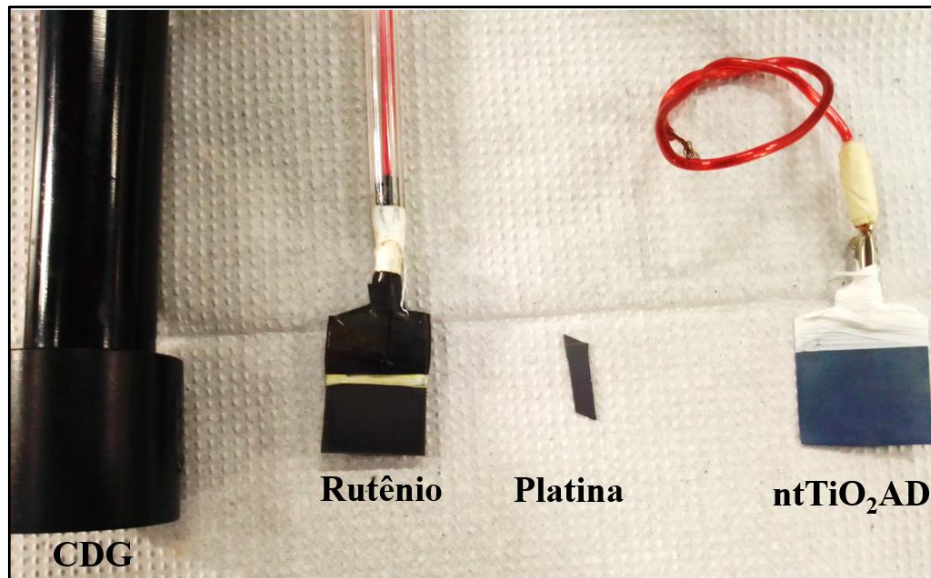


Figura 5. Eletrodos utilizados para a degradação da molécula-alvo
Fonte: o próprio autor.

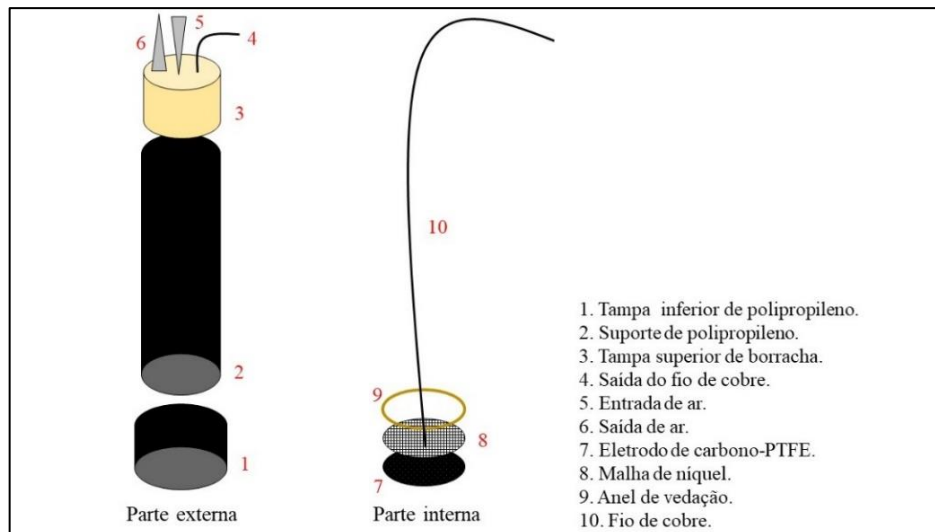


Figura 6. Esquema do cátodo de difusão de gás utilizado nos experimentos eletro-Fenton
Fonte: o próprio autor.

A Tabela 6 detalha o processo de limpeza e ativação dos eletrodos empregados.

Tabela 6. Pré-tratamento dos eletrodos empregados no processo de degradação.

Eletrodo	Tratamento
Platina	Lavagem com água ultrapura e secagem com papel absorvente.
Rutênio	Lavagem com água ultrapura e secagem com papel absorvente.

ntTiO ₂ AD	Após a síntese do nanotubo de TiO ₂ , o eletrodo era aut dopado aplicando-se potencial constante de -1,5 V durante 10 minutos em Na ₂ SO ₄ 0,1 mol L ⁻¹ (eletrólito suporte).
CDG	Lavagem com água ultrapura e secagem com papel absorvente sob fluxo de gás constante. Quando utilizado pela primeira vez, o eletrodo era submetido à polarização anódica de 33 mA cm ⁻² , utilizando rutênio como cátodo em uma solução suporte (Na ₂ SO ₄ 0,05 mol L ⁻¹), sob fluxo de gás contínuo e agitação magnética em um agitador (KASVI®) por 2 horas. Esse processo permitiu a ativação do material, tornando-o hidrofílico. Na ocorrência de deposição de ferro à superfície do material, o eletrodo era limpo com uma solução de HCl (Biotec®) 2 mol L ⁻¹ por 30 minutos, com agitação magnética e fluxo de ar contínuo, seguido de lavagem com água ultrapura e secagem com papel absorvente.

Fonte: ALMEIDA, 2011; SOTO et al., 2020; RONDINA, 2020.

3.2 CÉLULA ELETROQUÍMICA

A molécula-alvo investigada foi o AM 20 mg L⁻¹ (Merck®). Para tanto, 200 mL de solução de FeSO₄ · 7H₂O (Cinética®) 0,5 mmol L⁻¹ (catalisador), Na₂SO₄ (Synth®) 0,05 mol L⁻¹ (eletrólito suporte) foram submetidos ao processo eletro-Fenton homogêneo. As soluções eram preparadas semanalmente. O pH das soluções foi ajustado com H₂SO₄ (Qhemis®) 1,0 mol L⁻¹ ou NaOH (Cinética®) 0,5 mol L⁻¹ com auxílio de um pHmetro (BEL®, modelo W38) calibrado com soluções-tampão (Digimed®) de pH 6,86 e 4,01. Os estudos do processo de degradação foram realizados em uma célula eletroquímica com capacidade de 600 mL (Figura 7). Os experimentos foram operados em modo galvanostático, com agitação constante de 30 rpm e fluxo de gás contínuo a temperatura ambiente. A distância entre os eletrodos foi mantida constante (4,0 cm) durante todos os experimentos com a finalidade de se obter menor queda ôhmica e maior reprodutividade. Alíquotas nos intervalos de 0, 15, 30, 45, 60, 75 e 90 minutos foram retiradas durante o processo para a quantificação de íons ferrosos, íons férricos, peróxido de hidrogênio e análise de descoloração e alíquotas de 0, 5, 10, 30, 60, 90 e 120 minutos foram retiradas para o acompanhamento da remoção do contaminante pelo Carbono Orgânico Total (COT).

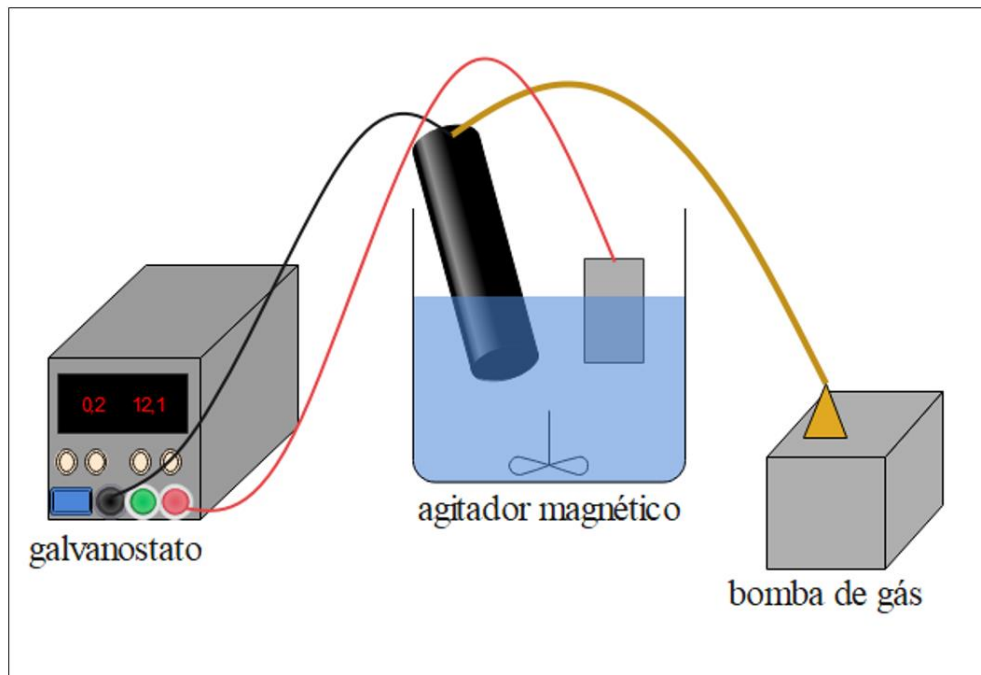


Figura 7. Esquema de operação para a degradação do corante azul de metileno via processo eletro-Fenton

Fonte: o próprio autor.

3.3 PROCEDIMENTOS ANALÍTICOS

Para as determinações de descoloração, H_2O_2 e Fe^{2+} foram realizados cálculos de limites de detecção (LD) (Eq 22) e quantificação (LQ) (Eq 23) segundo BRASIL (2003).

$$\text{LD} = \frac{\text{DPa} \times 3}{\text{IC}} \quad (22)$$

$$\text{LQ} = \frac{\text{DPa} \times 10}{\text{IC}} \quad (23)$$

Em que DPa é o desvio padrão do intercepto com o eixo do Y de, no mínimo, 3 curvas analíticas construídas contendo concentrações do analito próximas ao suposto limite de quantificação. IC é a inclinação da curva analítica.

As análises de descoloração, H_2O_2 , Fe^{2+} e Fe^{3+} foram realizadas a partir do espectrofotômetro UV-vis (SHIMADZU® UV-2600), cubetas de quartzo de 1,0 cm de caminho óptico do Laboratório de Espectroscopia (LabEspec) da Universidade Estadual de Londrina.

3.3.1 Acompanhamento da Descoloração

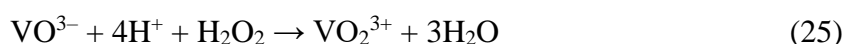
Inicialmente, foi realizada uma varredura de 200 a 800 nm para determinar o comprimento de onda que corresponde ao máximo de absorbância do azul de metileno, variando a concentração de 0 a 25 ppm, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ $0,5 \text{ mmol L}^{-1}$ e Na_2SO_4 $0,05 \text{ mol L}^{-1}$. Em seguida, foi construída uma curva analítica para quantificar as concentrações do corante, a partir da equação da reta, de alíquotas retiradas em diferentes tempos de degradação (0, 15, 30, 45, 60, 75 e 90 minutos). Os percentuais de descoloração foram determinados de acordo com Equação 24:

$$(\%) \text{ descoloração} = \left(\frac{A_0 - A_t}{A_0} \right) \times 100 \quad (24)$$

Em que A_0 e A_t são os valores de absorbância medidos antes e após em um determinado tempo de eletrólise em um comprimento de onda de 664 nm, respectivamente.

3.3.2 Quantificação do Peróxido de Hidrogênio Residual

O peróxido de hidrogênio eletrogerado foi determinado de acordo com Nogueira et al., (2004), Oliveira et al., (2001) e Zhang et al., (2013) que se baseia na reação entre o íon metavanadato e peróxido de hidrogênio em meio fortemente ácido, formando o íon peroxovanádio (V) (Eq. 25) que absorve em 450 nm, na região do vermelho.

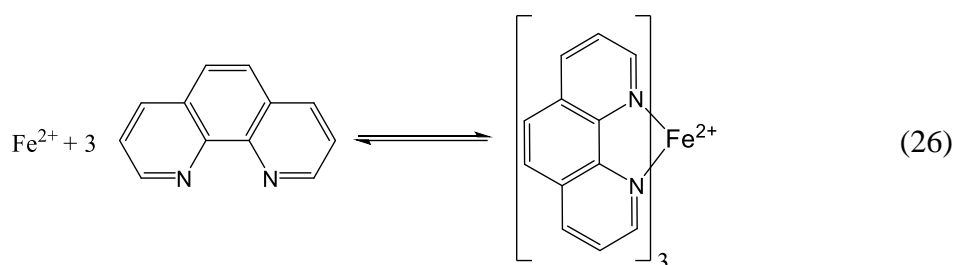


Solução-estoque de metavanadato de amônio (Fmaia[®]) $6,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ e $3,6 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ de ácido sulfúrico (Dinâmica[®]) foi preparada com agitação constante de 30 rpm a 50 °C por 1 hora. Após isso, varreduras de 200 a 800 nm no espectrofotômetro foram feitas para verificar a banda de absorção do cátion peroxovanádio em 450 nm. Para isso, 1,035 mL da solução ácida de metavanadato $6,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ foram adicionados a 1,0 mL de peróxido de hidrogênio (Dinâmica[®]) em concentrações de 0 a 150 ppm, completando o volume de 10 mL com água deionizada. A equação da reta foi gerada e a leitura do peróxido de hidrogênio residual foi feita a partir da adição de alíquotas com 1,0 mL da amostra nos tempos de 0, 15, 30, 45, 60, 75 e 90 min em 1,035 mL da solução ácida de metavanadato $6,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, completando o volume em 10 mL com água deionizada. A unidade de concentração do

H₂O₂ residual foi determinada em mg L⁻¹.

3.3.3 Quantificação de Fe²⁺, Fe³⁺ e Ferro solúvel total

A quantificação de espécies de ferro foi realizada a partir da metodologia padrão (APHA, 2017, adaptado) que se baseia na reação de Fe²⁺ em solução com o-fenantrolina para a quantificação de íons ferrosos e na redução de Fe³⁺ presente na solução em Fe²⁺ com hidroxilamina, seguido da complexação com o-fenantrolina para a quantificação de Ferro solúvel total (Fe_{total}), em meio ácido. Um íon Fe²⁺ forma com três moléculas de o-fenantrolina formando um complexo vermelho alaranjado (Eq. 26) que é medido em um espectrofotômetro a 510 nm, cuja intensidade da cor é proporcional à concentração de ferro.



Uma solução-padrão de 293 mg L⁻¹ de íons ferrosos (FeCl₂·4H₂O, Dinâmica[®]) foi preparada para a construção da curva analítica de íons Fe²⁺ e Fe_{total}. Para isso, em balões volumétricos de 50 mL foram adicionados 5,0 mL de solução-tampão de acetato (Ácido acético p.a, Neon[®] e acetato de sódio p.a, Biotec[®]), 5,0 mL de solução 0,1 % de o-fenantrolina (fenantrolina monoidratada p.a, Vetec[®]) acidificada com duas gotas de HCl 37% (Neon[®]) e diferentes volumes da solução-padrão de íons ferrosos nas concentrações 0 a 0,73 mg L⁻¹, completando o volume com água deionizada. Uma varredura de 200 a 800 nm no espectrofotômetro foi realizada para determinar o comprimento de onda máximo de absorção do complexo colorido.

Para quantificar as espécies de Fe²⁺ nos processos EF, foi retirado 1 mL da amostra nos tempos: 0, 15, 30, 45, 60, 75 e 90 minutos, adicionando com 1,0 mL da solução-tampão e 1 mL da solução o-fenantrolina 0,1%, completando o volume para 10 mL.

Para a determinação de Fe_{total}, foi acrescentado 1,0 mL da solução redutora hidroxilamina 10% (cloridato de hidroxilamina, p.a, Vetec[®]) para a redução da espécie Fe³⁺ em Fe²⁺ e, por fim, ajustado o volume para 10 mL com água deionizada. Antes da leitura, esperou-se 10 minutos para completar a reação e a determinação de Fe²⁺ e Fe_{total} foi feita, em mg L⁻¹,

pela equação da reta gerada a partir da curva analítica A concentração de Fe^{3+} foi realizada por cálculos de diferença entre o ferro solúvel total e os íons ferrosos.

3.3.4 Porcentual de Carbono Orgânico Total (COT)

A técnica de COT se baseia na combustão completa dos átomos de carbono presentes na amostra em dióxido de carbono (TOMÉ; FORTI; 2013) o que permite avaliar o grau de mineralização do poluente orgânico durante os processos eletroquímicos de tratamento de efluentes.

Primeiramente, foi realizada a curva analítica do COT a partir de uma solução-estoque de 1000 mg L^{-1} de biftalato de potássio (Synth®). 2,125 g de biftalato de potássio seco em estufa (Retilinea Fanem®) a $105 - 120 \text{ }^\circ\text{C}$ por 2 horas e resfriado em um dessecador foram dissolvidos em água reagente e transferidos para um balão volumétrico até completar 1,0 L de solução. Soluções de 0 a 100 mg L^{-1} foram preparadas e submetidas ao analisador de COT-VCPH da Shimadzu® no modo Carbono Total para a construção da curva analítica. Para a leitura do teor de carbono, 15 mL da amostra nos tempos 0, 5, 10, 30, 60, 90 e 120 minutos foram retiradas da célula eletrolítica. Antes de serem levadas ao analisador, as amostras eram, quando necessário, acidificadas com $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 , centrifugadas e filtradas. A concentração de carbono era expressa em mg L^{-1} a partir de uma média de três medidas realizadas consecutivamente. O teor, em porcentagem, de remoção do COT está expresso na Equação 27.

$$(\%) \text{ COT} = \left(\frac{\text{COT}_0 - \text{COT}_t}{\text{COT}_0} \right) \times 100 \quad (27)$$

Em que COT_0 e COT_t são as médias dos valores de carbono orgânico total medidos no tempo inicial e em um determinado tempo de eletrólise, respectivamente.

3.3.5 Efeito do Sequestrante de $\cdot\text{OH}$

Para avaliar a contribuição do radical $\cdot\text{OH}$ formado pelo processo EF para a descoloração e, conseqüentemente, a mineralização do corante, foram preparadas duas soluções de 20 mg L^{-1} de AM, $0,5 \text{ mmol L}^{-1}$ de $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{ H}_2\text{O}$ e $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ de Na_2SO_4 com e sem o uso de um sequestrante de $\cdot\text{OH}$. O reagente escolhido para esses testes foi o álcool isopropílico (Qhemis®), cuja concentração foi de 0,22% (v/v) (MAMERI, et al., 2016, adaptado). Para isso,

200 mL de solução foram submetidas a um estudo de degradação em pH inicial de 4,00, corrente de 100 mA e utilizando o ânodo ntTiO₂AD a temperatura ambiente. Alíquotas nos tempos de 0, 60 min e 120 min foram retiradas e lida por espectrofotômetro a 664 nm para avaliar a eficiência de descoloração.

3.3.6 Testes de Mineralização aplicando Radiação UV em Processos EF

Para avaliar o efeito da radiação UV nos processos EF, alíquotas no tempo 0 e 120 minutos foram retiradas a partir de experimentos eletroquímicos com e sem radiação. Os testes ocorreram em uma célula eletroquímica com capacidade de 2,0 L, pH inicial de 4,00, corrente de 100 mA e utilizando o ânodo ntTiO₂AD. Um volume de 1,6 L de solução a 10 ppm de AM, 0,5 mmol L⁻¹ de FeSO₄ · 7 H₂O e 0,05 mol L⁻¹ de Na₂SO₄ foi utilizado para ambos os testes. Para os estudos com uso de radiação UV, uma lâmpada de mercúrio de alta pressão de 125 W (Philips®) foi empregada em um foto-reator em escala laboratorial em sistema fechado, acoplado ao banho termostático (Qui Dmis® ISO 9002) a 25 °C. Após isso, as amostras foram lidas pelo analisador de COT.

3.3.7 Cinética de Descoloração e Degradação do Azul de Metileno

A cinética de descoloração do AM pelos radicais [•]OH foi acompanhada a partir de análises espectrofotométricas no UV-vis, enquanto a cinética de degradação foi realizado pelo analisador COT. Alíquotas de 0 a 120 minutos foram retiradas a partir de 200 mL de solução submetida a um estudo de degradação em pH inicial de 4,00, corrente de 100 mA e utilizando o ânodo ntTiO₂AD a temperatura ambiente. O estudo cinético foi realizado de acordo com Sun e Pignatello (1993), a partir da forma integrada da equação de velocidade de pseudo-primeira ordem para a oxidação de compostos orgânicos (RH) que considera como tendo concentração constante e o principal mecanismo de mineralização, o radical hidroxila (Eq. 28).

$$\ln \frac{[RH]}{dt} = \ln[RH]_0 - k_1[RH] \quad (28)$$

Em que k_1 é a constante de velocidade de pseudo-primeira ordem.

3.3.8 Consumo energético (CE) e Eficiência de corrente de mineralização (ECM)

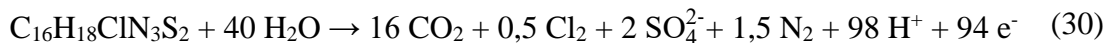
O CE foi calculado para determinar a energia gasta para a mineralização total da solução de AM em um determinado tempo de eletrólise. Para esse trabalho, foi considerado

a variação do COT, segundo a Eq. (29) (SKOUMAL et al., 2009):

$$CE \text{ (kW h kg}^{-1}\text{COT)} = \frac{1000 E_{\text{cell}} I t V_s}{\Delta(\text{COT})_{\text{exp}}} \quad (29)$$

Em que E_{cell} é o potencial da célula em um dado tempo (V), I a corrente aplicada (A), t o tempo de eletrólise (h), V_s o volume da solução (L), $\Delta(\text{COT})_{\text{exp}}$ a variação do COT medido experimentalmente e 1000 um fator de conversão (mg g^{-1}).

A ECM é um parâmetro, expresso em porcentagem, que relaciona a carga elétrica experimental e teórica para mineralização completa de um mol de um dado composto orgânico. Para esse trabalho, utilizou-se a seguinte equação de mineralização total do AM (Eq. 30) (LI et al., 2012).



Desta forma, a Eq. 31 relaciona a ECM (%) com a Eq. 30.

$$\text{MCE (\%)} = \frac{n F V_s \Delta(\text{TOC})_{\text{exp}}}{4,32 \times 10^7 m I t} \times 100 \quad (31)$$

Em que n é número de elétrons consumidos por molécula do composto orgânicos, F a constante de Faraday (96487 C mol^{-1}), $4,32 \times 10^7$ um fato de conversão de unidades ($3600 \text{ s h}^{-1} \times 12,000 \text{ mg mol}^{-1}$) e m é o número de átomos de carbono no composto orgânico (16 para o AM).

3.3.9 Design Experimental

A utilização do rutênio como ânodo para o tratamento de corantes por meio de processos eletro-Fenton foi anteriormente investigada pelo grupo de pesquisa (RONDINA, 2020). Com o propósito de analisar a mineralização de corantes sintéticos utilizando outros ânodos, um planejamento fatorial completo 2^3 com cinco réplicas no ponto central (DEVORE, 2016) foi realizado a partir do *software* STATISTICA 10.0 (CALADO; MONTGOMERY, 2003; NETO, 2001) para avaliar as respostas descoloração, íons ferrosos, íons férricos, peróxido de hidrogênio e Carbono Orgânico Total (COT) do processo eletro-Fenton para a degradação do corante azul de metileno (AM). As variáveis independentes pH inicial (2,00, 3,00 e 4,00), corrente (60 mA, 80 mA e 100 mA) e tipo de ânodo: nanotubo de TiO_2 autodopado (nt TiO_2 AD), Rutênio e Platina (Tabela 7) foram monitoradas. A codificação dessas variáveis

foi realizada a partir da seguinte equação (MYERS et al., 2002):

$$x_i = \frac{X_i - X_{i0}}{\Delta X_i} \quad (\text{Eq. 32})$$

Em que x_i é o valor codificado da variável independente i , X_i seu valor real, X_{i0} seu valor no ponto central do intervalo e ΔX_i a metade da diferença entre os valores superiores e inferiores.

As correlações entre as variáveis independentes e a resposta foram obtidas a partir do método dos mínimos quadrados pela equação polinomial (MYERS et al., 2002):

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} x_i^2 + \sum_{i=1}^k \sum_{i \neq j=1}^k \beta_{ij} x_i x_j + \varepsilon \quad (\text{Eq. 33})$$

Onde Y é a resposta observada, β_0 é um coeficiente constante, β_i , β_{ii} e β_{ij} os coeficientes para os efeitos linear, quadrático e de interação, respectivamente, k o número de variáveis independentes (3 para essa pesquisa), e ε o erro aleatório.

Também, a Metodologia de Superfície de Resposta (MSR) foi aplicada para encontrar as condições ótimas das respostas e a Análise de Variância (ANOVA) pelo *software* Statistica 10.0 para determinar os efeitos estatisticamente significativos e avaliar a qualidade do ajuste dos modelos ao nível de confiança de 95% (MORGAN, 1995; MYERS et al., 2002; CALADO; MONTGOMERY, 2003 SKOOG, 2006). Para minimizar o efeito dos erros sistemáticos nas respostas, os ensaios foram realizados de forma randômica (Tabela 7).

Tabela 7. Níveis codificados e valores reais para o planejamento fatorial completo 2^3 aplicados nas respostas descoloração, íons ferrosos, íons férricos, peróxido de hidrogênio e COT da mineralização de soluções AM $20 \text{ mg L}^{-1} \text{ FeSO}_4 \cdot 7 \text{ H}_2\text{O}$ $0,5 \text{ mmol L}^{-1}$ e Na_2SO_4 $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ (Alíquotas retiradas em 15 minutos para descoloração, Fe^{2+} , Fe^{3+} e peróxido de hidrogênio e 120 minutos para COT).

Corrida	Níveis codificados			Valores reais		
	x ₁	x ₂	x ₃	Corrente (mA)	pH _{inicial}	Ânodo
1 (6 °)	-1	-1	-1	60	2,0	ntTiO ₂ AD
2 (11 °)	1	-1	-1	100	2,0	ntTiO ₂ AD
3 (9 °)	-1	1	-1	60	4,0	ntTiO ₂ AD
4 (13 °)	1	1	-1	100	4,0	ntTiO ₂ AD
5 (5 °)	-1	-1	1	60	2,0	Pt
6 (4 °)	1	-1	1	100	2,0	Pt
7 (10 °)	-1	1	1	60	4,0	Pt
8 (7 °)	1	1	1	100	4,0	Pt
9 (1 °)	0	0	0	80	3,0	Ru
10 (3 °)	0	0	0	80	3,0	Ru
11 (2 °)	0	0	0	80	3,0	Ru
12 (8 °)	0	0	0	80	3,0	Ru
13(12 °)	0	0	0	80	3,0	Ru

ntTiO₂AD: Nanotubo de TiO₂ auto-dopado; pH_i: pH inicial

Fonte: o próprio autor

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os valores de Limites de Detecção (LD) e Limites de Quantificação (LQ) calculados a partir das Equações 22 e 23, bem como o coeficiente de correlação (R^2), a equação da reta e o comprimento de onda máximo de absorção (λ_{\max}) para o acompanhamento da descoloração, determinação de íons Fe^{2+} e peróxido de hidrogênio obtidos pelo método espectrofotométrico estão descritos na Tabela 8.

Tabela 8. Curvas analíticas e valores de limites de detecção e quantificação para acompanhamento da descoloração, concentração de íons ferrosos e de peróxido de hidrogênio a partir do método espectrofotométrico. Ensaios realizados em triplicata.

Dados	Concentração de Azul de Metileno	Concentração de íons Fe^{2+}	Concentração de peróxido de hidrogênio
LD (mg L^{-1})	0,032	0,071	7,635
LQ (mg L^{-1})	0,107	0,238	25,451
R^2	0,9991	0,9999	0,9996
Equação da reta	Abs = 0,1117 x [AM] – 0,04283	Abs = 0,0194x [Fe^{2+}] + 0,00325	Abs = 0,0002884 x [H_2O_2] + 0,0005746
λ_{\max} (nm)	664	510	450

Fonte: o próprio autor.

4.1 TESTES PRELIMINARES DE DESCOLORAÇÃO E REMOÇÃO DO CORANTE AZUL DE METILENO

Para acompanhar o perfil de absorção do AM durante o processo de eletrólise, alíquotas nos tempos de 0 a 90 minutos foram, inicialmente, submetidas à varredura espectral na faixa de 200 a 800 nm (Figura 8) de uma solução 20 mg L^{-1} de AM, ajustada em pH inicial 3,00 com $0,05 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ e $0,5 \text{ mmol L}^{-1} \text{ FeSO}_4 \cdot 7 \text{ H}_2\text{O}$. Para esse estudo prévio, foi utilizado rutênio como ânodo, densidade de corrente anódica de 40 mA cm^{-2} (100 mA), agitação constante de 30 rpm a partir de um agitador magnético e em temperatura ambiente ($30 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$), utilizando uma célula não dividida.

O espectro de absorção antes do processo de eletrólise (tempo 0) apresentou uma banda característica em 664 nm na região do visível, correspondendo à ligação dimetilamino, que é responsável pelo cromóforo do corante. Outras bandas na região do UV em 290 nm e 245 nm também foram observados e podem ser atribuídas aos anéis de benzeno da molécula. (Figura 8) (MELGOZA et al., 2009; PAULINO et al., 2015). Após 15 minutos de tratamento foi observada uma expressiva redução na amplitude da banda em 664 nm, indicando

a clivagem do grupo responsável pela coloração das soluções do corante. Em 245 nm, pode-se observar o aparecimento de novas bandas no espectro de absorção, indicando que, para esses testes iniciais, houve formação de intermediários durante o processo de degradação (Figura 8). Finalmente, em 90 minutos de tratamento, foi obtido uma solução com característica límpida, conforme apresentado na Figura 9.

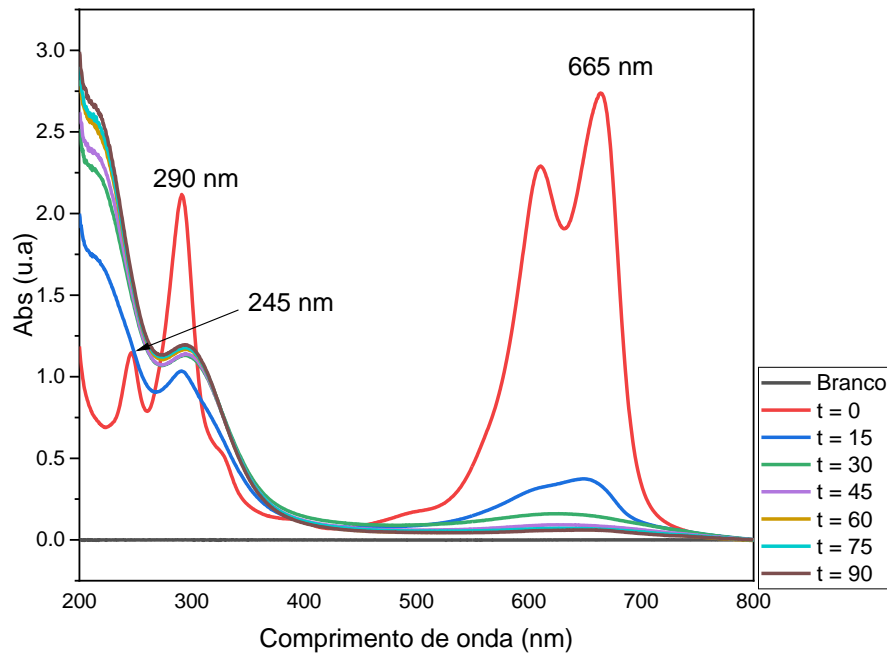


Figura 8. Espectro de absorção do azul de metileno em diferentes tempos de degradação utilizando rutênio como ânodo e o cátodo de PTFE

Fonte: o próprio autor.

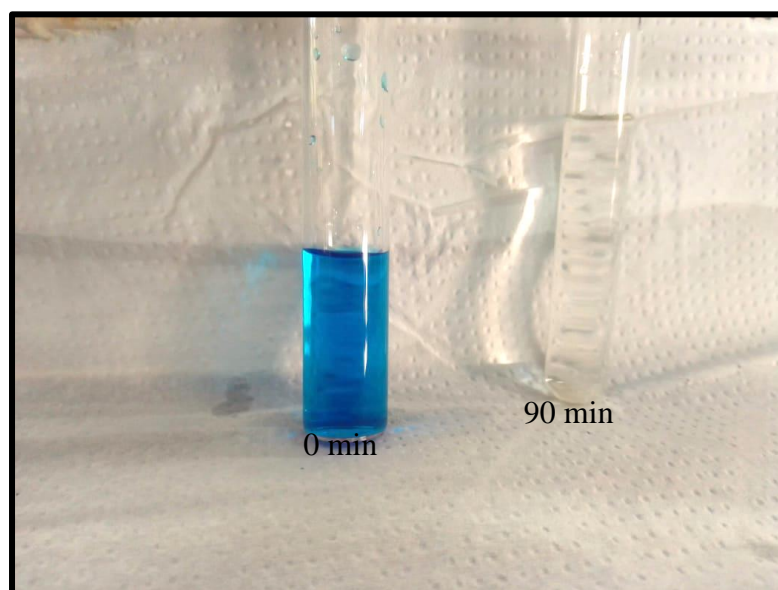


Figura 9. Alíquotas retiradas no tempo inicial e final do processo eletroquímico

Fonte: o próprio autor.

Testes iniciais para a eficiência de remoção da cor (Figura 10) foram realizadas utilizando o ânodo Ru com densidade de corrente anódica igual a 40 mA cm^{-2} (100 mA de corrente), em pH inicial ajustado em $3,00$, agitação constante de 30 rpm e em temperatura ambiente ($26,5 \pm 2,4 \text{ }^\circ\text{C}$). A primeira etapa, que envolve a quebra da ligação do grupo cromóforo do corante, resultou em uma rápida remoção da cor, que pode ser observada logo nos primeiros 15 minutos ($25 \text{ }^\circ\text{C}$ e $\text{pH} = 2,93$) ($80,69\%$). Após 30 minutos de tratamento ($26 \text{ }^\circ\text{C}$ e $\text{pH} = 3,01$), a eficiência de descoloração já era de $98,85\%$. E, no final do tempo de eletrólise (90 minutos , $30 \text{ }^\circ\text{C}$ e $\text{pH} = 2,83$), a eficiência de descoloração teve pouca variação, com percentual de $99,54\%$. Entretanto, é importante considerar que a remoção da cor, por mais que seja o primeiro indício de que o processo de degradação está ocorrendo, não comprova que houve a mineralização total do corante AM, pois embora o grupo cromóforo do corante seja destruído pelos radicais hidroxilas, intermediários que não apresentem absorção na região do visível e de massas moleculares menores geralmente são formados a partir do processo de tratamento via EF e OA (i.e., degradação ocorrente simultaneamente pelos radicais hidroxila formados no anodo e no seio da solução via reação de Fenton) durante o processo de eletrólise antes da conversão total da matéria orgânica em CO_2 .

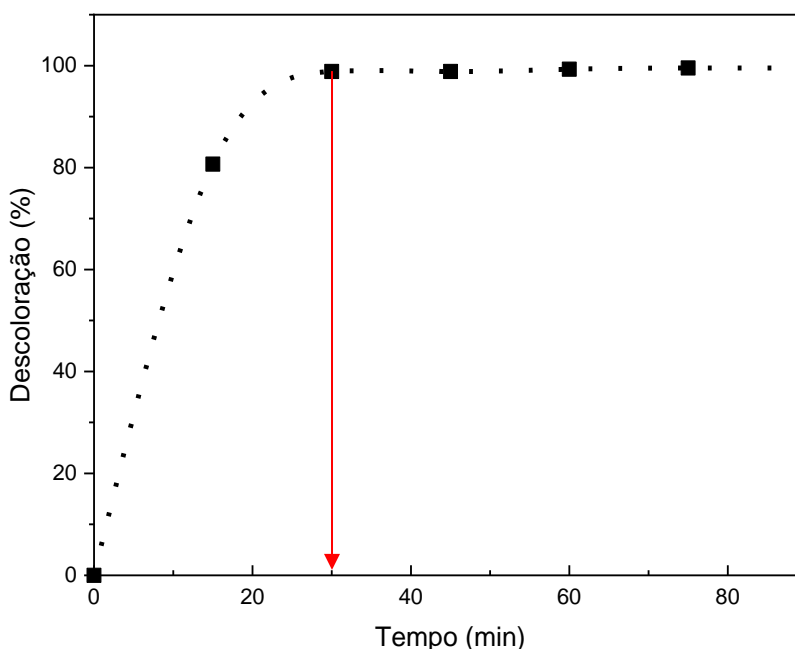


Figura 10. Acompanhamento da descoloração pelo tempo de eletrólise via processo eletro-Fenton empregando o cátodo de PTFE e ânodo de rutênio em solução contendo 20 mg L^{-1} de corante AM, $0,05 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ e $0,5 \text{ mmol l}^{-1} \text{ FeSO}_4 \cdot 7 \text{ H}_2\text{O}$ ($\text{pH} = 3,00$) a $25 \text{ }^\circ\text{C}$, aplicando densidade de corrente anódicas de 40 mA cm^{-2} (corrente de 100 mA) e em 30 rpm . Ânodo de Rutênio. Acompanhamento da descoloração a partir de medidas espectrofotométricas UV-Vis em comprimento de onda de 664 nm .

Fonte: o próprio autor.

Análises prévias de mineralização do corante AM via processo eletro-Fenton também foram realizadas utilizando Ru como ânodo. O decaimento do Carbono Orgânico Total (COT), em mg L^{-1} , foi estudado por um período de 120 minutos nas mesmas condições operacionais apresentadas para o acompanhamento da descoloração (Figura 11). O teor de carbono na amostra no tempo inicial foi de $12,04 \text{ mg L}^{-1}$ ($24 \text{ }^\circ\text{C}$ e $\text{pH } 3,00$). Nos primeiros 60 minutos de tratamento ($28 \text{ }^\circ\text{C}$ e $\text{pH} = 2,75$), foi observada a mineralização de 20,43% de matéria orgânica. Antes do processo de eletrólise, o íon cloreto é dissociado da molécula quando o corante AM é dissolvido em água. Ainda nos primeiros minutos de operação, a ligação N-CH_3 é quebrada e o grupo metil ($-\text{CH}_3$) é oxidado em HCHO e HCOOH. Sequencialmente, as ligações C-S e C-N presentes no heterociclo central do corante, por serem as ligações mais reativas são, também, facilmente quebradas pelos radicais $\cdot\text{OH}$ na interface dos eletrodos com a solução, via eletro-Fenton, formando compostos derivados de grupos sulfônicos e aminos de menores massas moleculares (HUANG et al., 2010; TENG et al., 2020). Finalmente, segundo a literatura, ocorre a formação de intermediários menos reativos formados em longos tempos de eletrólise, como derivados de ácidos carboxílicos de cadeias curtas e aromáticos que não são efetivamente degradados pelos radicais $\cdot\text{OH}$ gerados no processo eletro-Fenton, tais como ácido maleico, fumárico, succínico e lático (BRILLAS; SIRÉS; OTURAN, 2009; ALMEIDA, 2011).

Para esses testes preliminares, constatou-se que 4,61 mg de carbono foi mineralizado em dióxido de carbono, representando 38,30% da remoção do corante azul de metileno, obtendo um COT residual de $7,43 \text{ mg L}^{-1}$ no tempo de 120 minutos ($30 \text{ }^\circ\text{C}$ e $\text{pH} = 2,83$). A pequena diminuição nos valores de pH da solução analisada de 3,00 para 2,83 corrobora com a formação desses ácidos de cadeias curtas. Esses ácidos orgânicos fracos presentes na solução formam complexos com os íons Fe^{3+} gerados pela reação de Fenton, não sendo mineralizados de forma eficiente pela ação dos radicais $\cdot\text{OH}$ sob condições EF (SUN; PIGNATELLO, 1993; BRILLAS et al., 2007 ALMEIDA et al., 2011). Agora, em condições nas quais há a disponibilidade da regeneração do Fe^{2+} e abundância de radicais hidroxilas, a oxidação das estruturas moleculares orgânicas ocorre até que sejam totalmente transformados em íons inorgânicos, tais como, Cl^- , SO_4^{2-} e NO_3^- , além de CO_2 e H_2O (HUANG et al., 2010).

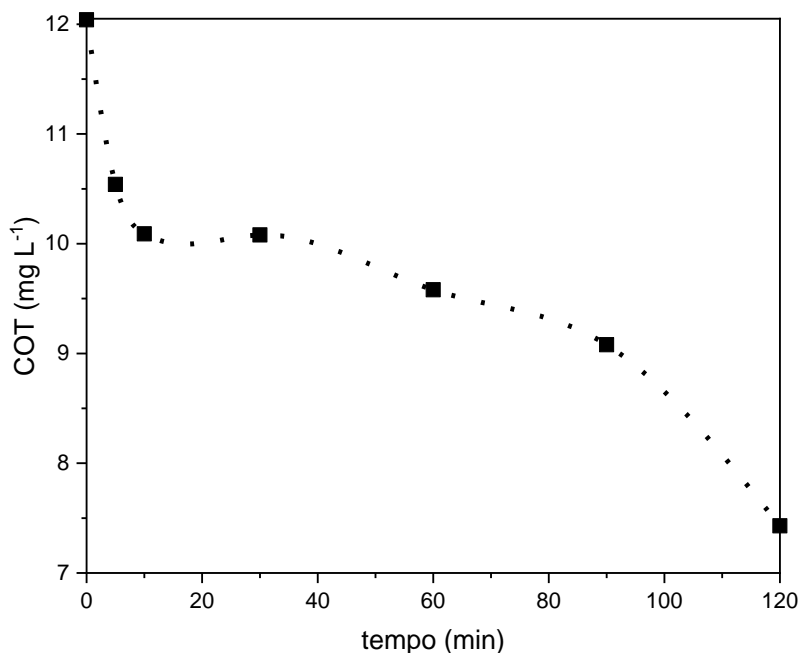


Figura 11. Decaimento do COT, em mg L^{-1} , pelo tempo de eletrólise via processo EF empregando o cátodo de PTFE, contendo 20 mg L^{-1} de corante AM, $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ Na_2SO_4 e $0,5 \text{ mmol L}^{-1}$ $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{ H}_2\text{O}$ ($\text{pH} = 3,00$) a $25 \text{ }^\circ\text{C}$, aplicando densidade de corrente anódicas de 40 mA cm^{-2} (corrente de 100 mA) e em 30 rpm . Ânodo de Rutênio.

Fonte: o próprio autor.

4.2 TESTES PRELIMINARES PARA A ELETROGERAÇÃO DE PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO E AVALIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE ÍONS FÉRRICOS, ÍONS FERROSOS E FERRO TOTAL DISSOLVIDO

Considerando que os processos eletro-Fenton (EF) são diretamente dependentes da eletrogeração de H_2O_2 na interface da solução/cátodo de carbonáceo para a manutenção da reação de Fenton, a sua geração e evolução foi monitorada. A Figura 12 apresenta os perfis de concentração em função do tempo para a eletrogeração de H_2O_2 em em solução de 20 mg L^{-1} de corante AM, $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ Na_2SO_4 e $0,5 \text{ mmol L}^{-1}$ $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ durante 90 minutos de eletrólise. Para esse estudo, aplicou-se uma densidade de corrente (j) catódica de $33,3 \text{ mA cm}^{-2}$ ($I = 100 \text{ mA}$) e $66,7 \text{ mA cm}^{-2}$ ($I = 200 \text{ mA}$), em pH inicial de $3,0$, utilizando o ânodo Ru e a temperatura ambiente ($25,0 \pm 2,4 \text{ }^\circ\text{C}$). Conforme se pode analisar na Figura 12, o ensaio empregando maior densidade de corrente (i.e., $j = 66,67 \text{ mA cm}^{-2}$) proporcionou maiores eletrogerações de H_2O_2 , efeito este característico de processos faradaicos ($37,14 \text{ mg L}^{-1}$ de H_2O_2 em $j = 33,3 \text{ mA cm}^{-2}$ $79,22 \text{ mg L}^{-1}$ de H_2O_2 em $j = 66,7 \text{ mA cm}^{-2}$ para o tempo de 15 minutos). Ainda, é possível observar comportamento similares para ambas as densidades de correntes aplicadas nos ensaios, nos quais observa-se uma estabilização (patamar) da concentração de H_2O_2 após 30 minutos de eletrólise à corrente constante. Para os ensaios aplicando as densidades de corrente de em $33,3 \text{ mA cm}^{-2}$ e $66,7 \text{ mA cm}^{-2}$, foram atingidas concentrações

nos patamares próximas a 40 e 90 mg L⁻¹ de H₂O₂, respectivamente. Essa estabilização da concentração de H₂O₂ após os minutos iniciais pode estar associado com o fato da velocidade de eletrogeração do produto se igualar à velocidade de seu consumo envolvido na reação com íons ferrosos para a formação de radicais hidroxilas de acordo com a reação de Fenton (Eq. 7). Adicionalmente, as reações competitivas também podem contribuir para o consumo de H₂O₂ eletrogerado (Eq. 34 e 35) considerando que o reator eletroquímico utilizado por esse trabalho era de compartimento único (ALMEIDA; 2011; SIRÉS, et al., 2014). Outras reações também podem contribuir para que as velocidades de formação e de desaparecimento de H₂O₂ se iguais após um dado intervalo de tempo, tais como a decomposição de peróxido de hidrogênio em oxigênio e água (Eq. 13) e a formação do íon oxônio (Eq. 16), ainda que em menor proporção (ZHOU, et al., 2007; BOKARE; CHOI, 2014).

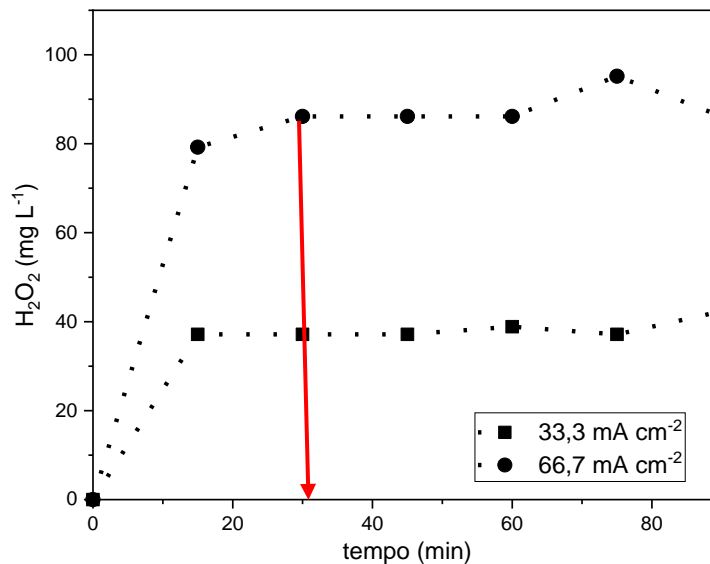


Figura 12. Eletrogeração de peróxido de hidrogênio, em mg L⁻¹, pelo tempo de eletrólise via EF, empregando o cátodo de PTFE e ânodo de rutênio em solução contendo 20 mg L⁻¹ de corante AM, 0,05 mol L⁻¹ Na₂SO₄ e 0,5 mmol L⁻¹ FeSO₄.7H₂O (pH = 3,00) a 25 °C, aplicando densidades de correntes catódicas de 33,3 mA cm⁻² (corrente de 100 mA) e 66,7 mA cm⁻² (corrente de 200 mA) e em 30 rpm.

Fonte: o próprio autor.



A regeneração do Fe²⁺, a formação de íons Fe³⁺ a partir da reação de Fenton e a concentração de ferro total solúvel foram determinadas previamente durante 90 minutos de eletrólise aplicando densidade de corrente catódica de 33,3 mA cm⁻² (corrente de 100 mA). Para isso, 200 mL de solução FeSO₄.7H₂O com concentração 0,5 mmol L⁻¹ e 0,05 mol L⁻¹

Na_2SO_4 foram preparadas. A análise da fração de ferro foi feita com e sem o corante, cuja concentração foi 20 mg L^{-1} , ou seja, nas mesmas condições empregadas nos ensaios de eletrogeração de H_2O_2 .

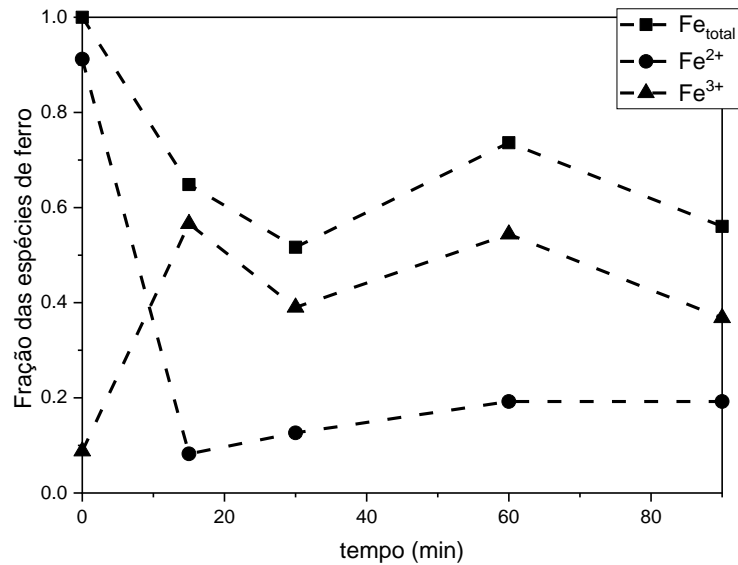


Figura 13. Acompanhamento da fração das espécies de ferro (Fe^{2+} , Fe^{3+} e ferro solúvel total Fe_{total}) pelo tempo de eletrólise via EF, empregando o cátodo de PTFE e ânodo de rutênio em solução contendo $0,05 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ e $0,5 \text{ mmol L}^{-1} \text{ FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ($\text{pH} = 3,00$) a $25 \text{ }^\circ\text{C}$, aplicando densidade de corrente catódica de $33,3 \text{ mA cm}^{-2}$ (corrente de 100 mA) na ausência do corante AM.

Fonte: o próprio autor.

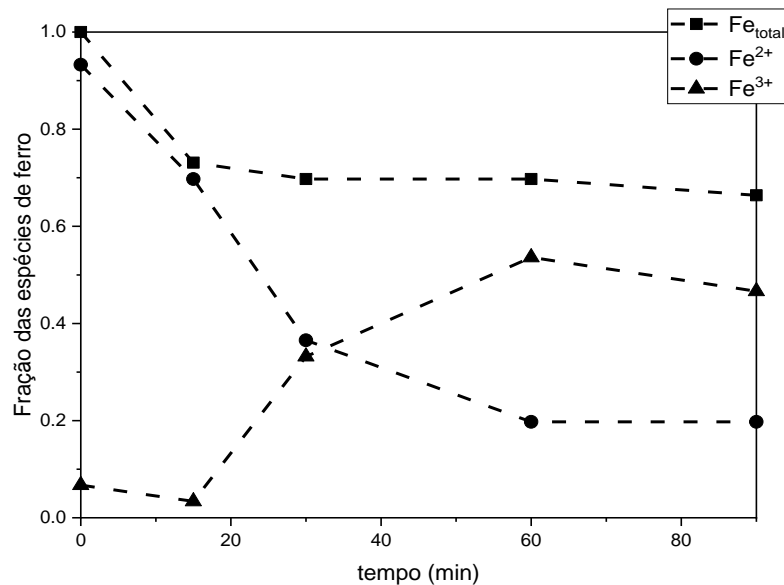


Figura 14. Acompanhamento da fração das espécies de ferro (Fe^{2+} , Fe^{3+} e ferro solúvel total Fe_{total}) pelo tempo de eletrólise via EF, empregando o cátodo de PTFE e ânodo de rutênio em solução contendo $0,05 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ e $0,5 \text{ mmol L}^{-1} \text{ FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ($\text{pH} = 3,00$) a $25 \text{ }^\circ\text{C}$, aplicando densidade de corrente catódica de $33,3 \text{ mA cm}^{-2}$ (corrente de 100 mA) com 20 mg L^{-1} de corante AM.

Fonte: o próprio autor.

Para ambos os testes preliminares das espécies de ferro solúvel, isto é, com ausência de corante (Figura 13) e presença de corante (Figura 14), os íons Fe^{2+} e Fe^{3+} coexistem em solução, sendo que as maiores quantidades das espécies solúveis de ferro são representadas pelos íons férricos. Isso se deve à especiação do ferro quando o pH da solução é ajustado em 3,0 (Figura 3). Ainda, pode-se observar que para esses experimentos há decréscimo do ferro solúvel total. Esse efeito pode ser justificado pela formação de óxidos insolúveis de ferro que adsorvem na superfície do eletrodo a base de carbono, tornando o ciclo $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ lento e diminuindo a disponibilidade do ferro para ser regenerado (LI et al., 2020; LI et al., 2022). Uma inspeção no cátodo de PTFE após esse ensaio revelou a presença de um precipitado amarelo em sua superfície, confirmando a presença de $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Após 90 minutos, havia 56,41% do teor de ferro solúvel total no teste na ausência do corante e 66,23% na presença de AM.

Nota-se, ainda, que no decorrer do processo de eletrólise foi observado uma diminuição da concentração de íons ferrosos, simultaneamente com o aumento da concentração de Fe^{3+} , conforme indicado na reação de Fenton, cujas espécies de Fe^{2+} são oxidadas em Fe^{3+} na presença de peróxido de hidrogênio em meio ácido para formar radicais hidroxilas (BRILLAS, 2020). Esse efeito foi mais acentuado nos tempos iniciais quando o experimento foi realizado sem a adição de corante (15 minutos) em relação ao teste com a presença do corante (60 minutos).

Um comportamento curioso foi observado pela análise preliminar de ferro solúvel com a presença do corante AM. Após 60 minutos de operação, foi apresentado um perfil estacionário entre as espécies Fe^{2+} e Fe^{3+} . Pode-se concluir que durante esse período a velocidade de redução das espécies de ferro no cátodo de PTFE se igualou a de oxidação no ânodo de rutênio, atingindo assim um equilíbrio dinâmico. Ainda, deve-se levar em consideração a formação complexos de Fe^{3+} -carboxilatos, que são compostos estáveis de ácidos orgânicos, como ácido malônico, tartárico, tartrônico, oxalacético e fumárico gerados a partir da clivagem do composto orgânico pela reação de Fenton (SUN; PIGNATELLO, 1993; ALMEIDA et al., 2011)

Complementarmente, esses testes preliminares (sem e com corante) indicaram que regeneração das espécies de Fe^{2+} formadas a partir da redução de íons férricos no cátodo carbonáceo foi insignificante quando comparado com a alta taxa oxidação no ânodo. Em 90 minutos de eletrólise, a concentração de Fe^{2+} correspondeu a 34,30% e 29,75% nos testes sem e com o emprego do AM, respectivamente em relação ao teor de ferro solúvel total

remanescente no período de operação ($0,22 \text{ mg L}^{-1}$ e $0,30 \text{ mg L}^{-1}$, valores próximos ao LQ do equipamento ($0,24 \text{ mg L}^{-1}$), enquanto a concentração de Fe^{3+} foi de 65,69% e 70,25% nesse mesmo tempo.

Sirés et al., (2007), para investigarem o comportamento do sistema $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ em processos EF sem o poluente, utilizaram um cátodo de feltro de carbono com área de 70 cm^2 e solução saturada de oxigênio. Em suas pesquisas, constataram que a velocidade da reação de redução catódica do Fe^{3+} em Fe^{2+} na interface do cátodo/solução foi rápida em comparação com quantidade de H_2O_2 eletrogerado. Isso resultou na grande disponibilidade de íons ferrosos regenerados em 60 minutos de eletrólise. Em contrapartida, Li et al., (2022), utilizando um cátodo de feltro de grafite com 12 cm^2 não observaram a conversão completa do Fe^{3+} em Fe^{2+} em um período de 60 minutos. Assim como a pesquisa de Li et al., (2022), no presente trabalho o ar foi borbulhado na solução durante todo o período de tratamento. Por isso, as espécies Fe^{2+} podem ter sido rapidamente oxidadas em Fe^{3+} pela alta taxa de eletrogeração de H_2O_2 na superfície do cátodo. Finalmente, em sistemas onde o cátodo de difusão de ar apresenta uma lenta redução catódica das espécies Fe^{3+} , como observado para esses testes, há predominância na redução de gás oxigênio, conforme a Equação 8 (BRILLAS; SIRÉS; OTURAN, 2009).

A regeneração catódica do Fe^{2+} é dependente de diversos fatores, conforme menciona Qiang et al., (2003), tais como potencial e área do eletrodo, pH, temperatura e do tipo do catalisador. Observando essas condições, pesquisas são necessárias para verificar o comportamento catalítico do par $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$. No entanto, as descobertas apresentadas por esse estudo corroboram com os dados consolidados pela literatura que apontam que o íon Fe^{2+} é progressivamente removido da solução. Logo, essa espécie, em estágios iniciais, é o catalisador ideal para acelerar a produção de $\cdot\text{OH}$ em cátodos de difusão de gás (CDG) para os processos EF (BRILLAS; SIRÉS; OTURAN, 2009).

4.2 EFEITO DAS VARIÁVEIS EXPERIMENTAIS

Para investigar o efeito do pH e da corrente aplicada na degradação de soluções do corante AM via processo eletro-Fenton, obtendo-se, como respostas, na eficiência de descoloração, remoção do COT, concentração de Fe^{2+} , Fe^{3+} e H_2O_2 e variando o tipo de material anódico, foi realizado um planejamento fatorial completo 2^3 com cinco réplicas no ponto central (Tabela 9). Os intervalos empregados para o estudo dos efeitos das variáveis corrente e $\text{pH}_{\text{inicial}}$ foram, respectivamente, 60-100 mA e 2,00-4,00 e os ânodos investigados

foram: rutênio, platina e nanotubo de TiO_2 autodopado. As variáveis codificadas estão identificadas como x_1 , x_2 e x_3 para corrente, pH e material anódico, respectivamente, enquanto X_1 , X_2 e X_3 representam essas mesmas variáveis em valores reais, nessa mesma ordem (Tabela 9). A concentração do corante AM, do catalisador, eletrólito, fluxo de ar e foram mantidas constantes durante os experimentos e já foram descritos nos procedimentos analíticos.

Para determinar quais efeitos foram estatisticamente significativos (no nível de 95% de confiança) foi realizado a Análise de Variância (ANOVA – analysis of variance) com auxílio do *software* Statistica 10.0. O teste de ANOVA também demonstrou o quão ajustados estão os modelos às superfícies de respostas observadas, considerando o coeficiente de regressão (R^2). Sabe-se que o valor máximo de R^2 é 1, o que significa que não há nenhum resíduo. Por isso, quanto mais próximo de um é o valor do coeficiente, sugere-se que o modelo está bem ajustado às respostas observadas. Os valores de R^2 gerados a partir do teste estatístico foram 0,996, 0,942, 0,984, 0,998 e 0,977 para a eficiência de descoloração, eletrogeração de H_2O_2 , concentração de Fe^{2+} , Fe^{3+} e remoção do COT, respectivamente, sendo um dos indicativos que o modelo está bem ajustado.

A Figura 15 apresenta o gráfico dos valores de COT no tempo de 120 minutos (COT_{120}) previstos em função dos valores observados, cuja relação apresenta uma boa correlação linear. Os gráficos que relacionam os valores previstos *versus* os observados para outras respostas, isto é, eficiência de descoloração, concentração de íons Fe^{2+} , Fe^{3+} e H_2O_2 apresentaram um comportamento linear semelhante ao COT, portanto não foram apresentados nesse trabalho.

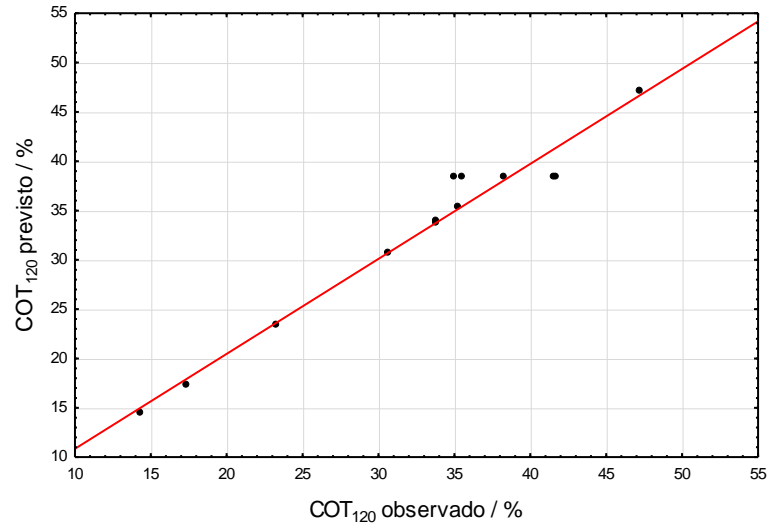


Figura 15. Gráfico dos valores de COT₁₂₀ previstos em função de COT₁₂₀ observados para o modelo desenvolvido do percentual de remoção do COT.

Fonte: o próprio autor.

Desta forma, os coeficientes significativos ao nível de 95% foram utilizados para gerar polinômios (equações matemáticas multivariadas) a partir do método dos mínimos quadrados, conforme foi descrito na Equação 29. As equações de 36 a 40 apresentam os modelos gerados para eficiência de descoloração eletrólise (%D₁₅), concentração de íons ferrosos ([Fe²⁺]₁₅), íons férricos ([Fe³⁺]₁₅) e peróxido de hidrogênio ([H₂O₂]₁₅) em 15 minutos de eletrólise e a remoção do teor de Carbono Orgânico Total (%COT₁₂₀) em 120 minutos de eletrólise. Para todas essas equações são apresentados apenas os termos estatisticamente significativos, no nível de confiança de 95%.

$$\%D_{15} = 56,09 + 10,07x_1 - 14,29x_2 - 32,99x_3 - 38,04x_1x_2 + 15,36x_1x_3 \quad (\text{Eq. 36})$$

$$[\text{Fe}^{2+}]_{15} = 0,68 - 0,81x_2 + 0,84x_3 - 0,61x_2x_3 \quad (\text{Eq. 37})$$

$$[\text{Fe}^{3+}]_{15} = 1,04 - 0,005x_1 - 0,30x_2 - 0,65x_3 + 0,003x_1x_2 + 0,002x_1x_2x_3 \quad (\text{Eq. 38})$$

$$[\text{H}_2\text{O}_2]_{15} = 26,18 + 9,54x_1 - 14,73x_3 - 9,53x_1x_2 - 9,53x_2x_3 \quad (\text{Eq. 39})$$

$$\%COT_{120} = 29,49 + 7,15x_1 + 8,52x_2 - 10,84x_3 + 6,36x_1x_2 + 7,84x_2x_3 - 6,29x_1x_2x_3 \quad (\text{Eq. 40})$$

$x_1x_2x_3$

onde, x_1 , x_2 e x_3 são as variáveis codificadas para relacionar corrente, pH e tipo de eletrodo anódico, respectivamente.

Tabela 9. Níveis codificados e valores reais para o planejamento fatorial completo 2^3 aplicados nas respostas de eficiência de descoloração, íons ferrosos, íons férricos, peróxido de hidrogênio e COT da mineralização de soluções AM $20 \text{ mg L}^{-1} \text{ FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ $0,5 \text{ mmol L}^{-1}$ e Na_2SO_4 $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ (Alíquotas retiradas em 15 minutos para descoloração, Fe^{2+} , Fe^{3+} e peróxido de hidrogênio e 120 minutos para COT).

Corrida	Níveis codificados			Valores reais			Respostas observadas				
	x ₁	x ₂	x ₃	Corrente (mA) (X ₁)	pH _i (X ₂)	Ânodo (X ₃)	Descoloração (%)	Fe ²⁺ (mg L ⁻¹)	Fe ³⁺ (mg L ⁻¹)	H ₂ O ₂ (mg L ⁻¹)	Remoção do COT (%)
1 (6 °)	-1	-1	-1	60	2,0	ntTiO ₂ AD	60,64	0,57	1,03	18,81	35,28
2 (11 °)	1	-1	-1	100	2,0	ntTiO ₂ AD	99,08	0,14	1,03	39,61	33,85
3 (9 °)	-1	1	-1	60	4,0	ntTiO ₂ AD	93,82	0,04	0,46	43,08	23,32
4 (13 °)	1	1	-1	100	4,0	ntTiO ₂ AD	44,80	0,30	0,52	32,68	47,18
5 (5 °)	-1	-1	1	60	2,0	Pt	17,72	1,81	0	15,34	14,38
6 (4 °)	1	-1	1	100	2,0	Pt	75,50	1,83	0,10	32,68	17,41
7 (10 °)	-1	1	1	60	4,0	Pt	32,05	0,30	0,10	8,41	30,67
8 (7 °)	1	1	1	100	4,0	Pt	25,12	0,50	0,62	18,81	33,92
9 (1 °)	0	0	0	80	3,0	Ru	85,02	0,81	0,05	32,67	41,67
10 (3 °)	0	0	0	80	3,0	Ru	88,53	0,81	0,05	36,14	35,58
11 (2 °)	0	0	0	80	3,0	Ru	80,70	1,07	0,05	45,81	41,61
12 (8 °)	0	0	0	80	3,0	Ru	81,97	1,02	0	38,87	35,02
13(12 °)	0	0	0	80	3,0	Ru	84,34	1,02	0	37,14	38,30

ntTiO₂AD: Nanotubo de TiO₂ auto dopado; pH_i: pH inicial. O próprio autor.

4.2.1 Influência do pH e da Corrente Aplicada nas Respostas Utilizando os Diferentes Materiais Anódicos

Como já citado, para esse trabalho foram utilizados três ânodos: Rutênio, Platina e nanotubo de TiO_2 autodopado. O Rutênio foi estudado anteriormente pelo grupo de pesquisa (RONDINA, 2020) em processos eletro-Fenton heterogêneo. Foi realizado um design experimental, variando o pH (3,0 – 5,9) e corrente (100 mA – 300 mA) em três níveis com ponto central para investigar a eficiência de descoloração de uma solução Alaranjado de Metila 20 mg L^{-1} . Nesta pesquisa, foi constatado que a corrente naquela faixa aplicada era significativa, mas exerceu pouca influência no processo de eletrólise. Em pH inicial de 3,0, a porcentagem de descoloração alterou em poucas unidades a medida em que a corrente variava de 100 mA para 300 mA, portanto, para uma melhor condição operacional, os pesquisadores estabeleceram 100 mA como valor ideal.

Para o presente estudo, como observado na Figura 16, a variável Rutênio foi fixada, enquanto a corrente (60 mA a 100 mA) e pH (2,0 a 4,0) foram investigadas para o melhor rendimento. por meio das superfícies de respostas. do processo eletro-Fenton pelo processo de descoloração e remoção do COT de uma solução de 20 mg L^{-1} de AM. Adicionalmente, superfícies de respostas das espécies de ferro (Fe^{2+} e Fe^{3+}) e H_2O_2 eletrogerado também foram plotadas (Figura 16).

Tanto para a eficiência de descoloração quanto para a remoção do COT, o incremento da corrente de 60 mA ($j_{\text{anódica}} 24 \text{ mA cm}^{-2}$ de densidade de corrente anódica) para 100 mA ($j_{\text{anódica}} 40 \text{ mA cm}^{-2}$) favoreceu o processo quando foi utilizado o ânodo Rutênio (Figura 16). Isso pode ser confirmado pelas Equações 36 e 40 que apresentam valores positivos nas respostas de descoloração e remoção do COT (variável x_1 que corresponde a corrente aplicada). Esse comportamento era esperado, considerando que valores maiores de corrente levam a maior produção de H_2O_2 na superfície do cátodo de carbonáceo (Eq 8), sendo governado por processos faradáicos (Figura 12), aumentando consequentemente a formação de radicais $\cdot\text{OH}$ pela reação de Fenton (Eq. 7) que, por fim, acelera a mineralização dos compostos orgânicos (BRILLAS; SIRÉS; OTURAN, 2009; OTURAN, 2018; ISMAIL, et al., 2021).

Agora, a medida que o pH inicial tende ao nível mais baixo (pH = 2,00) e em correntes mais altas (100 mA) a resposta da eficiência de descoloração em 15 minutos de operação é favorecida. A eficiência de descoloração atinge um valor acima de 80% de eficiência

(Figura 16) utilizando o ânodo Rutênio. Nesse período de tratamento, há intensa produção de peróxido de hidrogênio e a quantidade de íons ferrosos é a máxima possível. Conseqüentemente, a formação de radical hidroxila é grande e, logo, observa-se um efeito abrupto na descoloração nos tempos iniciais pela quebra dos grupos cromóforos do corante. Por outro lado, a baixa eficiência de descoloração em correntes elevadas (100 mA) e pH elevado (pH 4,0) é observada no mesmo período de tratamento. Esse efeito pode ser justificado pela especiação do ferro após o ajuste do pH inicial da solução em 4,00, considerando a menor disponibilidade de Fe^{3+} em relação aos testes em $\text{pH}_{\text{inicial}} = 2,00$ para a manutenção da reação de Fenton (Eq. 7) nos processos EF.

No entanto, é importante considerar que nos tempos finais de tratamento, isto é, após 90 minutos de eletrólise foi observado que todos os experimentos de descoloração obtiveram eficiências maiores que 90%, independentemente do pH ajustado. Isso significa que a maior parte das moléculas do AM nos estágios finais sofreram ataques dos radicais hidroxilas que clivaram o seu grupo cromóforo, transformando-as, em outros produtos pelo processo EF.

Contudo, a descoloração não garante a conversão da quantidade de matéria orgânica em CO_2 , pois produtos intermediários que não apresentem absorção na região visível do espectro podem ser formados, levando a conclusões errôneas. Por isso, a remoção do COT é um parâmetro importante para validar esses processos de tratamento. A superfície de resposta que apresenta o percentual de Remoção do COT pode ser vista na Figura 16 quando a variável Rutênio é fixada. É observado que quando a corrente aplicada tende a 100 mA a quantidade de matéria orgânica mineralizada aumenta. Ainda, a medida em que o pH aumenta de 2,0 para 4,0 em valores altos de corrente, a remoção do COT aumenta de 27% a 40% em 120 minutos de operação.

Para explicar esses efeitos, é preciso observar as superfícies de respostas da eletrogeração do peróxido de hidrogênio e do comportamento do par $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$. A eletrogeração do peróxido de hidrogênio é um importante parâmetro para a manutenção dos processos EF. O H_2O_2 é continuamente gerado na superfície de um cátodo de carbonáceo quando ocorre a redução do gás oxigênio com dois elétrons em meio ácido (Eq. 8). O borbulhamento de gás oxigênio próximo do cátodo garante a produção constante desse reagente em um sistema eletrolítico (NIDHEESH; ZHOU; OTURAN; 2018).

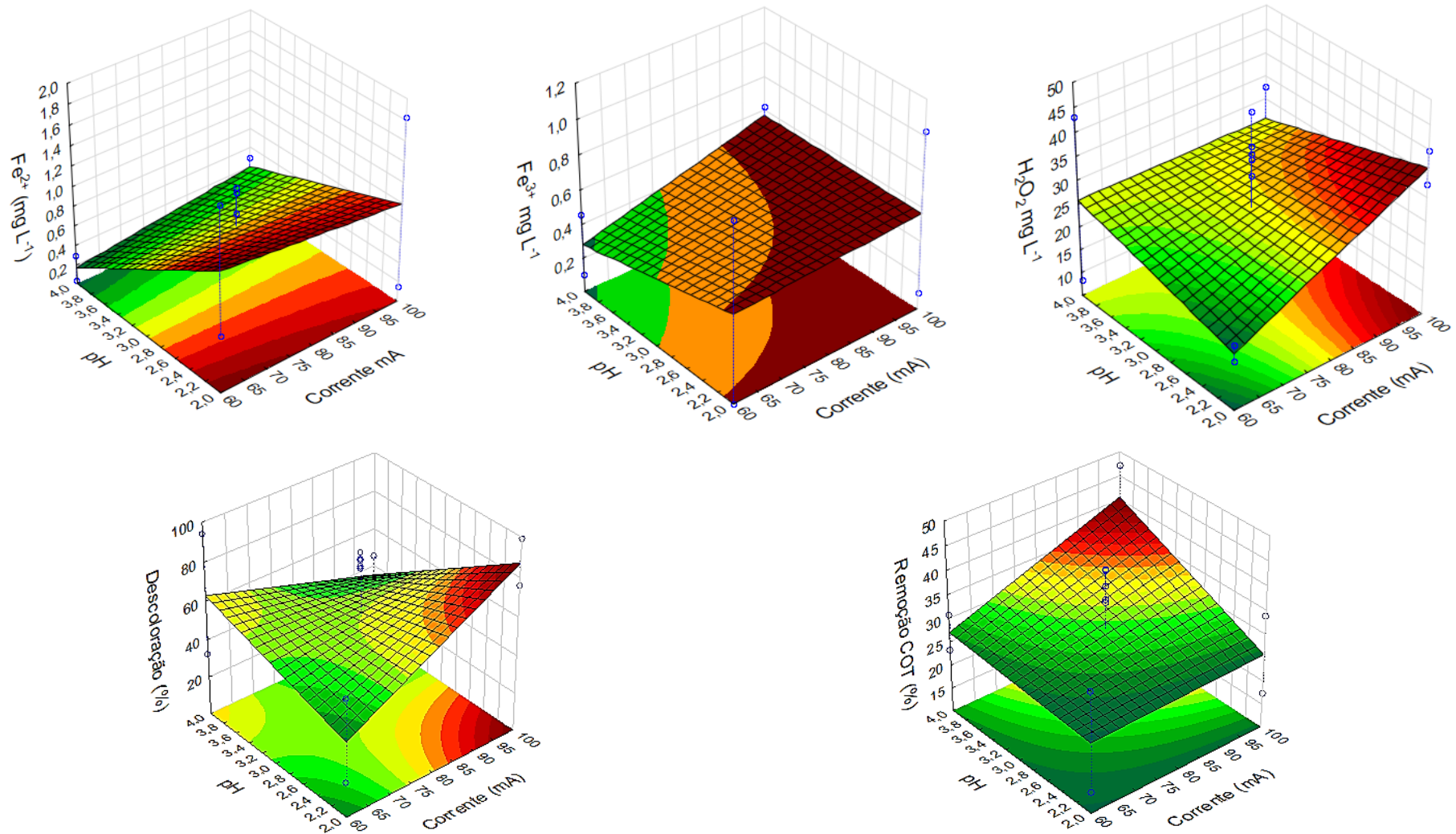


Figura 16. Superfícies de respostas variando a corrente e pH, obtendo, como resposta, os íons Fe^{2+} , Fe^{3+} , eletrogeração de H_2O_2 e a eficiência de decoloração em 15 minutos de eletrólise e o percentual do COT em 120 minutos em processos de tratamento EF em solução contendo 20 mg de AM, $0,05 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ e $0,5 \text{ mmol L}^{-1} \text{ FeSO}_4 \cdot 7 \text{ H}_2\text{O}$, 30 rpm e a $25 \text{ }^\circ\text{C}$, utilizando Rutênio como ânodo. **Fonte:** o próprio autor

A eletrogeração de H_2O_2 é diretamente proporcional com a aplicação de corrente elétrica. No entanto, conforme apresentado nos testes preliminares, bem como constatado em alguns trabalhos (ALMEIDA; 2011; RONDINA; 2020), após um determinado período de eletrólise, a concentração desse reagente apresenta um estado estacionário, pelo fato da velocidade de eletrogeração do cátodo se igualar à sua destruição no ânodo em células não divididas, conforme apresentadas nas equações 34 e 35. Para avaliar a eletrogeração do peróxido de hidrogênio nos estágios iniciais, superfície de resposta para esse reagente foi plotada para 15 minutos de eletrólise.

O gráfico de superfície de resposta para eletrogeração de peróxido de hidrogênio (Figura 16) indica que regiões de pH em torno de 2,00 simultaneamente com baixa corrente aplicada, ou seja, em torno de 60 mA há uma produção muito pobre desse reagente. Esse fato está associado com a pequena taxa de redução do gás oxigênio no cátodo para sua eletrogeração pela baixa corrente aplicada, atrelado com a formação do íon oxônio, a partir da reação do H_2O_2 pelo excesso de H^+ (Eq. 16). No entanto, o aumento da corrente aplicada contribui para a alta taxa de eletrogeração de H_2O_2 , ainda em pH 2,0, sugerindo um acúmulo da espécie. A Equação 39 indica que a variável pH inicial não foi significativa para a resposta de $[\text{H}_2\text{O}_2]_{15}$, contudo, a relação entre o parâmetro pH com a corrente aplicada influenciou na formação de H_2O_2 .

Para verificar o comportamento do par $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ nos estágios iniciais do processo EF, ou seja, antes das espécies adquirirem um comportamento estacionário, conforme investigado nos resultados preliminares, superfícies de respostas para a concentração das espécies de íons férricos e ferrosos existentes nos processos EF foram plotadas para um tempo de 15 minutos, fixando o ânodo Rutênio (Figura 16). É conhecido que a região de pH com maior estabilidade das espécies Fe^{2+} é em torno de 2,00 (COLADES, et al., 2018). O comportamento dos íons férricos também é bem consolidado pela literatura. Com o aumento do pH o seu teor diminui drasticamente, porque é substituído por complexos hidroxilados como $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$, $[\text{Fe}(\text{OH})_2]^+$, $[\text{Fe}_2(\text{OH})_2]^{4+}$, $[\text{Fe}(\text{HO}_2)_2]^+$ e $[\text{Fe}(\text{OH})(\text{HO}_2)]^+$ (BRILLAS, SIRÉS; OTURAN, 2009). Em relação às variáveis pH e corrente, a Equação 33 mostra que a concentração de Fe^{2+} no tempo de 15 minutos depende significativamente do pH inicial da solução quando se é fixado o material anódico Rutênio. A superfície de resposta (Figura 16) corrobora com a Eq. 37 e mostra que independentemente da corrente aplicada, a concentração de íons ferrosos é a máxima possível, desde que o pH inicial seja de 2,0.

Por outro lado, para a resposta da concentração de íons férricos, utilizando o mesmo ânodo, a variável corrente é significativa. Além disso, a interação entre esses dois fatores proporciona um efeito positivo na concentração de Fe^{3+} (Eq. 38). Em outras palavras, conforme aumenta a corrente de 60 mA para 100 mA e o pH inicial 2,00 a 4,00, a resposta desse íon apresenta um valor máximo, como pode ser visualizado na na superfície de resposta da Figura 16. O aumento da concentração dos íons Fe^{3+} nessas condições indicam, conforme a reação clássica de Fenton (Eq. 7) a ação catalítica do Fe^{2+} no peróxido de hidrogênio eletrogerado no cátodo para a formação de radicais hidroxilas que reagem com compostos orgânicos, transformando-os até a conversão total em CO_2 (BRILLAS, SIRÉS; OTURAN, 2009). Alguns estudos indicam que o pH próximo a 3,0 é adequado para a reação clássica de Fenton (Eq. 7), contudo, também são encontrados na literatura que a sua manutenção pode ser realizada em valores de pH 4,0 (LI et al., 2010; ZHU et al., 2011; THIRUGNANASAMBANDHAM; SIVAKUMAR, 2015). Isso ocorre pois, nessa região de pH, a maioria das espécies ferrosas estão na forma de $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ (Figura 3) que também reagem com o H_2O_2 para formar o radical hidroxila (PIGNATELLO et al., 2006), mineralizando o contaminante.

Apesar disso, é importante ressaltar que o aumento da concentração dos íons férricos não está relacionado apenas com a reação de Fenton, mas sim, ainda que em pequenas proporções, com a oxidação de espécies Fe^{2+} na superfície do ânodo (Eq. 41) ou quando há excesso de $\cdot\text{OH}$ (Eq. 42). Essas reações diminuem a eficiência de degradação e ocorrem quando as células são constituídas por um único compartimento (ALMEIDA, 2011; NIDHEESH; GANDHIMATHI; 2012), como é o caso do presente trabalho.



Em valores baixos de corrente, a concentração de Fe^{3+} diminuiu à medida em que o pH aumentou (Figura 16). Esse efeito está relacionado com a formação de complexos hidroxil, pela especiação do íon férrico. Porém, em correntes elevadas, isto é, com a alta taxa de eletrogeração de H_2O_2 , a concentração de Fe^{3+} se manteve a máxima possível, mesmo com o aumento do pH, devido à grande quantidade de espécies Fe^{2+} oxidadas em Fe^{3+} de acordo com a reação de Fenton.

Como já elucidado, a quantidade máxima de Fe^{2+} se restringe em valores de pH inicial próximos a 2,00 da mesma forma que a quantidade de H_2O_2 eletrogerado quando a

corrente se aproxima de 100 mA ($j_{\text{anódica}} = 40 \text{ mA cm}^{-2}$). Contudo, essas condições não garantiram a maior taxa de mineralização do contaminante (Figura 16), sendo observado pelo baixo valor de remoção do COT nessas condições. Moreira et al., (2017) descrevem que a relação entre as espécies Fe^{2+} e H_2O_2 precisa ser otimizada, visto que os seus excessos promovem reações parasitárias que contribuem negativamente para os processos EF como a dimerização de radicais hidroxilas a H_2O_2 (Eq. 15), devido a sua grande taxa de formação, por meio da reação de Fenton (Eq. 7) e o ataque do $\cdot\text{OH}$ ao peróxido de hidrogênio, formando o radical hidroperóxido (Eq. 15) que é um oxidante mais fraco (SUN; PIGNATELLO; 1993; BRILLAS; SIRÉS; OTURAN, 2009; ALMEIDA et al., 2011).

Um perfil semelhante foi encontrado para as superfícies de respostas de eficiência de descoloração (%), concentração das espécies de ferro, eletrogeração de H_2O_2 (mg L^{-1}) e Remoção do COT (%) quando a Platina foi utilizada como ânodo (Figura 17), indicando que para a mineralização do corante AM também tem condições ótimas em correntes próximas a 100 mA ($j_{\text{anódica}} = 100 \text{ mA cm}^{-2}$) e com pH inicial de 4,0.

O terceiro material anódico estudado foi ntTiO_2AD . Nanotubos de TiO_2 possui uma matriz orientada verticalmente e altamente ordenadas o que confere ao material uma grande área superficial interna sem que a ordem geométrica estrutural seja comprometida. Essa matriz é um caminho favorável para a percolação de elétrons para transferências de carga vetorial entre as interfaces (GRIMES; MOR; 2009). O dióxido de titânio é um semicondutor do tipo “n” e com largura da banda proibida igual a 3,2 eV. A autodopagem por polarização catódica resulta em pequenos defeitos de Ti^{3+} (vacância de oxigênio) nas redes do TiO_2 , reduzindo 1% de Ti^{4+} na camada do TiO_2 em Ti^{3+} na solução eletrolítica (Eq. 43), resultando em defeitos em sua estrutura, com isso sua região de absorção de luz e condutividade são melhoradas. (LINDAN et al., 1997; XIONG, et al., 2012 ZHU, et al., 2014; WANG, et al., 2015; MO, et al., 2019). Assim, o eletrodo ntTiO_2 pode ser aplicado para degradação de contaminantes sem qualquer irradiação UV.



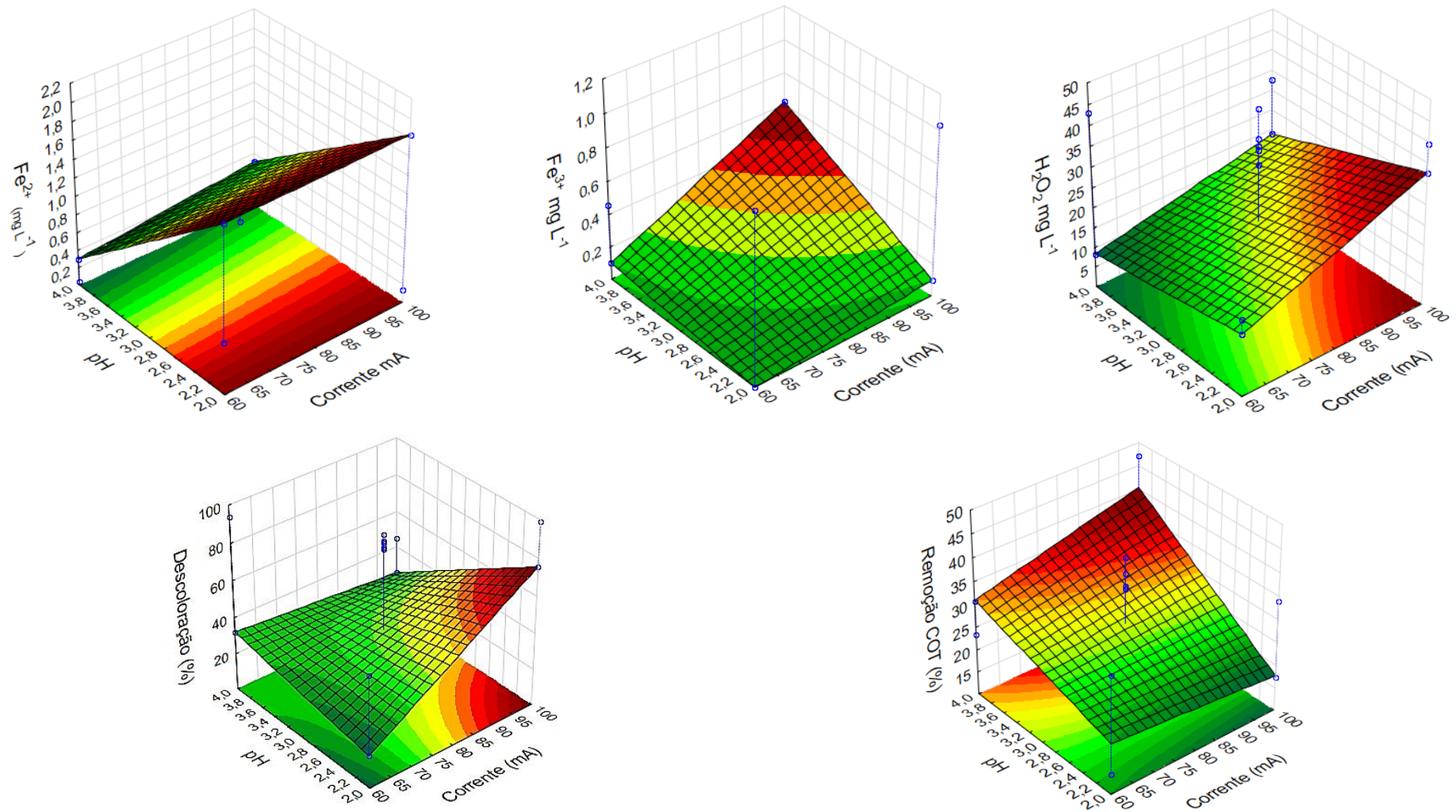


Figura 17. Superfícies de respostas variando a corrente e pH, obtendo, como resposta, os íons Fe^{2+} , Fe^{3+} , eletrogeração de H_2O_2 e a eficiência de decoloração em 15 minutos de eletrólise e o percentual do COT em 120 minutos em processos de tratamento EF em solução contendo 20 mg L^{-1} de AM, $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ Na_2SO_4 e $0,5 \text{ mmol L}^{-1}$ $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{ H}_2\text{O}$ e a $25 \text{ }^\circ\text{C}$, utilizando Platina como ânodo. **Fonte:** o próprio autor

Há poucos trabalhos na literatura que empregam o ntTiO₂AD para degradação de contaminantes via EF. Wang et al., (2021) utilizaram o material para testes de degradação de uma solução de fenol, bisfenol A, levofloxacin, 2,4-diclorofenol e nitrobenzeno por meio dos processos sinérgicos de EF e OA. Para isso, 48 mL de uma solução eletrolítica 50 mM Na₂SO₄ contendo os contaminantes com borbulhamento de O₂ puro 50 mL min⁻¹ foram submetidos a um sistema eletroquímico com o eletrodo de calomelano saturado utilizado como referência e dois eletrodos de ntTiO₂AD como ânodo e cátodo. Foi verificado que os testes apresentaram bons desempenhos em uma ampla faixa de pH (3–9). Além disso, os resultados mostraram expressiva diminuição na Demanda Química de Oxigênio (de 159,3 mg L⁻¹ para 47 mg L⁻¹), sendo que no final do tratamento, o efluente estava dentro do padrão de lançamento para tratamento de esgoto da China (< 50 mg L⁻¹).

Experimentos de oxidação fotoeletrocatalítica também foram realizados por Liao et al., (2014) utilizando ntTiO₂ e ntTiO₂AD para degradação fotoeletroquímica, sob luz visível, das soluções aquosas contendo os seguintes contaminantes: corante Rodamina B (1,10⁻⁵ mol dm⁻³), fenol (10 mg dm⁻³) e E coli K-12 (~10⁶ ufc cm⁻³), utilizando 0,1 mol dm⁻³ de Na₂SO₄ como eletrodo suporte. A célula de trabalho foi submetida a agitação constante de 350 rpm, utilizando placas de TiO₂ 2,0 cm x 2,0 cm, folha de Pt e eletrodo saturado de calomelano (SCE) como fotoanodo, contador e referência, respectivamente. Os resultados mostraram que após 5 horas de tratamento, houve remoção de 54% do corante Rodamina B com o uso do ntTiO₂ em contraste a 72% com ntTiO₂AD. Nos estudos do fenol foram obtidos 25% e 63% de remoção com uso de ntTiO₂ e ntTiO₂AD, respectivamente e em 40 minutos houve a completa inativação da população E. coli K-12 para ambos os ânodos.

Eletrodos de ntTiO₂AD foram desenvolvidos por Mo et al., (2019) para oxidação anódica combinada com redução catódica. Para os estudos de degradação, uma solução de 200 mg L⁻¹ de Alaranjado de Metila foi submetida ao processo de tratamento com densidade de corrente constante de 1,0 mA cm⁻² em uma célula eletroquímica com 0,05 mol L⁻¹ de Na₂SO₄, cujo ânodo e cátodo era ntTiO₂AD e titânio, respectivamente com 4 cm² de área. Após 6 horas de operação, houve remoção de 67,2% da Demanda Química de Oxigênio, 85,1% da cor e 91,2% da remoção do Alaranjado de Metila. Não foi observada a total mineralização do corante durante os estudos realizados pelos pesquisadores.

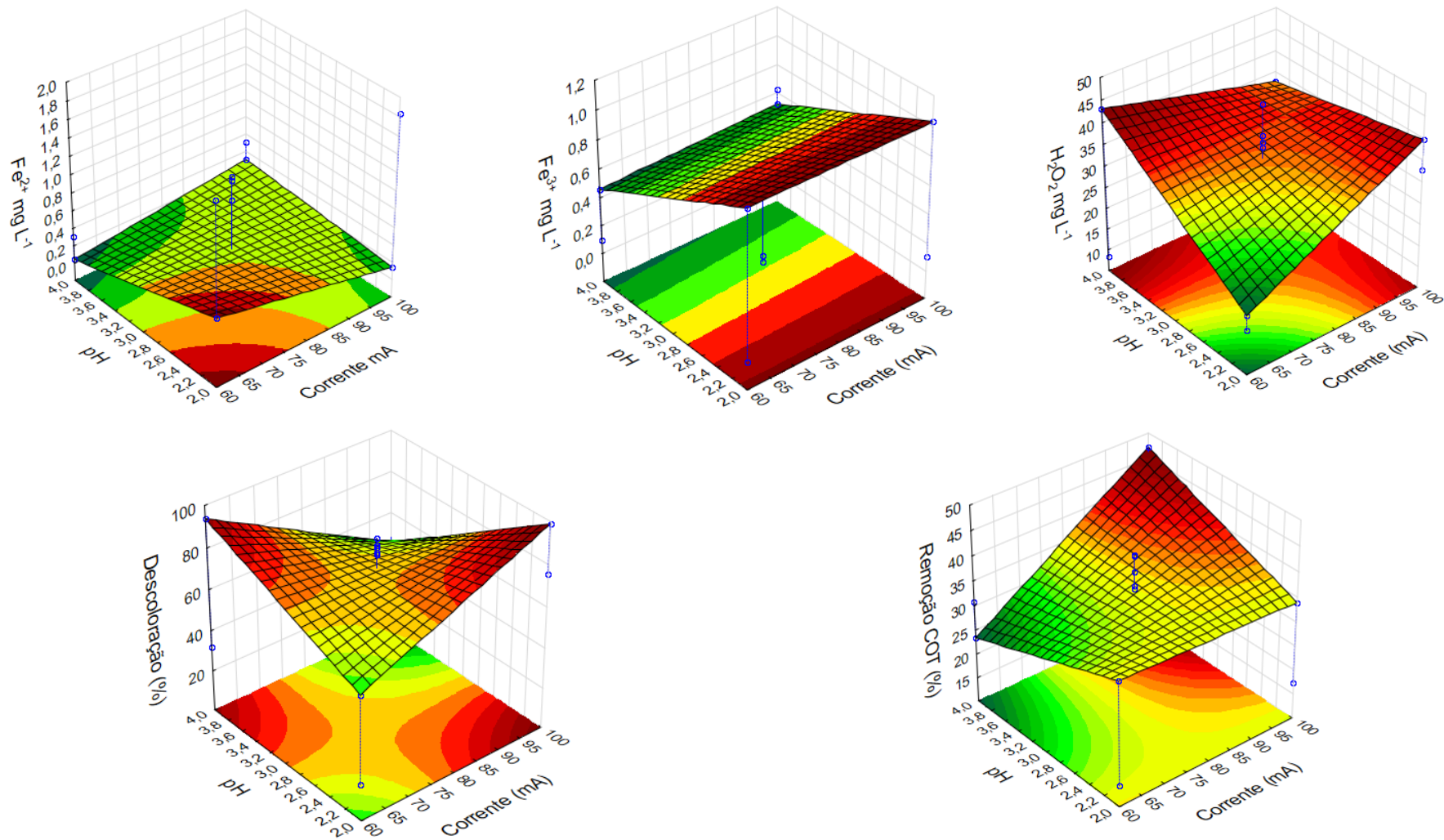


Figura 18. Superfícies de respostas variando a corrente e pH obtendo, como resposta, os íons Fe^{2+} , Fe^{3+} , eletrogeração de H_2O_2 e a eficiência de descoloração em 15 minutos de eletrólise e o percentual do COT em 120 minutos em processos de tratamento EF em solução contendo 20 mg L^{-1} de AM, $0,05 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ e $0,5 \text{ mmol L}^{-1} \text{ FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ e a $25 \text{ }^\circ\text{C}$, utilizando o ntTiO_2AD como ânodo. **Fonte:** o próprio autor.

Neste estudo, o material nTiO₂AD foi empregado como ânodo no processo EF, utilizando o cátodo de PTFE. Para investigar o efeito do pH e da corrente, esse eletrodo foi fixado e as superfícies de respostas para eletrogeração de H₂O₂, da concentração das espécies de ferro, percentual de remoção e de mineralização também foram estudadas (Figura 18).

A eletrogeração de H₂O₂ a partir dos 15 minutos de eletrólise obteve máxima produção quando o pH inicial aumentou de 2,00 para 4,00, juntamente como o incremento da corrente de 60 ($j_{\text{anódica}} = 9,1 \text{ mA cm}^{-2}$) para 100 mA ($j_{\text{anódica}} = 15,1 \text{ mA cm}^{-2}$). Para os ajustes de pH inicial em regiões ácidas do experimento (pH 2,00) e em menores valores de corrente (60 mA) a produção de peróxido foi muito pobre (Eq. 39), pois, como já discutido, valores restritamente ácidos desestabilizam a estrutura do peróxido de hidrogênio (BRILLAS; SIRÉS; OTURAN, 2009) e, pelo fato da eletrogeração de H₂O₂ ser governado por processos faradaicos, a redução da corrente provocará diminuição da sua formação. Em 60 mA de corrente, a concentração de H₂O₂ em 15 minutos de operação ($[\text{H}_2\text{O}_2]_{15}$) diminuiu de 43,08 mg L⁻¹ para 18,81 mg L⁻¹ quando o pH inicial variou de 4,0 para 2,0. E, em pH inicial = 2,00, para a eletrogeração de H₂O₂ houve decréscimo de 39,61 mg L⁻¹ para 18,81 mg L⁻¹ quando a corrente diminuiu de 100 mA para 60 mA. No entanto, a formação de peróxido de hidrogênio foi pouco influenciada quando o pH inicial da solução permaneceu em 4,00 e a corrente foi alterada de 60 mA ($[\text{H}_2\text{O}_2]_{15} = 43,08 \text{ mg L}^{-1}$) para 100 mA ($[\text{H}_2\text{O}_2]_{15} = 36,14 \text{ mg L}^{-1}$). Esse efeito também foi observado quando a corrente foi fixada em 100 mA e o pH variou de 2,00 ($[\text{H}_2\text{O}_2]_{15} = 39,61 \text{ mg L}^{-1}$) para 4,00 ($[\text{H}_2\text{O}_2]_{15} = 36,14 \text{ mg L}^{-1}$), sugerindo um acúmulo da espécie nessas condições.

As superfícies de respostas das espécies ferrosas demonstram concentrações máximas em pH inicial próximos a 2,00 e 60 mA, respectivamente, enquanto as espécies férricas, embora obtiveram máximas concentrações em meio mais ácido (pH inicial = 2,00), não dependeram da variação da corrente, visto que não se observa inclinação no gráfico no eixo da corrente em um dado valor de pH inicial. Contudo, ainda que a concentração das espécies de ferro, isto é, Fe²⁺ e Fe³⁺, apresentam valores máximos em pH_{inicial} = 2,00, a maior quantidade de matéria orgânica mineralizada, observada pela porcentagem de remoção do COT (Figura 18), foi obtida em pH inicial próximo a 4,00 e corrente em torno de 100 mA, com 47,18% de remoção em 120 minutos de eletrólise. O teor das espécies de ferro nas condições de máxima remoção do COT (pH inicial 4,00 e corrente 100 mA) foram suficientes para reagirem com o peróxido de hidrogênio formado na interface do cátodo com a solução para formar radicais

hidroxilas e mineralizar o corante por meio da reação de Fenton (Eq. 7) quando o ntTiO₂AD foi utilizado como ânodo.

A concentração de Fe²⁺ e Fe³⁺ tem um impacto significativo na eficiência geral do processo EF. Além do aumento da taxa de degradação, pela geração de radicais hidroxilas (reação de Fenton, Eq. 7), uma maior quantidade de espécies de ferro melhora a eficiência de corrente pelo aumento da força iônica da solução (HE; ZHOU, 2017). Entretanto, o excesso dessas espécies provoca efeitos adversos nos processos EF. Altas concentrações de Fe²⁺ e Fe³⁺ geram precipitados de ferro em valores de pH menos ácido, resultando no decréscimo da eficiência de corrente. Excesso de íons ferrosos favorecem na formação de uma quantidade de sais de ferro não utilizada que contribuem com o aumento teor de sólidos solúveis totais em solução (BABUPONNUSAMI; MUTHUKUMAR, 2014). Grandes quantidades de Fe²⁺ também reagem com radicais hidroxilas (Eq. 42), diminuindo a eficiência do processo.

Quando o valor de pH inicial foi fixado em 2,00 e a corrente aumentou de 60 mA para 100 mA, em 15 minutos de tratamento, houve um incremento do percentual de remoção da cor de 60,64% para 99,08%. Agora, em pH inicial igual a 4,00, esse percentual diminui de 93,82% para 44,80% com a mesma variação da corrente. A eficiência de remoção da cor aumentou de 60,64% para 93,82% quando o pH inicial foi de 2,00 para 4,00 em corrente fixa de 60 mA e de 99,07% para 44,80% quando o pH inicial variou na mesma medida em 100 mA de corrente. Com isso, os máximos percentuais de remoção da cor, nos 15 primeiros minutos de eletrólise, foram quando o pH inicial era próximo de 2,0 para corrente próxima de 100 mA e em pH inicial próximo de 4,0 para corrente inicial de 60 mA (Tabela 9). Contudo, para todos os experimentos de descoloração, foram atingidos percentuais de descolorações acima de 93% após 90 minutos de tratamento.

Nos experimentos aplicando o ânodo ntTiO₂AD foi observado um aumento significativo na ddp da faixa de 10 V para aproximadamente 12 V. Segundo Mo, et al., (2019), quando a ddp da célula atinge valores acima de 10 V, esse eletrodo é considerado como desativado. Isso se deve ao fato da oxidação de Ti³⁺ para Ti⁴⁺ na superfície do material autodopado, por estar sendo utilizado como ânodo no processo EF. Esse efeito causa um aumento na resistência do sistema. A perda da dopagem é uma das grandes limitações de se utilizar o ntTiO₂AD, já que os testes eletroquímicos devem ser feitos em baixos valores de potenciais.

A partir das superfícies de respostas apresentadas para o percentual de remoção do COT, pode-se perceber que, visualmente, a melhor condição de pH inicial e corrente aplicada foi de 4,0 e 100 mA, respectivamente para todos os ânodos estudados. Porém, para essas condições experimentais, o eletrodo ntTiO₂AD apresentou maior eficiência de remoção do COT. Além disso, sabe-se que o TiO₂ é um material simples, barato e não tóxico (ZANONI; YANAMAKA, 2016) e, pela necessidade de investigar o desempenho desse eletrodo autodopado de maneira relativamente simples e rápida em processos EF, o ntTiO₂AD foi escolhido como o ânodo para os estudos no ponto ótimo.

4.3 ESTUDOS DE DEGRADAÇÃO NO PONTO ÓTIMO

Os testes de degradação do corante Azul de Metileno no ponto ótimo, de acordo com os dados fornecidos nas superfícies de respostas, foram operados em 100 mA ($j_{\text{anódica}} = 15,1 \text{ mA cm}^{-2}$), $\text{pH}_{\text{inicial}} = 4,00$ e utilizando o ntTiO₂AD como ânodo.

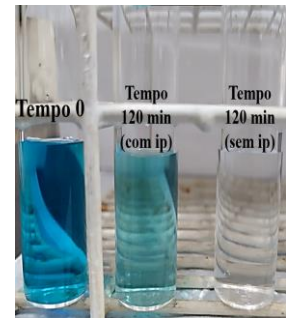
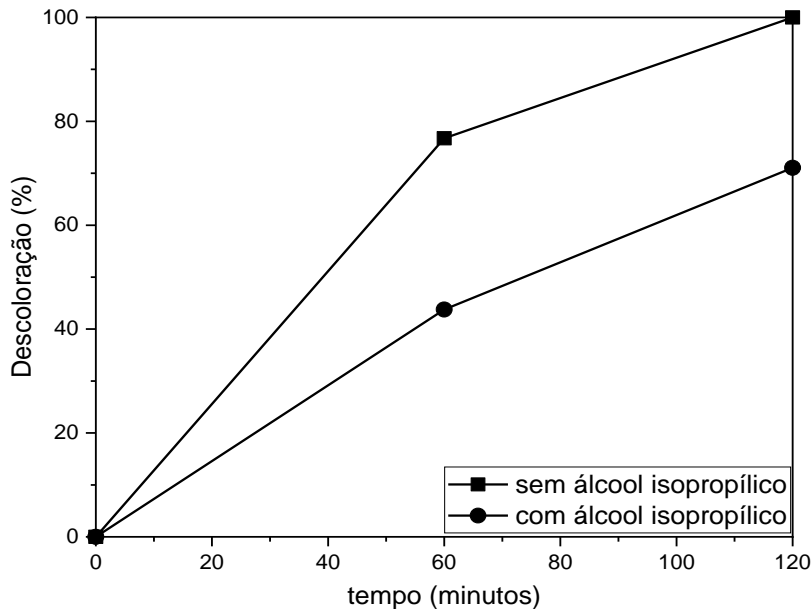
4.3.1 Efeito do Sequestrante de $\cdot\text{OH}$

Para avaliar a importância do $\cdot\text{OH}$ na descoloração da solução de AM, testes com e sem o sequestrante de radical hidroxila (álcool isopropílico 0,22% v/v) foram realizados em processos eletro-Fenton e lidos em espectrofotometria nos tempos 0, 60 e 120 minutos para acompanhar a eficiência de descoloração.

Na Figura 19 pode-se observar que com adição do agente sequestrante, houve uma notável diminuição na eficiência de remoção da cor da solução. Em testes realizados na ausência do álcool isopropílico, a descoloração da solução foi 76,73 e 100 % nos tempos de 60 e 120 minutos, respectivamente. Em contrapartida, na presença do sequestrante de $\cdot\text{OH}$ foram obtidos valores de 43,76 e 71,06 % nos mesmos intervalos de tempo. Logo, verificou-se uma queda de 32,97% e 28,94% na eficiência de descoloração para os tempos de 60 e 120 minutos de tratamento, respectivamente quando são comparados ambos os testes, constatando que o radical $\cdot\text{OH}$ tem importância no processo de descoloração e, conseqüentemente, na degradação do corante AM por meio do processo EF.

Neste contexto, o menor rendimento da descoloração na presença do sequestrante nos intervalos de tempo investigados se deve a formação de espécies mais fracas quando comparados ao $\cdot\text{OH}$ como, por exemplo, os radicais $\cdot\text{OH}$ heterogêneos provenientes da reação de oxidação da água na superfície do ânodo (i.e., oxidação anódica que ocorre

simultaneamente com o processo EF) (Eq. 17), do peróxido de hidrogênio formado na reação de redução do oxigênio gasoso na interface do cátodo com a solução (Eq. 8), e do radical hidroperóxido (HO_2^{\cdot}) (Eq. 34) que também contribuem, de forma menos significativa, na clivagem do corante AM.



(a)

(b)

Figura 19. Eficiência de descoloração do corante AM por meio de processos EF na presença e ausência do sequestrante de radical hidroxila (álcool isopropílico 0,22 % v/v) nos tempos 0, 60 minutos e 120 minutos a partir de 200 mL de solução contendo 20 mg L^{-1} de AM, $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ Na_2SO_4 e $0,5 \text{ mmol L}^{-1}$ $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{ H}_2\text{O}$. Corrente = 100 mA ($j_{\text{anódica}} = 15,1 \text{ mA cm}^{-2}$), pH inicial = 4,00, 30 rpm a $25 \text{ }^\circ\text{C}$, utilizando o ntTiO_2AD como ânodo e PTFE como cátodo (a). Alíquotas retiradas nos tempos de 0 e 120 minutos com ip (álcool isopropílico) e sem ip (b).

Fonte: o próprio autor.

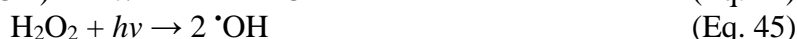
Observa-se que para os 60 minutos de tratamento a diferença de descoloração é maior (32,97%) em comparação aos 120 minutos (28,94%) quando os testes são realizados com e sem o agente sequestrante. Esse comportamento era esperado, visto que o efeito do sequestrante, que está em excesso, é mais pronunciado em 60 minutos em relação ao tempo final (120 min), pois uma maior quantidade de radicais hidroxilas são sequestrados nos tempos iniciais de eletrólise. Adicionalmente, a quantidade de espécies oxidantes mais fracas, como o radical hidroperóxido, por exemplo, está em menor quantidade em 60 minutos quando se é comparado com 120 minutos, resultando em uma menor taxa de descoloração.

Para investigar o efeito do álcool isopropílico no radical $\cdot\text{OH}$, Rondina (2020) adicionou 1,0% do reagente em solução 20 mg L^{-1} de Alaranjado de Metila (pH inicial = 3,0,

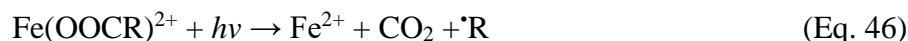
corrente 100 mA), com ânodo de Rutênio e cátodo de PTFE em processo eletro-Fenton heterogêneo (goetita). Em seu trabalho, foi constatado que a ação sequestrante do álcool isopropílico do radical hidroxila, resultou em uma diminuição significativa na descoloração da solução de 94,87% para 57,12% em 240 minutos de eletrólise, corroborando com os resultados dessa pesquisa que afirmam que o radical hidroxila é a espécie oxidativa com maior importância para a degradação do corante azul de metileno.

4.3.2 Testes de Mineralização aplicando Radiação UV em Processos EF

O acoplamento de uma fonte de radiação UV em tratamentos por eletro-Fenton (fotoeletro-Fenton) pode acelerar a capacidade de oxidação de compostos orgânicos, visto que o efeito fotocatalítico acelera a produção de radicais hidroxilas e aumenta a regeneração dos íons Fe^{2+} pela reação foto-Fenton (Eq. 44). Concomitantemente, a radiação UV fotocatalisa o peróxido de hidrogênio, contribuindo com quantidades adicionais de $\cdot\text{OH}$ (Eq. 45) (ALMEIDA et al., 2011; SIRÉS et al., 2014; BRILLAS, 2020).



Em processos EF, os íons Fe^{3+} gerados a partir da reação de Fenton (Eq. 7) formam complexos com ácidos carboxílicos que são subprodutos da quebra de compostos orgânicos, os quais não são eficientemente mineralizados pelos radicais hidroxilas. Contudo, sob radiação UV em processos fotoeletro-Fenton (FEF), ocorre a foto-descarboxilação, conforme a Eq. 46, possibilitando maior eficiência de degradação do contaminante (BRILLAS, 2020).



Nesse trabalho, foi realizado testes com 1,6 L de solução de AM a 10 mg L^{-1} e com a mesma concentração do eletrólito e do catalisador em uma célula eletroquímica com capacidade de 2,0 L para processos EF sem e com radiação UV (FEF). A escolha da célula eletroquímica com capacidade de volume superior aos outros testes de eletrólise foi feita para que fosse possível acoplar todos os aparatos utilizados nos processos FEF, isto é, o cátodo, ânodo, a lâmpada UV o sistema de resfriamento. E, por conta do maior volume de solução a ser tratado, também foram realizados testes com menor concentração do corante para que a radiação da lâmpada UV não fosse impedida de permear em toda a solução colorida.

A partir da Tabela 10 pode-se observar que o processo FEF obteve maior quantidade de COT mineralizado quando comparado com o EF, sendo 39,74 % e 23,79% de eficiência de mineralização para o processo FEF e EF, respectivamente em 1,6 L de solução tratada. Esses resultados confirmam que a radiação de luz UV contribuiu para a manutenção da reação de Fenton e na foto-descarboxilação dos complexos de ácidos carboxílicos-Fe³⁺. Contudo, é importante considerar que o acoplamento da luz artificial para aplicações de processos UV-assistido resulta em custos adicionais nos processos de tratamento (SIRÉS; BRILLAS; OTURAN, 2014).

Tabela 10. Remoção do COT por meio dos processos EF e FEF.

Sistema eletroquímico	COT _{inicial} (mg L ⁻¹)	COT _{final} (mg L ⁻¹)
EF	4,766	3,632
FEF	4,766	2,872

1,6 L de solução 10 mg L⁻¹ do corante AM, 0,5 mmol L⁻¹ de FeSO₄.7H₂O e 0,05 mol L⁻¹ de Na₂SO₄. Corrente: 100 mA ($j_{\text{anódica}}$: 15,1 mA cm⁻²), pH inicial = 4,00, a 25 °C a 25 °C, utilizando o ntTiO₂AD como ânodo e PTFE como cátodo.

Fonte: o próprio autor.

Durante os experimentos, a variação da voltagem do sistema foi menor para os processos FEF (9,7 a 10,2 V) em comparação com os estudos EF (10,8 a 11,8 V), sugerindo que a perda da autodopagem do ntTiO₂ foi menos pronunciada com a radiação de UV. Isso se deve ao fato do material anódico ser um semicondutor que, quando irradiado com energia $h\nu$ igual ou maior que sua banda proibida (*band gap*) promove a formação do par elétron/buraco (e⁻/h⁺), cujo elétron é promovido da banda de valência (BV) (que está totalmente preenchido) para a banda de condução (BC) (totalmente vazio), gerando um buraco (GARCIA-SEGURA; BRILLAS; 2017). Com isso, o ntTiO₂AD se comporta como um fotoanodo no sistema FEF. O contínuo salto quântico dos elétrons da BV para BC proporciona um efeito menos resistivo nos estudos de FEF em comparação aos testes sem a radiação de UV (EF).

Adicionalmente, o buraco (h⁺) da BV é uma espécie oxidante forte que pode oxidar poluentes orgânicos até a mineralização completa, a partir da geração de *OH pela oxidação de água ou de íons OH⁻ adsorvidos na superfície do fotoanodo. Nessa interface solução/superfície também pode ocorrer a oxidação direta do composto orgânico pelo h⁺ fotogerado. Radicais mais fracos como o superóxido O₂⁻ podem ser formados pela reação do e⁻ da BC com o O₂. Ademais, outras espécies reativas de oxigênio, como o H₂O₂ e hidroperóxil

HO_2^\bullet também são formados e contribuem, ainda que em menor proporção, para a degradação do poluente orgânico (ZANONI; YANAMAKA, 2016; GARCIA-SEGURA; BRILLAS; 2017).

4.3.3 Cinética de Descoloração e Degradação do Azul de Metileno

A cinética de processos EF é complexa devido ao grande número de reações químicas envolvidas. Entretanto, ela pode ser simplificada partindo da suposição que a concentração de um composto orgânico (RH) diminui com o tempo seguindo a Eq. 47 (SUN; PIGNATELLO, 1993).

$$-d[\text{RH}]/dt = k_{\text{OH}} [\text{RH}] [\text{OH}^\bullet] + \sum k_{\text{Oxi}} [\text{Oxi}^\bullet] [\text{RH}] \quad (\text{Eq. 47})$$

onde $[\text{Oxi}^\bullet]$ representa a concentração de outras espécies oxidantes além do radical OH^\bullet .

Entretanto, a formação de outras espécies oxidantes, como os radicais R^\bullet , RO^\bullet e ROO^\bullet são pouco prováveis para a oxidação do composto orgânico RH. Por isso, o segundo termo da equação 47 pode ser desprezado, reduzindo a expressão para a Eq. 48.

$$-d[\text{RH}]/dt = k_{\text{OH}} [\text{RH}] [\text{OH}^\bullet] \quad (\text{Eq. 48})$$

Nesses processos, a concentração de radicais OH^\bullet atinge rapidamente um estado estacionário, desta forma, pode-se admitir um valor constante do radical, incluindo-o na constante de velocidade de segunda ordem (k_{OH}). Portanto, obtém-se uma equação de velocidade de pseudo-primeira ordem que, na forma integrada resulta na Eq. 28, já descrita anteriormente em Materiais e Métodos.

A Figura 20 ilustra a cinética de descoloração do corante Azul de Metileno, via EF em 100 mA de corrente e pH inicial 4,00 utilizando, como ânodo, o ntTiO_2AD . O inserto da figura mostra o estudo cinético do processo de descoloração do corante AM com $\ln(A/A_0)$ vs tempo, admitindo que o modelo assume uma reação de pseudo-primeira ordem.

Na Figura 20 também é possível observar que a eficiência de descoloração cresce rapidamente durante os 15 primeiros minutos (0 a 44,8%). Isso ocorre devido à intensa produção de radicais hidroxilas, pelo incremento de peróxido de hidrogênio eletrogerado no cátodo e ação catalítica do Fe^{2+} presente em solução. Após isso, a solução é totalmente descolorida até 120 minutos. No inserto da figura, pode-se observar que a descoloração do AM segue a lei de reação de pseudoprimeira ordem ($R^2 = 0,995$), indicando que o radical OH^\bullet é

continuamente produzido no durante os processos EF. Por tudo, a constante de velocidade de pseudo-primeira ordem (k_1) foi igual $1,93 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$

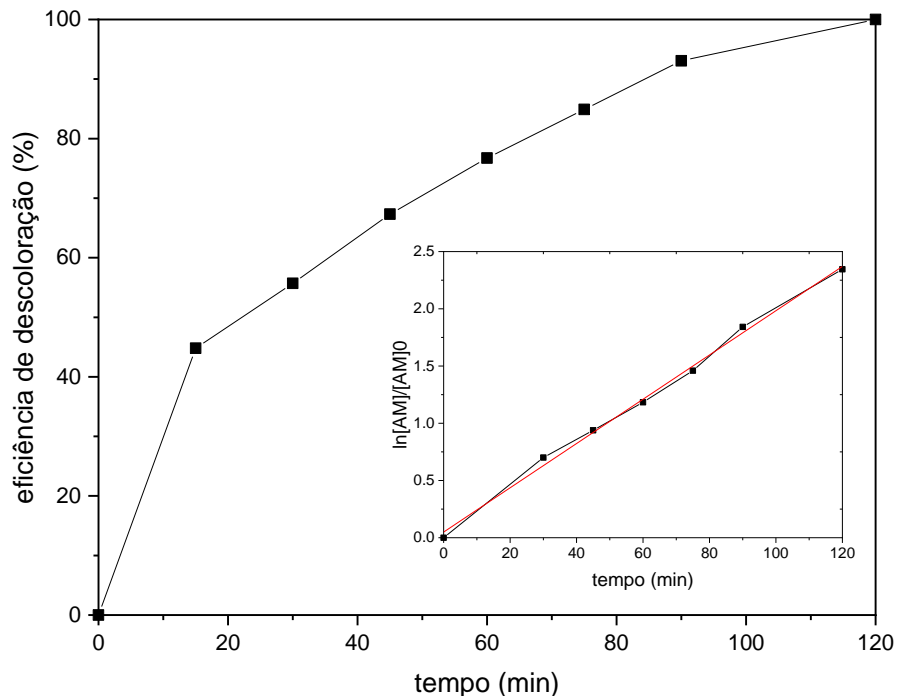


Figura 20. Cinética de eficiência descoloração por EF do corante AM (20 mg L^{-1}), Corrente: 100 mA ($j_{\text{anódica}}: 15,1 \text{ mA cm}^{-2}$), pH inicial = $4,00$, a 25 °C utilizando o ntTiO_2AD como ânodo e PTFE como cátodo, $0,05 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ e $0,5 \text{ mmol L}^{-1} \text{ FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ a 25 °C em 120 minutos de eletrólise. Inseto: análise cinética, assumindo uma reação de pseudo-primeira ordem para a descoloração do corante AM.

Fonte: o próprio autor.

A Figura 21 expressa a cinética de degradação do corante Azul de Metileno, via EF em 100 mA de corrente e pH inicial $4,00$ utilizando, como ânodo, o ntTiO_2AD , a partir do teor de COT. O inserto da figura mostra o estudo cinético do processo de remoção do COT com $\ln(\text{COT}/\text{COT}_0)$ vs tempo, admitindo que o modelo assume uma reação de pseudo-primeira ordem.

O decaimento do COT é nitidamente observado entre os 90 minutos iniciais de eletrólise (Figura 21), partindo de $8,54 \text{ mg L}^{-1}$ para $4,70 \text{ mg L}^{-1}$ do teor de carbono. Entre 90 a 120 minutos o perfil de mineralização tende a um valor constante (de $4,70 \text{ mg L}^{-1}$ para $4,51 \text{ mg L}^{-1}$). Esse efeito é justificável, considerando que nos processos finais de mineralização são formados ácidos orgânicos de cadeia curta que são dificilmente degradados por processos EF. A cinética de mineralização, observada a partir do inserto da Figura 21 se ajustou a pseudo-primeira ordem ($R^2 = 0,986$) e com valor de $k_1 = 5,93 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$.

Adicionalmente, nota-se que o valor da constante de velocidade de pseudo-primeira ordem da mineralização é menor em relação à constante de descoloração, considerando que a velocidade de remoção da cor é maior em relação à mineralização, pois conforme os radicais hidroxilas são formados (Eq. 7) o grupo cromóforo é inicialmente clivado até que o composto orgânico seja mineralizado em compostos orgânicos de menor peso molecular até a total conversão em CO_2 , H_2O e íons inertes.

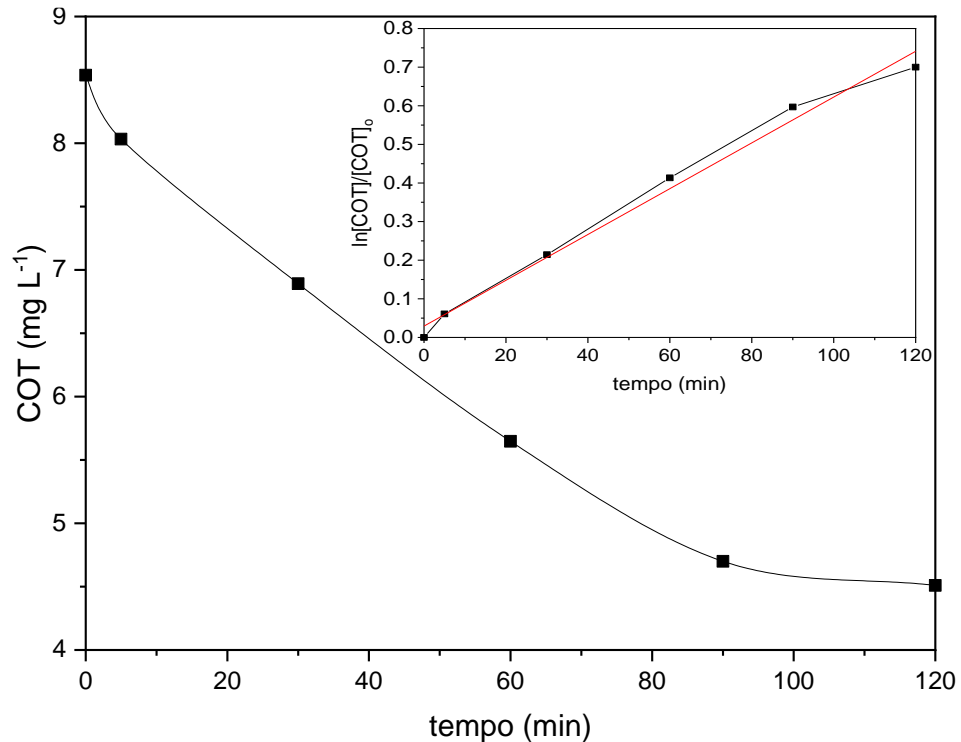


Figura 21. Cinética do Carbono Orgânico Total por EF do corante AM (20 mg L^{-1}), Corrente: 100 mA ($j_{\text{anódica}}: 15,1 \text{ mA cm}^{-2}$), pH inicial = 4,00, utilizando o ntTiO_2AD como ânodo e PTFE como cátodo, em solução $0,05 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ e $0,5 \text{ mmol L}^{-1} \text{ FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ em 120 minutos de eletrólise. Inseto: análise cinética, assumindo uma reação de pseudo-primeira ordem para a remoção do COT.

Fonte: o próprio autor.

Já está bem estabelecido na literatura que a reação entre o radical $\cdot\text{OH}$ e o composto orgânico, em meio ácido, segue o modelo de pseudo-primeira ordem (OTURAN, et al., 2000; BRILLAS, et al., 2005). Em pesquisas de Almeida et al., (2015) foi constatado que o modelo de pseudo-primeira ordem também foi ajustado ($R^2 = 0,990$) aos processos de degradação, via EF, de 500 mL do corante *Orange G* $85,4 \text{ mg L}^{-1}$ em pH 3,00. Os eletrodos empregados pelo trabalho foram um ânodo de TiO_2 decorado com platina e um catodo de PTFE. O valor da constante de velocidade foi igual a $5,76 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$. Da mesma forma, estudos de Bessegato et al., (2019) para a fotoeletrocatalise do corante *Acid Red 151* (50 mg L^{-1}) utilizando

o fotoanodo TiO_2 dopado com boro em pH 2,0 e potencial 2,0 V vs Ag/AgCl, tendo o grafite como contra eletrodo. Nesse sistema, o valor da constante de velocidade de descoloração foi de $1,20 \times 10^{-1} \text{ min}^{-1}$.

4.3.4 Consumo energético (CE) e Eficiência de corrente de mineralização (ECM)

A Figura 22 mostra a variação do CE e da ECM para o processo EF na degradação da solução de AM. Em 10 minutos de operação, o valor do CE foi de 36,83 KW h kg COT^{-1} , diminuindo abruptamente para 8,92 KW h kg COT^{-1} em 30 minutos. Após 60 minutos, foi observado um aumento gradual do CE para 24,31, 41,33 e 61,09 KW h kg COT^{-1} em 60, 90 e 120 minutos. O aumento progressivo do CE após 30 minutos está relacionado com a formação de produtos de degradação do corante AM mais resistentes à mineralização (ALMEIDA et al., 2011). Outro fator a ser considerado foi o aumento do potencial da célula pela perda da autodopagem do ânodo ntTiO_2AD que também contribuiu para o aumento do CE nos tempos finais de eletrólise. Por outro lado, para a ECM (Figura 22) inicialmente foi observado um valor máximo de 32,12% em 10 minutos de tratamento. Porém, diferentemente do CE, o gráfico da ECM apresentou uma queda gradual nos valores de ECM após 30 minutos, atingindo um valor mínimo de 5,29% em 120 minutos de eletrólise.

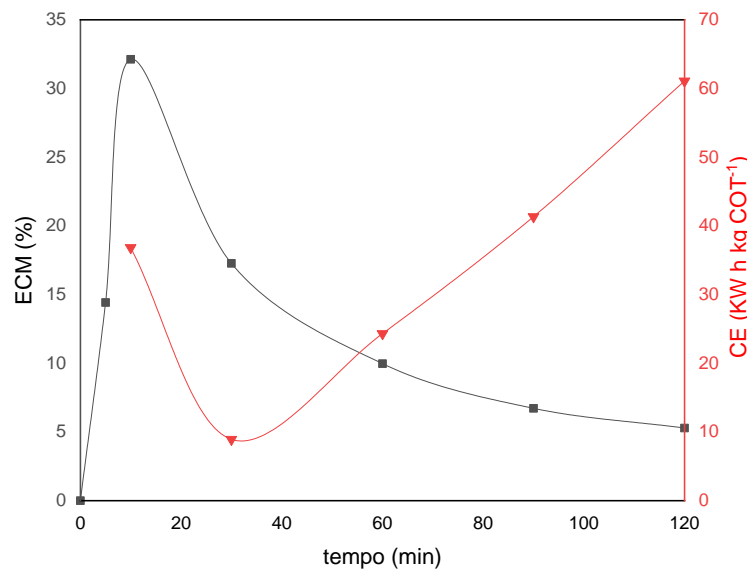


Figura 22. CE e ECM pelo tempo de eletrólise do processo EF da solução AM 20 mg L^{-1} . Corrente: 100 mA (*janódica*: $15,1 \text{ mA cm}^{-2}$), pH inicial = 4,00, utilizando o ntTiO_2AD como ânodo e PTFE como cátodo, $0,05 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ e $0,5 \text{ mmol L}^{-1} \text{ FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ em 120 minutos de eletrólise.

Fonte: o próprio autor.

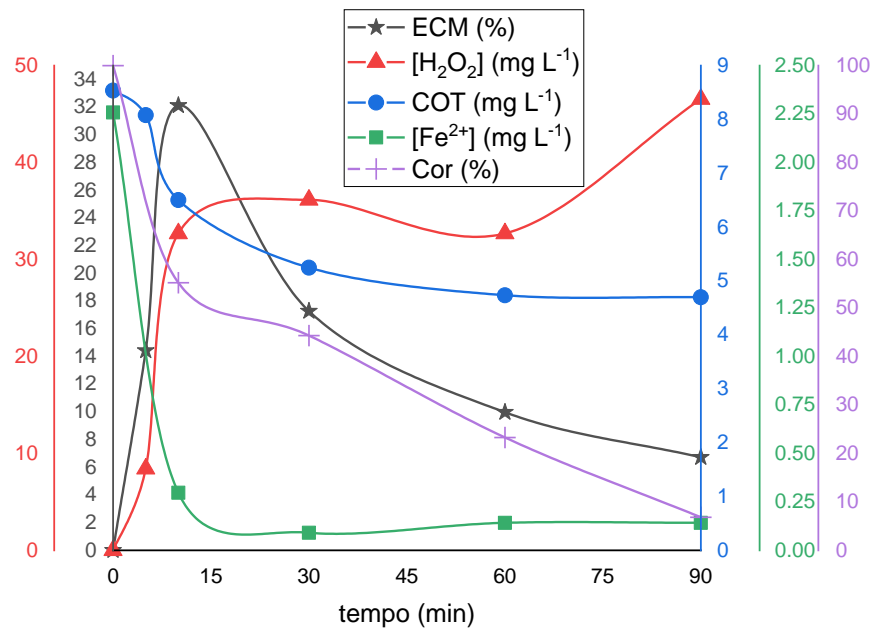


Figura 23. Decaimento do COT, cor, ECM, concentração de H₂O₂ e Fe²⁺ pelo tempo de eletrólise do processo EF da solução AM 20 mg L⁻¹. Corrente: 100 mA (*janódica*: 15,1 mA cm⁻²), pH inicial = 4,00, utilizando o ntTiO₂AD como ânodo e PTFE como cátodo, 0,05 mol L⁻¹ Na₂SO₄ e 0,5 mmol L⁻¹ FeSO₄.7H₂O a 25 °C em 90 minutos de eletrólise.

Fonte: o próprio autor.

A Figura 23 apresenta o comportamento da remoção do COT simultaneamente com descoloração, concentração de H₂O₂, Fe²⁺ e ECM no processo EF nas condições ótimas experimentais em 90 minutos de eletrólise. Observa-se que o valor máximo de ECM (32,12%) correspondeu com a maior taxa de descoloração (44,80%) e remoção do COT (23,81%) em 10 minutos de tratamento. Ainda, nesse período, tem-se a maior eletrogeração de H₂O₂ e maior consumo de Fe²⁺ que, pela reação de Fenton (Eq. 7), são gerados [•]OH, responsáveis pela mineralização do AM.

Adicionalmente, observou-se uma remoção progressiva na descoloração em até 93% após 90 minutos de eletrólise, enquanto para o decaimento do COT foi constatado um comportamento menos expressivo após 60 minutos de eletrólise (44,52 % em 60 minutos e 47,18% em 90 minutos), mesmo que o [•]OH esteja continuamente sendo gerado pela reação de Fenton. Esses dados corroboram com os resultados obtidos anteriormente, ou seja, com a formação de subprodutos recalcitrantes que não são mineralizados por meio do processo EF.

5 CONCLUSÃO

A partir do presente trabalho foi possível observar a descoloração e mineralização do corante Azul de Metileno por meio de uma técnica ambientalmente amigável, i.e., eletro-Fenton. Com o auxílio do planejamento fatorial e da Metodologia de Superfície de Resposta (MSR) de eficiência de descoloração, da concentração de íons ferrrosos e férricos, peróxido de hidrogênio e remoção do COT, foi possível verificar as melhores condições de pH (2,00 – 4,00) e corrente anódica aplicada (60 mA – 100 mA) para os três tipos de ânodos (Ru, Pt e ntTiO₂AD).

Utilizando o ntTiO₂AD como ânodo em um sistema EF com ajuste de pH inicial 4,00 e corrente 100 mA ($j_{anódica} = 15,1 \text{ mA cm}^{-2}$), foram obtidas eficiências de descoloração e de mineralização iguais a 100% e 47,17%, respectivamente. Adicionalmente, considerando o fato de o ânodo de ntTiO₂AD ser barato, atóxico, de fácil síntese e autodopagem, este material foi o escolhido.

A partir dos estudos do sequestrante, pôde-se concluir que o radical $\cdot\text{OH}$ é o oxidante que participa efetivamente da descoloração e, conseqüentemente, mineralização do corante AM, visto que em 60 e 120 minutos a eficiência de descoloração foi de 76,75% e 100 %, respectivamente, enquanto na presença do sequestrante foi de 43,97% e 71,06 % nos mesmos intervalos de tempo. Isso representou uma queda de 32,97% e 28,94% na eficiência de descoloração para os tempos de 60 e 120 minutos de tratamento. Nesse sentido, a descoloração via eletrólise ocorreu pela ação de radicais mais fracos (i.e., com menores potenciais padrões de oxidação) formados durante o processo, dentre os quais o radical hidroperóxido e por radicais $\cdot\text{OH}$ heterogêneos provenientes da reação de oxidação da água na superfície do ânodo (oxidação anódica), ocorrente concomitantemente com o processo EF.

Os estudos cinéticos de descoloração ($R^2 = 0,995$) e mineralização ($R^2 = 0,986$) foram ajustados à pseudo-primeira ordem ($k_1 = 1,93 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ para descoloração e $k_1 = 5,93 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ para mineralização), corroborando com os resultados do teste utilizando o agente sequestrante que indicou que o mecanismo de degradação do corante AM ocorre, principalmente com a contínua formação de radical $\cdot\text{OH}$.

Na presença de radiação UV (FEF), foi possível observar maior remoção do COT em relação aos processos EF (i.e., sem radiação UV), sendo 39,74 % e 23,79% para os processos FEF e EF, respectivamente para o tratamento de 1,6 L de solução de AM 10 mg L⁻¹. A incidência de UV em processos EF contribuiu para a manutenção da reação de Fenton e na foto-descarboxilação dos complexos de ácidos carboxílicos-Fe³⁺. Ainda, o ensaio FEF proporcionou menor variação no potencial do processo, indicando melhora na resistividade do ânodo, ou seja, menor perda na dopagem do material. No entanto, é preciso deve-se considerar que o consumo energético para testes FEF com a utilização de radiação UV artificial resulta em custos adicionais na operação. Por isso, pesquisas que envolvem incidência de UV de fonte natural, como a luz do sol, precisam ser realizadas, especialmente com a utilização do fotoânodo ntTiO₂AD.

Estudos do CE nas condições ótimas indicaram um valor mínimo em 30 minutos de operação com 8,92 KW h kg COT⁻¹ seguido de um aumento gradual após 60 minutos até 61,09 KW h kg COT⁻¹ em 120 minutos de eletrólise. Esse comportamento está associado com a formação de produtos de degradação do corante AM que são recalcitrantes ao processo EF e com a perda da autodopagem do ânodo ntTiO₂AD, observado pelo aumento do potencial durante os tempos finais de tratamento. Quanto à ECM, foi observado um valor máximo em 10 minutos de eletrólise, com 32,12% seguido de uma queda da eficiência após 30 minutos até um valor de 5,29% em 120 minutos.

REFERÊNCIAS

_____. **Ficha de Identificação de Segurança de Produtos Químicos**. FISPQ. Azul de Metileno, 2003. Disponível em: <<https://www.oswaldocruz.br/download/fichas/Azul%20de%20metileno2003.pdf>> Acesso: 1 mai 2021.

_____. **Safety Data Sheet**. SDS. Methylene blue, 2019. Disponível em: <<http://www.labchem.com/tools/msds/msds/LC16850.pdf>> Acesso: 2 mai 2021.

ABIT. Associação Brasileira da Indústria e de Confecção. **Dados gerais do setor referentes a 2019 (atualizados em dezembro de 2020)**. 2020. Disponível em: <<https://www.abit.org.br/cont/perfil-do-setor>>. Acesso em 14 janeiro 2021.

ABIT. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA TÊXTIL E DE CONFECÇÃO. **Agenda de Competitividade da Indústria Têxtil de Confecção Brasileira 2015-2018**. 2015 Disponível em: <https://www.abit.org.br/adm/Ar-quivo/Publicacao/120429.pdf>. Acesso 31 mai 2021.

ALMEIDA, L. C. et al. Solar photoelectro-Fenton degradation of paracetamol using a flow plant with a Pt/air-diffusion cell coupled with a compound parabolic collector: Process optimization by response surface methodology. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 103, n. 1–2, p. 21–30, 2011.

ALMEIDA, L. C. **Otimização do processo de mineralização de compostos orgânicos utilizando sistemas eletro-Fenton e fotoeletro Fenton por irradiação UV artificial e solar**. 2011. Tese (Doutorado em Físico-química). Universidade Federal de São Carlos. São Carlos, 2011.

ALMEIDA, L. C.; ZANONI, M. V. B. Decoration of Ti/TiO₂ nanotubes with Pt nanoparticles for enhanced UV-Vis light absorption in photoelectrocatalytic process. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 25, n. 3, p. 579–588, 2014.

ALMEIDA, L. C. et al. Photoelectrocatalytic/photoelectro-Fenton coupling system using a nanostructured photoanode for the oxidation of a textile dye: Kinetics study and oxidation pathway. **Chemosphere**, v. 136, p. 63–71, 2015.

ALVES, D.; CARVALHO, J. Cinzas de carvão: estudo cinético e análise de isotermas de equilíbrio. **Periódico Tchê Química**. 6, 12, p. 25–32, 2009.

AMARAL, M. C. et al. Industrial textile recycling and reuse in Brazil: case study and considerations concerning the circular economy. **Gest. Prod**, 3, 431–443, 2018.

ANA. Agência Nacional de Águas e Saneamento Básico. **Quase metade da água usada na agricultura é desperdiçada**. 2019. Disponível em: <https://www.ana.gov.br/noticias-antigas/quase-metade-da-a-gua-usada-na-agricultura-a-c.2019-03-15.2354987174#wrapper>. Acesso em: 2 nov. 2020.

ANA. Agência Nacional de Águas. **Manual de usos consuntivos da água no Brasil**. Brasília: ANA, 2019.

APHA. American Public Health Association. **Standard Methods for the examination of**

water and wastewater. 23 ed. Washington: APHA, 2017.

ASSOCIAÇÃO O ECO - OECO. **Pesquisa mostra avanço na consciência ambiental do brasileiro**. 2012. Disponível em: <https://www.oeco.org.br/noticias/26360-pesquisa-mostra-avanco-na-consciencia-ambiental-do-brasileiro/>. Acesso em: 8 jul 2021.

AZEVEDO, C. C J.; OLIVEIRA, R.; ROCHA, P. S.; MOURA, D. S.; TIANWEN, A.; GRISOLIA, C. K.; UMBUZEIRO, G. A.; MONTAGNER, C. C. Auramine dyes induce toxic effects to aquatic organisms from different trophic levels : an application of predicted non-effect concentration (PNEC). **Environ Sci Pollut Res**. v. 1500, p. 1866–1877, 2021.

BABUPONNUSAMI, A.; MUTHUKUMAR, K. A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 2, n. 1, p. 557–572, 2014.

BASTIAN, E. Y. O. Guia técnico ambiental da indústria têxtil. **Sistema FIEMG**, 65 p., 2014.

BERNETH, H. Azine dyes. *In: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2008 p. 475–514.

BESSEGATO, G. G. et al. Self-doped TiO₂ nanotube electrodes: A powerful tool as a sensor platform for electroanalytical applications. **Electrochimica Acta**, v. 235, p. 527–533, 2017.

BOJADZIC, D.; ALCAZAR, O.; BUCHWALD, P. Methylene Blue Inhibits the SARS-CoV-2 Spike–ACE2 Protein-Protein Interaction—a Mechanism that can Contribute to its Antiviral Activity Against COVID-19. **Frontiers in Pharmacology**, v. 11, n. January, p. 1–9, 2021.

BOKARE, A. D.; CHOI, W. Review of iron-free Fenton-like systems for activating H₂O₂ in advanced oxidation processes. **Journal of Hazardous Materials**, v. 275, p. 121–135, 2014.

BOOTH, G.; CORBETT, J. O. H. N. F. The Chemistry of Synthetic Dyes. **The Chemistry of Synthetic Dyes**, 1972.

BOTELHO, R. G.; ALVES, P. A T; MARANHO, L.; MONTEIRO, S. H.; SOISA, B. I; A; AVELAR, D. S.; TORNISIELO, V. K. Prós e contras da aplicação de pesticidas na aquicultura. **Visão Agrícola**, Piracicaba, v. 8, n. 11, p. 45-48, 2012.

BRAILE, P.M.; CAVALCANTE, J.E.W.A., **Manual de Tratamento de Águas Residuárias Industriais**, CETESB - Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental do Estado de São Paulo, São Paulo, 1979.

BRASIL. Agência de Vigilância Sanitária. **Resolução nº 899, de 29 de maio de 2003**. Brasília: Agência de Vigilância Sanitária, 2003. Disponível em: https://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/anvisa/2003/res0899_29_05_2003.html. Acesso: 6 jul 2021.

BRASIL. Associação Brasileira de Normas Técnicas. Norma Brasileira 14725-2. **Produtos químicos** — Informações sobre segurança, saúde e meio ambiente Parte 2: Sistema de classificação de perigo. Rio de Janeiro> ABNT. Disponível em: < <https://www.abntcatalogo.com.br/norma.aspx?ID=418238#:~:text=Objetivo%20%3A,huma na%20e%20ao%20meio%20ambiente.>> Acesso: 1 mai 2021.

BRASIL. Caixa. Gerência Nacional Sustentabilidade e Responsabilidade Socioambiental. **Guias de diretrizes socioambientais: indústria têxtil**. 2018. Disponível em: <https://www.caixa.gov.br/Downloads/Guias-Socioambientais-Caixa/GUIA_Textil.pdf>. Acesso em 14 janeiro 2021.

BRASIL. Ministério do Desenvolvimento Regional. Secretaria Nacional de Saneamento. **Sistema Nacional de Informações sobre Saneamento nº 24**. Diagnóstico dos Serviços de Água e Esgotos, 2018. Brasília, DF, 2019.

BRASIL. Ministério do meio ambiente. **Ciclo hidrológico**. (s/ data). Disponível em: <<http://www.mma.gov.br>. Acesso: 16 dezembro 2020.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resolução nº 357, de 17 de março de 2005**. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Brasília: Ministério do Meio Ambiente. 2005. Disponível em: <http://www2.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=459>. Acesso: 8 jun 2021.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011**. Dispõe sobre condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução nº 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente. Brasília: Ministério do Meio Ambiente. 2011. Disponível em: <http://www2.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646>. Acesso: 12 jun 2021.

BRAUN, A. M.; OLIVEROS, E. How to evaluate photochemical methods for water treatment. **Wat. Sci. Tech.** 35, 4, p. 17-23, 1997.

BRILLAS, E. A review on the photoelectro-Fenton process as efficient electrochemical advanced oxidation for wastewater remediation. Treatment with UV light, sunlight, and coupling with conventional and other photo-assisted advanced technologies. **Chemosphere**, v. 250, p. 126198, 2020.

BRILLAS, E. et al. Degradation of the herbicide 2,4-DP by anodic oxidation, electro-Fenton and photoelectron-Fenton using platinum and boron-doped diamond anodes. **Chemosphere**, v. 68: 199, 2007.

BRILLAS, E. et al. Mineralization of paracetamol in aqueous medium by anodic oxidation with a boron-doped diamond electrode. **Chemosphere**, v. 58, n. 4, p. 399–406, 2005.

BRILLAS, E.; SIRÉS, I.; OTURAN, M. A. Electro-fenton process and related electrochemical technologies based on fenton's reaction chemistry. **Chemical Reviews**, v. 109, n. 12, p. 6570–6631, 2009.

BRITO, L. T. L. et al. **Potencialidades da água de chuva no Semi-Árido brasileiro**. Petrolina: Embrapa Semi-Árido, 2007.

BULLON, J. et al. Manufacturing processes in the textile industry. Expert Systems for fabrics production. **Adcaij: Advances in Distributed Computing and Artificial Intelligence Journal**, 2017.

BUXTON, G. V.; GREENSTOCK, C. L.; HELMAN, W. P.; & ROSS, A. B. Critical Review

- of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals ($\cdot\text{OH}/\cdot\text{O}^-$) in Aqueous Solution. **Journal of Physical and Chemical**. 1988.
- CARDOSO, J. C.; BESSEGATO, G. G.; ZANONI, M. V. B. Análise crítica dos processos empregados no tratamento de efluentes têxteis. In: , ZANONI, M. V. B.; YANAMAKA, H. **Corantes: Caracterização química, toxicológica, métodos de detecção e tratamento**. 1 Ed. São Paulo: Cultura Acadêmica, 2016.
- CARNEIRO, P. A.; FUGIVARA, C.S .; NOGUEIRO, R. F. O.; BORALLE, N.; ZANONI, M. V. B. A comparative study on chemical and electrochemical degradation of reactive blue 4 dye. **Portugaliae Electrochimica Acta**, v. 21. p. 49-67, 2003.
- CHATWAL, G, R. **Synthetic Dyes**. Himalaya Publishing House, 2009.
- CHEQUER, F. M. D.; DORTA, D. J.; OLIVEIRA, D. P. Azo dyes and their metabolites: does the discharge of the azo dye into water bodies represent human and ecological risks? In: HAUSER, P. J. (Ed.). **Advances in Treating Textile Effluent**. Rijeka: InTeck, p. 27-48, 2011.
- CHOUDHURY, A. K. R. Eco-friendly dyes and dyeing. **Advanced Materials and Technologies for Environmental Applications**. p. 145 – 176. 2018.
- CHRISTIE, R. M. *Colour chemistry*. United Kingdom: Royal Society of Chemistry, 2001.
- COINDS. Comprehensive industry documents series on textile industry. **Central Pollution Control Board**, India v. 59, 1999–2000.
- COLADES, et al., G. Application of mathematical modeling and electrochemical iron dosing strategies to improve the treatment performance of the electro-Fenton process. **Journal of Cleaner Production**, 2018.
- COMNINELLIS, C. Electrocatalysis in the electrochemical conversion/combustion of organic pollutants for waste water treatment. **Electrochimica Acta**, v. 39, n. 11–12, p. 1857–1862, 1994.
- COPACIU, F., OPRIS, O., COMAN, V., RISTOIU, D., NIINEMETS, Ü., COPOLOVICI, L. Diffuse water pollution by anthraquinone and azo dyes in environment importantly alters foliage volatiles, carotenoids and physiology in wheat (*Triticum aestivum*). **Water, Air, and Soil Pollution**, 224(3), 1478, 2013.
- COSTA, S. R. da.; MONTEIRO, M. da C., SILVA JÚNIOR, F. M. R. da.; SANDRINI, J. Z. Methylene blue toxicity in zebrafish cell line is dependent on light exposure. **Cell Biology International**, 40. 8, p. 895–905, 2016.
- DIAS, J. et al. Reciclagem de efluentes no processo de tingimento sintético em uma indústria têxtil: estudo de caso. **E-tech: tecnologias para competitividade industrial**, 6, 98–112, 2013.
- DIB, E. et al. Corantes vitais em cromovitrectomia. **Arquivos Brasileiros de Oftalmologia**, v. 72, n. 6, p. 845–850, 2009.
- DIVYAPRIYA, G.; NAMBI, I.; SENTHILNATHAN, J. Ferrocene functionalized graphene based electrode for the electro-Fenton oxidation of ciprofloxacin. **Chemosphere**, v. 209, p.

113–123, 2018.

FERREIRA, M. B. et al. Coupling of anodic oxidation and soil remediation processes: A review. **Materials**, v. 13, n. 19, p. 1–24, 2020.

FIERZ-DAVID, H. E.; BLANGEY, L. **Fundamental process of dye chemistry**. New York: Interscience publishers, 1949.

GANIYU, S.O. et al. Renewable energies driven electrochemical wastewater/soil decontamination technologies: A critical review of fundamental concepts and applications. **Appl. Catal. B Environ.**, 270, 118857, 2020

GARCIA-SEGURA, S. et al. Comparative degradation of the diazo dye Direct Yellow 4 by electro-Fenton, photoelectro-Fenton and photo-assisted electro-Fenton. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 681, p. 36–43, 2012.

GARCIA-SEGURA, S. et al. Solar photoelectro-Fenton degradation of the herbicide 4-chloro-2-methylphenoxyacetic acid optimized by response surface methodology. **Journal of Hazardous Materials**, v. 194, p. 109–118, 2011.

GARCIA-SEGURA, S.; BRILLAS, E. Applied photoelectrocatalysis on the degradation of organic pollutants in wastewaters. “**Journal of Photochemistry & Photobiology, C: Photochemistry Reviews**”, v. 31, p. 1–35, 2017.

GARRIDO-RAMÍREZ, et al., Clays and oxide minerals as catalysts and nanocatalysts in Fenton-like reactions – a review, **Appl. Clay Sci**, v. 47, p. 182–192, 2010.

GHODBANE, H.; HAMD AOUI, O. Decolorization of anthraquinonic dye, C.I. acid blue 25, in aqueous solution by direct UV irradiation, UV/H₂O₂ and UV/Fe (II) processes. **Chemical Engineering Journal**, v. 160, p. 226-231, 2010.

GOMES, A. S. et al. **A água**: distribuição, regulamentação e uso na agricultura, com ênfase ao arroz irrigado. Pelotas: Embrapa Clima Temperado, 2008.

GOMES, E. C. C. et al. Synthesis of bifunctional mesoporous silica spheres as potential adsorbent for ions in solution. **Chemical Engineering Journal**, 214, 27-33, 2013.

GOMI, N. et al. Degradation of the synthetic dye amaranth by the fungus *Bjerkandera adusta* Dec 1: Inference of the degradation pathway from an analysis of decolorized products. **Biodegradation**, 22, 6, p. 1239–1245, 2011.

GRIMES C.A.; MOR G.K. **TiO₂ nanotube arrays**: synthesis, properties, and applications. Springer: New York, 2009.

GUELFY, D. R. V. et al. Degradation of herbicide S-metolachlor by electrochemical AOPs using a boron-doped diamond anode. **Catalysis Today**, v. 313, n. October, p. 182–188, 2018.

GUPTA, V. K.; SUHAS. Application of low-cost adsorbents for dye removal – A review. **J. Environ. Manage.**, 90, 2313. 2009.

GÜRSES, A. et al. **Dyes and pigments**. SpringerBriefs in Green Chemistry for Sustainability: 2016. E-book. ISSN 978-3-319-33892-7. Disponível em:

<<https://www.springer.com/series/10045>> Acesso: 6 março 2021.

GUTTMANN P.; EHRLICH P. Über die Wirkung des Methylenblau bei Malaria. **Berlin Klin Woch.** 28, 1891. p. 953–956.

H. SHEMER, K.G. LINDEN, Degradation and by-product formation of diazinon in water during UV and UV/H₂O₂ treatment, **J. Hazard. Mater.**, v.136, p. 553–559, 2006.

HABEEB MOHAMED, V. B.; ARUNPRASATH, R.; PURUSOTHAMAN, G. Biological treatment of azo dyes on effluent by *Neurospora* sp isolated and adopted from dye contaminated site. **Journal of the Textile Institute**, 111, 9, p. 1239–1245, 2020.

HE, H.; ZHOU, Z. Electro-fenton process for water and wastewater treatment. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 47, n. 21, p. 2100–2131, 2017.

HUANG, C. P.; DONG, C.; TANG, Z. Advanced chemical oxidation: Its present role and potential future in hazardous waste treatment. **Waste Management**, v. 13, n. 5–7, p. 361–377, 1993.

HUANG, F. et al. Analysis of the degradation mechanism of methylene blue by atmospheric pressure dielectric barrier discharge plasma. **Chemical Engineering Journal**, v. 162, n. 1, p. 250–256, 2010.

IMPERT, O. et al. Kinetics and mechanism of a fast leuco-methylene blue oxidation by copper(ii)–halide species in acidic aqueous media. **Journal of the Chemical Society. Dalton Transactions**, v. 3, n. 3, p. 348–353, 2003.

ISLAM, M.; MOSTAFA, M. Textile Dyeing Effluents and Environment Concerns - A Review. **Journal of Environmental Science and Natural Resources**, v. 11, n. 1–2, p. 131–144, 2019.

ISMAIL, S. A.; ANG, W. L.; MOHAMMAD, A. W. Electro-Fenton technology for wastewater treatment: A bibliometric analysis of current research trends, future perspectives and energy consumption analysis. **Journal of Water Process Engineering**, v. 40, n. February, 2021.

JANZEN, E.; KOTAKE, Y.; RANDALLD, H. Stabilities of hydroxyl radical spin adducts of PBN-type spin traps. **Free Radical Biology and Medicine**, 12(2), 169–173, 1992.

JINKINGS, I. **Reestruturação produtiva e emprego na indústria têxtil catarinense**. 2002. 112 p. Dissertação (Mestrado em Sociologia Aplicada) – Universidade Federal de Santa Catarina, Santa Catarina, Florianópolis, 2002.

JOSHI, M.; BANSAL, R.; PURWAR, R. Colour removal from textile effluents. **Indian Journal of Fibre & Textile Research**, 29, 239–359, 2004.

KHAN, S., & MALIK, A. Toxicity evaluation of textile effluents and role of native soil bacterium in biodegradation of a textile dye. **Environmental Science and Pollution Research - International**, 25(5), p. 4446–4458, 2018.

KHATRI, I.; SINGH, S.; GARG, A. Performance of electro-Fenton process for phenol removal using Iron electrodes and activated carbon. **Journal of Environmental Chemical**

Engineering, v. 6, n. 6, p. 7368–7376, 2018.

KING, P. L.; STAGER, L. E. **Life in Biblical Israel**. Kentucky; Westminster John Knox Press, 2002.

KON, A.; et al. Transformações da Indústria Têxtil Brasileira: a Transição para a Modernização. **Revista de Economia Mackenzie**. 3, 3, 11-34. 2005.

LABIADH, L.; AMMAR, S.; KAMALI, A. R. Oxidation/mineralization of AO7 by electro-Fenton process using chalcopyrite as the heterogeneous source of iron and copper catalysts with enhanced degradation activity and reusability. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 853, p. 113532, 2019.

LAMAS, W. Q. et al. Reuse of Wastewater From Polyester Fibres Dyeing Process By Thermal Fixation With Dye Acid Base: Case Study in a Brazilian Auto Parts Facility. **Revista de Engenharia Térmica**, 8, 2, 42, 2009.

LCPC. Lebanese Cleaner Production Center. **Cleaner Production**: guide for textile industries. Beirute, 2010.

LEÃO, M. D. et al. **Controle ambiental na indústria têxtil**: acabamento de malhas. 1 Ed. Projeto Minas Ambiente. Belo Horizonte: Editora Segrac, 2002.

LI, D. et al. A cost-effective Electro-Fenton process with graphite felt electrode aeration for degradation of dimethyl phthalate: Enhanced generation of H₂O₂ and iron recycling that simultaneously regenerates the electrode. **Chemical Engineering Journal**, v. 394, n. February, p. 125033, 2020.

LI, D. et al. Enhancement of the electro-Fenton degradation of organic contaminant by accelerating Fe³⁺/Fe²⁺ cycle using hydroxylamine. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 105, p. 405–413, 2022.

LI, P. et al. An efficient and energy saving approach to photocatalytic degradation of opaque high-chroma methylene blue wastewater by electrocatalytic pre-oxidation. **Dyes and Pigments**, v. 92, n. 3, p. 923–928, 2012

LI, S.Q. et al. Application of response surface methodology to the advanced treatment of biologically stabilized landfill leachate using Fenton's reagent, **Waste Manage.** v. 30, p. 2122–2129, 2010.

LIAO, W. et al. Electrochemically self-doped tio₂ nanotube arrays for efficient visible light photoelectrocatalytic degradation of contaminants. **Electrochimica Acta**, v. 136, p. 310–317, 2014.

LINDAN.; et al. First-principles spin-polarized calculations on the reduced and reconstructed TiO₂ 110 surface. **Phys. Rev. B**. v. 55, n. 23, p. 919- 927, 1997.

MACAK, J. M. et al. Filling of TiO₂ nanotubes by self-doping and electrodeposition. **Advanced Materials**, v. 19, n. 19, p. 3027–3031, 2007.

MAHAPATRA, N. N. **Textile dyes**. CRC Press, 2016.

- MAMERI, Y. et al. Heterogeneous photodegradation of paracetamol using Goethite/H₂O₂ and Goethite/oxalic acid systems under artificial and natural light. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 315, p. 129–137, 2016.
- MANIVASAKAM, N. **Treatment of textile processing effluents**. EUA: Chemical Publishing Company, 2013.
- MANUAL MERCK. Disponível em; < <https://www.rsc.org/Merck-Index/>> Acesso: 1 mai 2021.
- MARTÍNEZ-HUITLE, C. A.; ANDRADE, L. S. Eletrocatalysis in wastewater treatment: recent mechanism advances. **Quím Nova**, v. 34, n. 5, p. 850–858, 2011.
- MCKAY, G.; PORTER, J. F.; FRASAD, G. R. The removal of dye colors from aqueous solution by adsorption on low-cost materials. **Water, Air Soil, Pollut.** 114, 423, 1999.
- MELGOZA D.; HERNANDEZ-RAM, A.; PERALTA-HERNANDEZ, J. M. Comparative efficiencies of the decolourisation of Methylene Blue using Fenton's and photo-Fenton's reactions. **Photochem. Photobiol. Sci.**, v. 8, p. 596–599, 2009.
- MO, C.; WEI, H.; WANG, T. Fabrication of a self-doped TiO₂ nanotube array electrode for electrochemical degradation of methyl orange. **Journal of the Chinese Chemical Society**, v. 66, n. 7, p. 740–747, 2019.
- MOREIRA, F. C. et al. Electrochemical advanced oxidation processes: A review on their application to synthetic and real wastewaters. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 202, p. 217–261, 2017.
- MYERS, R. H.; MONTGOMERY, D. C. **Response Surface Methodology**, 2^a ed., New York, Wiley, 2002. 824 p.
- NASCIMENTO, R. F.; LIMA, A. C. A L.; VIDAL, C. B.; MELO, D. Q.; RAULINO, G. S. C. **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. Fortaleza: : Imprensa Universitária, 2014.
- NEYENS, E.; BAEYENS, J. A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique. **Journal of Hazardous Materials B98**, v. 98, p. 33–50, 2003.
- NIDHEESH, P. V.; GANDHIMATHI, R. Trends in electro-Fenton process for water and wastewater treatment: An overview. **Desalination**, v. 299, p. 1–15, 2012.
- NIDHEESH, P. V.; ZHOU, M.; OTURAN, M. A. An overview on the removal of synthetic dyes from water by electrochemical advanced oxidation processes. **Chemosphere**, v. 197, p. 210–227, 2018.
- NOGUEIRA, R. F. P.; SILVA, M. R. A.; TROVÓ, A. G. Influence of the iron source on the solar photo-Fenton degradation of different classes of organic compounds. **Solar Energy**, v. 79, n. 4, p. 384–392, 2005.
- NQOMBOLO, A.; MPUPA, A.; MOUTLOALI R. M.; NOMNGONGO, P. N. Wastewater Treatment Using Membrane Technology *In*: UDDIN, F. YONAR, T. **Wastewater and Water Quality**. IntechOpen: 2018. E-book. ISBN: 78-1-78923-621-7. Disponível em:

<https://www.intechopen.com/books/wastewater-and-water-quality>. Acesso: 15 jun 2021.

NTP. National Toxicology Program. Toxicology and carcinogenesis studies of methylene blue trihydrate (Cas No. 7220-79-3) in F344/N rats and B6C3F1 mice (gavage studies). **Natl Toxicol Program Tech** 540: p.1-224. 2008.

OHLOW, M. J.; MOOSMANN, B. Phenothiazine: The seven lives of pharmacology's first lead structure. **Drug Discovery Today**, v. 16, n. 3–4, p. 119–131, 2011.

OLIVEIRA, G. A. R de., et al. A test battery for assessing the ecotoxic effects of textile dyes. **Chemico-Biological Interactions**, v. 291, n. February, p. 171–179, 2018.

OLIVEIRA, G. et al. **Perdas de Água 2020**: Desafios para disponibilidade hídrica e avanço da eficiência do saneamento básico. São Paulo: Water.org, p. 84, 2020.

OLIVEIRA, M. C. et al. Flow injection spectrophotometric system for hydrogen peroxide monitoring in photo-Fenton degradation processes. **Química Nova**, v. 24, n. 2, p. 188–190, 2001.

OTURAN, M. A.; AARON, J. J. Advanced oxidation processes in water/wastewater treatment: Principles and applications. A review. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 44, n. 23, p. 2577–2641, 2014.

ÖZCAN, A. A.; ÖZCAN, A. Investigation of applicability of Electro-Fenton method for the mineralization of naphthol blue black in water. **Chemosphere**, v. 202, p. 618–625, 2018.

PANIZZA, M.; CERISOLA, G. Direct and mediated anodic oxidation of organic pollutants. **Chemical Reviews**, v. 109, n. 12, p. 6541–6569, 2009.

PARANÁ. Secretaria Estadual do Meio Ambiente e Recursos Hídricos. Conselho Estadual do Meio Ambiente. **Resolução nº 81, de 19 de outubro de 2010**. Dispõe sobre Critérios e Padrões de ecotoxicidade para o Controle de Efluentes Líquidos lançados em águas superficiais no Estado do Paraná. Paraná: Secretaria Estadual do Meio Ambiente e Recursos Hídricos. 2010. Disponível em: <http://www.iat.pr.gov.br/Pagina/Legislacao>. Acesso: 12 jun 2021.

PARANÁ. Secretaria Estadual do Meio Ambiente e Recursos Hídricos. Conselho Estadual do Meio Ambiente. **Resolução nº 070, de 01 de outubro de 2009**. Dispõe sobre o licenciamento ambiental, estabelece condições e critérios e dá outras providências para Empreendimentos Industriais. Paraná: Secretaria Estadual do Meio Ambiente e Recursos Hídricos. 2010. Disponível em: <http://www.iat.pr.gov.br/Pagina/Legislacao>. Acesso: 12 jun 2021.

PAULINO, T. R.S.; ARAÚJO, R. S.; SALGADO, B. C. B. Estudo de oxidação avançada de corantes básicos via reação Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$). **Eng Sanit Ambient.**, v. 20, n. 3, p. 347–352, 2015.

PEREIRA, L.; ALVES, M. Dyes – environmental impact and remediation. *In*: MALIK, A.; GROHMANN, E. **Environmental protection strategies for sustainable development**. Dordrecht: Springer, 2012.

PEREIRA, L.; ALVES, M. Dyes-environmental impact and remediation. **Environmental Protection Strategies for Sustainable Development**, p. 111–162, 2012.

PIGNATELLO, J. J. et al. Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the Fenton reaction and related chemistry, **Crit. Rev. Env. Sci. Technol.** 36 1–84, 2006.

PRESS, F.; GROTZINGER, J.; SIEVER, R.; JORDAN, T. H. **Para entender a Terra**. 4. ed. Porto Alegre: Bookman, 2006.

QIANG, Z.; CHANG, J. H.; HUANG, C. P. Electrochemical regeneration of Fe²⁺ in Fenton oxidation processes. **Water Research**, v. 37, n. 6, p. 1308–1319, 2003.

QUEIROZ, N. M. P. et al. Removal of the drug procaine from acidic aqueous solutions using a flow reactor with a boron-doped diamond anode. **Separation and Purification Technology**, v. 216, n. December 2018, p. 65–73, 2019.

RAWAT, D.; MISHRA, V.; SHARMA, R. S. Detoxification of azo dyes in the context of environmental processes. **Chemosphere**, 155, p. 591-605, 2016

RIBEIRO, J. P.; et al. Princípios básicos. *In*: NASCIMENTOS, R. F. et al (org.). **Processos oxidativos avançados: fundamentos e aplicações em matrizes ambientais**. Fortaleza: UFC. 2017. p. 11 – 32.

RODRIGUES, H. et al. Evaluation of methylene blue removal by plasma activated palygorskites. **Integrative Medicine Research**, v. 8, n. 6, p. 5432–5442, 2019.

RONDINA, M. A da S., **Degradação do azo corante alaranjado de metila via processo eletro-fenton heterogêneo**. Dissertação (Mestrado em Físico-química). Universidade Estadual de Londrina. Londrina, 2020.

RUTHVEN, D. M. **Principles of Adsorption and Adsorption Process**. New York: John Wiley & Sons, 1984

SARATALE, R. G. et al. Bacterial decolorization and degradation of azo dyes: A review. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, 42(1), 138–157, 2011.

SCIGLIANO, G.; SCIGLIANO, G. A. Methylene blue in covid-19. **Medical Hypotheses**, v. 146, n. November 2020, p. 110455, 2021.

SEIBERT, D. et al. Occurrence, statutory guideline values and removal of contaminants of emerging concern by Electrochemical Advanced Oxidation Processes: A review. **Science of the Total Environment**, v. 748, p. 141527, 2020.

SHANKAR, K. et al. A. Recent advances in the use of TiO₂ nanotube and nanowire arrays for oxidative photoelectrochemistry. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 113, n. 16, p. 6327-6359, 2009.

SHORE, J. **Colorants and auxiliaries: organic chemistry and application properties**. 2. Ed. Bradford: Society of Dyers and Colorists, 2002.

SIRÉS et al., Catalytic behavior of the Fe³⁺ / Fe²⁺ system in the electro-Fenton degradation

- of the antimicrobial chlorophane. **Applied Catalysis B: Environmental** 72 v. 72, p. 382–394, 2007.
- SIRÉS, I. et al. Electrochemical advanced oxidation processes: Today and tomorrow. A review. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 21, n. 14, p. 8336–8367, 2014.
- SKOOG, D. A., et al. Aplicação dos potenciais padrão de eletrodo. *In*: SKOOG, et al., **Fundamentos de Química Analítica**. Thomson: São Paulo, 2006. p.493 – 526.
- SKOUMAL, M.; et al. Electro-Fenton, UVA photoelectro-Fenton and solar photoelectron-Fenton degradation of the drug ibuprofen in acid aqueous medium using platinum and boron-doped diamond anodes. **Electrochim. Acta**, 54. 7, 2077, 2009.
- SOLÍS, M et al. Microbial decolouration of azo dyes: a review. **Process Biochemistry**, 47, 12, p. 1723-48. 2012.
- SOTO, P. C. et al. A novel sensing platform based on self-doped TiO₂ nanotubes for methylene blue dye electrochemical monitoring during its electro-Fenton degradation. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 24, n. 8, p. 1951–1959, 2020.
- STECZKO, J; ASH, S. R; NIVENS D. E.; BREWER L.; WINGER, R. K. Microbial inactivation properties of a new antimicrobial / antithrombotic catheter lock solution (citrate / methylene blue / parabens). **Nephrology Dialysis Transplantation**. 24, 6, p. 1937–1945, 2009 .
- SUN W.; LEE S., et al. Attenuation of synaptic toxicity and MARK4/PAR1-mediated Tau phosphorylation by methylene blue for Alzheimer’s disease treatment. **Scientific Reports**, v. 6, n. March 2015, p. 1–10, 2016.
- SUN, Y; PIGNATELLO, J.J. Photochemical Reactions Involved in the Total Mineralization of 2,4-D by Fe³⁺/H₂O₂/UV. **Environ. Sci. Technol.**, v. 27, p. 304-310, 1993.
- TEIXEIRA, W. et al. **Decifrando a Terra**. 2 ed. São Paulo: Companhia Editora Nacional, 2009.
- TENG, X. et al. Performance and mechanism of methylene blue degradation by an electrochemical process. **RSC Advances**, v. 10, n. 41, p. 24712–24720, 2020.
- THIRUGNANASAMBANDHAM, K.; SIVAKUMAR, V. Optimization of treatment of grey wastewater using Electro-Fenton technique – Modeling and validation. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 95, p. 60–68, 2015.
- TOMÉ, V; D.; FORT, M. C. **Protocolo de análise de carbono dissolvido nos corpos de água superficiais e o princípio de funcionamento do TOC SHIMADZU TOC VCPH/CPN**. São José dos Pinhas: Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais – INPE, 2013.
- TRANSPARENCY MARKET RESEARCH. **Methylene Blue Market**. Global Industry Analysis, Size, Share, Growth Trends, and Forecasts, 2020 – 2031. Disponível em: <https://www.wboc.com/story/43753290/methylene-blue-market-size-is-expected-to-grow-with-a-cagr-of-50-globally-with-top-countries-data-analysis-and-forecast-2021dash2027>. Acesso em: 18 mai. 2021.

UDDIN, F. Introductory Chapter: textile manufacturing processes. *In*: UDDIN, F. **Textile Manufacturing Processes**. IntechOpen: 2019. E-book. ISBN: 978-1-78985-106-9. Disponível em: <<https://www.intechopen.com/books/textile-manufacturing-processes>>. Acesso: 18 janeiro 2021.

UN. United Nations - Water. Relatório mundial as Nações Unidas sobre o desenvolvimento dos recursos hídricos 2018. **Soluções baseadas na natureza para a gestão da água**. 2018. Disponível em: https://unesdoc.unesco.org/ark:/48223/pf0000261594_por?posInSet=1&queryId=93a86e06-4ca1-40bc-85e9-bd0a6d1b2b3f. Acesso em: 6 novembro de 2020.

UN. United Nations -Water. Relatório mundial as Nações Unidas sobre o desenvolvimento dos recursos hídricos 2020. **Água e mudança climática**. 2020. Disponível em: https://unesdoc.unesco.org/ark:/48223/pf0000372882_por?fbclid=IwAR0yBI24uVUHZp5Gm4pLws8vYjRmdq4AX282A-aUfcpyXtYjC8olwrON4JA. Acesso em: 6 novembro 2020.

UN. United Nations -Water. **Leaving no one behind**. 2019a. Disponível em: <https://www.unwater.org/publications/world-water-development-report-2019/>. Acesso em: 4 agosto 2020.

UN. United Nations. The Right to Water, **Fact Sheet** nº 35. UN Office of the High Commissioner for Human Rights (OHCHR), 2010. Disponível em: <https://www.refworld.org/docid/4ca45fed2.html>. Acesso em: 11 agosto 2020.

UN. United Nations. **World Population Prospects 2019**, 2019b. Disponível em: <https://population.un.org/wpp/>. Acesso em: 22 outubro 2020.

USEPA. UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. Aerobic and anaerobic treatment of C.I. Disperse Blue 79. **United States Environmental Protection Agency**,1990.

VACCHI, F. I. et al. Ecotoxicidade de corantes para organismos aquáticos. *In*: ZANONI, M. V. B.; YANAMAKA, H. **Corantes**: Caracterização química, toxicológica, métodos de detecção e tratamento. 1 Ed. São Paulo: Cultura Acadêmica, 2016.

VICTORIO, C. J. **Planeta água morrendo de sede**: uma visão analítica na metodologia do uso e abuso dos recursos hídricos. Porto Alegre: EDIPUCRS, 2007.

VIGIL, K. M. **Clean water**. An introduction to water quality and water pollution control. 2. ed. Corvallis: Oregon State University Press, 2003.

WALSH, F.; READE, G. Design and performance of electrochemical reactors for efficient synthesis and environmental treatment. Part 1. Electrode geometry and figures of merit. **The Analyst**, v. 119, n. 5, p. 791–796, 1994.

WANG, et al., COD removal from real dyeing wastewater by electro-Fenton technology using an activated carbon fiber cathode. **Desalination**. 253. 129–134, 2010.

WANG, J.; YANG, P.; HUANG, B. Self-doped TiO_{2-x} nanowires with enhanced photocatalytic activity: Facile synthesis and effects of the Ti³⁺. **Applied Surface Science**, v. 356, p. 391–398, 2015.

- WANG.; et al. Treatment of organic wastewater by a synergic electrocatalysis process with Ti^{3+} self-doped TiO_2 nanotube arrays electrode as both cathode and anode. **Journal of Hazardous Materials**, v. 424, Part D, 2021.
- WILL, I. B. S. et al. Photo-Fenton degradation of wastewater containing organic compounds in solar reactors. **Separation and Purification Technology**, 34, 1–3, p. 51–57, 2004.
- World Wildlife Fund Brasil – WWF. **Brasileiro quer ficar mais perto do meio ambiente, diz pesquisa**. 2018. Disponível em: <https://www.wwf.org.br/?67242/Pesquisa-WWF-Brasil-e-Ibope-Brasileiro-quer-ficar-mais-perto-da-natureza-mas-acha-que-ela-no-est-sendo-protegida>. Acesso em: 8 jul 2021.
- XIONG, L. BIN et al. Ti^{3+} in the surface of titanium dioxide: Generation, properties and photocatalytic application. **Journal of Nanomaterials**, v. 2012, 2012.
- YASEEN, D. A.; SCHOLZ, M. **Textile dye wastewater characteristics and constituents of synthetic effluents: a critical review**. [s.l.] Springer Berlin Heidelberg, 2019. v. 16
- YONG, W. H.; MATTIA, A. R.; FERRARO, M. J. Comparison of Fecal Lactoferrin Latex Agglutination Assay and Methylene Blue Microscopy for Detection of Fecal Leukocytes in Clostridium difficile-Associated Disease. **Journal of Clinical Microbiology**. 32, 5, 1994.
- ZANONI, M. V. B.; YANAMAKA, H. **Corantes: Caracterização química, toxicológica, métodos de detecção e tratamento**. 1 Ed. São Paulo: Cultura Acadêmica, 2016.
- ZHANG F., et al. Study status and progress in wastewater treatment by electro-Fenton method, **Ind. Water Treat**. 24. 9–13, 2004.
- ZHANG, Q. et al. A novel method for the determination of hydrogen peroxide in bleaching effluents by spectroscopy. **BioResources**, v. 8, n. 3, p. 3699–3705, 2013.
- ZHOU, M., YU, Q., LEI, L., BARTON G., Electro-Fenton method for the removal of methyl red in an efficient electrochemical system, **Sep. Purif. Technol**, v. 573, p. 380–387, 2007.
- ZHU, W. D. et al. Enhanced field emission from Ti^{3+} self-doped TiO_2 nanotube arrays synthesized by a facile cathodic reduction process. **Applied Surface Science**, v. 301, p. 525–529, 2014.
- ZHU, X. et al. Optimization of fenton and electro-fenton oxidation of biologically treated coking wastewater using response surface methodology. **Separation and Purification Technology**, v. 81, n. 3, p. 444–450, 2011.
- ZHUO, R.; et al. Decolorization of different dyes by a newly isolated white-rot fungi strain *Ganoderma sp.* En3 and cloning and functional analysis of its laccase gene. **Journal of Hazardous Materials**, v. 192, n. 2, p. 855–873, 2011.
- ZLAMAL, M.; et al. Electrochemically assisted photocatalysis on self-organized TiO_2 nanotubes. **Electrochemistry Communications**, v. 9, n. 12, p. 2822–2826, 2007.
- ZOLLINGER, H. **Color chemistry: syntheses, properties and applications of organic dyes and pigments**. 2 ed. New York: VCH, 1991.