

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE
CENTRO DE TECNOLOGIA
COORDENAÇÃO DO CURSO DE ENGENHARIA QUÍMICA

SUELYA DA SILVA MENDONÇA DE PAIVA

**INFLUÊNCIA DO MATERIAL ANÓDICO NA FORMAÇÃO DE ÍONS PERSULFATO
E MINERALIZAÇÃO DO CORANTE NEGRO DE ERIOCROMO T**

NATAL, RN

2019

SUELYA DA SILVA MENDONÇA DE PAIVA

**INFLUÊNCIA DO MATERIAL ANÓDICO NA FORMAÇÃO DE ÍONS
PERSULFATO E MINERALIZAÇÃO DO CORANTE NEGRO DE ERIOCROMO T**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à
Universidade Federal do Rio Grande do Norte,
como parte dos requisitos para a obtenção do grau
de Engenheira Química.

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Elisama Vieira dos Santos.

NATAL, RN

2019

SUELYA DA SILVA MENDONÇA DE PAIVA

**Influência do material anódico na formação de íons persulfato e
mineralização do corante negro de eriocromo T**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à
Universidade Federal do Rio Grande do Norte,
como parte dos requisitos para a obtenção do grau
de Engenheira Química. Orientadora: Prof.^a Dr.^a
Elisama Vieira dos Santos.

Aprovada em: __/__/__

Prof.^a Dr.^a Elisama Vieira dos Santos
Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN
Orientador (a)

Prof.^a Dr.^a Danyelle Medeiros de Araújo
Universidade do Estado do Rio Grande do Norte - UERN
Membro da Banca

Msc. Mayra Kerolly Sales Monteiro
Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN
Membro da Banca

AGRADECIMENTOS

Agradeço a minha família, pelo suporte e compreensão durante o meu processo de formação acadêmica.

A minha orientadora Elisama Vieira, pela orientação e incentivo ao longo dessa jornada na iniciação científica.

Aos que fazem parte do Laboratório de Eletroquímica Ambiental e Aplicada (LEAA), pelo espaço cedido e pelos conhecimentos compartilhados ao longo da minha trajetória.

Aos meus amigos pela amizade, carinho e apoio durante o meu processo de desenvolvimento pessoal e acadêmico.

A todos vocês, muito obrigada!

RESUMO

A indústria têxtil produz grande quantidade de efluentes durante a lavagem no processo de tingimento, conseqüentemente uma larga quantidade de corante faz parte da sua constituição. Esses resíduos têxteis por sua vez, possuem um elevado potencial de toxicidade e carcinogenicidade para a saúde humana e ambiental, causando interferências em corpos hídricos de forma a inviabilizar a inserção de raios solares no próprio ambiente. Diante desse cenário, diferentes tecnologias vêm sendo investigadas para a remoção de corantes em efluentes, dentre estas os métodos eletroquímicos por apresentarem a vantagem de produção *in situ* de espécies fortemente oxidantes que como os radicais hidroxilas ($\bullet\text{OH}$), espécies de cloro ativo e íons persulfato ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$). Sendo assim, o presente trabalho teve como objetivo investigar a aplicação da Oxidação Eletroquímica, empregando eletrodos anódicos de Diamante Dopado com Boro (DDB) e Platina suportada em Titânio (Pt/Ti) para a remoção do corante Negro de Eriocromo T e a formação *in situ* dos íons persulfato ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$), sob a aplicação das densidades de corrente elétrica de 30 e 60 mA cm⁻² na presença do Sulfato de Sódio (Na_2SO_4). De acordo com os resultados obtidos nos experimentos, o uso dos eletrodos anódicos auxiliou na remoção do corante, entretanto apenas o experimento em que foi empregado o DDB sob a densidade de corrente elétrica de 60 mA cm⁻² conseguiu atingir a degradação completa do contaminante. Isto se deve pelo fato de o DDB ser um eletrodo não-ativo, possuindo assim uma maior eletrogeração dos agentes oxidantes ($\bullet\text{OH}$ e $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$) na superfície anódica, resultando num favorecimento do processo de mineralização completa da matéria orgânica.

Palavras-chave: Efluente Têxtil. Corante. Oxidação Eletroquímica. Eletrodo Anódico.

ABSTRACT

A textile industry produces large amounts of effluents during washing without dyeing process, consequently a large amount of dye is part of its constitution. These textile wastes, in turn, have a high potential for toxicity and carcinogenicity for human and environmental health, causing interference in water bodies of the kind that makes it impossible to insert sunlight into the environment itself. Given this scenario, different technologies have been investigated for the removal of dyes in effluents, among which the electrochemical methods have the advantage of *in situ* production of strongly oxidizing species, such as hydroxyl radicals ($\bullet\text{OH}$), active chlorine species and persulfate ions ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$). Thus, the present work aimed to investigate the application of Electrochemical Oxidation using Boron Doped Diamond (DDB) and Titanium-supported Platinum (Pt / Ti) anodic electrodes for the removal of Eriochrome T black and *in situ* formation. persulfate ions ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$) under the application of electric current densities of 30 and 60 mA / cm² in the presence of sodium sulfate (Na_2SO_4). According to the results obtained in the experiments, the use of anodic electrodes assisted in the removal of the dye, however only the experiment in which the DDB was used under the electric current density of 60 mA cm⁻² was able to achieve the complete degradation of the contaminant. This is due to the fact that DDB is a non-active electrode, thus having a higher electrogeneration of oxidizing agents ($\bullet\text{OH}$ e $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$) on the anodic surface, resulting in a favoring of the complete mineralization process of organic matter.

Keywords: Textile Effluent. Dye. Electrochemical Oxidation. Anode electrode.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 -Cadeia produtiva simplificada da indústria têxtil.....	15
Figura 2 -Estrutura química do negro de eriocromo T.....	17
Figura 3 -Métodos de tratamentos utilizados na remoção de corantes em efluentes têxteis.....	19
Figura 4 -Representação esquemática do processo de Oxidação Eletroquímica (OE) direta (a) e indireta (b) numa superfície anódica.....	21
Figura 5 -Representação da Oxidação Eletroquímica de compostos orgânicos sobre ânodos ativos (reações a, b, c, d) e não-ativos (a, e, f). M representa a superfície do eletrodo (sítio ativo) (a) Descarga de H ₂ O; (b). Formação do superóxido; (c) e (e). Oxidação do composto orgânico (d). reação de evolução de O ₂	22
Figura 6 -Experimento de Oxidação Eletroquímica do corante.	27
Figura 7 -Representação esquemática dos experimentos de Oxidação Eletroquímica. Eletrodos anódico (-) e catódico (+).	28
Figura 8 - Monitoramento da matéria orgânica via DQO das amostras inicial e finais. Condições experimentais: 100mg L ⁻¹ do negro de eriocromo T, Na ₂ SO ₄ (0.1 M) em 25°C.	32
Figura 9 -Eficiência de remoção da cor para empregando eletrodos de DDB e Pt/Ti.	34
Figura 10 - Coloração inicial e ao final dos tratamentos empregando eletrodos anódicos.....	34
Figura 11 - (a)Determinação dos íons persulfato via espectrofotometria UV- Visível. (b) Curva padrão para determinação da equação.....	35

Figura 12 - Análise da concentração de íons persulfato durante a Oxidação Eletroquímica. Condições experimentais: 100mg L ⁻¹ do negro de eriocromo T, Na ₂ SO ₄ (0.1 M) em 25°C.....	36
Figura 13 - Formação de agentes oxidantes durante o processo eletroquímico no eletrodo anódico Diamante Dopado com boro (DDB).	37

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	11
2. OBJETIVOS	13
2.1 Geral.....	13
2.2 Específico.....	13
3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	14
3.1 Indústrias Têxteis.....	14
3.2. Corantes.....	15
3.2.1 Negro de Eriocromo T.....	17
3.3 Impactos Ambientais e Resolução Ambiental.....	18
4. PROCESSOS PARA TRATAMENTOS DE EFLUENTES	19
4.1 Métodos Eletroquímicos.....	20
4.1.1 Oxidação Eletroquímica.....	20
4.1.1.1 Eletrodos Anódicos.....	22
4.1.1.2 Eletrogeração de Agentes Oxidantes.....	25
5. METODOLOGIA	26
5.1 Reagentes e Materiais.....	26
5.2 Montagens do processo de Oxidação Eletroquímica.....	26
5.3 Técnicas Analíticas.....	29
5.3.1 Demanda Química de Oxigênio.....	29
5.3.2 Remoção da cor.....	29
5.3.3 Monitoramento do Persulfato.....	30
5.4 Desempenhos do Processo Eletroquímico.....	30
5.4.1 Eficiência total de corrente, Consumo Energético e Custo.....	31
6. RESULTADOS E DISCUSSÕES	32
6.1 DQO no Efluente durante a Oxidação Eletroquímica.....	32
6.2 Remoções de Cor do Efluente durante o Tratamento Eletroquímico.....	33
6.3 Eletrogeração de Íons Persulfato.....	35
6.4 Análises Energéticas.....	37
7. CONCLUSÃO	39

REFERÊNCIAS.....	40
-------------------------	-----------

1. INTRODUÇÃO

Com o grande avanço da indústria têxtil ao longo dos anos, uma das grandes consequências é a elevada quantidade de resíduos de diferentes estruturas e complexidades, que são descartados de forma incorreta no meio ambiente. Considerando o setor têxtil, este por sua vez necessita de uma grande quantidade de água em seus processos industriais o que resulta na formação de efluentes com uma alta carga de poluentes, pois cerca de 10% dos corantes são perdidos durante o processo de coloração dos tecidos (PEARCE, et al., 2003).

No cenário mundial, os corantes do grupo AZO são os mais empregados na indústria têxtil devido a sua imensa variedade de compostos e aplicações. Estes corantes possuem como características uma baixa solubilidade em água e alta resistência a degradação. Por causa dessa dificuldade em se decompor e a alta descarga de efluentes industriais no meio ambiente, no que se refere a poluição das águas, a legislação ambiental brasileira exige que os efluentes sejam previamente tratados antes do lançamento em corpos de água (BRASIL, 2005), caso contrário a ação é considerada uma infração ambiental, reconhecida na Lei de Crimes Ambientais (MACHADO, 2000).

Dessa forma, se faz necessário o aprimoramento das tecnologias existentes e/ou o estudo e desenvolvimento de novas tecnologias, visando diminuir ou eliminar o lançamento de compostos nocivos no ambiente. Estudos mostram uma crescente notoriedade dos processos eletroquímicos, isto se deve ao fato de ser considerada uma energia limpa (utiliza o elétron como reagente), além disso, possui uma alta eficiência energética e eficácia na remoção de composto orgânicos (MARTÍNEZ-HUITLE; BRILLAS, 2009). Dentre os processos, destaca-se a Oxidação Eletroquímica que atua no tratamento de efluentes e conseqüentemente na remoção da matéria orgânica. Esse processo pode ocorrer por meio do mecanismo direto, quando o processo oxidativo do composto orgânico acontece na superfície do material eletrocatalítico ou de forma indireta, via a ação de mediadores (agentes oxidantes) que são gerados *in situ*. Além de tudo, essa é uma técnica em que o material anódico possui uma grande influência na eficiência da remoção do poluente.

Diante do exposto, o presente trabalho teve como objetivo investigar a aplicação da oxidação eletroquímica empregando eletrodos anódicos de Diamante

Dopado com Boro (DDB) e Platina suportada em Titânio (Pt/Ti) para a remoção do corante negro de Eriocromo T e a formação *in situ* do $S_2O_8^{2-}$.

2. OBJETIVOS

2.1 Geral

Investigar a aplicação da Oxidação Eletroquímica empregando ânodos de Diamante Dopado com Boro (DDB) e Platina suportada em Titânio (Pt/Ti), para a remoção do corante Negro de Eriocromo T assim como monitorar a influência da formação *in situ* dos íons persulfato ($S_2O_8^{2-}$).

2.2 Específico

- Analisar o tratamento do corante Negro de Eriocromo T via Oxidação Eletroquímica Anódica;
- Comparar os tratamentos eletroquímicos em função da variação do eletrodo anódico (DDB e Pt/Ti) e densidade de corrente elétrica (30 e 60 mAcm⁻²);
- Monitorar a eficiência do processo oxidativo via Demanda Química de Oxigênio (DQO) e remoção da cor;
- Estudar a influência da geração de íons persulfato ($S_2O_8^{2-}$) *in situ* no processo de degradação do corante Negro de Eriocromo T;
- Avaliar o desempenho energético do processo eletroquímico via Eficiência total de corrente (ETC), Consumo Energético (CE) e Custo (R\$);

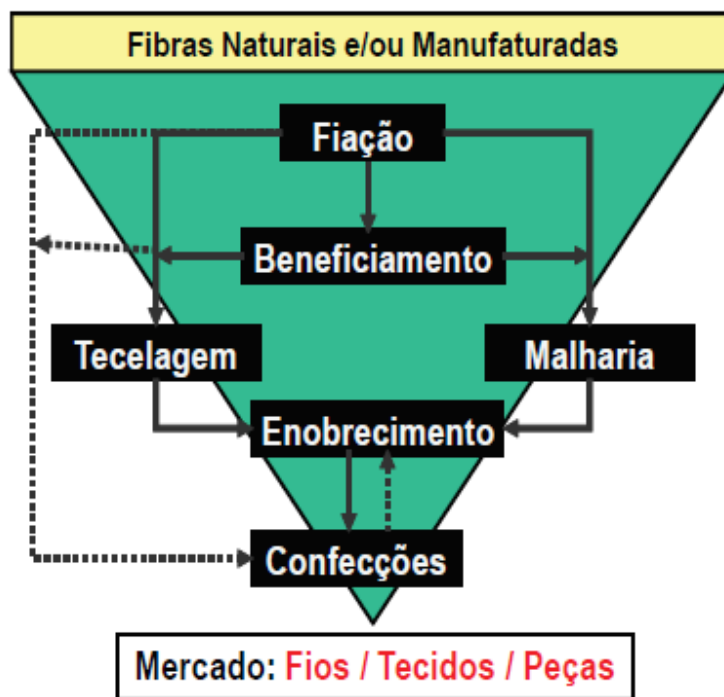
3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 Indústrias Têxteis

A indústria têxtil é uma das maiores produtoras de efluentes contaminados, devido ao elevado volume de água que é utilizado no processo químico. Estima-se que para tingir 1kg de algodão é necessário um consumo de 200 litros de água.

A cadeia produtiva da indústria têxtil (Figura 1) tem como base a Fiação, etapa em que ocorre a formação dos fios usando como matéria-prima as fibras apropriadas. Em seguida, o Beneficiamento é a parte do processo onde ocorre a realização da tinturaria (adição de corantes), estamparia e acabamento final, sendo esta a fase com maior geração de efluentes têxteis. No processo de tinturaria, é fundamental que se tenha um produto final com um alto grau de adsorção, ou seja, que o processo de descoloração do material ocorra com uma maior dificuldade e isto se deve a fatores como tempo, temperatura, pH e adição de auxiliares químicos. Em relação a este último, vale ressaltar a adição de eletrólitos como o sulfato de sódio (Na_2SO_4) e cloreto de sódio (NaCl), que aumentam a força iônica do meio com o objetivo de facilitar a montagem do corante e conseqüentemente diminuir a perda do mesmo após o processo de tingimento (AICÂNTARA; DALTIM, 1996). Dando continuidade ao processo tem-se a etapa do tecimento (tecelagem e malharia), onde ocorre o entrelaçamento de fios para a formação dos tecidos. Seguindo a cadeia produtiva chegamos no enobrecimento etapa em que é realizado o aperfeiçoamento do tecido e por fim temos a confecção, produção do produto final, como vestuários e outros.

Figura 1- Cadeia produtiva simplificada da indústria têxtil.



Fonte: SINDITÊXTIL, 2009.

3.2 Corantes

Essas substâncias são amplamente empregadas em diversas áreas, como nas indústrias de papel, têxtil, alimentício, no curtimento de couro, plásticos, cosméticos, impressão, dentre outros. (MUSTAFA, 2014). São compostos facilmente detectáveis a olho nu em baixas concentrações como em valores próximos de 1 ppm (1 mg/L), fator este positivo na perspectiva de identificação do contaminante, mas um grande problema em ambientes aquáticos, devido a alteração da coloração no meio. Os corantes são substâncias que tem como principal característica a função de dar cor aos materiais, podendo ser fixados a um substrato como tecido, couro, papel e outros. Além disso, possuem uma elevada resistência à degradação, fato este que vem recebendo enorme atenção nos últimos anos na busca de tratamentos cada vez mais eficientes.

No cenário têxtil essas substâncias são classificadas em função do mecanismo de fixação em substrato, sendo agrupadas em: Ácidos, Azo pigmentos,

Básicos ou catiônicos, De enxofre, Diretos, Dispersos e por último em Reativos (GUARATINI; ZANONI, 2000).

- Ácidos: são os corantes que apresentam em sua estrutura molecular grupos ácidos como o grupo ácido sulfônico. São compostos aniônicos, sendo utilizados em fibras nitrogenadas (lã, nylon, seda dentre outros) são exemplos desta classe azina, xetonimina, compostos nitrosos e outros.
- Básicos ou catiônicos: são substâncias que possuem uma baixa fixação em fibras, como exemplo o azul de metileno.
- Azo pigmentos: são compostos que possuem em suas moléculas a ligação AZO (-N=N-), insolúveis em água, e são bastante resistentes à degradação. Usados em fibras celulósicas, são exemplos destes o negro de eriocromo T e o alaranjado de metila.
- De enxofre: são caracterizados como compostos macromoleculares com pontes de polissulfetos (-Sn-), altamente insolúveis em água em suma maioria está associada a tingimentos na cor preta em fibras celulósicas.
- Diretos: são corantes que estabelecem uma ligação covalente com a fibra, solúveis em água e caracterizados por pertencer às classes di, tri e poli - azo.
- Dispersos: são insolúveis em água e usados principalmente em nylon e poliéster.
- Reativos: são corantes que possuem um grupo eletrofílico (reativo) capaz de formar ligação covalente com grupos hidroxila das fibras celulósicas.

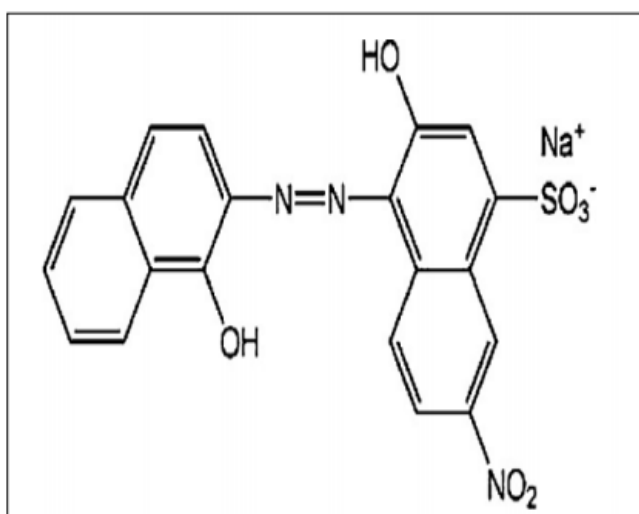
Dentre os corantes orgânicos empregados na indústria, mais de 50% deles fazem parte do grupo AZO, devido a sua grande diversidade (mais de 2000 tipos diferentes desses pigmentos em uso) e conseqüentemente com uma maior produção estimada em cerca de um milhão de toneladas por ano (ELBANNA et al., 2017).

Os corantes AZO são caracterizados pela presença da ligação dupla entre dois átomos de nitrogênio ($R-N=N-R'$), grupo este denominado cromóforo por ser responsável em gerar a cor relacionada ao corante. Além deste, outra estrutura funcional denominada auxocromos está presente, sendo representada pelo grupamento amino (NH_2) ou sulfônico (SO_3H), que por sua vez aumenta a interação entre o corante e a fibra (FORGACS; CSERHÁTI; OROS, 2004).

3.2.1 Negro de Eriocromo T

O negro de eriocromo T ($C_{20}H_{12}N_3O_7SNa$) é considerado um corante azóico aniônico do tipo ácido, ou seja, tem em sua estrutura química (Figura 2) o grupamento $-N=N-$, somando-se a isto possui dois átomos de hidrogênios fenólicos ionizáveis. É um corante na cor preta, amplamente utilizado na indústria têxtil assim com em laboratórios de pesquisa como indicador metalocrômico em titulação complexométrica com EDTA (Ácido etilenodiamino tetra-acético) (LUNA et al, 2013).

Figura 2-Estrutura química do negro de eriocromo T.



Fonte: LUNA et al. (2013).

Devido ao grande uso do corante negro de eriocromo T e a sua elevada resistência a decomposição, vários trabalhos investigados foram executados afim de removê-lo do meio ambiente. Dentre eles, o estudo realizado por Luna et. al (2013) investigou a remoção do corante por meio da adsorção em carvão ativado originado da casca de arroz, alcançando uma eficiência do processo de 93%. Dessa forma, buscam-se rotas de remoção que consigam alcançar a completa degradação do corante de forma limpa e econômica.

3.3 Impactos Ambientais e Resolução Ambiental

Existe uma grande preocupação ambiental relacionada aos efluentes industriais que são descartados em locais impróprios que acabam contaminando os corpos hídricos (rios, lagos, dentre outros) ao seu redor. Isto se deve a composição desse efluente, formado por uma variedade de corantes com estruturas complexas, tóxicas e de difícil biodegradabilidade.

Por sua vez, a presença de compostos em corpos d'água podem atuar como uma barreira para passagem dos raios solares para regiões mais profundo, diminuindo ou até mesmo inibindo o processo fotossintético. Além disso, o excesso de contaminantes pode diminuir o processo de autodepuração, que segundo Sperling (1996) constitui no reajuste do equilíbrio no ambiente aquático por processos naturais após interferências externas, por ações antrópicas ou não, devido o despejo de efluentes, esgoto ou matéria orgânica em corpos hídricos.

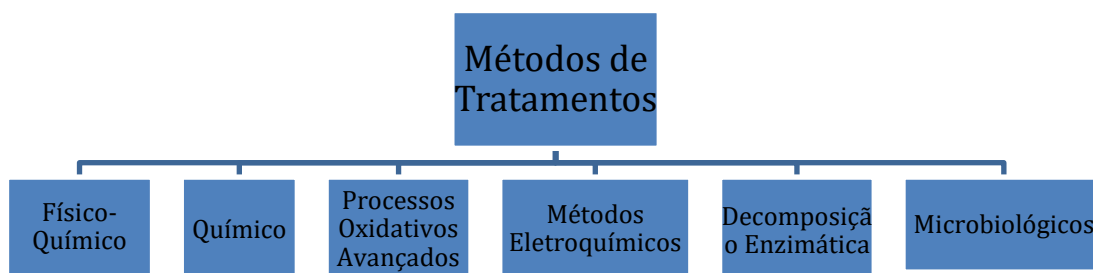
Sendo assim, esse elevado cuidado com o meio ambiente resultou ao longo dos anos a criação de várias normas e regulamentações que geraram grande impacto na indústria de corantes. Com a finalidade de controle e manutenção da qualidade da água, no artigo 34 da Resolução nº 357 do CONAMA de 17 de março de 2005, é estabelecido as condições e padrões de lançamento de efluentes. Dessa forma, o descarte de efluentes contaminados só poderão ser lançados, direto ou indiretamente, após o tratamento, exceto para os efluentes considerados especiais que são destinadas ao consumo humano (BRASIL, 2005).

Com o intuito de complementar e alterar a Resolução nº 357/2005, a Resolução nº 430 do CONAMA de 13 de maio de 2011, adiciona critérios de cobrança aos parâmetros de toxicidade por meios dos órgãos ambientais estaduais (BRASIL, 2011).

4. TRATAMENTOS DE EFLUENTES

Devido ao elevado uso de corantes nas indústrias e seu descarte indevido no meio ambiente, vários estudos foram realizados com o objetivo de degradá-los, dentre eles temos os tratamentos físicos, químicos, os processos oxidativos avançados, decomposição enzimática, métodos eletroquímicos e os processos microbiológicos. Os tratamentos físicos, que são caracterizados por processos de separação e transferência de fases são poucos eficientes na remoção de poluente têxteis, pois apenas atuam na transferência do contaminante em vez da sua completa degradação (FREIRE, et al., 2000). Os métodos mais utilizados na deterioração de compostos orgânicos estão representados na Figura 3.

Figura 3 - Métodos de tratamentos utilizados na remoção de corantes em efluentes têxteis.



Fonte: Adaptado de MARTINEZ-HUITLE; BRILLAS, 2009.

O método físico-químico convencional pode se dar pelo emprego dos processos de adsorção, coagulação, filtração e troca iônica, podendo alcançar resultados eficazes, mas que levam a formação de lodo que por sua vez precisa ser

descartado. No caso do método químico (ozonização e oxidação com íon hipoclorito) e dos processos oxidativos avançados (POAs), a atividade de descoloração dos efluentes é atingida, mas devido ao alto custo operacional acaba sendo limitado o seu uso em larga escala.

No caso dos processos microbiológicos, o seu uso é bastante atraente por sua simplicidade de operação, apesar disso muitos contaminantes de efluentes industriais são resistentes à ação microbiológica, tornando este processo inviável. Em relação ao tratamento via decomposição enzimática que pode ser empregado na remediação de efluentes, se faz necessário um maior estudo no que se refere ao impacto ambiental causado pelo mesmo.

Por fim, o uso dos métodos eletroquímicos vem sendo cada vez mais estudados por se tratar de uma tecnologia alternativa bastante promissora, possui como vantagens a característica de ser um processo limpo devido ao uso do elétron como reagente, tratamento à frio (em baixas temperaturas), possui alta energia de eficiência, é de fácil montagem e controle. Como exemplos desse método temos o processo de Oxidação Eletroquímica (MARTINEZ-HUITLE; BRILLAS, 2009)

4.1 Métodos Eletroquímicos

Os processos eletroquímicos vêm sendo estudados principalmente em meados do século XXI, considerados tecnologias bastante promissoras estão presentes na remediação de efluentes têxteis visando a remoção de corantes. Dentre os tratamentos eletroquímicos pesquisados tem-se a Eletrocoagulação, Redução Eletroquímica, Oxidação Eletroquímica, Eletro-Oxidação Indireta com fortes agentes oxidantes (Eletro - Oxidação com cloro ativado e Eletro - Fenton) e os métodos Eletroquímicos Fotoassistidos (Fotoelétron - Fenton e Fotoeletrocatalise) (MARTINEZ-HUITLE; BRILLAS, 2009). No que se refere ao presente trabalho, foi empregado o processo de Oxidação Eletroquímica.

4.1.1 Oxidação Eletroquímica

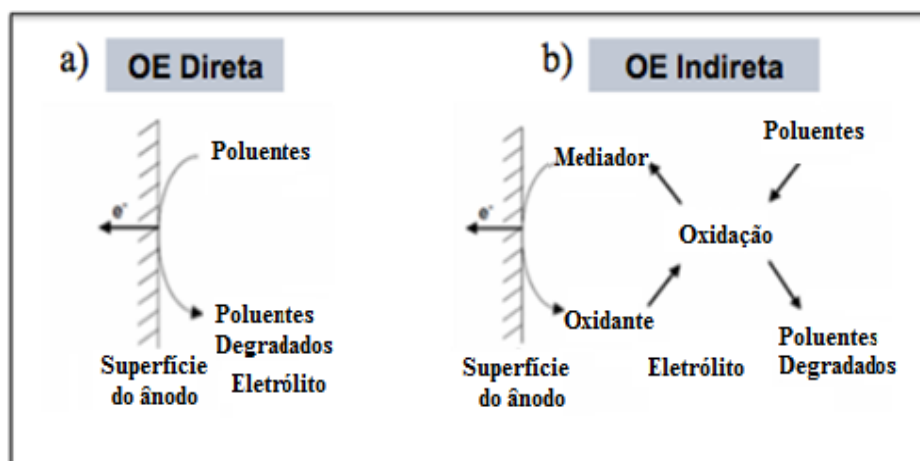
O processo Oxidativo Eletroquímico é um tratamento que atua na degradação de contaminantes orgânicos de efluentes industriais, tem como princípio o emprego

de um material eletrocatalítico, de forma que em sua superfície ocorrem reações químicas que consistem na formação de fortes agentes oxidantes visando atingir a remoção do poluente.

Diante de alguns processos de remediação para efluentes que muitas vezes resultam em resíduos tóxicos ou até mesmo necessitam de um longo intervalo de tempo para atingir a remoção dos contaminantes como, por exemplo, alguns processos biológicos, o processo Oxidativo Eletroquímico por sua vez acaba se tornando uma alternativa bastante interessante (MARTÍNEZ-HUITLE; BRILLAS, 2009). Dentre as suas vantagens de aplicação se trata de um processo limpo por utilizar os elétrons como reagente, além disso, forma sistemas altamente reprodutíveis e de fácil manuseio no controle e montagem (PELEGRINO et al, 2002; MARTÍNEZ-HUITLE et al, 2006).

Segundo Martínez-Huitle; Brillas (2009), essa tecnologia eletroquímica possui a oxidação anódica como rota de favorecimento da deterioração do composto orgânico, sendo dividida em dois mecanismos de oxidação: direta e indireta (Figura 4).

Figura 4 - Representação esquemática do processo de Oxidação Eletroquímica (OE) direta (a) e indireta (b) numa superfície anódica.



Fonte: PANIZZA; CERISOLA, 2009.

(i) Na Oxidação Direta (ou transferência direta de elétrons para o ânodo), o processo de oxidação do composto orgânico ocorre diretamente na superfície do material eletrocatalítico (eletrodo anódico), por meio da interação com os radicais hidroxilas ($\bullet\text{OH}$) que estão adsorvidos fisicamente no eletrodo. Dessa forma, os

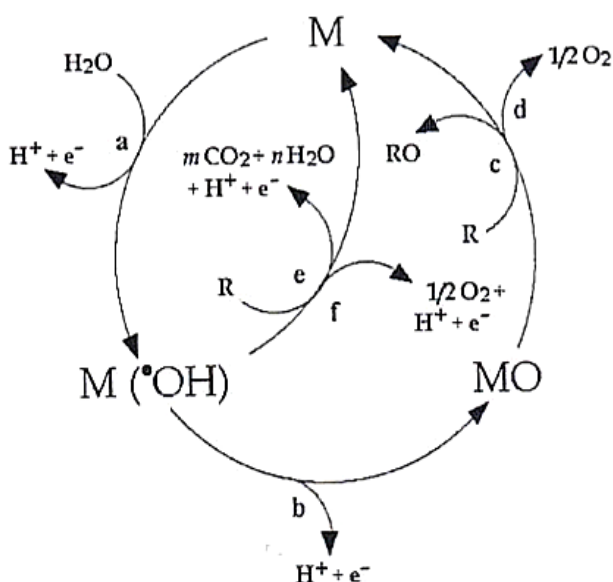
elétrons são transferidos de forma direta do composto (espécie eletroativa) para o eletrodo empregado.

(ii) Na Oxidação Indireta, o contaminante não troca elétrons diretamente com a superfície do eletrodo, nesse caso temos os mediadores que são eletrogerados na superfície do material. Estes por sua vez possuem um alto poder oxidativo que auxiliam na degradação dos poluentes.

4.1.1.1 Eletrodos Anódicos

O material anódico empregado no processo oxidativo influencia diretamente na eficiência do mecanismo que será realizado na superfície do eletrodo. Segundo Comninellis (1994), existem dois tipos de eletrodos: ativo e não ativo (Figura 5).

Figura 5 - Representação da Oxidação Eletroquímica de compostos orgânicos sobre ânodos ativos (reações a, b, c, d) e não-ativos (a, e, f). M representa a superfície do eletrodo (sítio ativo) (a) Descarga de H_2O ; (b). Formação do superóxido; (c) e (e). Oxidação do composto orgânico (d).
Reação de evolução de O_2 .



Fonte: Adaptado de Comninellis, 1994.

Na Figura 5 são representadas as reações de oxidações anódicas que ocorrem quando é empregado um eletrodo ativo e não - ativo. No caso dos eletrodos

ativos e não - ativos, a molécula de água (H₂O) interage com a superfície do eletrodo (M) sofrendo o processo de eletrólise (reação a) liberando assim o radical hidroxila (•OH) que permanece adsorvido sobre a superfície anódica (Equação 1).



A interação eletrodo/radicais hidroxila está diretamente ligada ao tipo de material empregado no processo, Nos eletrodos não - ativos existe uma fraca interação, dessa forma os radicais estão mais susceptíveis de serem liberados no meio (efluente), portanto são considerados ânodos com alto poder de oxidação por possuir uma grande reatividade química na mineralização dos poluentes.

Em contraste com este ânodo, nos eletrodos ativos está presente uma forte interação eletrodo/radicais hidroxila, resultando num material anódico com baixo poder de oxidação e elevada atividade eletroquímica para a evolução do oxigênio. Como consequência dessa forte interação, os radicais hidroxilas irão reagir e formar os superóxidos MO_{x+1} (Equação 2) na superfície do material (reação b), que por sua vez oxidarão (conversão eletroquímica) as moléculas orgânicas (reação c) presentes na solução, sendo representado na Equação 3.



Além de atuar no processo de mineralização do contaminante, os superóxidos MO_{x+1} formados na superfície dos eletrodos ativos também estão presentes na reação da produção de oxigênio (reação d) (Equação 4), resultando num processo competitivo.



Considerando os eletrodos não-ativos, o processo de completa mineralização do contaminante (reação e) é alcançado (Equação 5). Tal como nos eletrodos ativos

(reação f), nos não-ativos também está presente a reação de evolução de oxigênio (reação f) sendo esta em uma menor atividade eletroquímica (Equação 6).



Dentro dessa classificação de eletrodos ativos e não - ativos, são exemplos desses grupos:

- Eletrodos Ativos (bons eletrocatalisadores de desprendimento de oxigênio): óxidos de irídio, titânio, grafite, platina, tântalo, e seus óxidos mistos;
- Eletrodos Não - Ativos (pobres eletrocatalisadores da reação de desprendimento de oxigênio: PbO₂, SnO₂ e DDB).

Diante da diversidade de eletrodos e da influência dos mesmos no processo de Oxidação Eletroquímica, a aplicação está diretamente ligada a necessidade do experimento, caso seja preciso uma maior geração de oxigênio os eletrodos ativos são os mais indicados, enquanto que para alcançar uma completa mineralização dos poluentes orgânicos são mais utilizados os eletrodos não - ativos (MARTÍNEZ-HUITLE; BRILLAS, 2009).

Dentre os eletrodos citados, o Diamante Dopado com Boro (DDB) é um parâmetro de estudo neste trabalho, presente em experimentos de Oxidação Eletroquímica como empregado por Panizza et al. (2007) que atuou na degradação do corante Vermelho de Metila. O eletrodo DDB possui como características alta estabilidade, superfície inerte, resistência em meios agressivos e a eletrogeração in situ de radicais hidroxilas (MARSELLI et al., 2003), levando a acreditar na sua capacidade de degradação de compostos orgânicos aromáticos (FLOX et al., 2005).

Por outra via, tem-se o eletrodo de Platina suportado em titânio (Pt/Ti) que também está sendo abordado neste trabalho, sendo um eletrodo modificado devido a adição de uma camada de platina (eletrodo inerte), sobre o eletrodo de titânio que possui uma alta atividade eletrocatalítica (MARTÍNEZ-HUITLE; BRILLAS, 2009).

4.1.1.2 Eletrogeração de Agentes Oxidantes

Um dos mecanismos de degradação dos contaminantes via Oxidação Eletroquímica é através da formação de agentes oxidantes na superfície anódica. No que se refere as espécies oxidantes geradas ao longo do processo oxidativo, vale destacar os radicais hidroxilas ($\bullet\text{OH}$) que são produzidos através da eletrólise da água sobre a superfície do eletrodo, o ozônio (O_3), cloro (Cl_2), peróxido de hidrogênio (H_2O_2) entre outros (PANIZA; CERISOLA 2009), como mostrados na Tabela 1 em função do seu Potencial Padrão de Redução (E^0).

Tabela 1. Valores do potencial padrão de redução (E^0) de espécies oxidantes.

Espécie	E^0 (V)
Radical Hidroxila ($\bullet\text{OH}$)	+2,80
Ozônio, O_3	+2,07
Persulfato, $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$	+2,01
Peróxido de Hidrogênio, H_2O_2	+1,77
Hipoclorito, ClO^-	+1,43
Radical Peridroxil, $\text{HO}_2\bullet$	+1,42
Cloro, Cl_2	+1,36

Fonte: Adaptado de Shin et al., 2008.

O agente oxidativo é formado ao longo do tratamento eletroquímico, dentre essas espécies citadas na Tabela 1 tem-se o persulfato ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$), bastante presente no cenário de efluentes têxteis. Devido a presença de sulfato de sódio (Na_2SO_4) nos efluentes industriais, este por sua vez reage com os radicais hidroxilas gerando uma espécie oxidativa com um alto potencial padrão de redução de $E^0 = +2,01$ V. Além disso, por causa do seu poder oxidativo acaba sendo empregado nos processos eletroquímicos para a degradação dos compostos orgânicos (LIU et. al. 2012).

5. METODOLOGIA

5.1 Reagentes e Materiais

Neste trabalho foram empregados reagentes de grau analítico: o corante Negro de Eriocromo T ($C_{20}H_{12}N_3O_7SNa$), Sulfato de Sódio (Na_2SO_4) e água destilada. No caso dos eletrodos, utilizou-se o Diamante Dopado com Boro (DDB), Platina suportada em Titânio (Pt/Ti) e Titânio, como ânodo e cátodo respectivamente. Dentre os equipamentos manuseados no experimento tem-se a fonte de energia da minipa MPL-3305M e o Agitador Magnético com Aquecimento da TECNAL.

5.2 Montagem do processo de Oxidação Eletroquímica

O efluente sintético foi preparado com a adição do corante Negro de Eriocromo T (100 ppm) e do Sulfato de Sódio (0.1M), numa célula eletroquímica de compartimento único na presença de 0,5L de água destilada. Essa solução foi tratada via processo de Oxidação Eletroquímica (Figura 6), através do emprego de eletrodos anódicos e catódico, colocados paralelamente entre si e com áreas ativas aproximadamente de $15,68 \text{ cm}^2$. Os experimentos foram submetidos a duas densidades de corrente elétrica (30 e 60 mA cm^{-2}), sob uma agitação de 300 rpm (rotação por minuto) durante um intervalo de tempo de 360 minutos num sistema em batelada.

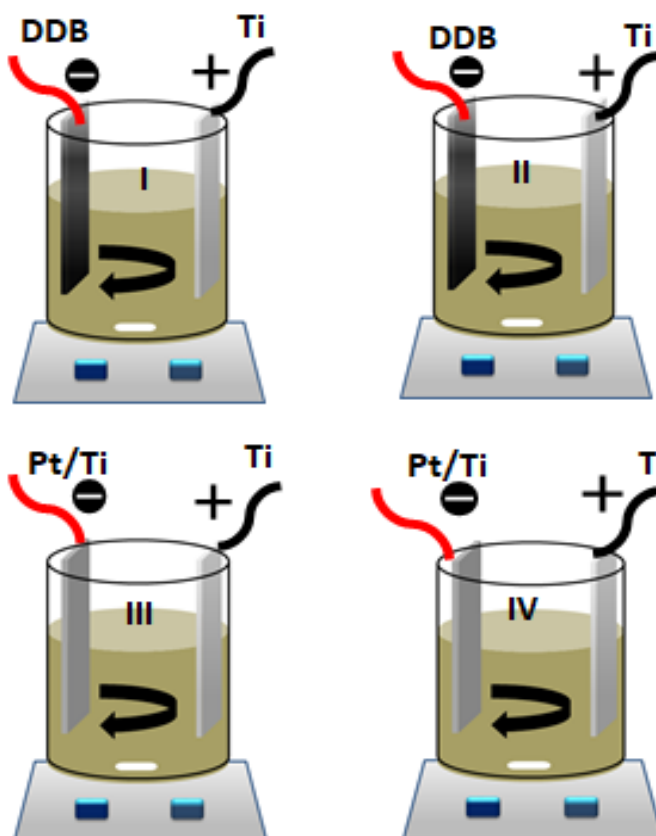
Figura 6 - Experimento de Oxidação Eletroquímica do corante.



Fonte: Elaborada pela autora, 2019.

No total, foram realizados quatro experimentos de Oxidação Eletroquímica: No primeiro (I) e segundo (II) tratamento eletroquímico foi empregado como eletrodo anódico o Diamante Dopado com Boro, sob uma densidade de corrente de 30mA cm^{-2} e 60mA cm^{-2} , respectivamente. Enquanto que no terceiro (III) e quarto (IV) tratamento fez-se uso da Platina suportada em Titânio como ânodo, submetida a uma densidade de 30mA cm^{-2} e 60mA cm^{-2} , respectivamente (Figura 7).

Figura 7 - Representação esquemática dos experimentos de Oxidação Eletroquímica. Eletrodos anódico (-) e catódico (+).



Fonte: Elaborada pela autora, 2019.

Durante os experimentos foram coletadas alíquotas de 10 ml da solução estudada em intervalos de tempos diferentes (0, 15, 60, 120, 240, 300 e 360min) a fim de monitorar os seguintes parâmetros: avaliação da matéria orgânica via Demanda Química de Oxigênio (DQO), remoção de cor e a concentração de íons persulfato ($S_2O_8^{2-}$) por meio da espectroscopia de UV-Visível. Além disso, ao término dos tratamentos eletroquímicos foram calculados a Eficiência total de corrente (ETC), Consumo Energético (CE) e o Custo (R\$) de cada experimento.

5.3. Técnicas Analíticas

5.3.1 Demanda de Oxigênio (DQO)

A avaliação da matéria orgânica foi realizada através da coleta de 2,0 ml da amostra inicial (antes do tratamento eletroquímico) e da amostra final (após 360 min de oxidação eletroquímica) de cada experimento. Em seguida, a mesma foi adicionada a um tubo com uma solução de digestão composta por agentes oxidantes, de forma que a mistura foi homogeneizada com cuidado visto que se trata de uma reação exotérmica. Após essa etapa, a solução foi encaminhada para o termo-reator Modelo HI 839800 da marca HANNA instruments a fim de ser aquecida durante duas horas sob uma temperatura de 150°C. Após esse período, as amostras foram retiradas do termo-reator para atingir a temperatura ambiente tornando viável a análise da DQO no fotômetro multiparâmetro modelo HI 83099 da marca HANNA.

5.3.2 Remoção da cor

O monitoramento da remoção de cor nos experimentos teve como finalidade observar o comportamento em porcentagem (%) de remoção do corante Negro de Eriocromo T ao longo da Oxidação Eletroquímica, somando-se assim mais um parâmetro de análise da eficiência do processo eletroquímico. Dessa forma, o monitoramento de remoção da cor foi realizado por meio do valor encontrado da Absorbância (A) da amostra coletada ao longo do tratamento no comprimento de onda de 190 a 690 nm, através do uso do equipamento espectrofotômetro de UV-Visível modelo SPERCORD 210 da marca Analytic Jena.

A espectrofotometria é uma técnica bastante utilizada devido a importância das informações que podem ser obtidas assim como pela sua rapidez e facilidade de manuseio. O princípio da mesma parte da incidência de um feixe de radiação na região do visível e ultravioleta (190 - 800 nm) sobre uma amostra inserida numa cubeta (quartzo) (THOMAS et al., 2005). Por sua vez, essa radiação é dispersa e absorvida pelas partículas presentes na amostra. Em termos quantitativos existe uma relação direta entre a absorbância e a concentração de espécies químicas presentes na solução estudada. O cálculo realizado para obter a porcentagem de remoção está representado a seguir pela equação 7.

$$\text{Remoção de cor (\%)} = [(A_0 - A_t) / A_0] \times 100 \quad (7)$$

Onde A_0 e A_t representam a absorvância inicial e após o intervalo de t , respectivamente.

5.3.3 Monitoramento do Persulfato

A análise dos ânions persulfato foi realizada devido a presença do sulfato de sódio na solução sintética, que por sua vez ao passar pelo processo oxidativo eletroquímico gera como produto os íons $S_2O_8^{2-}$. No monitoramento do persulfato foi empregado a determinação por espectrofotometria, nessa técnica foi utilizado uma solução de Iodeto de potássio (KI) e Bicarbonato de sódio ($NaHCO_3$) numa proporção de 1:20 em água destilada, em seguida foram homogeneizados com a amostra coletada e analisado no espectrofotômetro de UV-visível. Nessa solução o ânion persulfato reage com o iodo (I) na presença do Bicarbonato de sódio (Equação 8 e 9) produzindo uma solução de cor amarelada de iodo que absorve radiação na faixa de 288 - 352 nm, possibilitando assim a medição dos íons persulfato via espectrofotometria (LIANG et al., 2008).



5.4 Desempenho do Processo Eletroquímico

Na avaliação do desempenho dos processos eletroquímicos estudados, alguns parâmetros são fundamentais para comprovar a eficiência na relação entre custo e benefício, tornando assim um tratamento viável na prática (PONTES, 2015).

5.4.1 Eficiência total de corrente, Consumo Energético e Custo

Nos experimentos eletroquímicos foram avaliados a Eficiência Total de Corrente (ETC) e o Consumo Energético (CE), usando a seguinte relação demonstrados nas equações 10 e 11 (BEZERRA-ROCHA et al. 2012).

$$\%ETC = FV \left(\frac{[DQO_0 - DQO_f]}{8I\Delta t} \right) \times 100 \quad (10)$$

Onde F representa a constante de Faraday (96,487 Cmol⁻¹), V o volume tratado (dm³), DQO₀ e DQO_f são a Demanda Química de Oxigênio inicial e final em g O₂ dm⁻³, respectivamente, I é a corrente elétrica em Ampère (A), o 8 é a massa equivalente de oxigênio (g eq.⁻¹) e por fim Δt é o intervalo de tempo em que ocorreu o experimento.

$$\text{Consumo Energético} = \left(\frac{\Delta E_c \times I \times t}{3600 \times V} \right) \quad (11)$$

Sendo ΔE_c representa a variação da voltagem da célula (Volts), I (A) a corrente elétrica, t tempo do experimento e V o volume (dm³) da amostra estudada.

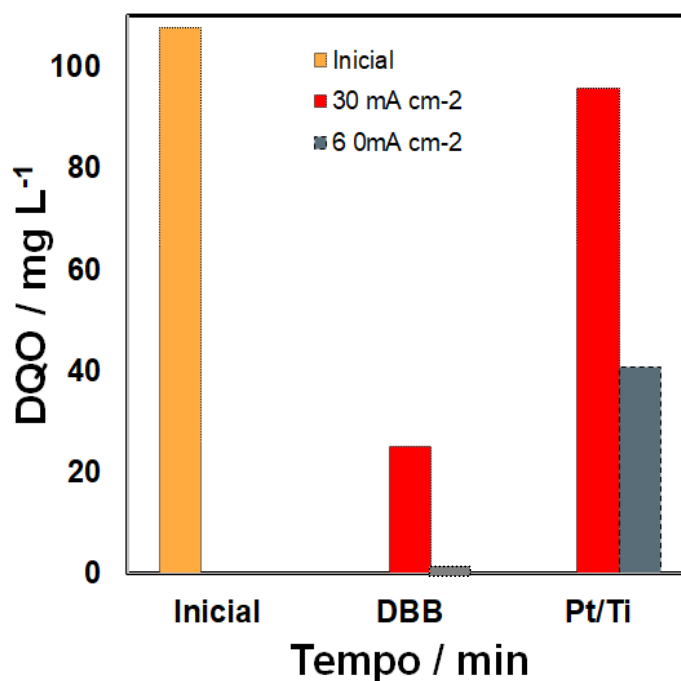
No que se refere ao custo gerado ao longo do processo oxidativo para cada experimento, tomou como base a tarifa disponibilizada pela ANEEL (Agência Nacional de Energia Elétrica) numa relação de R\$0,31/ kWh (COSERN, 2014).

6. RESULTADOS E DISCUSSÕES

6.1 DQO no Efluente durante a Oxidação Eletroquímica

A Demanda Química de Oxigênio (DQO) inicial (em torno de 100 mg L^{-1}) e final para cada experimento foi monitorada ao longo do processo oxidativo, como pode ser observado na Figura 8.

Figura 8 - Monitoramento da matéria orgânica via DQO das amostras inicial e finais. Condições experimentais: 100 mg L^{-1} do negro de eriocromo T, Na_2SO_4 (0.1 M) em 25°C .



Fonte: Elaborada pela autora, 2019.

Ao se comparar os resultados do tratamento eletroquímico entre os experimentos que utilizaram como eletrodo anódico, o Diamante Dopado com Boro (DDB) e os de Platina suportado em titânio (Pt/Ti), observa-se uma significativa redução de matéria orgânica com o emprego do DDB. Para os experimentos de Pt/Ti os valores de DQO ficaram em torno de 90 mg L^{-1} e 40 mg L^{-1} nas densidades de 30 e 60 mA cm^{-2} , respectivamente. Enquanto que para os experimentos com o eletrodo DDB, a DQO atingiu o valor de aproximadamente 25 mg L^{-1} na densidade de

corrente de 30 mA cm⁻² e na densidade de corrente de 60 mA cm⁻² alcançou a remoção completa do corante negro de eriocromo T.

Dessa forma, é visível uma maior eficiência da degradação da matéria orgânica na presença do DDB em relação ao eletrodo Pt/Ti, isto se deve ao fato do primeiro ser um eletrodo não-ativo, que possui como característica um favorecimento do processo de mineralização completa. Em contrapartida o Pt/Ti por ser classificado como eletrodo ativo, tem em seu processo de oxidação a decomposição do corante competindo simultaneamente com a reação de evolução do oxigênio, resultando numa conversão eletroquímica com formação de espécies intermediárias.

Outro aspecto analisado foi com base na densidade de corrente elétrica aplicada, sendo a de 60 mA cm⁻² com o eletrodo de DDB que atingiu a completa mineralização do composto, em consequência de uma maior eletrogeração *in situ* dos agentes oxidantes ($\bullet\text{OH}$ e $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$) (PANIZZA; CERISOLA, 2008).

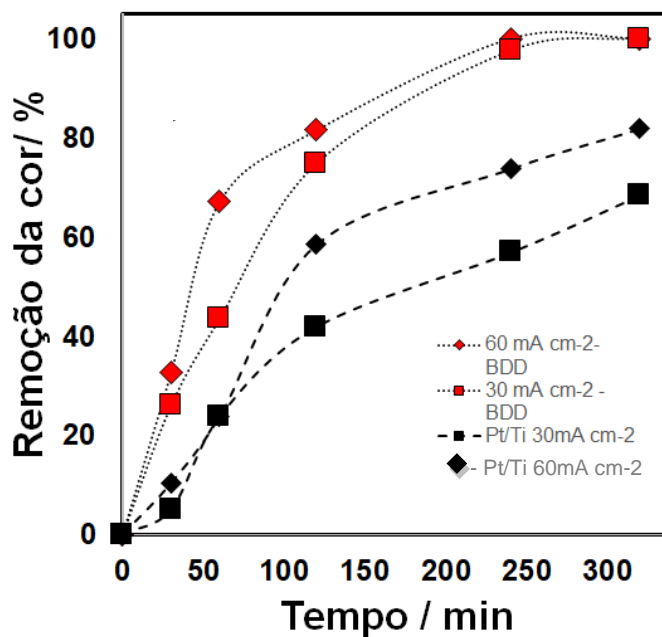
6.2 Remoção de Cor do Efluente durante o Tratamento Eletroquímico

A análise da remoção da cor durante o processo eletroquímico foi observada via espectrofotometria UV - Visível por meio dos valores de Absorbância, com aparecimento do corante num intervalo de 200 - 290 nm (Figura 9). De acordo com a Figura 9.b, nota-se o aumento percentual de remoção de cor ao longo dos 300min de oxidação para os quatro experimentos (Figura 10). Contudo, para os experimentos com o DDB essa remoção foi mais rápida, atingindo maiores valores em um curto intervalo de tempo.

Considerando 60 min de tratamento, os experimentos com DDB atingiram aproximadamente 50 e 70% de remoção para as densidades de 30 mA cm⁻² e 60 mA cm⁻², respectivamente, enquanto que para os experimentos com Pt/Ti foi alcançado um valor abaixo dos 30%.

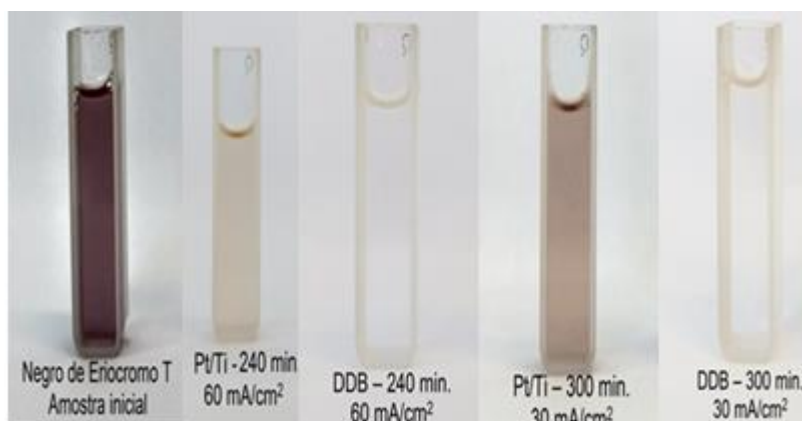
Os experimentos com maior porcentagem de remoção, estão diretamente ligados a uma elevada formação das espécies oxidativas formadas na superfície do eletrodo DDB que atuam na remoção do grupo cromóforo do negro eriocromo T. Além disso, com a presença do Na₂SO₄ é favorecido a formação dos íons persulfatos na superfície anódica do DDB, levando a atingir uma remoção mais rápida e completa.

Figura 9 - Eficiência de remoção da cor para empregando eletrodos de DDB e Pt/Ti.



Fonte: Elaborada pela autora, 2019.

Figura 10 - Coloração inicial e ao final dos tratamentos empregando eletrodos anódicos.

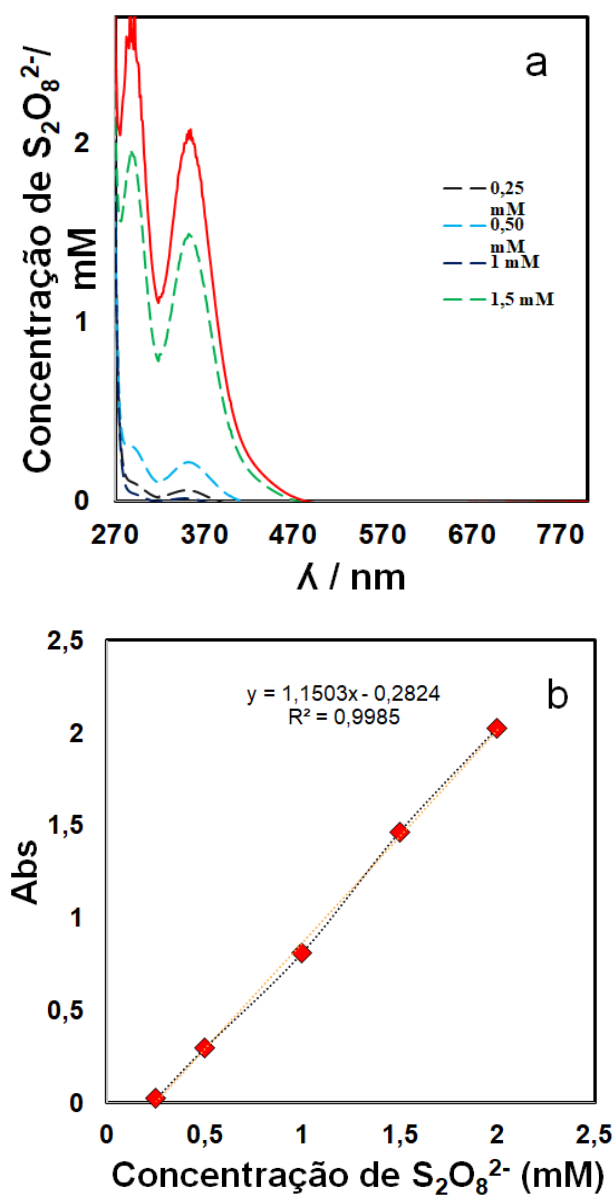


Fonte: Elaborada pela autora, 2019.

6.3 Eletrogeração de Íons Persulfato

Na solução sintética estudada foi adicionado Na_2SO_4 (0.1 M), composto bastante presente em efluentes têxteis. Devido isto, o processo de formação dos íons persulfatos foram analisados durante os experimentos por meio da espectrofotometria UV- Visível com a elaboração da equação da Curva Padrão (Figura 11).

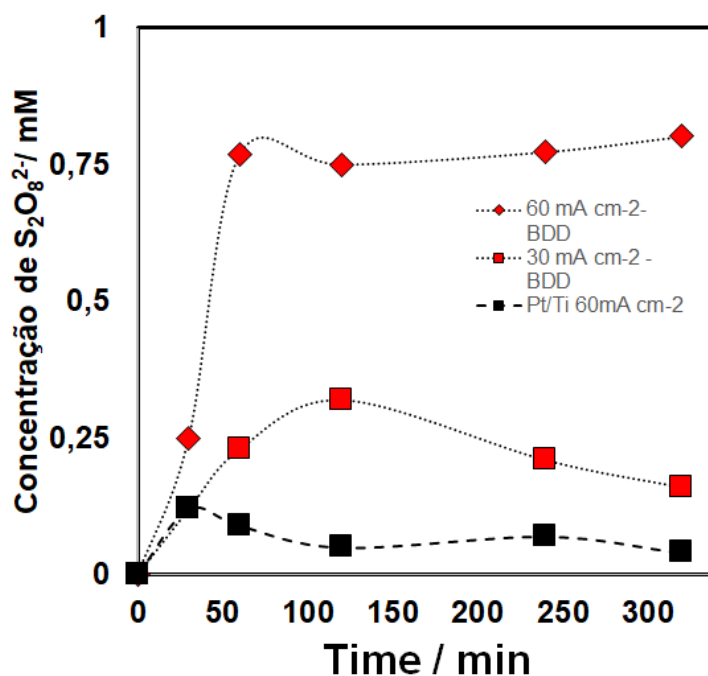
Figura 11 - (a) Determinação dos íons persulfato via espectrofotometria UV- Visível. (b) Curva padrão para determinação da equação.



Fonte: Elaborada pela autora, 2019

Na Figura 12 os resultados mostraram a presença do processo de eletrogeração dos íons $S_2O_8^{2-}$ nos experimentos estudados, o que foi comprovado pelo aumento da concentração do mesmo no processo oxidativo.

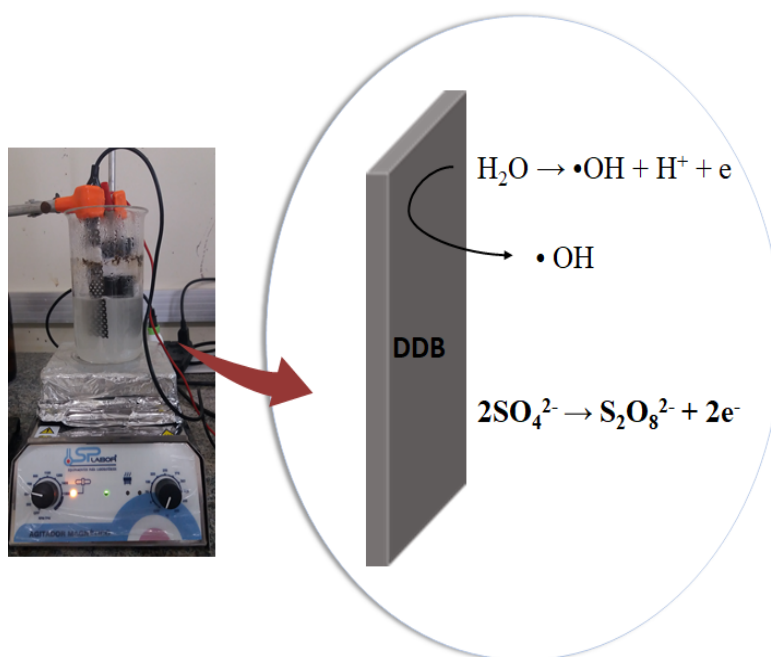
Figura 12- Análise da concentração de íons persulfato durante a Oxidação Eletroquímica. Condições experimentais: 100mg L^{-1} do negro de eriocromo T, Na_2SO_4 (0.1 M) em 25°C .



Fonte: Elaborada pela autora, 2019.

Vale destacar que uma maior taxa de formação dos íons ocorreu em menos de 100 min de experimento empregando o eletrodo de DDB na densidade de 60 mA cm^{-2} . Isto se deve a reação de oxidação dos íons SO_4^{2-} na superfície anódica do DDB (Figura 13).

Figura 13- Formação de agentes oxidantes durante o processo eletroquímico no eletrodo anódico Diamante Dopado com boro (DDB).



Fonte: Elaborada pela autora, 2019.

6.4 Análise energética

Ao término dos experimentos foram calculados os parâmetros relacionados a Eficiência Total de Corrente, Consumo Energético e Custo do processo (Tabela 2). Em termos de eficiência, o eletrodo de DDB na densidade de corrente de 60 mA cm^{-2} atingiu 69% enquanto que o eletrodo de Pt/Ti alcançou apenas 32% de eficiência. Estes valores se devem, ao fato de o DDB ter obtido uma maior variação na DQO ($\Delta\text{DQO} = \text{DQO}_f - \text{DQO}_i$), conseguindo remover completamente o corante.

No caso do Consumo Energético, o eletrodo de DDB obteve um valor bastante significativo de 124 kWh dm^{-3} considerando um volume de 0,5L, isto se deve a uma maior geração de corrente elétrica no sistema, resultado da elevada eletrogeração dos agentes oxidantes ($\bullet\text{OH}$ e $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$). Por fim, o custo operacional foi avaliado evidenciando a vantagem de empregar o DDB no tratamento do corante negro de eriocromo T.

Tabela 2 – Análise da Eficiência Total de Corrente, Consumo Energético e Custo para cada experimento.

J (mA cm ⁻²)	ETC (%)		CE (kW h dm ⁻³)		Custo (R\$)	
	Pt	DDB	Pt	DDB	Pt	DDB
30	32	69	47	26	15	12
60	28	46	84	124	75	56

Fonte: Elaborada pela autora, 2019.

7. CONCLUSÃO

De acordo com os resultados obtidos concluiu-se que no presente estudo, a aplicação da Oxidação eletroquímica no efluente mostrou-se um processo capaz de remover a matéria orgânica empregando os eletrodos anódicos de Diamante Dopado com Boro (DDB) e Platina suportada em Titânio (Pt/Ti). Entretanto, vale destacar que o experimento que obteve uma maior eficiência foi aquele em que foi empregado o DDB conseguindo atingir 100% de degradação do corante em menos de 300 min. Além disso, foi observado que na presença do DDB a eficiência de corrente apresentou maior proporção, fato este que auxiliou no processo de mineralização da matéria orgânica.

Somando-se a isso, a adição do composto Na_2SO_4 (0.1 M) resultou na geração *in situ* dos íons persulfato durante a oxidação eletroquímica que por sua vez contribuiu para a degradação da matéria orgânica, principalmente quando empregado os ânodos de DDB, em decorrência da maior atividade na sua superfície.

REFERÊNCIAS

ALCÂNTARA, M. R.; DALTIM, D. A química do processamento têxtil. *Química nova*, 19(3), 320-330,1996.

BASTIAN, Elza Y. Onishi. Guia técnico ambiental da indústria têxtil / Elaboração Elza Y. Onishi Bastian, Jorge Luiz Silva Rocco; colaboração Eduardo San Martin, et al. São Paulo :CETESB: SINDITÊXTIL, 2009.

BEZERRA-ROCHA, J. H.; GOMES, M.S.S.; FERNANDES, N.S.; SILVA, D.R.; MARTÍNEZ-HUITLE, C.A. Application of electrochemical oxidation as alternative 67 treatment of produced water generated by Brazilian petrochemical industry. *Fuel Processing Technology*, 2012, 96, 80-87.

BRASIL. 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. Diário Oficial da União, Brasília, 18 mar. 2005. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf>>. Acesso em: 14 nov. 2019.

BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução Nº 430 de 13 de maio de 2011. Dispõe sobre as 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-CONAMA. Diário Oficial da União, Brasília, 16 maio 2011. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646>>. Acesso em: 14 nov. 2019.

COMNINELLIS, Christos. Electrocatalysis in the electrochemical conversion/combustion of organic pollutants for waste water treatment. *Electrochimica Acta*, Suíça, v. 39, n. 11-12, p. 1857-1862, ago. 1994. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0013468694851751>>. Acesso em: 10 nov. 2019.

COSERN - Companhia Energética do Rio Grande do Norte. Resolução Homologatória ANEEL Nº 1.512/2014.

ELBANNA, K. et al. Microbiological, histological, and biochemical evidence for the adverse effects of food azo dyes on rats. *Journal of Food and Drug Analysis*, Taiwan, v. 25, p. 667- 680, 15 fev. 2017.

FLOX, C.; Antonio, G. J.; Maria, R. R.; Centella, F. S.; Cabo, P. T.; Conchita, A.; Brillas, E.; *Electrochim. Acta* **2005**, *50*,3685.

FORGACS, Esther; CSERHÁTI, Tibor; OROS, Gyula. Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review. *Environment International*, [S.l.], v. 30, n. 7, p. 953-971, set. 2004. Disponível em:

<<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0160412004000340>>. Acesso em 12 nov. 2019.

FREIRE, R.S.; PELEGRINI, R.; KUBOTA, L.T.; DURÁN, N. Novas tendências para o tratamento de resíduos industriais contendo espécies organocloradas. *Química Nova*, v.23, n.4, p.504-511, 2000.

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

LIANG, Chenju et al. A rapid spectrophotometric determination of persulfate anion in ISCO. *Chemosphere*, [S.l.], v. 73, n. 9, p. 1540-1543, nov. 2008. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S004565350801093X>>. Acesso em: 10 nov. 2019.

LIU,C.S; SHIH,K; SUN, C. X.; WANG, F. Oxidative degradation of Propachlor by ferrous and copper ion activated persulfate. *Science of the Total Environment*, v. 416, p. 507-512, 2012.

LUNA, M. D. G. et al. Adsorption of Eriochrome Black T (EBT) dye using activated carbon prepared from waste rice hulls - Optimization, isotherm and kinetic studies. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, V. 575, 8 p., 2013.

MACHADO, P. A Direito ambiental brasileiro. 8a ed. São Paulo: Malheiros Editores, 2000. 971 p. ISBN 857420166-9.

MARSELLI, B.; Garcia-Gomes, J.; Michaud, P. A.; Rodrigo, M. A.; Comninellis, C.; J. *Electrochem. Soc.* 2003,150, D79.

MARTINEZ-HUITLE, C.A.; BRILLAS, E. Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods. A general review. *Appl. Catal. B: Environ.*, 2009, 87 (3-4), 105–145.

MARTÍNEZ-HUITLE, C. A.; FERRO, S. Electrochemical oxidation of organic pollutants for the wastewater treatment: direct and indirect processes. *Chem. Soc. Rev.*,2006, 35 (12), 1324-1340.

MUSTAFA T. Y, TUSHAR K. S. SHARMEEN A, ANG, H.M. Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review. *Advances in Colloid and Interface Science*. Volume 209, July 2014, p. 172–184.

PANIZZA, M.; CERISOLA, G. Direct and mediated anodic oxidation of organic pollutants. *Chem. Rev.* 109, 6541–6569, 2009. doi: 10.1021/cr9001319.

PANIZZA,M.; CERISOLA,G. Removal of colour and COD from wastewater containing acid blue 22 by electrochemical oxidation. **Journal Hazardous Materials**, v, 153, p. 83-88, 2008. Disponível em:<<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389407011806>> Acesso em: 12 nov de 2019.

PANIZZA, Marco. et al. Electrochemical degradation of methylene blue. Separation and Purification Technology, Italy, v. 54, n. 3, p. 382-387, mai. 2007. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1383586606003455>>. Acesso em: 12 nov. 2019.

PELEGRINO, Rosângela L. et al. Comparative Study of Commercial Oxide Electrodes Performance in Electrochemical Degradation of Organics in Aqueous Solutions. Journal of the Brazilian Chemical Society, São Paulo, v. 13, n. 1, p. 60-65, fev. 2002. Disponível em:<http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0103-50532002000100009>. Acesso em: 11 nov. 2019.

PEARCE, C. I.; LLOYD, J. R.; GUTHRIE, J. T. The removal of colour from textile wastewater using whole bacterial cells: a review. Dyes and Pigments, 58, 179-196, 2003.

PONTES, Juliana Patrícia Souza Duarte. Avaliação do tratamento eletroquímico (direto indireto) como alternativa de degradação do corante azul de metileno. 2015. 114 f. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.

ROCHA, Otávio Pelegrino. et al. Toxicidade em humanos. In: ZANONI, Maria V. Boldrin; YAMANAKA, Hideko. (Org.) Corantes: caracterização química, toxicológica, métodos de detecção e tratamento. São Paulo: Cultura Acadêmica, 2016. p. 107-121.

SHIN, S.; YOON, H.; JANG, J. Polymer-encapsulated iron oxide nanoparticles as highly efficient Fenton catalysts. Catalysis Communications, v. 10, p. 178-182, 2008. <http://dx.doi.org/10.1016/j.catcom.2008.08.027>.

SPERLING, Marcos Von. Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos. Ed. UFMG, 1996.

THOMAS, O., BAURÉS E., POUET, M.F., 2005. UV spectrophotometry as a non-parametric measurement of water and wastewater quality variability. Water Qual. Res. J. Can., Vol. 40 (1), 5158.