

---

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS BIOLÓGICAS  
(MICROBIOLOGIA APLICADA)**

---

**Tratamento eletrolítico de efluentes têxteis: Avaliação da eficiência do processo e do potencial ecotoxicológico utilizando diferentes bioindicadores**

**JOSÉ RUBENS MORAES JÚNIOR**

Tese apresentada ao Instituto de Biociências do Campus de Rio Claro, Universidade Estadual Paulista, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Ciências Biológicas (Microbiologia Aplicada)

**Agosto - 2019**

**Tratamento eletrolítico de efluentes têxteis: Avaliação da eficiência do processo e do potencial ecotoxicológico utilizando diferentes bioindicadores**

**JOSÉ RUBENS MORAES JÚNIOR**

Orientador: Prof. Dr. Ederio Dino Bidoia

Tese apresentada ao Instituto de Biociências do Campus de Rio Claro, Universidade Estadual Paulista, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Ciências Biológicas (Microbiologia Aplicada).

Rio Claro – SP  
Agosto - 2019

M827t            Moraes Júnior, José Rubens

                  Tratamento eletrolítico de efluentes têxteis: Avaliação da eficiência do processo e do potencial ecotoxicológico utilizando diferentes bioindicadores / José Rubens Moraes Júnior. -- Rio Claro, 2019

                  163 p. : il., tabs., fotos

                  Tese (doutorado) - Universidade Estadual Paulista (Unesp), Instituto de Biociências, Rio Claro

                  Orientador: Ederio Dino Bidoia

                  1. Processos oxidativos avançados. 2. Degradação de corantes têxteis. 3. Índice de biodegradabilidade. 4. Mutagenicidade. 5. Testes ecotoxicológicos. I. Título.

Sistema de geração automática de fichas catalográficas da Unesp. Biblioteca do Instituto de Biociências, Rio Claro. Dados fornecidos pelo autor(a).

Essa ficha não pode ser modificada.

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO DA TESE: Tratamento eletrolítico de efluentes têxteis simulados e avaliação ecotoxicológica e mutagênica com *Saccharomyces cerevisiae* D7

**AUTOR: JOSÉ RUBENS MORAES JÚNIOR**

**ORIENTADOR: EDERIO DINO BIDOIA**

Aprovado como parte das exigências para obtenção do Título de Doutor em CIÊNCIAS BIOLÓGICAS (MICROBIOLOGIA APLICADA), pela Comissão Examinadora:




Prof. Dr. EDERIO DINO BIDOIA  
Departamento de Bioquímica e Microbiologia / IB Rio Claro



Prof. Dr. CARLOS RENATO CORSO  
Departamento de Bioquímica e Microbiologia / IB Rio Claro

Prof. Dr. PAULO RENATO MATOS LOPES  
x / Faculdade de Ciências Agrárias e Tecnológicas de Dracena



Prof. Dr. PETERSON BUENO DE MORAES  
Faculdade de Tecnologia / Universidade Estadual de Campinas



Prof. Dr. EDSON APARECIDO ABDUL NOUR  
Departamento de Saneamento e Ambiente / Universidade Estadual de Campinas

Rio Claro, 05 de agosto de 2019

Título alterado para: "Tratamento eletrolítico de efluentes têxteis: avaliação da eficiência do processo e do potencial ecotoxicológico utilizando diferentes bioindicadores"

## **AGRADECIMENTOS**

Muitas pessoas passaram por mim nestes últimos 4 anos que fizeram diferença e por isso sou grato.

Em especial agradeço a meus pais, José Rubens Moraes e Doraci Amaro Moraes, pois nunca deixaram de me apoiar, me incentivar e seguramente sem eles eu não teria chegado até aqui.

Agradeço à minha irmã Joice Raquel Moraes Santos e meu cunhado Dorival Pereira dos Santos por terem me acolhido durante todos os meus anos de estadia em Rio Claro - SP.

Agradeço meu orientador Prof. Dr. Ederio Dino Bidoia que me deu a oportunidade de continuar no laboratório Multidisciplinar no Departamento de Bioquímica da UNESP de Rio Claro – SP após o fim do meu mestrado e me deu a orientação e suporte para que este trabalho fosse concluído.

Ao Programa de Pós-Graduação em Ciências Biológicas – Microbiologia Aplicada e ao Instituto de Biociências da UNESP, campus Rio Claro, por me conceder esta oportunidade.

A Prof. Dra. Dejanira de Franceschi de Angelis que me permitiu utilizar os equipamentos do Laboratório de Toxicidade de Águas do Departamento de Bioquímica da UNESP de Rio Claro – SP.

Agradeço a meus amigos e companheiros de trabalho, Érica Janaína Rodrigues de Almeida, Elis Marina Turini Claro, Jaqueline Matos Cruz, Gabriela Mercuri Quitério, Guilherme Dilarri, Renato Nalin Montagnolli e Vinícius Luiz da Silva e aos técnicos do Departamento de Bioquímica, Roberto (Beto) e Adriano por estarem sempre prontos a auxiliar e dar suporte quando precisei.

E agradeço ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPq processo 164422/2015-3 – pela bolsa concedida.

“Pra que tanta sujeira  
nas ruas e nos rios  
Qualquer coisa que se suje  
tem que limpar”  
(ROSA et al., 1994)

## RESUMO

Os efluentes têxteis têm capacidade de proporcionar cor à água de rios e lagos devido aos corantes presentes em sua composição. Além dos problemas estéticos, outros compostos presentes nestes tipos de efluentes podem ser tóxicos à vida aquática. Os processos oxidativos avançados (POA) vem sendo estudados devido a vantagem de serem mais rápidos, produzirem menos resíduos e não demandarem de grandes áreas de instalação quando se comparado a tratamentos convencionais. Este trabalho teve como objetivo a degradação de efluentes simulados contendo o corante Acid blue 40, o corante Acid red 151 e efluente misto contendo ambos os corantes por tratamento eletrolítico utilizando eletrodo de titânio recoberto por titânio/rutênio (70% TiO<sub>2</sub>/30% RuO<sub>2</sub>) com área de 40 cm<sup>2</sup> em um sistema de recirculação. Foi realizado planejamento experimental e por meio de análise de superfície de resposta, configurações de tratamentos otimizados foram realizadas. Foram realizadas análises de espectrofotometria, DQO, DBO, Cor, pH, cloro residual livre e condutividade durante os processos de tratamento. Análise de espectro de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foi realizada de todos os tratamentos. Foi também verificada a geração de clorofórmio por meio de análise de cromatografia gasosa e espectrometria de massa (GC-MS). Testes de ecotoxicidade com sementes de alface (*Lactuca sativa*) e rúcula (*Eruca sativa*) e com o microcrustáceo *Artemia salina* foram realizados durante os tratamentos. Teste de mutagenicidade foi realizado utilizando a cepa D7 da levedura *Saccharomyces cerevisiae*. Os tratamentos otimizados degradaram a cor inicial em concordância com o planejamento experimental. A relação DBO/DQO aumentou durante os tratamentos indicando maior biodegradabilidade dos efluentes simulados após o tratamento eletrolítico. A análise de cor em 3 comprimentos de onda indicou que os subprodutos finais de todos os tratamentos apresentam cor amarelada. Análise de espectro de infravermelho sugeriu a produção de subprodutos tóxicos como nitro compostos durante os tratamentos, com a maioria sendo degradada ao fim dos processos. A análise de GC-MS para clorofórmio indicou a presença de baixas concentrações deste composto. Os testes de ecotoxicidade com a semente de *L. sativa* indicou toxicidade para o tratamento contendo o efluente Acid blue 40 enquanto o teste com a semente de *E. sativa* e com o microcrustáceo *A. salina* indicaram toxicidade para o tratamento do efluente contendo o corante Acid red 151. Por fim, apesar de apresentar sensibilidade a ataque mutagênicos, a cepa *S. cerevisiae* D7 não indicou mutagenicidade para nenhum dos tratamentos realizados.

**Palavras-chave:** Processos oxidativos avançados. Degradação de corantes têxteis. Acid blue 40. Acid red 151. Índice de biodegradabilidade. Mutagenicidade. *Lactuca sativa*. *Eruca sativa*. *Artemia salina*. *Saccharomyces cerevisiae* D7.



## ABSTRACT

The textile effluents have the capacity to provide color to water from rivers and lakes due to the dyes present in their composition. In addition to aesthetic problems, other compounds present in these types of effluents can be toxic to the aquatic life. The advanced oxidative processes (AOP) have been studied due to the advantage of being faster, producing less waste and not having to spend large areas of installation when compared to conventional treatments. This work aimed at the degradation of simulated textile effluents containing the Acid blue 40 dye, Acid red 151 dye and a mixed effluent containing both dyes by electrolytic treatment using a titanium electrode covered by titanium/ruthenium (70% TiO<sub>2</sub>/30% RuO<sub>2</sub>) with an area of 40 cm<sup>2</sup> in a recirculating system. Experimental design was realized by the response surface the optimized configurations of the treatments were performed. Analysis of spectrophotometry, COD, BOD, color, pH, free residual chlorine and conductivity were performed during the treatment processes. Fourier transformed infrared spectrum analysis (FTIR) were performed in all treatments. The generation of chloroform was investigated by analysis of gas chromatography and mass spectrometry (GC-MS). Ecotoxicity tests with seeds of lettuce (*Lactuca sativa*) and arugula (*Eruca sativa*) and with the microcrustacean *Artemia salina* were performed for during treatments. Mutagenicity test was performed using the D7 strain of the yeast *Saccharomyces cerevisiae*. The optimized treatments degraded the initial color according to the experimental design. The BOD/COD ratio increased during treatments indicating higher biodegradability of the simulated effluents after electrolytic treatments. The color analysis in 3 wavelengths indicated that the final by-products of all treatments shown yellow color. The infrared spectrum analysis suggested the production of nitro-compounds during treatments, but most was degraded by the end of the processes. The GC-MS analysis for chloroform indicated the presence of low concentrations of the compound. The ecotoxicity tests with *L. sativa* seeds indicated toxicity for the Acid blue 40 effluent treatment while tests with *E. sativa* and *A. salina* indicated toxicity for the Acid red 151 effluent treatment. Finally, despite showing sensitivity for mutagenic attacks, the *S. cerevisiae* D7 strain did not indicate mutagenicity for any one of the treatments performed.

**Keywords:** Advanced Oxidative Processes. Degradation of textile dyes. Acid blue 40. Acid red 151. Biodegradability index. *Lactuca sativa*. *Eruca sativa*. *Artemia salina*. *Saccharomyces cerevisiae* D7.

## LISTA DE ABREVIACOES

DSA	<i>dimensionally stable anode</i> – anodo dimensionalmente estável
DNA	<i>deoxyribonucleic acid</i> – cido desoxirribonucleico
DQO	demanda química de oxigênio
DBO	demanda bioquímica de oxigênio
EPA	<i>environmental protection agency</i> – agência de proteo ambiental
E°	potencial elétrico
FTIR	Fourier-transformed spectroscopy – Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier
LD	limite de deteco
LQ	limite de quantificao
MGC	mitotic gene conversion – conversão do gene mitótico
POA	processo oxidativo avançado
PVC	policloreto de vinila
RSM	<i>response surface methodology</i> – metodologia de superfície de resposta
R <sup>2</sup>	coeficiente de determinao
THM	trihalometano
YPD	<i>yeast extract, peptone and dextrose</i> – extrato de levedura, peptona e dextrose
YNB	<i>yeast nitrogen base</i> – base nitrogenada de leveduras

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1</b> – Corante Acid blue 40 com destaque para a antraquinona.....	22
<b>Figura 2</b> – Corante acid red 151 com destaque aos grupos azo.....	23
<b>Figura 3</b> – Células de <i>S. cerevisiae</i> apresentando brotamento.....	29
<b>Figura 4</b> – Náuplio de <i>A. salina</i> .....	32
<b>Figura 5</b> – Germinação de sementes de alface em papel de filtro.....	33
<b>Figura 6</b> – Trihalometanos mais encontrados em águas cloradas.....	35
<b>Figura 7</b> – Dissolução do corante Acid blue 40 por aquecimento.....	36
<b>Figura 8</b> – Espectrofotômetro UV/Vis da Shimadzy UV-2401PC.....	37
<b>Figura 9</b> – Absorbância em função da concentração para o corante Acid blue 40 a 615,8 nm.....	38
<b>Figura 10</b> – Absorbância em função da concentração para o corante Acid red 151 a 487 nm.....	39
<b>Figura 11</b> – Absorbância em função da concentração para a mistura dos corantes Acid blue 40 e Acid red 151 a 525 nm.....	40
<b>Figura 12</b> – Esquema experimental com reator eletrolítico em destaque onde: (A) reservatório, (B) bomba hidráulica, (C) reator eletrolítico e (D) rotâmetro.....	41
<b>Figura 13</b> – Reator eletrolítico montado em estrutura metálica.....	42
<b>Figura 14</b> – Espectrofotômetro de infravermelho com transformada de Fourier da Shimadzu FTIR-8300.....	45
<b>Figura 15</b> – Espectrofotômetro Macherey-Nagel Nanocolor UV/Vis.....	47
<b>Figura 16</b> – Reta de calibração para análise de DQO em 600 nm.....	47
<b>Figura 17</b> – Oxímetro da Digimed DMPH-2 (esquerda) e frascos de Winkler e água utilizada como semente.....	49
<b>Figura 18</b> – Exemplo colônias vermelhas e rosas de <i>S cerevisiae</i> D7 em meio YPD-ágar.....	53
<b>Figura 19</b> – Embalagens de sementes de <i>L. sativa</i> (esquerda) e <i>E. sativa</i> (direita) isentas de pesticidas.....	54
<b>Figura 20</b> – Esquema de disposição das sementes em placa de Petri.....	54
<b>Figura 21</b> – Aquário para eclosão de cistos de <i>A. salina</i> e peneira utilizada como barreira...56	
<b>Figura 22</b> – Aquário preparado para eclosão de cistos de <i>A. Salina</i> .....	57
<b>Figura 23</b> – Lupa e placa de Petri contendo naupli de <i>A. salina</i> para contagem.....	58

<b>Figura 24</b> – Espectrômetro de massa e cromatografia gasosa (GC-MS) Shimadzu QP2010 ULTRA.....	59
<b>Figura 25</b> – Reta de calibração do método de detecção de clorofórmio por cromatografia gasosa e espectrometria de massa.....	60
<b>Figura 26</b> – Relação dos valores teóricos e valores observados de remoção de cor (%) para o tratamento eletrolítico do efluente simulado contendo o corante Acid blue 40.....	63
<b>Figura 27</b> – Superfície de resposta sobre o efeito do pH (A), densidade de corrente (B) e tempo de tratamento (C) para a remoção de cor (%) do tratamento eletrolítico para o efluente simulado contendo o corante Acid blue 40.....	64
<b>Figura 28</b> – Relação dos valores teóricos e valores observados de remoção de cor (%) para o tratamento eletrolítico do efluente simulado contendo o corante Acid red 151.....	67
<b>Figura 29</b> – Superfície de resposta sobre o efeito do pH (A), densidade de corrente (B) e tempo de tratamento (C) para a remoção de cor (%) do tratamento eletrolítico para o efluente simulado contendo o corante Acid red 151.....	69
<b>Figura 30:</b> Relação dos valores teóricos e valores observados de remoção de cor (%) para o tratamento eletrolítico do efluente simulado misto.....	72
<b>Figura 31</b> – Superfície de resposta sobre o efeito do pH (A), densidade de corrente (B) e tempo de tratamento (C) para a remoção de cor (%) do tratamento eletrolítico para o efluente simulado misto.....	74
<b>Figura 32</b> – Remoção da cor (%) do efluente simulado contendo o corante Acid blue 40 durante tratamento eletrolítico nas condições otimizadas de pH (4,0), densidade de corrente (75 mA cm <sup>-2</sup> ) e tempo mínimo de 10 min.....	76
<b>Figura 33</b> – Espectro do tratamento eletrolítico para o efluente simulado contendo o corante Acid blue 40 nas condições otimizadas de pH (4,0), densidade de corrente (75 mA cm <sup>-2</sup> ) e tempo mínimo de 10 min.....	77
<b>Figura 34</b> – Remoção da cor do efluente simulado contendo o corante Acid red 151 durante tratamento eletrolítico nas condições otimizadas de pH (2,0), densidade de corrente (52 mA cm <sup>-2</sup> ) e tempo mínimo de 8 min.....	79
<b>Figura 35</b> – Espectro do tratamento eletrolítico otimizado do efluente simulado contendo o corante Acid red 151 nas condições otimizadas de pH (2,0), densidade de corrente (52 mA cm <sup>-2</sup> ) e tempo mínimo de 8 min.....	80
<b>Figura 36</b> – Remoção da cor do efluente simulado misto contendo os corantes Acid blue 40 e Acid red 151 durante tratamento eletrolítico nas condições otimizadas de pH (2,2), densidade de corrente (72 mA cm <sup>-1</sup> ) e tempo mínimo de 10 min.....	82

<b>Figura 37</b> – Espectro do tratamento eletrolítico de efluente simulado misto contendo os corantes Acid blue 40 e Acid red 151 nas condições otimizadas de pH (2,2), densidade de corrente ( $72 \text{ mA cm}^{-1}$ ) e tempo mínimo de 10 min.....	83
<b>Figura 38</b> – Mecanismo de transferência de elétrons da forma leuco para antraquinona.....	88
<b>Figura 39</b> – Variação de cor para o tratamento eletrolítico do efluente simulado contendo o corante Acid blue 40. Amostras coletadas a cada 1 min de tratamento.....	88
<b>Figura 40</b> – Variação de cor para o tratamento eletrolítico do efluente simulado contendo o corante Acid red 151. Amostras coletadas a cada 1 min de tratamento.....	91
<b>Figura 41</b> – Variação de cor para o tratamento eletrolítico do efluente simulado misto. Amostras coletadas a cada 1 min de tratamento.....	93
<b>Figura 42</b> – Comparação dos espectros de infravermelho do corante Acid blue 40 puro, solução de corante e cloreto de sódio e cloreto de sódio puro.....	94
<b>Figura 43</b> – Exemplo de extração dos efluentes simulados contendo os corantes, da esquerda para direita, Acid blue 40, Acid red 151 e a mistura dos corantes.....	95
<b>Figura 44</b> – Espectro de infravermelho do corante Acid blue 40 extraído com destaque para os picos que correspondem a antraquinona.....	96
<b>Figura 45</b> – Comparação dos espectros de infravermelho por transformada de Fourier para o tratamento eletrolítico contendo o corante Acid blue 40 nas condições otimizadas de pH (4,0), densidade de corrente ( $75 \text{ mA cm}^{-2}$ ) e tempo mínimo de 10 min.....	97
<b>Figura 46</b> – Estimativa de vias de degradação da molécula do corante Acid blue 40 durante tratamento eletrolítico.....	98
<b>Figura 47</b> – Espectro de infravermelho do corante Acid red 151 extraído.....	99
<b>Figura 48</b> – Comparativo dos espectros de infravermelho do tratamento eletrolítico do efluente simulado contendo o corante Acid red 151.....	100
<b>Figura 49</b> – Estimativa de vias de degradação da molécula do corante Acid red 151 durante tratamento eletrolítico.....	101
<b>Figura 50</b> – Comparativo da evolução da DQO, DBO <sub>5</sub> e do índice de biodegradabilidade para o tratamento eletrolítico do efluente simulado contendo corante Acid blue 40.....	106
<b>Figura 51</b> – Comparativo da evolução da DQO, DBO <sub>5</sub> e do índice de biodegradabilidade para o tratamento eletrolítico otimizado do efluente simulado contendo corante Acid red 151....	107
<b>Figura 52</b> – Comparativo da evolução da DQO, DBO <sub>5</sub> e do índice de biodegradabilidade para o tratamento eletrolítico otimizado do efluente simulado misto.....	108
<b>Figura 53</b> – Sensibilidade da semente de alface ( <i>L. sativa</i> ) aos corantes Acid blue 40 e Acid red 151.....	109

<b>Figura 54</b> – Comparação do teste de toxicidade com sementes de <i>L. sativa</i> entre os tempos de tratamento eletrolítico otimizado para o efluente simulado contendo o corante Acid blue 40.....	111
<b>Figura 55</b> – Comparação do teste de toxicidade com sementes de <i>L. sativa</i> entre os tempos de tratamento eletrolítico otimizado para o efluente simulado contendo o corante Acid red 151.....	112
<b>Figura 56</b> – Comparação do teste de toxicidade com sementes de <i>L. sativa</i> entre os tempos de tratamento eletrolítico otimizado para o efluente simulado misto.....	113
<b>Figura 57</b> – Sensibilidade da semente de rúcula ( <i>E. sativa</i> ) aos corantes Acid blue 40 e Acid red 151.....	114
<b>Figura 58</b> – Comparação do teste de toxicidade com sementes de <i>E. sativa</i> entre os tempos de tratamento eletrolítico otimizado para o efluente simulado contendo o corante Acid blue 40.....	115
<b>Figura 59</b> – Comparação do teste de toxicidade com sementes de rúcula entre os tempos de tratamento eletrolítico otimizado para o efluente simulado contendo o corante Acid red 151.....	116
<b>Figura 60</b> – Comparação do teste de toxicidade com sementes de rúcula entre os tempos de tratamento eletrolítico otimizado para o efluente simulado misto.....	117
<b>Figura 61</b> – Sensibilidade da semente de rúcula ( <i>E. sativa</i> ) aos corantes Acid blue 40 e Acid red 151.....	118
<b>Figura 62</b> – Comparação do teste de toxicidade com <i>A. salina</i> entre os tempos de tratamento eletrolítico otimizado para o efluente simulado contendo o corante Acid blue 40.....	119
<b>Figura 63</b> – Comparação do teste de toxicidade com <i>A. salina</i> entre os tempos de tratamento para o efluente simulado contendo o corante Acid red 151.....	120
<b>Figura 64</b> – Comparação do teste de toxicidade com <i>A. salina</i> entre os tempos de tratamento para o efluente simulado misto.....	121
<b>Figura 65</b> – Sensibilidade da levedura <i>S. cerevisiae</i> D7 aos corantes Acid blue 40 e Acid red 151.....	122
<b>Figura 66</b> – Comparação do teste de toxicidade aguda para <i>S. cerevisiae</i> D7 entre os tempos de tratamento para o efluente simulado contendo o corante Acid blue 40.....	123
<b>Figura 67</b> – Comparação da análise de conversão de gene mitótico (MGC) para <i>S. cerevisiae</i> D7 entre os tempos do tratamento eletrolítico otimizado para o efluente simulado contendo o corante Acid blue 40.....	124
<b>Figura 68</b> – Comparação de mutagenicidade de conversão de gene mitótico (MGC) para <i>S. cerevisiae</i> D7 entre os tempos de tratamento eletrolítico otimizado para o efluente simulado contendo o corante Acid red 151.....	126

**Figura 69** – Comparação de mutagenicidade de conversão de gene mitótico (MGC) para *S. cerevisiae* D7 entre os tempos de tratamento eletrolítico otimizado para o efluente simulado misto.....127

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1</b> – Especificações das variáveis independentes do planejamento experimental para análise de superfície de resposta (Box-Behnken).....	43
<b>Tabela 2</b> – Matriz do planejamento experimental para análise de superfície de resposta (Box-Behnken) para os tratamentos eletrolíticos dos efluentes simulados contendo o corante Acid blue 40, Acid red 151 e o corante.....	44
<b>Tabela 3</b> – Aminoácidos utilizados em cada meio YNB.....	51
<b>Tabela 4</b> – Matriz do planejamento experimental utilizando análise de superfície de resposta Box-Behnken para remoção da cor do efluente simulado contendo o corante Acid blue 40...61	61
<b>Tabela 5</b> – Análise de variância (ANOVA) para a superfície de resposta (RSM) do efluente simulado contendo o corante Acid blue 40.....	62
<b>Tabela 6</b> – Matriz do planejamento experimental utilizando análise de superfície de resposta Box-Behnken para remoção da cor do efluente simulado contendo o corante Acid red 151...65	65
<b>Tabela 7</b> – Análise de variância (ANOVA) para a superfície de resposta (RSM) do efluente simulado contendo o corante Acid red 151.....	66
<b>Tabela 8</b> – Matriz do planejamento experimental utilizando análise de superfície de resposta Box-Behnken para remoção da cor do efluente simulado misto.....	70
<b>Tabela 9</b> – Análise de variância (ANOVA) para a superfície de resposta (RSM) do efluente simulado misto.....	71
<b>Tabela 10</b> – Parâmetros otimizados para os processos eletrolíticos dos efluentes simulados.75	75
<b>Tabela 11</b> – Degradação da concentração e absorvância relativa para o tratamento eletrolítico do efluente simulado contendo o corante Acid blue 40 nas condições otimizadas de pH (4,0), densidade de corrente ( $75 \text{ mA cm}^{-2}$ ) e tempo mínimo de 10 min.....	78
<b>Tabela 12</b> – Degradação da concentração e absorvância relativa para o tratamento eletrolítico do efluente simulado contendo o corante Acid red 151 nas condições otimizadas de pH (2,0), densidade de corrente ( $52 \text{ mA cm}^{-2}$ ) e tempo mínimo de 8 min.....	80
<b>Tabela 13</b> – Degradação da concentração e absorvância relativa para o tratamento eletrolítico otimizado do efluente simulado misto contendo os corantes Acid blue 40 e Acid red 151 nas condições otimizadas de pH (2,2), densidade de corrente ( $72 \text{ mA cm}^{-1}$ ) e tempo mínimo de 10 min.....	84



<b>Tabela 14</b> – Análises físico-químicas para o tratamento eletrolítico do efluente simulado contendo o corante Acid blue 40 nas condições otimizadas de pH (4,0), densidade de corrente ( $75 \text{ mA cm}^{-2}$ ) e tempo mínimo de 10 min.....	86
<b>Tabela 15</b> – Análise de cor aparente (UH) pelo método 3WL para o tratamento eletrolítico do efluente simulado contendo o corante Acid blue 40 nas condições otimizadas de pH (4,0), densidade de corrente ( $75 \text{ mA cm}^{-2}$ ) e tempo mínimo de 10 min.....	87
<b>Tabela 16</b> - Análises físico-químicas para o tratamento eletrolítico do efluente simulado contendo o corante Acid red 151 nas condições otimizadas de pH (2,0), densidade de corrente ( $52 \text{ mA cm}^{-2}$ ) e tempo mínimo de 8 min.....	89
<b>Tabela 17</b> – Análise de cor aparente (UH) pelo método 3WL para o tratamento eletrolítico do efluente simulado contendo o corante Acid red 151 nas condições otimizadas de pH (2,0), densidade de corrente ( $52 \text{ mA cm}^{-2}$ ) e tempo mínimo de 8 min.....	89
<b>Tabela 18</b> – Análises físico-químicas para o tratamento eletrolítico do efluente simulado misto contendo os corantes Acid blue 40 e Acid red 151 nas condições otimizadas de pH (2,2), densidade de corrente ( $72 \text{ mA cm}^{-1}$ ) e tempo mínimo de 10 min.....	91
<b>Tabela 19</b> – Análise de cor aparente (UH) pelo método 3WL para o tratamento eletrolítico do efluente simulado misto contendo os corantes Acid blue 40 e Acid red 151 nas condições otimizadas de pH (2,2), densidade de corrente ( $72 \text{ mA cm}^{-1}$ ) e tempo mínimo de 10 min.....	92
<b>Tabela 20</b> – Análise de clorofórmio por cromatógrafo gasoso acoplado com espectrometria de massa para o tratamento eletrolítico otimizado do efluente simulado contendo o corante Acid blue 40.....	102
<b>Tabela 21</b> – Análise de clorofórmio por cromatógrafo gasoso acoplado com espectrometria de massa para o tratamento eletrolítico otimizado do efluente simulado contendo o corante Acid red 151.....	103
<b>Tabela 22</b> – Análise de clorofórmio por cromatografia gasosa e espectrometria de massa para o tratamento eletrolítico do efluente simulado misto.....	104
<b>Tabela 23</b> - Controles positivos (água desionizada) e negativos (sulfato de zinco 0,1 M) para análise de ecotoxicidade com sementes de <i>L. sativa</i> aos tratamentos eletrolíticos otimizados.....	110
<b>Tabela 24</b> - Controles positivos (água desionizada) e negativos (sulfato de zinco 0,1 M) para análise de ecotoxicidade com sementes de <i>E. sativa</i> aos tratamentos eletrolíticos otimizados.....	114

<b>Tabela 25</b> - Controles positivos (água do mar sintética) e negativos (duodecil sulfato de sódio 22 mg L <sup>-1</sup> ) para análise de ecotoxicidade com micro crustáceo <i>A. salina</i> aos tratamentos eletrolíticos otimizados.....	118
<b>Tabela 26</b> – Controles positivo e negativo para análise de mutagenicidade com <i>S. cerevisiae</i> D7 para o tratamento eletrolítico otimizado do efluente simulado contendo o corante Acid blue 40.....	124
<b>Tabela 27</b> – Controles positivo e negativo para análise de mutagenicidade com <i>S. cerevisiae</i> D7 para o tratamento eletrolítico otimizado do efluente simulado contendo o corante Acid red 151.....	125
<b>Tabela 28</b> – Controles positivo e negativo para análise de mutagenicidade com <i>S. cerevisiae</i> D7 para o tratamento eletrolítico otimizado do efluente simulado misto.....	127

## SUMÁRIO

<b>1 Introdução</b> .....	18
<b>2 Objetivos</b> .....	20
2.1 Objetivo Geral.....	20
2.2 Objetivos Específicos.....	20
<b>3 Revisão da Literatura</b> .....	21
3.1 Corantes têxteis.....	21
3.1.1 Corante Acid blue 40.....	22
3.1.2 Corante Acid red 151.....	23
3.2 Processo eletrolítico.....	24
3.3 Espectrometria.....	27
3.4 Ecotoxicologia.....	28
3.4.1 Teste com <i>S. cerevisiae</i> D7.....	29
3.4.2 Teste com <i>Artemia salina</i> .....	31
3.4.3 Teste com sementes.....	33
3.5 Clorofórmio.....	34
3.6 Planejamento experimental.....	35
<b>4 Metodologia</b> .....	36
4.1 Preparação do efluente simulado.....	36
4.2 Equações de absorvância em função da concentração dos corantes.....	38
4.3 Tratamento eletrolítico.....	40
4.4 Planejamento experimental.....	42
4.5 Procedimento para espectroscopia de infravermelho.....	45
4.6 Análise de demanda química de oxigênio (DQO).....	46
4.7 Análise de demanda bioquímica de oxigênio (DBO <sub>5</sub> ).....	48
4.8 Análises físico-químicas.....	50
4.9 Teste de genotoxicidade e toxicidade aguda com <i>S. cerevisiae</i> D7 utilizando método de conversão mitótica de gene.....	51
4.9.1 Preparo dos meios de cultura e solução tampão de fosfatos.....	51
4.9.2 Procedimento analítico.....	52

4.10 Bioensaios com sementes de alface ( <i>L. sativa</i> ) e rúcula ( <i>E. sativa</i> ).....	54
4.11 Bioensaio com microcrustáceo <i>A. salina</i> .....	55
4.12 Análise de clorofórmio.....	58
<b>5 Resultados e Discussões</b> .....	<b>61</b>
5.1 Planejamento experimental.....	61
5.1.1 Análise de superfície de resposta para o tratamento do efluente simulado contendo corante Acid blue 40.....	61
5.1.2 Análise de superfície de resposta para o tratamento do efluente simulado contendo corante Acid red 151.....	65
5.1.3 Análise de superfície de resposta para o tratamento do efluente simulado contendo a mistura dos corantes Acid blue 40 e Acid red 151.....	70
5.1.4 Configuração dos tratamentos eletrolíticos otimizados.....	75
5.2 Degradação do efluente simulado contendo o corante Acid blue 40 pelo processo eletrolítico otimizado pela análise de superfície de resposta (Box-Behnken).....	76
5.3 Degradação do efluente simulado contendo o corante Acid red 151 pelo processo eletrolítico otimizado por análise de superfície de resposta (Box-Behnken).....	78
5.4 Degradação do efluente simulado contendo a mistura dos corantes Acid blue 40 e Acid red 151 pelo processo eletrolítico otimizado pela análise de superfície de resposta (Box-Behnken).....	81
5.5 Análises físico-químicas.....	85
5.5.1 Tratamento otimizado do efluente simulado contendo corante Acid blue 40.....	85
5.5.2 Tratamento eletrolítico otimizado do efluente simulado contendo corante Acid red 151.....	89
5.5.3 Efluente simulado misto.....	91
5.6 Verificação de degradação pelo espectro de infravermelho com transformada de Fourier.....	93
5.6.1 Preparação das amostras para análise.....	93
5.6.2 Análise de transformada de Fourier para o tratamento eletrolítico otimizado contendo o efluente simulado Acid blue 40.....	95
5.6.3 Análise de transformada de Fourier para o tratamento eletrolítico otimizado contendo o efluente simulado Acid red 151.....	99
5.7 Verificação da geração de clorofórmio por cromatógrafo gasoso acoplado com espectrômetro de massa (GC-MS).....	102
5.8 Verificação de DQO, DBO e índice de biodegradabilidade.....	105
5.9 Testes de Ecotoxicidade.....	109

5.9.1 Teste com sementes.....	109
5.9.2 Teste com <i>A. salina</i> .....	117
5.9.3 Teste de mutagenicidade com <i>S. cerevisiae</i> D7.....	122
<b>6 Conclusões.....</b>	<b>129</b>
<b>7 Bibliografia.....</b>	<b>130</b>

**ANEXOS**

## 1 Introdução

A degradação dos recursos naturais está cobrando seu preço da humanidade. Escassez de água potável, poluição do ar e solo infértil ou impróprio para atividades humanas são apenas alguns dos problemas criados pelo desenvolvimento tecnológico sem planejamento.

O abastecimento público e industrial, a irrigação agrícola, a produção de energia elétrica e atividades de lazer e recreação são todas atividades humanas dependentes da água. A falta de recursos de países em desenvolvimento agrava o problema de escassez e poluição hídrica pela impossibilidade de aplicação de medidas corretivas para reverter a situação (FAY e SILVA, 2006).

O modelo de produção industrial e econômico atual vem pressionando os recursos naturais. Diversos países, como Japão, Estados Unidos e integrantes da União Europeia, estão estudando alternativas a este modelo de “extrair, transformar e descartar” muito utilizado em países com abundância de recursos naturais (GHISELLINIA; CIALANIB; ULGIATICD, 2016).

Dentre as indústrias poluidoras, a indústria têxtil se destaca por gerar grande quantidade de resíduos sólidos e líquidos e por alterar de forma significativa as propriedades organolépticas dos corpos d'água onde seu efluente é despejado. De acordo com FEAM (2014) a busca pela sustentabilidade tem orientado muitas indústrias em direção a prática de melhorias contínuas além das obrigações formais contidas na regularização ambiental. A melhoria do desempenho ambiental do setor passa pela substituição de tarefas cotidianas das empresas por práticas voltadas a produção sustentável, que visem a limpeza, organização, otimização de tempos de produção, saúde, segurança, redução do potencial poluidor, entre outras, onde seja possível obter uma série de benefícios, ambientais e econômicos, na gestão de seus processos (BASTIAN e ROCCO, 2009).

Os corantes são utilizados em diversas atividades econômicas como a indústria alimentícia, cosmética, papel e têxtil. O efluente da indústria têxtil tem sido taxado como o mais poluente entre os setores industriais em termos de volume e composição de efluentes. Em adição ao efeito visual e ao efeito adverso dos corantes em termos de impacto de demanda química de oxigênio (DQO), muitos corantes são tóxicos, mutagênicos, carcinogênicos e são considerados altamente tóxicos e apresentam baixa taxa de degradação. Corantes em tecidos são projetados para serem resistentes, por exemplo, à luz ultravioleta, e por isso constituem um

grupo desafiante de compostos químicos quando se trata de processos de degradação (PEIXOTO, MARINHO e RODRIGUES, 2013).

Devido a geração de subprodutos cada vez mais difíceis de serem degradados por meio de tratamentos convencionais, diversos processos alternativos para tratamento de águas residuais vêm sendo reavaliados após quase um século de hegemonia dos processos biológicos. Nos últimos anos voltou-se a discutir a utilização de processos eletrolíticos na depuração de águas residuais, principalmente, de indústrias onde a presença de substâncias de difícil degradação prejudica o desempenho de tratamentos convencionais já estabelecidos. Estes processos podem também ser utilizados como pré-tratamentos de processos biológicos reduzindo assim o custo do processo no tratamento de efluentes (OLLER, MALATO, SÁNCHEZ-PÉREZ, 2011).

O tratamento eletrolítico é um sistema constituído de uma célula eletrolítica com a passagem de corrente elétrica, contínua ou alternada, através de eletrodos na solução de tratamento, a qual é denominada solução eletrolítica. Durante o tratamento, são produzidas reações eletroquímicas que podem transformar quimicamente substâncias persistentes que componham os poluentes. Este tipo de tratamento também pode reduzir a concentração iônica da solução tratada, ocasionar a morte de micro-organismos e produzir substâncias desinfetantes como, por exemplo, o gás cloro. A compatibilidade e versatilidade destas tecnologias, além da alta efetividade na eliminação de poluentes de difícil degradação, aumentou a quantidade de trabalhos de pesquisa nesta área (KIRAN et al., 2017; FERNANDEZ et al., 2015).

Muitos fenômenos químicos e biológicos podem não ser detectados e mesmo assim estes podem impactar a vida dos organismos presentes no corpo receptor. Existem limitações ao se observar as evidências que as análises convencionais de monitoramento de corpos d'água receptores de efluentes podem apresentar devido à alta variedade de substâncias presentes nos mesmos. Ensaio de toxicidade são utilizados como ferramentas de avaliação do impacto destas substâncias em organismos vivos. A ecotoxicologia vem para complementar análises físico-químicas e microbiológicas convencionais. Os testes ecotoxicológicos consistem na exposição de determinados organismos de uma mesma espécie em meios controlados contendo a amostra a ser analisada. Amostras podem ser diluídas em casos onde o histórico de toxicidade já tenha sido observado. Diversas alterações podem ser observadas nos organismos analisados, bem como o seu desenvolvimento, perda de funções biológicas, modificações em seu comportamento e mortalidade dos organismos expostos (BLAISE e KUSUI, 1997; KNIE e LOPEZ, 2004; RODRIGUES, SILVA e SILVA, 2009).

## 2 Objetivos

### 2.1 Objetivo geral

Avaliar a capacidade de remoção da cor de efluentes têxteis simulados por tratamento eletrolítico, verificação do aumento da biodegradabilidade e avaliação de ecotoxicidade e genotoxicidade através de bioensaios dos efluentes tratados.

### 2.2 Objetivos específicos

Os objetivos específicos são:

- Estudo de otimização do processo por meio de planejamento experimental;
- Verificação da degradação da cor inicial dos efluentes simulados;
- Avaliar as modificações moleculares dos efluentes simulados por meio de espectrometria de UV/vis e infravermelho;
- Avaliar a variação da biodegradabilidade utilizando análises de DQO e DBO;
- Verificação dos parâmetros Cor aparente 3WL, Condutividade, Cloro Residual Livre, pH e geração de clorofórmio durante os processos;
- Análises ecotoxicológicas com sementes de alface (*Lactuca sativa*), rúcula (*Eruca sativa*) e com o microcrustáceo *Artemia salina*;
- Avaliar a o potencial de mutagenicidade do efluente tratado com *Saccharomyces cerevisiae* D7.



### 3 Revisão da Literatura

#### 3.1 Corantes têxteis

Apesar de incerta, há indicações do uso de corantes pelo homem desde os primórdios das civilizações. Por muito tempo só existiam pigmentos naturais (extraídos de vegetais e insetos, por exemplo) e as formas de extração e aplicação eram secretas. Porém em 1856, William H. Perkin revolucionou a produção destes compostos quando apresentou um corante simulado (malva) que era derivado do coque. Mais de 8000 tipos de corantes de variadas cores e diversas formas de produção estão catalogados no “Índice de Cores” da “Sociedade de Tintureiros e Coloristas” (ZANONI e CARNEIRO, 2001).

Os corantes têxteis são empregados de acordo com o tipo de fibra que compõe o tecido a ser tingido. As três principais categorias são fibras de celulose (como algodão e linho), fibras proteicas (lã e seda) e fibras sintéticas (poliéster e nylon). Os tipos de corantes utilizados em cada material são escolhidos de acordo com a sua afinidade ao mesmo. Corantes reativos, diretos, a base de naftol e índigos são tipos utilizados em fibras de celulose. Fibras proteicas são tingidas geralmente com corantes ácidos. Corantes dispersos, corantes básicos e corantes diretos são usados para tingir fibras sintéticas (GHALY et al., 2014). Em geral, a insolubilização dos corantes sobre a fibra por meio de reações químicas é que faz com que estes se fixem durante o tingimento. Em sua maioria são utilizados sais (cloreto de sódio e carbonato de sódio, por exemplo) como agentes fixadores para auxiliar este processo (GUARATINI e ZANONI, 2000).

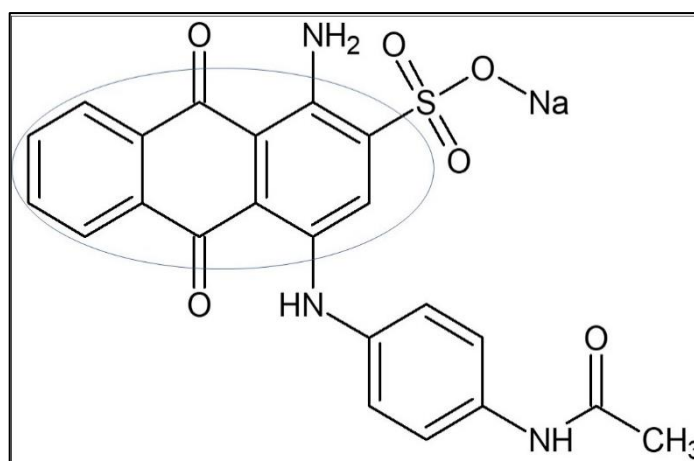
Os efluentes descartados das fábricas de tecidos são uma mistura de corante, metais e outros compostos utilizados no tingimento e fixação do corante à fibra. Os corantes podem ser sintéticos ou naturais. Os corantes sintéticos são de fácil produção e são caracterizados pela sua estabilidade que os fazem serem mais utilizados que os corantes naturais. São classificados em diferentes grupos dependendo da sua estrutura química (ex.: azo, antraquinona, enxofre e triarilmetano), ou de acordo com a sua aplicação (ex.: corantes diretos, reativos e à cuba). Estes efluentes possuem altos valores de Cor, DQO, DBO, metais e podem variar pH e temperatura em larga escala. A concentração de corantes em efluentes têxteis pode variar de acordo com o processo de tratamento e com os tipos de corantes utilizados. Existem relatos da concentração de 60 até 200 mg L<sup>-1</sup> de corantes reativos em efluentes de fábricas de algodão no Iraque. Há relatos de concentrações ao redor de 45 mg L<sup>-1</sup> de corantes ácidos em efluentes de fábricas de tecidos na Índia (YASEEN e SCHOLZ, 2018).

Os corantes ácidos possuem esse nome porque são produzidos em meio ácido (pH entre 2,0 e 6,0). Estes são o tipo mais utilizado para tingir tecidos a base de fibras proteicas, pois altos valores de pH podem desnaturar proteínas. Os corantes cujo grupos cromóforos contém o grupo azo (N=N) e antraquinona são dois tipos importantes de corantes que representam essa categoria (GHALY et al., 2014; FERRAZ, 2008).

### 3.1.1 Corante Acid blue 40

Ao se observar a estrutura do corante têxtil Acid blue 40 nota-se a presença de antraquinona em sua estrutura, conforme Figura 1.

**Figura 1** - Corante Acid blue 40 com destaque para a antraquinona



Fonte: Sigma-Aldrich.

Os corantes de antraquinona são uma classe importante ficando atrás apenas dos azo-corantes dentre os corantes ácidos. Seu grupo cromóforo é baseado na 9,10-antraquinona e são conhecidos por serem muito brilhantes e possuírem boa estabilidade molecular. A adição de hidroxilas ou grupos amina nas posições alfa da molécula produz diferentes cores, fazendo destes corantes uma categoria de fácil manipulação. Esta categoria de corantes apresenta requerimentos desejados pela indústria têxtil, como serem resistentes à luz solar e de difícil degradação. Esta característica, apesar de desejada comercialmente, é um problema quando o efluente têxtil precisa ser tratado (MORAES, PELEGRINO e BERTAZZOLI, 2007).

A antraquinona possui grupos carbonila (C = O) em sua estrutura e esta é considerada como uma importante estrutura do grupo cromóforo. As carbonilas ligadas à antraquinona também são importantes contribuintes para a grande variedade de cores que esta classe de corantes pode apresentar. A 9,10-antraquinona possui dois grupos carbonila ligados a ela e neste

caso em particular, compostos derivados da mesma podem apresentar diversas tonalidades entre a região verde e azul do espectro (JACQUEMIN et al., 2004).

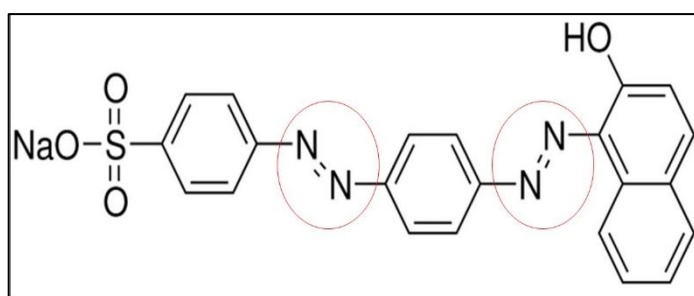
O grupo cromóforo por si só apresenta cor amarela, porém a cor azul do corante se deve a ligações de substituintes doadores de elétrons como o  $-NH_2^-$  e o  $-NH$ -Aromático. Estes formam pontes de hidrogênio com os grupos carbonila  $C=O$  dentro da molécula. De acordo com Tang e An (1995), estas ligações aumentam o comprimento de onda da molécula, aumentando a absorção de luz pela nuvem eletrônica e, desta forma, gerando tonalidades de cores variadas dependendo de sua conformação molecular.

O corante Acid blue 40 continua sendo estudado atualmente como um representante de corantes de antraquinona. Em trabalho de Peleyeju et al. (2016), foi realizada eletrólise com eletrodos de grafite expandido e grafite-diamante de efluente simulado contendo o corante Acid blue 40. Como eletrólito sulfato de sódio ( $Na_2SO_4$ ) foi utilizado. O tratamento foi capaz de reduzir em 80% a cor durante o tratamento. Um segundo tratamento mudando o eletrólito para cloreto de sódio ( $NaCl$ ) reduziu a cor em 98% em 25 min de tratamento. Para verificar concentrações baixas do corante Acid blue 40, Khosropour, Rezaei e Ensafi (2019) desenvolveram eletrodos de nanotubos de carbono multifacetados como sensor voltamétrico. O trabalho relata detecção de concentrações entre  $0,08-50,0 \mu mol L^{-1}$ .

### 3.1.2 Corante Acid red 151

O corante Acid red 151 está categorizado entre os azo-corantes ácidos. Azo corantes são uma classe de corantes que apresentam ligações azo ( $-N=N-$ ) entre suas moléculas (Figura 2). São o grupo mais representativo de corantes utilizados industrialmente (ACAR e OZBELGE, 2006).

**Figura 2** - Corante acid red 151 com destaque aos grupos azo



Fonte: Sigma-Aldrich.

Mais da metade dos corantes comerciais são azo-corantes e estes são usados em solventes, tintas em geral, vernizes, plástico, borracha, alimentos, cosméticos e até mesmo em drogas. Este grupo é resistente aos tratamentos que utilizam biodegradação aeróbia. De acordo com Sekar (2011) os corantes azo que possuem grupos  $-NH_2$  e  $-OH$  livres são altamente sensíveis a variações de pH. Para fins comerciais, estes grupos são posicionados na posição orto em relação ao grupo cromóforo e desta forma pontes de hidrogênio são formadas entre eles, reduzindo sua suscetibilidade às variações de pH.

Os efluentes de indústrias que trabalham com azo corantes em sua maioria possuem baixo pH, cor acentuada, alto teor de matéria orgânica ou alta DQO (BARBUSIŃSKI e MAJEWSKI, 2003). Tratamentos convencionais tem dificuldade em remover estes corantes de forma efetiva. Desta forma, o efluente de indústrias que trabalham com tais corantes, pode apresentar compostos tóxicos para a vida aquática (JOSHI et al., 2004).

A União Europeia definiu como critério de toxicidade aguda dos azo-corantes, valores entre 200 e 2000 mg  $kg^{-1}$  de massa corporal. De acordo com o estudo, poucas substâncias perigosas apresentam valores abaixo de 250 mg  $kg^{-1}$  de massa corporal. Também é apresentado que a sensibilidade ocupacional aos corantes, como os corantes dispersivos e antraquinonas, vem sendo observada com relatos de reações alérgicas desde os anos de 1930. Os azo-corantes também foram observados em algas e plantas, indicando sua concentração nestes organismos aquáticos (VENTURA-CAMARGO e MARIN-MORALES, 2013).

Em trabalho recente de Garcia-Segura e Brillas (2016) foi estudada a combustão eletroquímica por fotoelectron-Fenton de diversos azo corantes e dentre eles, o corante Acid red 151. A solução continha 50 mg  $L^{-1}$  de carbono orgânico dissolvido com concentração de 0,05 M de sulfato de sódio. O anodo usado era uma placa de platina e o catodo um eletrodo de carbono e politetrafluoretileno, e o equipamento era então energizado por placas solares. Este tratamento foi responsável pela mineralização de 92% do corante presente na solução.

### **3.2 Processo eletrolítico**

Os processos físico-químicos convencionais de tratamento de água e esgoto não conseguem retirar por completo os resíduos mais persistentes, apesar de retirar uma grande quantidade da carga poluente de corpos d'água. Tais processos apenas separam os poluentes da água a ser tratado e, desta forma, gera resíduos que precisam de uma própria destinação. Os processos oxidativos avançados são estudados para serem utilizados visando a degradação dos compostos orgânicos via reações oxidativas (ZOULIAS et al., 2004).

O processo eletrolítico tem se mostrado como uma alternativa eficiente no tratamento de efluentes industriais. Este processo pode ser empregado como bactericida em pré-tratamentos de água ou. Podem ser utilizados como processos de degradação de efluentes para disposição direta em corpos d'água ou, para serem processados em tratamentos biológicos (FERNANDES et al., 2015).

Os eletrodos utilizados nos processos eletrolíticos e eletroquímicos são classificados geralmente como eletrodos de sacrifício e anodos dimensionalmente estáveis (DSA – dimensionally stable anode). Os eletrodos de sacrifício são mais baratos e de fácil acesso, mas com o tempo de uso acabam sendo consumidos e produzindo lodo que deve ser tratado posteriormente. Os DSA possuem alta resistência e, desta forma, não geram poluentes. Entretanto tais eletrodos possuem valores mais altos que os eletrodos de sacrifício. Os eletrodos de sacrifício em sua maioria são compostos de alumínio ou aço inoxidável. Os DSA são constituídos em sua maioria de titânio revestido de óxidos de metais nobre. O substrato de titânio da estrutura destes anodos apresenta alta estabilidade mecânica e química (GOYAL, SRIVASTAVA e KUSHWAHA, 2017).

A formação de camadas de óxidos na superfície de titânio não recoberto é um problema crítico quando se pretende usar este como anodo. Desta forma, deve ser considerado três critérios na escolha do material de cobertura: ter alta condução elétrica; ter desempenho adequado em reações de evolução de oxigênio; e ter alta estabilidade em ambientes oxidativos. Os revestimentos de óxido de rutênio ( $\text{RuO}_2$ ), óxido de irídio ( $\text{IrO}_2$ ), tetraóxido de Ósmio ( $\text{OsO}_4$ ) e pentóxido de tântalo ( $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ) apresentam-se com favoráveis nestes critérios (HOSSEINI e HOSSEINI, 2018).

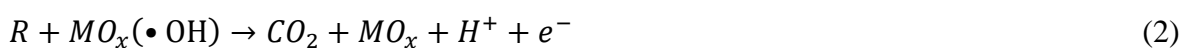
O eletrodo de  $\text{Ti/RuO}_2$  é um dos mais estáveis podendo ser usando por várias vezes. Pesquisas também mencionam o fato de, por ser um DSA ativo, o eletrodo de  $\text{Ti/RuO}_2$  cria sítios de absorção onde radicais são alocados, degradando os poluentes sobre sua superfície. Este eletrodo também favorece a geração de  $\text{Cl}_2$  e óxi-cloro ( $\text{OCl}$ ), ambos agentes oxidativos que podem degradar poluentes tanto no anodo quanto em outros pontos do efluente a ser tratado (GOYAL, SRIVASTAVA e KUSHWAHA, 2017).

A reação eletroquímica que acontece durante o tratamento eletrolítico pode ocorrer por mecanismos oxidativos diretos e indiretos.

No processo anódico oxidativo direto, os poluentes são primeiramente adsorvidos à superfície do anodo e, em seguida, destruídos pela reação anódica de transferência de elétrons. O radical hidroxila ( $\bullet\text{OH}$ ) é o agente oxidativo de maior potencial na degradação de moléculas orgânicas. Este radical reage imediatamente, e de forma não seletiva, porém tem meia vida

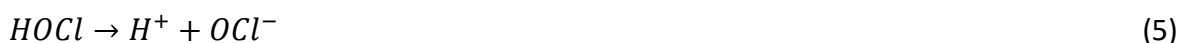
muito curta (ao redor de 1 nano seg) o que impede sua ação além da superfície do eletrodo onde este foi gerado (KEHRER, ROBERTSON e SMITH, 2010).

Acredita-se que a reação inicial corresponde a oxidação da molécula de água, levando a formação de radicais hidroxila prontamente adsorvidos pela superfície do anodo. A superfície do anodo interage fortemente com o  $\bullet\text{OH}$ . As equações 1 e 2 apresentam uma proposta de como este radical é formado e sua reação oxidativa junto a matéria orgânica, onde  $\text{MO}_x$  representa a superfície do eletrodo e R representa matéria orgânica (MARTÍNEZ-HUITLE e BRILLAS, 2009).



No processo oxidativo indireto, oxidantes fortes como hipoclorito de sódio/íon cloro, ozônio e peróxido de hidrogênio são eletroquimicamente gerados. Os poluentes são destruídos na solução pela reação de oxidação do oxidante gerado. Todos os oxidantes são gerados *in situ* e são utilizados imediatamente (BAHADIR e ABDURRAHMAN, 2009).

As equações de 3 a 5 expressam a oxidação hipoclorito/cloro livre em uma solução contendo íons cloreto (RAJKUMAR e PALANIVELU, 2004).



Diferentes tecnologias utilizando processos oxidativos avançados vem sendo estudadas no tratamento de efluentes das mais variadas origens. Para a recuperação de efluente têxtil contendo corante de cobre-ftalocianina, foi empregada eletrólise galvanostática em células únicas contendo catodo de aço-inox, eletrodo DAS, ou eletrodo de grafite como anodo, com variações de temperatura e densidade de corrente. Sob condições otimizadas, foi reportado recuperação de 98% do cobre presente no efluente e remoção de 87,3% da DQO (Chellamma et al., 2010).

Em trabalho de Cotillas et al. (2018), urina sintética contaminada com cloranfenicol foi tratada com três diferentes tecnologias oxidativas de diamante-condutor: eletrólise, foto-

eletrólise e sono-eletrólise de ultrassom de alta frequência. Estas tecnologias foram realizadas com densidades de corrente entre 10 e 100 mA cm<sup>-2</sup>. Os resultados apresentaram total mineralização do cloranfenicol e outros compostos orgânicos presentes na urina. Porém foi verificado que a amônia, como composto principal contendo nitrogênio, favoreceu a formação de cloraminas junto ao hipoclorito gerado pela eletrólise. Os autores recomendam estudos mais aprofundados para minimizar este problema.

Moreno et al. (2019) avaliou a capacidade de eletrodos de nanotubos de grafite com óxidos metálicos em degradar doxorrubicina (uma antraciclina muito utilizada no tratamento de vários tipos de câncer e por isso é encontrada em efluentes hospitalares) por eletro-oxidação. Foram utilizados eletrodos de grafite, TiO<sub>2</sub>/grafite e AuO-TiO<sub>2</sub>/grafite em meios com água de torneira ou solução salina a 10 mmol L<sup>-1</sup> de NaCl. O tratamento utilizando eletrodo de AuO-TiO<sub>2</sub>/grafite em solução salina apresentou melhores resultados. Testes de ecotoxicidade com peixe *Danio rerio* foi realizado e apesar de não apresentar toxicidade aguda para a larva de peixe, o bioensaio apresentou danos significativos ao DNA da larva após 96 horas de exposição. Desta forma, o trabalho conclui a necessidade de maior aprofundamento de análises ecotoxicológicas.

A remoção do corante reativo blue 5G foi estudada utilizando eletrocoagulação, associado a coagulante natural (extrato de sementes de *Moringa oleífera* Lam), em sistema contínuo. O sistema consistia em câmara onde a solução aquosa contendo o corante se misturava ao coagulante natural, e então, esta passava por outra câmara contendo eletrodos de sacrifício que funcionavam como defletores e que providenciavam íons Fe<sup>+3</sup> à solução. Foi realizado modelo quadrático de otimização com nível de significância de 5%. As condições otimizadas indicaram 0,28 A para a intensidade de corrente, 1000,00 mg L<sup>-1</sup> de extrato aquoso de *Moringa* e 5 min para o tempo de retenção hidráulica. Nestas condições foi observado remoção de 71,38% da cor e ainda de 5,22 mg L<sup>-1</sup> de ferro residual (SANTOS et al., 2019).

### 3.3 Espectrometria

A análise de medição das ondas de irradiação de luz nas faixas de comprimento de ondas de infravermelho, ultravioleta e do visível se utiliza de um equipamento denominado espectrofotômetro. No caso de leituras nos comprimentos de onda na faixa do ultravioleta (200 – 400 nm) e visível (400 – 800 nm), uma amostra preparada é irradiada por um feixe de luz no comprimento de onda desejado. Esse feixe é absorvido pela amostra (cubetas de vidro ou quartzo) e o sinal da luz remanescente é detectado pelo equipamento. O equipamento também faz a leitura de um feixe de luz de referência onde apenas o solvente (ex.: água desionizada) é

analisado. Se o composto absorver luz diferente do feixe de referência, o sinal é detectado pelo equipamento que apresenta as variações no espectro (SOLOMON et al., 1996).

O requerimento essencial para que haja atividade na faixa de infravermelho é que ocorra uma mudança no momento dipolo durante a vibração da molécula ou do grupo funcional que esteja sendo estudado. A maioria dos grupos funcionais ou ligações entre compostos orgânicos já foram estudados e catalogados. De acordo com a conformação da estrutura molecular analisada, seus átomos podem vibrar de diferentes formas entre si. Tais vibrações são então detectadas pelo equipamento e desta forma, pode-se identificar grupos funcionais específicos ou até mesmo compostos (ATUART, 2004).

Nordin et al. (2013) teve êxito em verificar a total degradação de efluente têxtil por um procedimento eletroquímico ao se analisar o espectro UV/Vis e de infravermelho pela transformada de Fourier (FTIR) antes e depois do tratamento. Também observando o espectro de infravermelho, Kaur e Kaur (2016) identificaram a degradação do corante Congo Red por processo eletroquímico, utilizando anodo de grafite e catodo de platina.

### **3.4 Ecotoxicologia**

As substâncias tóxicas presentes nos efluentes têxteis como, corantes, surfactantes, detergentes e aditivos podem ser carcinogênicos para os organismos vivos (VANHULLE et al., 2008). Existem estudos que indicam que os azo corantes podem se quebrar em aminas aromáticas com alto potencial carcinogênico (CHEN, 2006). De acordo Morikawa et al. (1997) diversos tipos de cânceres primários foram relatados em trabalhadores do ramo de corantes.

Os poluentes podem causar diversos problemas aos seres vivos, incluindo os seres humanos, mesmo estando em quantidades que não são detectadas por análises químicas convencionais. Países da União Europeia e os Estados Unidos iniciaram a décadas estudos de avaliação de riscos tóxicos. A legislação norte-americana controla o descarte de compostos químicos que podem causar toxicidade em corpos d'água pelo parâmetro Toxicidade total do efluente WET (*Whole-effluent toxicity*). Testes de toxicidade aguda são considerados o primeiro passo para a avaliação de concentrações toleráveis de poluentes, pois estes são relativamente rápidos, simples e economicamente viável. Além disso, estudos de biomonitoramento ambiental também propõe a avaliação da genotoxicidade dos contaminantes ambientais (ZHANG et al., 2012).

A ecotoxicologia estuda os efeitos de substâncias químicas manufaturadas e de outros materiais, antropogênicos ou naturais, em organismos vivos. Os efeitos adversos dessas substâncias em nível de organismos incluem efeitos letais a curto e longo prazo, e efeitos sub



letais, tais como mudança de comportamento, alterações do crescimento, da reprodução, da alimentação e outros (NASCIMENTO; SOUSA; NIPPER, 2001).

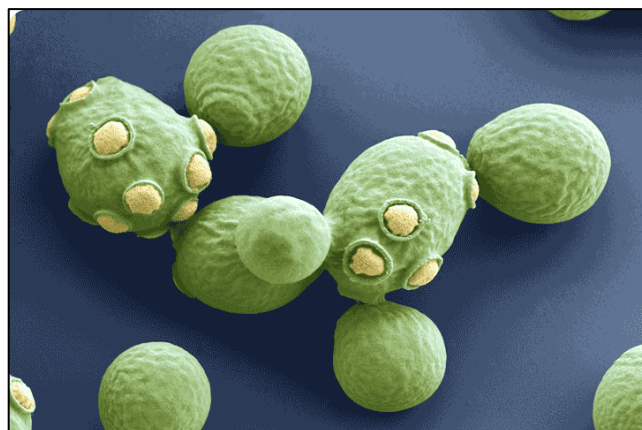
As respostas que os organismos testes podem apresentar vai depender do tipo de teste a ser empregado. O termo  $LD_{50}$  (*Lethal Dose*) é indicado como a dose administrada diretamente ao organismo teste que, estatisticamente, elimina metade da população testada. Quando os organismos são expostos de outras formas (como pelo ar ou pela água) ao composto tóxico, o termo utilizado é  $LC_{50}$  (*Lethal Concentration*) e esta é a concentração estatisticamente calculada em que 50% da população de organismos testes estão mortos. São utilizados em testes de toxicidade aguda como testes com camundongos. O termo  $EC_{50}$  (*Effective Concentration*) é utilizado quando se precisa, estatisticamente, a concentração de exposição do composto tóxico que pode alterar características biológicas observáveis dos organismos testes. É empregado, por exemplo, para verificar a taxa de crescimento celular (como testes com algas), ou a perda de capacidade natatória (imobilização) da *Daphnia similis* (NEWMAN, 1995; MACHADO et al., 2016).

Sistemas de tratamento alternativos de efluentes têxteis podem não apenas reduzir a cor inicial do efluente como também reduzir DQO e DBO do efluente. Entretanto, ao degradarem os compostos presentes nestes efluentes para compostos mais simples, estes mesmos tratamentos podem deixar os efluentes mais tóxicos que o efluente inicial. Desta forma, é interessante a realização de testes de ecotoxicidade do efluente antes e depois do efluente ter sido tratado (MORAES et al., 2016).

### 3.4.1 Teste com *S. cerevisiae* D7

A levedura *S. cerevisiae* é uma das melhores e mais simples representantes conhecidas de células eucarióticas (Figura 3).

**Figura 3** - Células de *S. cerevisiae* apresentando brotamento



Fonte: Seo (2013).

Em determinadas condições a célula de *S. cerevisiae* D7 apresenta altas concentrações do citocromo P450, que também ocorre em células de mamíferos, e tem alta capacidade de transformar compostos pró-mutagênicos em suas formas ativas. Este sistema enzimático é um dos mais importantes para o organismo humano, e tem grande papel metabólico devido a apresentar o maior número de substratos entre os sistemas conhecidos. As hemoproteínas deste sistema apresentam uma característica única de identificação, pois elas apresentam picos de absorção de luz no comprimento de onda de 450 nm quando reduzidas na presença de monóxido de carbono, enquanto outras hemoproteínas como a hemoglobina apresentam picos a 420 nm. (KÄPELLI, 1986; MATUO, KIKUCHI e PINTO, 2010). Desta forma, a *S. cerevisiae* D7 é um modelo apropriado para avaliação de efeitos tóxicos em células e tecidos humanos (RUMLOVA e DOLEZALOVA, 2012).

O ensaio de Conversão de Gene Mitótico MGC (*Mitotic Gene Conversion*) é um protocolo padrão recomendado pela Agência de Proteção Ambiental Americana EPA (*Environmental Protection Agency*) para testar o potencial de mutagenicidade de um composto. A linhagem D7, recomendada para utilização nos testes, tem seu DNA modificado ao ser exposta a agentes mutagênicos e responde produzindo fenótipos de fácil identificação em três sítios genômicos separados. Desta forma, cada uma destas mudanças fenotípicas especifica uma mutação e um mecanismo de reparo em seu DNA (MARSHAL, 2007).

Um dos grandes desafios dos testes de mutagenicidade ambientais é encontrar um organismo que apresente vários tipos de mutações para apenas um tipo de mutagênico. Ao levar esta dificuldade em consideração, a cepa D7 de *S. cerevisiae* foi desenvolvida por Zimmerman, Kern e Rasenberger (1975) utilizando duas outras cepas mutantes, D4 e D5, como base.

A cepa D5 apresenta alelos *ade2*. O alelo *ade2-40* em células mutantes apresentam alta deficiência de adenina produzindo pigmento vermelho intenso em meios deficientes de adenina. O alelo *ade2-119* em células mutantes também apresenta deficiência em adenina, mas em menor intensidade e desta forma as células ficam roseadas (ZIMMERMAN et al., 1984). Quando acontece *crossing over* induzido, os homozigotos se alinham em *ade2-40/ade2-40* e *ade2-119/ade2-119* formando colônias vermelhas e rosas em meio sólido.

A cepa D4 contribuiu trazendo os heteroalelos *tryp5-12/tryp5-27* e originalmente necessita da presença de triptofano no meio para se desenvolver. O MGC é o processo de transferência de pequenos pedaços de DNA entre regiões homólogas de cromátides e cromossomos. Neste caso em específico, células diploides hétero alélicas carregam o gene defeituoso no mesmo locus. Ao sofrer mutação, uma parte intacta de um alelo mutante pode ser transferida para outro alelo mutante e assim restaurar a forma selvagem da célula, devolvendo

a capacidade de se desenvolver em meios com falta de triptofano. Também foi adicionado à cepa D7 o alelo *ilv1-92*, para verificação de indução de mutação através da observação de crescimento em meio com falta de isoleucina. Este mecanismo é chamado de mutação reversa, onde um gene defeituoso reverte para seu estado selvagem de forma espontânea ou por algum agente mutagênico (GUNDELACH, 1973; FREEMAN e HOFFMAN, 2007).

A EPA (1996) sugere, como forma de expressar os resultados dos testes de mutagenicidade, relatar o número de sobreviventes e o número de mutantes. Também sugere relatar a frequência de convergência utilizando o número de mutantes pelo número de sobreviventes.

Testes com a cepa D7 em um efluente da indústria têxtil da região de Fez-Boulmane (Marrocos) indicaram tanto a MGC quanto mutações reversas, além de reduzir pela metade a quantidade de colônias em relação ao controle. O estudo concluiu que o efluente não tratado apresenta ser citotóxico e genotóxico para a levedura (GIORGETI et al., 2011). Em estudo de Vleminckx et al. (1987) testes com a cepa D7 comprovaram a genotoxicidade ao cloreto de glicidiltrimetilamônio (GTAC), um composto utilizado como intensificador de cor durante o processo de tingimento de tecidos e que pode estar presente em efluentes da indústria têxtil.

### **3.4.2 Teste com *Artemia salina***

A *A. salina* é um crustáceo branquiópode pertencente a climas tropicais, subtropicais e temperados. É encontrada geralmente em lagos salgados e tem alta resistência a variações de salinidade, podendo sobreviver em concentrações consideradas de água do mar (2,9 a 3,2 %) ao do Grande Lago Salgado (25 – 35 %) do estado de Utah nos Estados Unidos (BANISTER, 1986, LU et al., 2013).

**Figura 4** – Náuplio de *A. salina*



Fonte: Mazza (2003).

Quando as condições climáticas e ambientais são adversas esta espécie produz cistos altamente resistentes a variações de salinidade, baixa umidade do ar, radiação ultravioleta, hipóxia e temperaturas extremas. Como estes cistos são muito leves e podem ser carregados pelos ventos ou até mesmo em penas de pássaros, esta espécie se difundiu por diversos ambientes encontrando lugares onde não existem predadores suficientes para ameaçar sua existência. Isto também é confirmado pela ausência da espécie no oceano devido à alta quantidade de predadores (MAHDHI et al., 2012; KHERRAZ-CHEMLAL et al., 2017).

Na fase jovem, apresentam fototropismo positivo, porém, com o crescimento, a reação à luz torna-se negativa. A alimentação é feita por filtração de água, podendo ingerir alimento com dimensões de 5 a 50  $\mu\text{m}$ . Devido à sua ampla distribuição e facilidade de obtenção de cistos, o gênero *Artemia* tem sido utilizado em testes de ecotoxicidade para uma ampla variedade de produtos como pesticidas, petroquímicos e dispersantes, metais pesados, metabólitos de micro-organismos, e produtos carcinogênicos, desde a década de 1950 (VEIGA e VITAL, 2002).

A maioria dos efluentes têxteis possuem altas concentrações de sais em sua composição. A capacidade de sobreviver em ambientes com altas concentrações salinas faz do teste de ecotoxicidade com *A. salina* um interessante modelo a ser implementado para avaliações de tratamentos de efluentes têxteis (PALÁCIO et al., 2015). Em um tratamento eletroquímico de efluente têxtil contendo os corantes Reactive yellow 125 e Reactive green 15,

o teste com *A. salina* indicou grande redução de ecotoxicidade ao fim do tratamento (MARKOVIC et al., 2014).

### 3.4.3 Teste com sementes

De acordo com Sobrero e Ronco (2008), o teste com sementes pode avaliar os efeitos fitotóxicos de compostos puros ou de misturas complexas pelo processo de germinação das sementes e desenvolvimento das plântulas durante os primeiros dias de crescimento. A inibição da germinação e da alongação da radícula é determinada como uma avaliação fitotóxica. É importante destacar que durante o período de germinação e os primeiros dias de desenvolvimento da plântula ocorrem numerosos processos fisiológicos que podem ser prejudicados pela presença de substâncias tóxicas, sendo desta forma uma etapa de grande sensibilidade frente a fatores externos adversos.

**Figura 5** – Germinação de sementes de alface em papel de filtro



Fonte: Reuseart (2011).

A semente de alface é muito utilizada como testes de ecotoxicidade devido a sua rápida germinação. Antigamente os estudos avaliavam a ecotoxicidade apenas pela germinação, não levando em consideração o comprimento da raiz. A análise levando em consideração o desenvolvimento da raiz é muito importante já que esta estrutura está em contato direto com o solo absorvendo o que nele existe e distribuindo à planta. Outra importante observação é devida o fato de baixas concentrações de compostos letais à planta já inibirem o crescimento da raiz (CAMPAGNA-FERNANDES, MARIN e PENHA, 2016).

Em trabalho de Charles et al. (2011) os testes com sementes de alface indicaram ser uma ferramenta eficiente em indicar a ecotoxicidade de efluente têxtil que apresentava traços

de contaminação por metais. O teste de ecotoxicidade utilizando sementes de rúcula (*Eruca sativa*) apresentou sensibilidade ao lodo proveniente de efluente têxtil, destinado ao descarte em solo não produtivo (ROSA et al., 2007).

### 3.5 Clorofórmio

Alguns efluentes industriais podem conter altas concentrações de cloretos. Nestes casos, processos eletroquímicos indiretos de oxidação utilizando cloro livre se mostram muito eficientes. Como cloretos podem ser utilizados como eletrólitos, não existe a necessidade de adicionar outros produtos químicos com a função de coadjuvantes e eletrólitos. Porém, uma desvantagem destes processos é a possibilidade da formação de trihalometanos (THM) como o clorofórmio (SALA, LÓPEZ-GRIMAU e GUTIÉRREZ-BOUZÁN, 2014).

Os trihalometanos mais encontrados na água clorada são os cloretos e brometos nas formas de clorofórmio, bromo-di-clorometano, di-bromo-clorometano e bromofórmio (Figura 6). Trihalometanos bromados são formados durante as reações de ácido hipocloroso e íons brometo presentes na água em forma ácida (PAVÓN et al., 2008).

**Figura 6** – Trihalometanos mais encontrados em águas cloradas



Fonte: Elaborado pelo autor.

O clorofórmio está entre as formas mais comuns de organoclorados provenientes de processos oxidativos avançados. Além de altamente tóxico, estudos indicam que este composto não é considerado biodegradável de imediato em sistemas de tratamento de águas (TILLEY e FRY, 2015; LODHI et al., 2017). Cotruvo e Amato (2019) relacionam diversos riscos de câncer devido a exposição de trihalometanos.

A Organização Mundial da Saúde (WHO, 2011) estabelece concentrações de 300  $\mu\text{g L}^{-1}$  para clorofórmio valores máximos permitidos em águas para consumo humano. Já a EPA (2018) estabelece 80  $\mu\text{g L}^{-1}$  enquanto a legislação brasileira vigente estabelece 100  $\mu\text{g L}^{-1}$  como concentrações máximas de clorofórmio presentes em águas para o consumo humano (EPA, 2018; BRASIL, 2017). Para fins de lançamento de efluentes em corpos d'água a legislação brasileira estabelece 1  $\text{mg L}^{-1}$  como valor máximo permitido de clorofórmio (BRASIL, 2011).

Em trabalho de Zhang et al. (2013) foi verificado aumento na concentração de trihalometanos conforme aumentava-se a concentração de cloro livre durante o processo de tratamento oxidativo. Ao usar diferentes sais como eletrólitos, Solano et al. (2013) constatou a produção de clorofórmio durante tratamento eletroquímico anódico quando o sal utilizado era o cloreto de sódio. Também foi constatado neste estudo aumento da concentração de clorofórmio ao se aumentar a concentração de cloreto de sódio.

### 3.6 Planejamento experimental

O planejamento experimental DOE - *Design Of Experiments* tem sido utilizado para otimização de processos e melhora da qualidade de produtos, utilizando conceitos estatísticos e de engenharia. A observação de fatores que podem ser controlados deve ser levada em conta, para então a definição de quais parâmetros devem ser medidos durante o estudo. Esta ferramenta é utilizada tanto para maximizar o valor das variáveis obtidas, quanto para minimizar o custo e tempo do processo. Também se leva em consideração a interação entre as variáveis e isto pode ser utilizado para otimizar o processo (WANG e HUANG, 2007; BARROS-NETO, SCARMÍNIO e BRUNS, 2010; FRANCESCHINI e MACCHIETTO, 2008). De acordo com Freitas et al. (2013) o planejamento experimental se mostra uma importante ferramenta matemática para processos oxidativos avançados.

A metodologia de superfície de resposta RSM - *Response Surface Methodology* pode estabelecer uma relação explícita entre a entrada de dados de variáveis controladas e a saída de dados de resposta. Tais dados são analisados por meio de análises de regressão linear e análise de probabilidade. O objetivo é analisar a resposta que é influenciada por variáveis independentes. Um experimento é uma série de testes, que podem ser chamadas de corridas, nas quais as configurações das variáveis são alteradas para identificar razões para mudanças nas respostas de saída (MORSHEDI e AKBARIAN, 2014).

Examinar um único parâmetro mantendo os outros estáveis é geralmente trabalhoso e nem sempre gera conclusões assertivas. O planejamento experimental é empregado para que tenhamos uma visão mais próxima do processo. Muitas vezes os parâmetros apresentam interações entre si que afetam diretamente o processo que está sendo estudado. A utilização de análise estatística pelo método Box-Behnken, que é uma abordagem de projeto polinomial independente quadrática baseada na superfície de resposta (RSM) sub-fraçãoária, pode auxiliar a entender tais interações (HOSSEINI, FALLAH e ROYAEE, 2016).

## 4 Metodologia

### 4.1 Preparação do efluente simulado

Os corantes escolhidos foram os Acid blue 40 da Sigma-Aldrich CAS 64-24-85-7 e Acid red 151 da Sigma-Aldrich CAS 64-06-56-0. O procedimento de preparo foi baseado em Sousa et al. (2011).

Os corantes foram pesados utilizando balança semi analítica da Shimadzu 3200H à água desionizada na concentração de  $0,100 \text{ g L}^{-1}$  em béquer de 1 L e foram aquecidos até a temperatura de dissolução ( $65 \text{ }^\circ\text{C}$  para o corante Acid blue 40 e  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  para o corante Acid red 151), conforme Figura 7. Estas soluções foram então misturadas a 2 L de solução eletrolítica contendo cloreto de sódio (NaCl) da Vetec P.A. à concentração de  $2,000 \text{ g L}^{-1}$  e carbonato de sódio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) da Vetec P.A. à concentração de  $0,330 \text{ g L}^{-1}$  e então deixadas em repouso cobertas por papel alumínio em local sem iluminação até atingir temperatura ambiente. Após resfriamento as misturas tiveram o pH ajustado com soluções de ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) da Merck P.A. à concentração de  $0,10 \text{ M}$  e hidróxido de sódio (NaOH) da Vetec P.A. também a  $0,10 \text{ M}$  para o valor desejado e o volume ajustado para 4 L. O pHmetro utilizado para medição foi um Digimed DMPH-2.

**Figura 7** – Dissolução do corante Acid blue 40 por aquecimento



Fonte: Elaborado pelo autor.

Estudos anteriores utilizando a mesma configuração de reator eletrolítico utilizaram concentrações superiores a utilizada neste trabalho. Em trabalho de Moraes, Pelegrino e Bertazolli (2007) o eletrólito utilizado foi sulfato de potássio ( $\text{K}_2\text{SO}_4$ ) na concentração de  $17,45$



$\text{g L}^{-1}$ , em trabalho de Sousa e Bidoia(a) (2014) foi utilizado  $10 \text{ g L}^{-1}$  de cloreto de sódio e  $1,32 \text{ g L}^{-1}$  de carbonato de sódio e em trabalho de Silveira et al. (2014) foram utilizadas concentrações de  $2,92$  e  $5,84 \text{ g L}^{-1}$  de cloreto de sódio. Porém, em trabalho de Moraes-Jr e Bidoia (2015) onde com  $2 \text{ g L}^{-1}$  de cloreto de sódio e  $0,33 \text{ g L}^{-1}$  de carbonato de sódio, o sistema eletrolítico reduziu a cor dos corantes em 15 min de tratamento. Desta forma, para minimizar o impacto dos eletrólitos aos testes ecotoxicológicos foram tomadas as concentrações de  $2 \text{ g L}^{-1}$  de cloreto de sódio e  $0,33 \text{ g L}^{-1}$  de carbonato de sódio para todos os tratamentos.

Com intuito de verificar o comportamento do tratamento eletrolítico em efluentes com mais de um corante em sua composição, também foi preparado um efluente simulado contendo ambos os corantes na concentração de  $0,050 \text{ g L}^{-1}$  de cada um deles ficando com  $0,100 \text{ g L}^{-1}$  de corantes no total.

Afim de verificar a quantidade degradada de corante ao longo do tratamento foram confeccionados retas de absorvância em função à concentração dos corantes. Para tal fim, absorvâncias de concentrações conhecidas ( $0,01, 0,02, 0,03, 0,04, 0,05, 0,06, 0,07, 0,08, 0,09$  e  $0,10 \text{ g L}^{-1}$ ) dos corantes e da mistura foram analisadas em espectrofotômetro UV/Vis da Shimadzu UV-2401PC (Figura 8). Os espectros obtidos foram então transferidos para planilhas do software Microsoft Excel para a geração das equações utilizadas na verificação das concentrações dos corantes presentes nos efluentes simulados durante o processo eletrolítico.

**Figura 8** – Espectrofotômetro UV/Vis da Shimadzy UV-2401PC

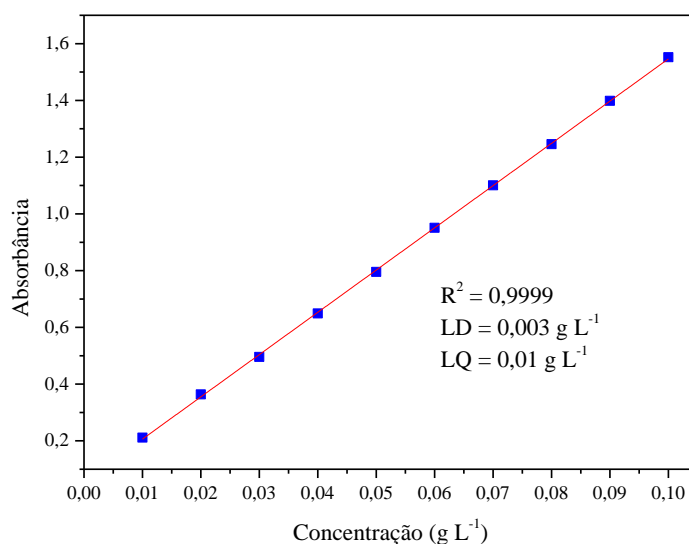


Fonte: Elaborado pelo autor.

## 4.2 Equações de absorvância em função da concentração dos corantes

A Figura 9 apresenta a reta utilizada para obtenção da equação 6 da concentração em função da absorvância para o corante Acid blue 40.

**Figura 9** – Absorvância em função da concentração para o corante Acid blue 40 a 615,8 nm



Fonte: Elaborado pelo autor.

$$\text{Absorvância } (\lambda) = 14,892[\text{Acid blue 40}] + 0,0573 \quad (6)$$

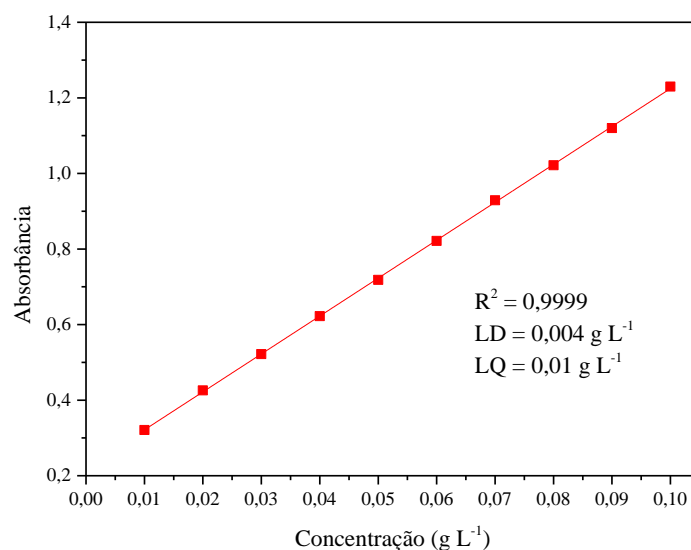
O comprimento de onda escolhido foi de 615,8 nm. Este foi o pico de maior intensidade ao se analisar o espectro na faixa do visível para o corante Acid blue 40 (Anexo 1). E este também apresenta estar em concordância com trabalhos anteriores que relatam picos entre 610 e 620 nm (MORAES, PELEGRINO e BERTAZZOLI, 2007; FETTEROLF, PATEL e JENNINGS, 2003).

Para cálculo do limite de detecção (LD) e limite de quantificação (LQ), foi utilizada planilha de validação de métodos analíticos univariados (RIBEIRO e FERREIRA, 2008).

A Figura 10 apresenta a reta confeccionada pela razão entre a concentração e absorvância do corante Acid red 151. Utilizando-se desses dados foi possível elaborar a equação de remoção da cor do mesmo (7).

$$\text{Absorvância } (\lambda) = 10,035[\text{Acid red 151}] + 0,2211 \quad (7)$$

**Figura 10** – Absorbância em função da concentração para o corante Acid red 151 a 487 nm

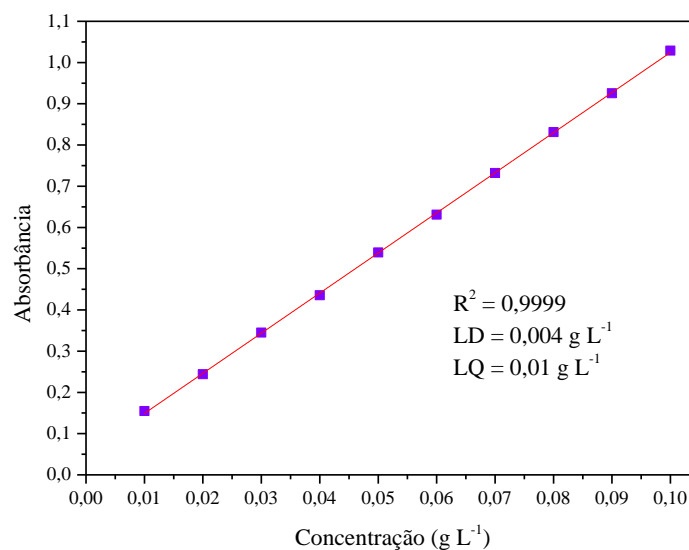


Fonte: Elaborado pelo autor.

Como os azo-corantes podem sofrer alterações moleculares com a variação de pH sendo muitos deles halocrômicos sendo utilizados como indicadores como o Ethyl Orange (DE MEYER et al., 2012) foi verificado se o corante Acid red 151 apresentaria variações com alterações de pH e descobriu-se que para em pH 2 o pico se alterou de 517 para 487 nm (Anexo 2). Este então foi escolhido para cálculos da concentração do corante durante o tratamento eletrolítico otimizado contendo o corante Acid red 151.

A Figura 11 apresenta o espectro da mistura de corantes. O comprimento de onda escolhido foi de 525 nm após verificação de espectro obtido na faixa do visível, entre 400 e 800 nm (Anexo 3).

**Figura 11** – Absorbância em função da concentração para a mistura dos corantes Acid blue 40 e Acid red 151 a 525 nm



Fonte: Elaborado pelo autor.

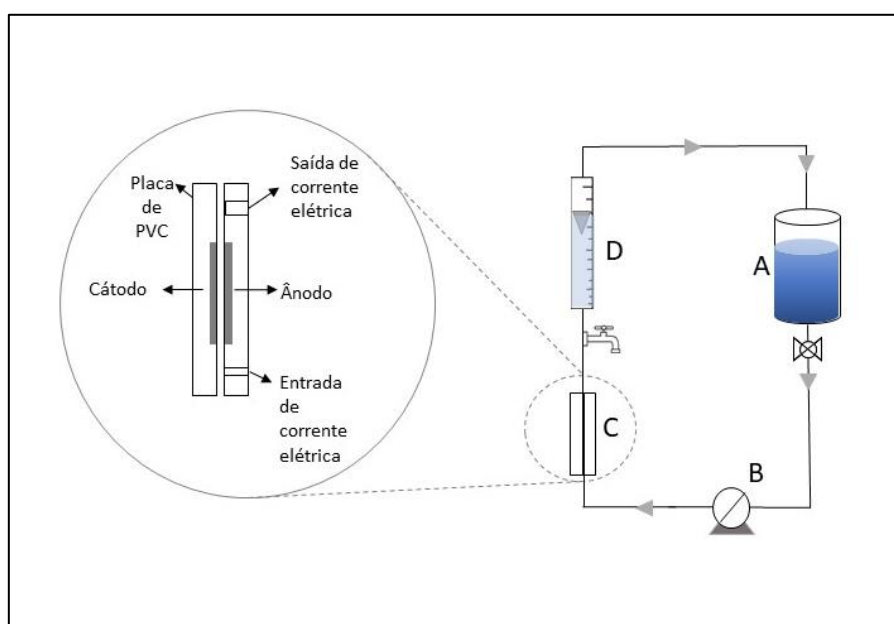
O cálculo para verificação da remoção da cor mista está representado pela equação 8.

$$\text{Absorbância } (\lambda) = 9,7274[\text{Mistura de corantes}] - 0,0518 \quad (8)$$

### 4.3 Tratamento eletrolítico

O tratamento eletrolítico foi realizado utilizando o sistema representado pela Figura 12 que contém: célula eletrolítica de camada fina, rotâmetro, reservatório de PVC de 5 L, válvulas, bomba hidráulica (centrífuga) e tubulação de 3/4" (Figura 13). Este aparato está alocado em um suporte metálico de sustentação com medidas 0,70 m x 0,40 m x 1,00 m (comprimento x largura x altura).

**Figura 12** – Esquema experimental com reator eletrolítico em destaque onde: (A) reservatório, (B) bomba hidráulica, (C) reator eletrolítico e (D) rotâmetro



Fonte: Elaborado pelo autor.

A célula eletrolítica em si é composta por um anodo dimensionalmente estável (DSA) retangular, com  $40 \text{ cm}^2$  de área, feito de titânio recoberto por 70%  $\text{TiO}_2$ /30%  $\text{RuO}_2$  da De Nora do Brasil, Ltda e um catodo retangular de aço-inoxidável 304 dispostos entre si a uma distância de 3 mm (GUSMÃO, MORAES e BIDOIA, 2009).

Também foi empregada uma fonte elétrica de corrente contínua da Instrutherm FA2030, para polarização dos eletrodos nas correntes de 1, 2 e 3 A que correspondem as densidades de corrente de 25, 50 e  $75 \text{ mA cm}^{-1}$ , respectivamente e foram ajustadas de acordo com cada experimento em específico.

O efluente simulado a ser tratado foi colocado no reservatório do sistema, de onde foi impulsionado por uma bomba de circulação fazendo com que este passasse continuamente pelo reator eletrolítico. A vazão do sistema foi ajustada em de  $600 \text{ L h}^{-1}$  e amostras foram coletadas a cada 1 min durante 15 min de tratamento.

**Figura 13** – Reator eletrolítico montado em estrutura metálica



Fonte: Elaborado pelo autor.

#### 4.4 Planejamento experimental

Para otimizar o processo, foi verificada quais variáveis potencializam o efeito do tratamento eletrolítico para remoção de cor. Foi realizado um planejamento experimental por meio de análise de superfície de resposta tendo como resposta à remoção de cor do efluente. Com o auxílio do software Design Expert 10.0.3 foi elaborada a configuração de cada experimento com uma análise de três fatores distintos de entrada em dois níveis.

As variáveis independentes do sistema escolhidas foram pH (A), densidade de corrente (B) e tempo (C) de tratamento (Tabela 1) e como resposta, remoção da cor (%). Foi gerado desta forma um modelo experimental de 27 ensaios ( $3^3$ ), porém este modelo foi reduzido a 17 ensaios pela análise de superfície de resposta Box-Behnken sem perda significativa. O planejamento de Box-Behnken é uma análise de três níveis que suporta modelos de segunda ordem. Modelos de primeira ordem apresentam falta de ajuste *lack of fit* para análise de superfície de resposta o que não é desejado (MORSHEDI e AKBARIAN, 2014).

**Tabela 1** – Especificações das variáveis independentes do planejamento experimental para análise de superfície de resposta (Box-Behnken)

Níveis	-1	0	+1
pH	2,0	4,0	6,0
Densidade de corrente (mA cm <sup>-2</sup> )	25	50	75
Tempo (min)	6	8	10

Fonte: Elaborado pelo autor.

De acordo com Aravind et al. (2018) o processo eletrolítico na presença de compostos clorados é potencializado em soluções ácidas. A espécie química predominante em meios ácidos é o ácido hipocloroso (HOCl) que é um agente oxidativo mais potente que o hipoclorito (ClO<sup>-</sup>) que é predominante em meios alcalinos. Desta forma, foram escolhidas as variações de pH com valores abaixo de 7,0.

Os pontos centrais para pH (4,0) e densidade de corrente (50 mA cm<sup>-2</sup>) foram escolhidos de acordo com trabalhos anteriores que utilizaram de mesmo reator eletrolítico. E o tempo de tratamento foi escolhido levando em consideração que aos 15 min de tratamento mais de 80% de remoção da cor inicial já havia ocorrido (SOUSA e BIDOIA(a), 2014; MORAES-JÚNIOR e BIDOIA, 2015). Desta forma os valores máximos e mínimos foram elaborados com o intuito de que ainda existia uma porcentagem da cor inicial dos corantes presentes nos tratamentos simulados.

A Tabela 2 apresenta a matriz gerada pelo software Design Expert 10.0.3 e a quantidade de experimentos que foram realizados onde os valores máximos (+1), centrais (0) e mínimos (-1) foram alterados de acordo com o experimento. Os experimentos foram realizados em ordem aleatória para minimizar o efeito de variações inexplicáveis das respostas que podem ocorrer por erros sistemáticos. A resposta foi a porcentagem de descoloração do efluente simulado em relação a cor inicial, de acordo com a equação 8.

$$Descoloração(\%) = \frac{absorbância(i) - absorbância(f)}{absorbância(i)} * 100 \quad (8)$$

**Tabela 2** – Matriz do planejamento experimental para análise de superfície de resposta (Box-Behnken) para os tratamentos eletrolíticos dos efluentes simulados contendo o corante Acid blue 40, Acid red 151 e o corante misto contendo ambos os corantes

Experimentos	pH	Densidade de corrente (mA cm <sup>-2</sup> )	tempo (min)
1	2	25	8
2	6	25	8
3	2	75	8
4	6	75	8
5	2	50	6
6	6	50	6
7	2	50	10
8	6	50	10
9	4	25	6
10	4	75	6
11	4	25	10
12	4	75	10
13	4	50	8
14	4	50	8
15	4	50	8
16	4	50	8
17	4	50	8

Fonte: Elaborado pelo autor.

Análise de variância (ANOVA) foi realizada de todos os tratamentos com o intuito de se observar possíveis interações entre as variáveis e as respostas. Esta teve como valor de intervalo de confiança de 95% ( $p$ -valor<0,05) indicando desta forma que a variável estudada era estatisticamente significativa. Também foram avaliados a falta de ajuste *lack of fit* com o mesmo nível de confiança de 95% e eliminou-se os fatores não significativos e a significância da regressão foi avaliada por teste F também com nível de confiança de 95% (CAMCIOGLU e PEKEL, 2014).

Como mencionado, o modelo matemático utilizado foi de segunda ordem e quadrático para estabelecer um modelo matemático preditivo da resposta. As condições otimizadas de cada tratamento eletrolítico foram então analisadas e implementadas.



#### 4.5 Procedimento para espectroscopia de infravermelho

Devido a quantidade de sais presentes nos efluentes simulados, foi necessário processo de extração dos compostos, para minimizar possíveis inibições de leituras dos compostos orgânicos a serem analisados. O pH foi ajustado para 2,0 para obter melhor extração das amostras com ácido sulfúrico 0,10 M, quando necessário. Foi adicionado 50 mL de amostra em balão de separação e 10 mL de acetato de etila ( $C_4H_8O_2$ ) da Merck P.A. como solvente. Foi feita agitação e as amostras ficaram em repouso por 1 hora. Após separação a parte polar (água) foi retirada e em seguida o a amostra.

O espectrofotômetro de infravermelho com transformada de Fourier utilizado para fazer a varredura foi um equipamento da Shimadzu FTIR-8300 (Figura 14). Foi medido 1 mL de cada amostra e colocadas em cadinhos separadamente. Estes foram levados a estufa de secagem da Nova Ética 400/2ND-300 por 24 h a 105 °C. Também foi colocado uma quantidade de brometo de potássio (KBr) da Fluka P.A., específico para análise de infravermelho, para secar. Após este tempo, as amostras foram retiradas e colocadas para esfriar em dessecador.

**Figura 14** – Espectrofotômetro de infravermelho com transformada de Fourier da Shimadzu FTIR-8300



Fonte: Elaborado pelo autor.

Em cada cadinho foi adicionado 149 mg de KBr. A parte seca da amostra foi raspada do cadinho e misturada ao KBr. Com auxílio de almofariz e pistilo, a amostra e o KBr foram misturados e levados à prensa Shimadzu SSP-10A onde foram submetidos a pressão de 60 kN por 5 min (ALMEIDA e CORSO, 2014).

A pastilha então foi levada ao espectrofotômetro e realizada a varredura de infravermelho entre 400 e 4000  $cm^{-1}$ . Os dados obtidos de IR foram analisados utilizando o

software Origin 9 e comparando os picos obtidos com bibliografias de Coates (2000), Atuart (2004) e Rajendran (2016).

#### **4.6 Análise de demanda química de oxigênio (DQO)**

O procedimento para análise de DQO segue de acordo trabalho de Aquino, Silva e Chernicharo (2006) e APHA (2012) no qual se avalia o dicromato de potássio ( $K_2Cr_2O_7$ ) como agente oxidante por método colorimétrico. Duas soluções foram preparadas para realização do procedimento.

A solução digestora foi preparada pesando-se 10,220 g de dicromato de potássio da Merck P.A. previamente seco em estufa por 2 h a 150 °C e adicionado em 500,00 mL de água desionizada. A esta solução foi adicionada lentamente 167,00 mL de ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ) Merck P.A. com agitação. Em seguida foi pesado 33,300 g de sulfato de mercúrio ( $HgSO_4$ ) da Synth e adicionado à solução. Esta foi então transferida para um balão volumétrico de 1,00 L e ajustado o volume. A solução foi então armazenada em frasco âmbar.

A solução catalisadora foi preparada pesando-se 10,120 g (5,50 g para cada 1,00 kg de ácido sulfúrico com densidade de  $1,84 \text{ g mL}^{-1}$ ) de sulfato de prata ( $Ag_2SO_4$ ) P.A. da Synth e transferido para béquer de 1 L. Foi então adicionado 1,00 L de ácido sulfúrico P.A. lentamente e deixado em agitação até dissolução do sal. A solução foi então armazenada em frasco âmbar. A água desionizada utilizada foi proveniente do equipamento Milli-Q Gradient.

Para realização da análise, em frasco da HACH, foi adicionado 2,00 mL de amostra, 1,20 mL de solução digestora e 2,80 mL de solução catalítica com o auxílio de pipetas graduadas. Os frascos foram então vertidos cuidadosamente para homogeneização e levados para digestor HACH DRB200 por 2 h a 150 °C. Para o branco, foi adicionada água desionizada no lugar da amostra e seguido o mesmo procedimento.

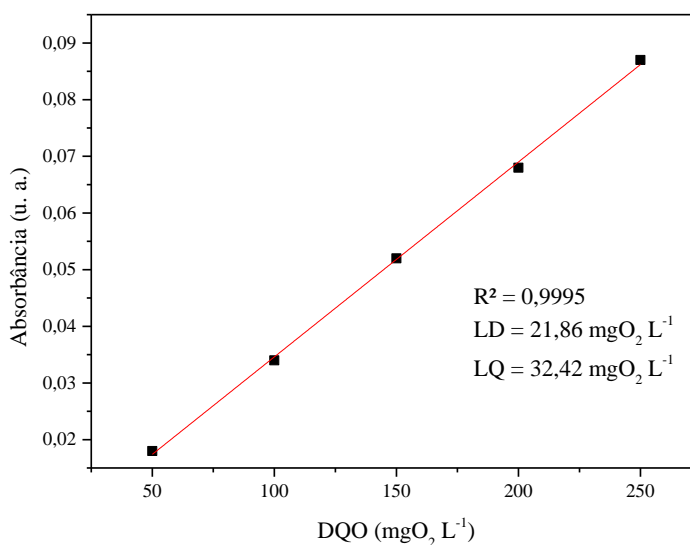
As amostras foram então resfriadas ao abrigo da luz até temperatura ambiente e foram feitas leituras em espectrofotômetro UV/Vis da Macherey-Nagel Nanocolor (Figura 15) no comprimento de onda de 600 nm que suporta este tipo de frasco.

**Figura 15** – Espectrofotômetro UV/Vis Macherey-Nagel Nanocolor

Fonte: Elaborado pelo autor.

Para validar a metodologia foi realizada reta padrão (Figura 16) com solução de biftalato de potássio ( $C_8H_5KO_4$ ) da Synth P.A. onde 1 mg equivale a  $1,176 \text{ mgO}_2 \text{ L}^{-1}$  (AQUINO, SILVA, e CHERNICHARO, 2006). Utilizando esta proporção, foram preparadas concentrações entre 50 e  $250 \text{ mgO}_2 \text{ L}^{-1}$  gerada a equação 9.

$$\text{Absorbância} = 2900,8[DQO_{\text{mgO}_2 \text{ L}^{-1}}] + 0,2181 \quad (9)$$

**Figura 16** – Reta de calibração para análise de DQO em 600 nm

Fonte: Elaborado pelo autor.

#### 4.7 Análise de demanda bioquímica de oxigênio (DBO<sub>5</sub>)

O procedimento para análise de DBO<sub>5</sub> foi realizado de acordo com APHA (2012) e Associação Brasileira de Normas Técnicas (1992). Alguns efluentes industriais podem não possuir micro-organismos dependendo da sua origem e também aos tipos de compostos do qual eles são formados. Nestas situações utiliza-se diluição com semente, que é preparada a partir de amostra contendo microbiota capaz de oxidar matéria orgânica biodegradável. Desta forma, foi coletada amostra de corpo d'água receptor de efluente tratado entre 3 a 8 km após o lançamento.

A água de diluição foi preparada aerando água desionizada por 30 min e adicionando 1 ml para cada litro de água das soluções tampão de fosfatos, que foi preparada pesando-se 8,500 g de fosfato de potássio monobásico (KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>) da Synth P.A., 21,750 g de fosfato de potássio dibásico (K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>) da Synth P.A., 33,400 g de fosfato de sódio dibásico heptahidratado (Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O) da Vetec P.A. e 1,700 g de cloreto de amônio (NH<sub>4</sub>Cl) da Merck p.a para cada litro de solução.

Em seguida adicionou-se 1 mL de solução de sulfato de magnésio contendo 22,500 g de sulfato de magnésio heptahidratado (MgSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O) P.A. da Merck por 1 litro. Também foi adicionado 1 mL por litro de solução de cloreto de cálcio que foi preparada pesando-se 27,500 g de cloreto de cálcio (CaCl<sub>2</sub>) da Synth P.A. para 1 L de água desionizada. E por fim adicionado 1 mL de solução de cloreto férrico que foi preparada pesando-se 27,500 g de cloreto férrico hexahidratado (FeCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O) da Synth P.A. e adicionado para 1 L de água desionizada.

Para controle do procedimento foi preparada solução de glicose e ácido glutâmico, onde foram pesados 0,200 mg de glicose da Synth P.A. e 0,200 mg de ácido glutâmico da Synth P.A. e dissolvidos água desionizada e ajustado o volume para 1 L em balão volumétrico.

Com os resultados da análise de DQO foram então feitas as diluições com água de diluição de acordo com as equações 10 e 11:

$$p = \frac{500}{DQO \text{ da Amostra}} \quad (10)$$

Onde p = porcentagem de diluição

$$V = 10 \times P \quad (11)$$

Onde V = volume a ser adicionado para 1 L de água de diluição.

Os volumes de amostra foram então adicionados em buretas de 1 L e completadas com água de diluição com semente. Estas amostras foram transferidas para frascos de Winkler tomando o cuidado para evitar a formação de bolhas (Figura 17). Também foi feita uma incubação apenas com a semente seguindo o mesmo procedimento para cálculo do controle do branco e para controle da semente foi feita uma diluição a 2% com solução de glicose e ácido glutâmico (ABNT, 1992). Foram preparados quatro frascos de cada amostra e aguardado 15 min.

Após 15 min foi feita a leitura de oxigênio dissolvido inicial de dois frascos por amostra com oxímetro da Digimed DMPH-2 e os frascos remanescentes foram levados para incubadora Solab SL-224 e ficaram durante 5 dias a 20 °C ao abrigo da luz.

Após os 5 dias, foi feita nova leitura para então realizar o cálculo de DBO de acordo com as equações 12 e 13:

$$f = \frac{\%semente\ na\ amostra}{\%semente\ -\ controle} \quad (12)$$

$$DBO_5 (mgO_2 \cdot L^{-1}) = \frac{(OD_i - OD_5)(OD_{iS} OD_{5S})f}{p} \quad (13)$$

Onde:

OD<sub>i</sub> = oxigênio dissolvido inicial da amostra;

OD<sub>5</sub> = oxigênio dissolvido da amostra após 5 dias de incubação;

OD<sub>iS</sub> = Oxigênio Dissolvido inicial da semente;

OD<sub>5S</sub> = Oxigênio Dissolvido da semente após 5 dias de incubação;

p = fração volumétrica da amostra utilizada na diluição;

f = relação dos percentuais de semente presente na amostra e no controle.

**Figura 17** – Oxímetro da Digimed DMPH-2 (esquerda) e frascos de Winkler e água utilizada como semente



Fonte: Elaborado pelo autor.

Após os 5 dias, foi feita nova leitura para então realizar o cálculo de DBO de acordo com as equações 14 e 15:

$$f = \frac{\%semente\ na\ amostra}{\%semente\ -\ controle} \quad (14)$$

$$DBO_5(mgO_2.L^{-1}) = \frac{(OD_i - OD_5)(OD_{iS}OD_{5S})f}{p} \quad (15)$$

Onde:

OD<sub>i</sub> = oxigênio dissolvido inicial da amostra;

OD<sub>5</sub> = oxigênio dissolvido da amostra após 5 dias de incubação;

OD<sub>iS</sub> = Oxigênio Dissolvido inicial da semente;

OD<sub>5S</sub> = Oxigênio Dissolvido da semente após 5 dias de incubação;

p = fração volumétrica da amostra utilizada na diluição;

f = relação dos percentuais de semente presente na amostra e no controle.

#### 4.8 Análises físico-químicas

Para acompanhar o processo eletrolítico e verificar variações físico-químicas que possam ocorrer durante o tratamento, foram realizadas algumas análises físico-químicas de todas as amostras coletadas. A análise de pH foi realizada utilizando pHmetro da Denver Instruments UB-10. O procedimento titulométrico de Morss e Boikess (1978) com tiosulfato de sódio (Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) foi empregado para análise de cloro residual livre. A condutividade foi realizada utilizando condutivímetro Comtec CA150.

A análise de Cor aparente foi realizada com auxílio de espectrofotômetro Macherey-Nage Nanocolor UV/Vis pelo método de 3WL onde três comprimentos de onda são analisados e os resultados foram registrados em unidade Hazen (UH) onde 1 UH corresponde a 1 mgPt L<sup>-1</sup> (APHA, 2012). Para que fossem obtidos os dados de cor verdadeira, 5 mL de cada amostra foi centrifugado por 1 hora à 4000 rpm (11120 G). O sobrenadante foi levado ao espectrofotômetro.

De acordo com Costa e Olivi (2008) a adição de tiosulfato de sódio é recomendada antes de testes de ecotoxicidade para eliminar a ação de agentes oxidantes conhecidos. Organismos aquáticos podem apresentar alta sensibilidade ao cloro. Em trabalho de Costa et al. (2014), efluentes tratados que apresentaram cloro residual livre, se mostraram tóxicos para os micro crustáceos *Ceriodaphnia silvestrii* e *Daphnia similis*. Desta forma, foi adicionado

tiosulfato de sódio após análise de cloro residual livre em todas as amostras antes dos testes de ecotoxicidade.

#### 4.9 Teste de mutagenicidade e ecotoxicidade aguda com *S. cerevisiae* D7 utilizando método de conversão mitótica de gene

O teste de mutagenicidade e ecotoxicidade com *S. cerevisiae* D7 foi realizado baseando-se em Marshal (2007), Zimmerman et al. (1984) e EPA (1996), com modificações no tempo de exposição da suspensão às amostras e aos controles. Foi adquirida a cepa crioprottegida com histórico mutagênico da ATCC (*American Type Culture Collection* – Manassas, Virgínia – EUA). A cepa é registrada como ATCC MYA-4852.

##### 4.9.1 Preparo dos meios de cultura e solução tampão de fosfatos

Os meios de cultura foram preparados de acordo com EPA (1996). Foram preparados dois meios YPD (*yeast extract, peptone and dextrose*) estrato de levedura, peptona e dextrose, um sólido (YPD-ágar) na proporção de 65,000 g L<sup>-1</sup> e um líquido (YPD-broth) na proporção de 50,000 g L<sup>-1</sup>. O meio sólido foi então fundido em bico de Bunsen e ambos foram levados para equipamento de autoclave Fênix AV30 para esterilização. Ambos os meios são da marca Sigma P.A.

O meio de cultura YNB (*– yeast nitrogen base* base nitrogenada de leveduras isento de aminoácidos) foi preparado em duas etapas:

(I) Foram pesados 25,000 g de ágar bacteriológico da Kasvi e 20,000 g de dextrose da Synth e foram adicionados em 0,500 L de água desionizada. Esta mistura foi então fundida através de aquecimento em bico de Bunsen e levada à autoclave para esterilização;

(II) A parte contendo os aminoácidos e o meio YNB da Difco foi preparado na proporção de 6,700 g de meio e 0,100 g de aminoácidos também da Difco para cada litro de água desionizada. Os aminoácidos foram adicionados conforme Tabela 3.

**Tabela 3** – Aminoácidos utilizados em cada meio YNB

Meios	YNB	Triptofano	Isoleucina	Adenina
Isento de triptofano	x		x	x
Isento de isoleucina	x	x		x
Meio controle	x	x	x	x

Fonte: Elaborado pelo autor.

Esta mistura foi filtrada com auxílio de seringa de plástico e filtro bacteriológico de 22 µm para esterilização da Kasvi e mistura à parte contendo ágar e glicose depois foram transferidas para placas de Petri esterilizadas.

A solução tampão de fosfatos foi preparada adicionando 9,080 g de fosfato de potássio monobásico da Synth P.A. em 0,800 L de água desionizada. Após dissolução a solução foi transferida para balão volumétrico de 1 L e ajustado o volume. Foi pesado 23,800 g de fosfato de potássio dibásico da Synth P.A. e adicionado em 0,800 L de água desionizada. Após dissolução a solução foi transferida para balão volumétrico de 1 L e ajustado o volume. Ambas as soluções foram acondicionadas em frascos âmbar e quando necessária a utilização foi misturada 38,90 mL de solução de fosfato de potássio monobásico a 61,100 mL de solução de fosfato de potássio dibásico. Em seguida, esta solução foi levada a autoclave para esterilização.

#### **4.9.2 Procedimento analítico**

Placas de Petri com meio de cultura YPD foram inoculadas por técnica de esgotamento a partir de cepa congelada (aclimatada entre 25 e 30 °C em banho-maria). Após 6 dias a 28 °C, foi verificada qual placa apresentou menor quantidade de colônias vermelhas ou rosas e esta é utilizada como cultura inicial. Esta cultura foi transferida para um erlenmeyer contendo 50 mL de meio YPD-broth e ficou por uma noite a 28 °C com agitação em incubadora shaker Solab.

No dia seguinte foi retirada uma alíquota de 0,10 mL e esta foi à centrifugação por 5 min a 5000 rpm (13900 G). Após retirada do sobrenadante foram adicionados 10 mL de solução tampão de fosfatos e feita agitação. A suspensão foi então misturada às amostras na proporção de 0,50/0,50 mL (volume/volume) em erlenmeyers e estas ficaram em exposição por 6 h em incubadora shaker com agitação à temperatura de 28 °C.

Após o tempo de exposição, foram transferidos 100 µL de amostra para placas contendo meio YPD e em placas com o meio YNB, contendo triptofano ou isoleucina ou meio YNB contendo ambos aminoácidos como controle, por meio de procedimento de espalhamento “spread plate”. Foram contadas e comparadas as quantidades de UFC (unidade formadora de colônias) que cresceram no meio YPD e se houve mudança de cor para rosa ou vermelho em relação ao controle negativo (Figura 18). Também foi avaliado se houve crescimento nas placas com falta de determinados aminoácidos (triptofano ou isoleucina). Como controle positivo foi utilizado etil-metanosulfonato (EMS) da Sigma-Aldrich a 1% e água desionizada como controle negativo (branco).

Como avaliação da ecotoxicidade aguda, os resultados foram reportados em Toxicidade aguda (%) de acordo com a equação (16).



$$\text{Toxicidade aguda (\%)} = 100 - \left( \frac{\text{UFC na amostra} \times 100}{\text{UFC no branco}} \right) \quad (16)$$

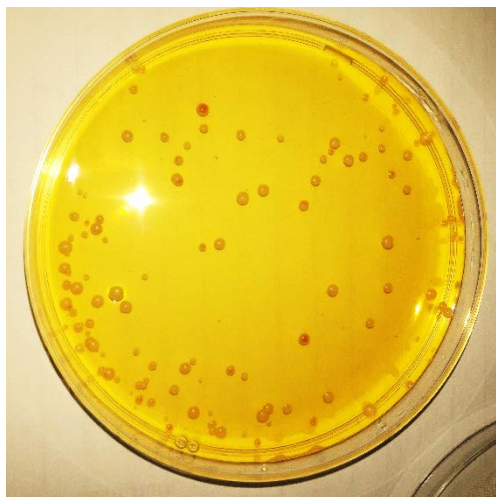
Os resultados de mutagenicidade (MGC) foram relatados calculando a relação entre colônias sobreviventes e colônias mutantes (vermelhas ou rosas) de acordo com a equação 17. Para o meio YNB isento de triptofano, foi feita a relação de acordo com a equação 18 onde se relaciona a quantidade de colônias presentes em placas contendo os 3 aminoácidos (branco negativo – meio completo) e placa com falta de triptofano. A mutação reversa foi calculada da mesma forma, porém para o meio com falta de isoleucina (equação 19).

$$\text{Mutagenicidade (YPD) (\%)} = \frac{(\text{UFC vermelhas e rosas} \times 100)}{\text{UFC total na amostra}} \quad (17)$$

$$\text{Mutagenicidade (produção de triptofano) (\%)} = \frac{(\text{UFC no meio isento de triptofano} \times 100)}{\text{UFC no meio completo}} \quad (18)$$

$$\text{Mutagenicidade reversa (produção de isoleucina) (\%)} = \frac{(\text{UFC no meio isento de isoleucina} \times 100)}{\text{UFC no meio completo}} \quad (19)$$

**Figura 18** – Exemplo de colônias vermelhas e rosas de *S cerevisiae* D7 em meio YPD-ágar



Fonte: Elaborado pelo autor.

A quantidade total de colônias do meio YPD foram contadas e comparadas com a quantidade do controle negativo para verificação de ecotoxicidade aguda (EPA, 1996; FREEMAN e HOFFMAN, 2007), com o intuito de verificar se os corantes produziam ecotoxicidade aguda ou algum tipo de mutagenicidade à levedura. Foram feitos também análises dos corantes puros onde foram preparadas diferentes diluições e verificados os resultados de acordo com o procedimento analítico aqui descrito.

Para analisar estatisticamente as amostras, foi realizada análise estatística pelo método não paramétrico de Kruskal-Wallis utilizando o software Bioestat 5.0. Todas as análises foram realizadas em triplicata.

#### 4.10 Bioensaios com sementes de alface (*L. sativa*) e rúcula (*E. sativa*)

O procedimento foi executado de acordo com teste descrito por Sobrero e Ronco (2008). As sementes foram adquiridas do comércio local tomando o cuidado de verificar se eram lotes produzidos com ausência de pesticidas da ISLA (Figura 19).

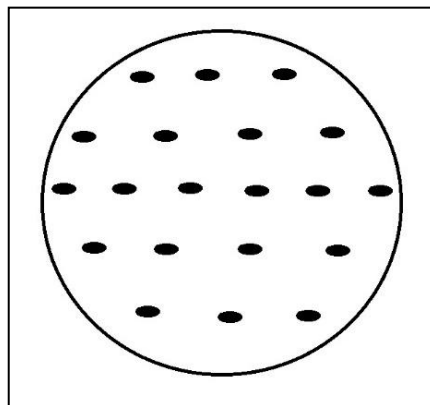
**Figura 19** – Embalagens de sementes de *L. sativa* (esquerda) e *E. sativa* (direita) isentas de pesticidas



Fonte: Elaborado pelo autor.

Papel de filtro foi colocado em placas de Petri e estes foram embebidos com 3 mL de amostra. Em seguida, vinte sementes foram alocadas em cada placa de Petri de forma uniforme conforme a Figura 20. As amostras foram então incubadas a 20 °C por 5 dias em incubadora BOD Solab SL-224.

**Figura 20** – Esquema de disposição das sementes em placa de Petri



Fonte: Elaborado pelo autor.

Após 5 dias, no escuro, as amostras foram retiradas e foram contadas quantas sementes germinaram e também foi medido o comprimento das raízes. Estes dados foram então colocados nas equações de 20 a 22 para se obter o Índice de germinação (ARAUJO e MONTEIRO, 2005).

$$\text{Germinação Relativa (\%)} = \frac{\text{Número de Sementes Germinadas na Amostra}}{\text{Número de Sementes Germinadas no Controle}} * 100 \quad (20)$$

$$\text{Elongação Radicular Relativa (\%)} = \frac{\text{Elongamento Médio na Amostra}}{\text{Elongamento Médio no Controle}} * 100 \quad (21)$$

$$\text{Índice de Germinação (\%)} = \frac{\text{Germinação Relativa(\%)*Elongação Radicular Relativa(\%)}}{100} \quad (22)$$

Como controle positivo foi utilizado sulfato de zinco 0,05 molar (Vetec P.A.) e como controle negativo água desionizada MilliQ. Para verificação estatística dos resultados, as amostras foram tratadas através do modelo estatístico de Kruskal-Wallis utilizando o software BioEstat 5.0.

Além das amostras dos tratamentos eletrolíticos, também foram realizados testes para verificar a ecotoxicidade das sementes aos corantes puros. Foram feitas diluições e o resultado do índice de germinação calculado para cada concentração de corante. Estes dados foram então inseridos no software Origin 9 e calculado o EC<sub>50</sub> (índice de exposição que impede a germinação de 50% das sementes).

Para avaliar se existiam diferenças estatisticamente significativas entre as amostras analisadas, o software Bioestat 5.0. foi utilizado empregando a análise estatística não paramétrica de Kruskal-Wallis. Todas as análises foram realizadas em triplicata.

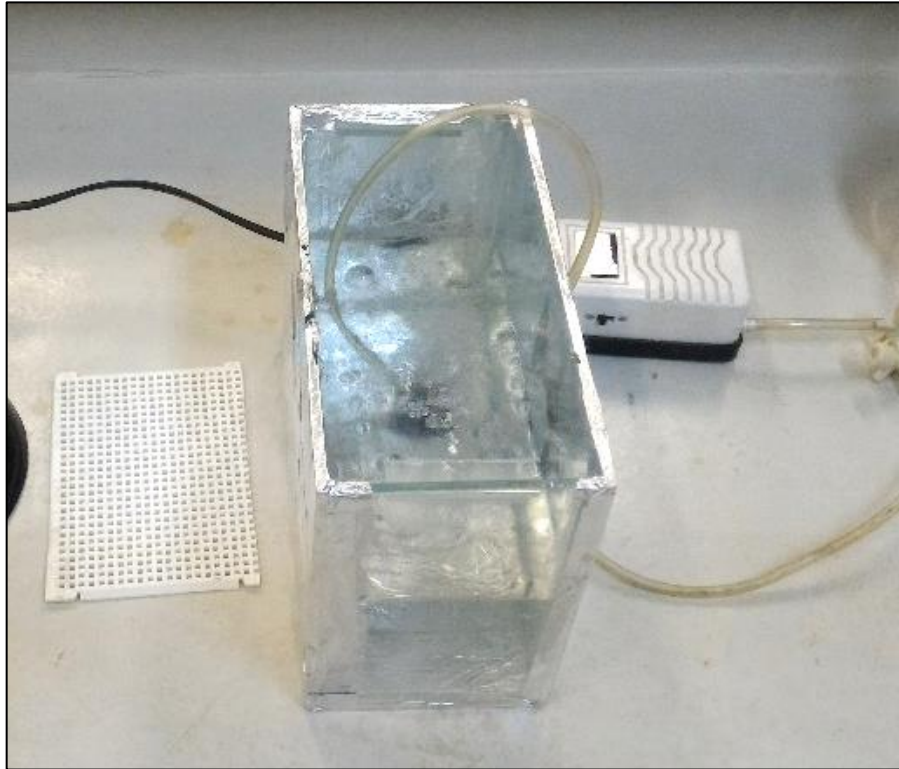
#### **4.11 Bioensaio com microcrustáceo *A. salina***

O procedimento foi baseado no trabalho de Veiga e Vital (2002) com algumas alterações na forma de eclosão e seleção dos náupilos.

A água do mar sintética foi preparada diluindo sal marinho, adquirido em loja de aquários, a 3,2% em água desionizada, ajustado o pH ao redor de 8 com soluções de NaOH 0,010 M e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,10 M com auxílio de pHmetro Denver Instruments UB-10.

O aquário foi vedado com papel alumínio por 3 lados, deixando apenas um para entrada de luz e foi colocado uma peneira com furos de aproximadamente 0,20 cm de largura, espaçados por 0,40 cm e distribuídos de forma uniforme (Figura 21). Bomba de aquário foi instalada para oxigenar a água por 30 min antes da adição dos cistos.

**Figura 21** – Aquário para eclosão de cistos de *A. salina* e peneira utilizada como barreira



Fonte: Elaborado pelo autor.

Os cistos de *A. salina* adquiridos, conforme indicado por Veiga e Vital (2002) foram obtidos de produtores do estado do Rio Grande do Norte. Foram adicionados 0,20 mg de cistos. O aquário foi vedado para que apenas o lado não vedado recebesse luz (Figura 22) e foi instalada uma lâmpada fluorescente da Kian de 15 W para incentivar o fototropismo positivo (MCLAUGHLIN, COLMAN-SAIZARBITORIA e ANDERSON, 1995). As amostras foram preparadas adicionando 2 mL de água salina e 3 mL de amostra.

**Figura 22** – Aquário preparado para eclosão de cistos de *A. salina*



Fonte: Elaborado pelo autor.

Após 24 h de eclosão, os organismos que ultrapassaram a barreira e estavam mais próximos da luz foram recolhidos e com auxílio de lupa (Figura 23) foram contadas 10 unidades e adicionadas em tubos de ensaio contendo as amostras. Em seguida estas foram incubadas por 48 h a 28 °C em incubadora Solab modelo SL-224.

Os resultados foram expressados como porcentagem de mortalidade de acordo com a equação 23. Como controle positivo foi preparado uma solução de água do mar sintética contendo 22 mg L<sup>-1</sup> de dodecil sulfato de sódio (NaC<sub>12</sub>H<sub>25</sub>SO<sub>4</sub>) Mallinckrodt P.A. e como controle negativo, apenas água do mar sintética.

$$\text{Mortalidade (\%)} = \frac{\text{número de organismos mortos} \times 100}{\text{número de organismos totais nos tubos}} \quad (23)$$

**Figura 23** – Lupa e placa de Petri contendo naupli de *A. salina* para contagem



Fonte: Elaborado pelo autor.

As amostras foram então retiradas da incubadora após 48 h e foram observados quantos organismos sobreviveram e comparados com o controle. Caso mais de 10% dos organismos sobrevivesse no controle positivo, o teste deveria ser refeito.

Seguindo o mesmo procedimento, foram preparadas amostras contendo apenas os corantes puros para avaliação da ecotoxicidade destes em relação ao microcrustáceo. Os dados calculados após o procedimento analítico foram então inseridos no software Origin 9 e calculada a  $EC_{50}$  (concentração de exposição que mata 50% dos organismos testatos).

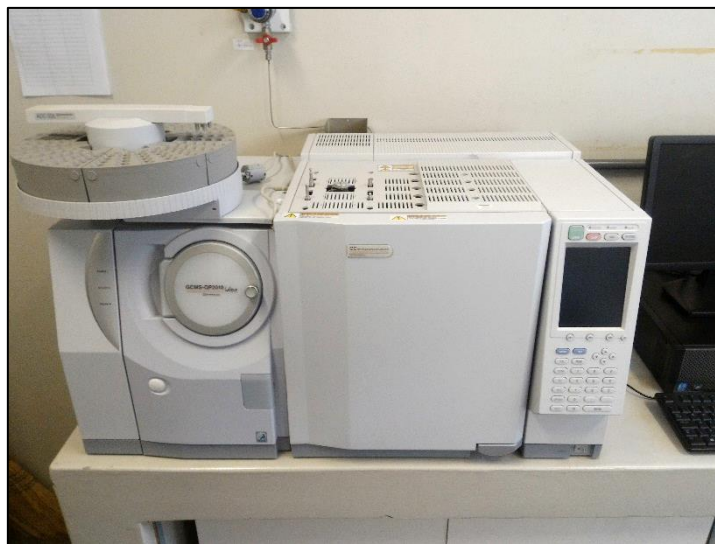
As diferenças estatísticas entre as amostras foram verificadas empregando o método não paramétrico de Kruskal-Wallis utilizando o software Bioestat 5.0. Todas as análises foram realizadas em triplicata.

#### **4.12 Análise de clorofórmio**

O clorofórmio gerado como subproduto foi analisado por cromatografia gasosa e espectrometria de massa utilizando o cromatógrafo acoplado a um espectrômetro de massa GC-MS Shimadzu QP2010 ULTRA Shimadzu (Figura 24) pela técnica de *headspace* com base em trabalho de Pérez et al. (2008) e Zhang et al. (2013). Para verificar a concentração do clorofórmio, antes foi gerada uma curva de calibração pelo uso de padrão de clorofórmio da

Synth P.A. Foram preparadas soluções padrão nas concentrações de 2, 4, 6, 8 e 10 mg L<sup>-1</sup> de clorofórmio para realizar a calibração do método.

**Figura 24** – Espectrômetro de massa e cromatografia gasosa (GC-MS) Shimadzu QP2010 ULTRA



Fonte: Elaborado pelo autor.

O procedimento consistiu em adicionar 20,00 mL de amostra em frascos de headspace lacrados e colocar em banho-maria a 60 °C por 40 min.

A separação cromatográfica foi feita por uma coluna capilar de sílica fundida da Restek Rtx® -5MS (30 m de comprimento x 0,25 mm e 0,25 mm de espessura do filme interno). Foram então coletados com o auxílio de uma seringa de vidro Hamilton *Gastight* 100 µL de amostra na fase gasosa e injetada no equipamento de GC-MS em modo split 1:20. O gás de carreamento utilizado foi o hélio em fluxo de 1 mL min<sup>-1</sup>. A temperatura do forno da coluna foi mantida a 30 °C por 4 min e então programado para aumentar à taxa de 40 °C por minuto até 200 °C e a temperatura foi mantida por 2 min. A temperatura do injetor e do detector foram de 250 °C e 300 °C, respectivamente.

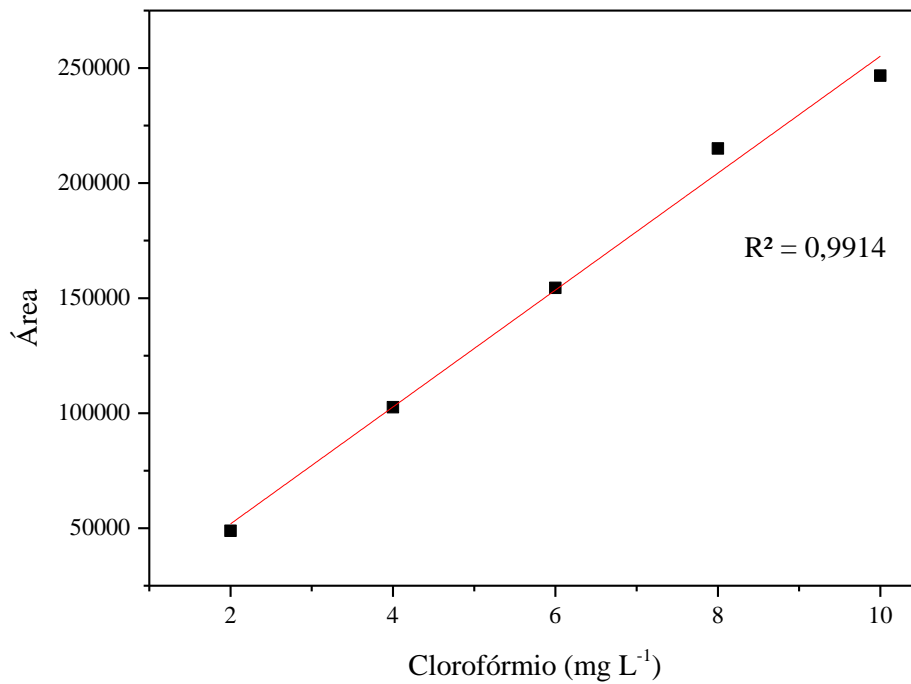
Os elementos foram detectados em modo TIC (Total Ion Current – corrente total de íon) e a faixa de varredura foi de 35-500 m/z (massa sobre a carga) com tempo total de corrida de 18 min e identificação de similaridade > 94%. A interpretação dos resultados foi comparada com a biblioteca NIST11 (2011).

As soluções padrão de clorofórmio foram preparadas nas concentrações de 2, 4, 6, 8 e 10 mg L<sup>-1</sup> e com as áreas integradas dos picos utilizados, foi preparada uma equação para calcular a geração de clorofórmio durante os tratamentos eletrolíticos. O software do

equipamento utilizado gerou uma equação (24) para a análise dos dados e a reta para verificação (Figura 25).

$$\text{Clorofórmio}(\text{mg L}^{-1}) = \frac{\text{Área integrada}}{25549,03} \quad (24)$$

**Figura 25** – Reta de calibração do método de detecção de clorofórmio por cromatografia gasosa e espectrometria de massa



Fonte: Elaborado pelo autor.



## 5 Resultados e Discussões

### 5.1 Planejamento experimental

#### 5.1.1 Análise de superfície de resposta para o tratamento do efluente simulado contendo corante Acid blue 40

De acordo com a Tabela 4, os experimentos realizados utilizando as configurações obtidas pela RSM apresentaram diferentes porcentagens de redução da cor do corante Acid blue 40 do efluente simulado. Para validar os resultados apresentados pela RSM, foi realizado análise de variância (ANOVA) do processo analítico (Tabela 5). Os valores de remoção obtidos foram aqueles analisados experimentalmente e os valores preditos são as respostas previstas pelo modelo estatístico.

**Tabela 4** – Matriz do planejamento experimental utilizando análise de superfície de resposta Box-Behnken para remoção da cor do efluente simulado contendo o corante Acid blue 40

Experimentos	pH	Densidade de corrente (mA cm <sup>-2</sup> )	Tempo (min)	Remoção de cor (%)	
				Obtido	Predito
1	2	25	8	55,98	58,37
2	6	25	8	59,69	58,95
3	2	75	8	71,49	72,23
4	6	75	8	80,77	78,38
5	2	50	6	52,30	50,97
6	6	50	6	41,36	43,16
7	2	50	10	69,73	67,93
8	6	50	10	81,15	82,48
9	4	25	6	46,42	45,37
10	4	75	6	52,88	53,47
11	4	25	10	65,56	64,98
12	4	75	10	89,09	90,15
13	4	50	8	65,45	65,52
14	4	50	8	64,76	64,98
15	4	50	8	64,07	65,52
16	4	50	8	65,32	65,52
17	4	50	8	65,12	65,52

Fonte: Elaborado pelo autor.

O  $F_{\text{calculado}}$  de 71,17 indica que o modelo estatístico é significativo e que existe apenas 0,01% de chance deste valor ocorrer devido apenas a ruído. O  $F_{\text{tabelado}}$  ( $<0,05$ ) é menor que o  $F_{\text{calculado}}$  indicando que o modelo é capaz de explicar a maioria das variações pela equação de regressão quadrática (AYED et al., 2012).

**Tabela 5** – Análise de variância (ANOVA) para a superfície de resposta (RSM) do efluente simulado contendo o corante Acid blue 40

Fatores	Soma quadrática	Graus de liberdade	Média quadrática	$F_{\text{calculado}}$	$p$ -valor Prob>F
Média	2445,30	9	271,70	58,88	$< 0,0001^*$
A-pH	22,63	1	22,63	4,90	0,0624
B-Dens. elétrica	554,05	1	554,05	120,07	$< 0,0001^*$
C-Tempo	1584,02	1	1584,02	343,27	$< 0,0001^*$
AB	7,76	1	7,76	1,68	0,2357
AC	125,04	1	125,04	27,10	0,0012*
BC	72,95	1	72,95	15,81	0,0054*
A <sup>2</sup>	0,84	1	0,84	0,18	0,6827
B <sup>2</sup>	15,31	1	15,31	3,32	0,1114
C <sup>2</sup>	65,33	1	65,33	14,16	0,0070*
Resíduo	32,30	7	4,61		
Falta de ajuste	25,44	3	8,48	4,95	0,0783
Erro puro	6,86	4	1,71		
Total	2477,60	16			

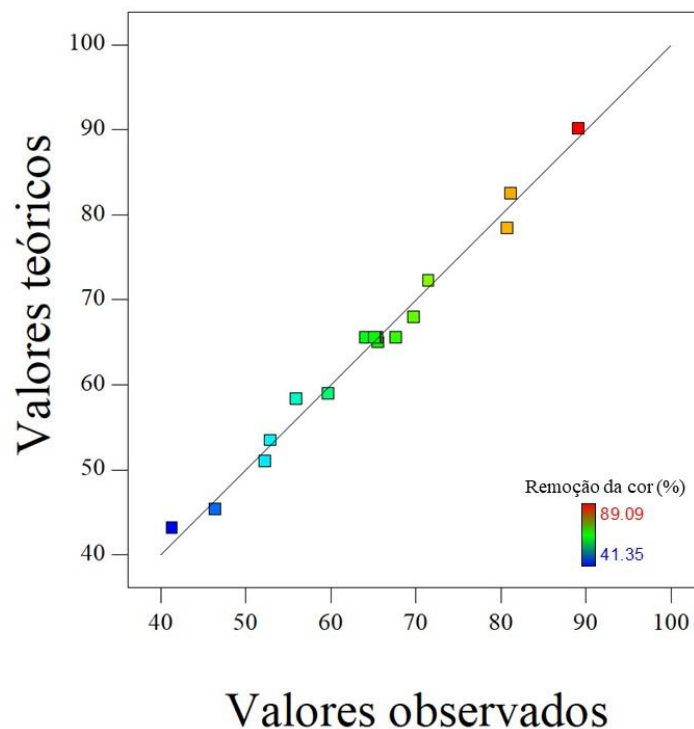
\*fatores significativos a  $p \leq 0,05$ .

\*\*Prob>F =  $F_{\text{tabelado}}$

Fonte: Elaborado pelo autor.

O valor de  $R^2$  obtido (0,9870) indica que o modelo estatístico explica 98,70% das variações obtidas pelo cálculo estatístico. O valor de  $R^2$  ajustado (0,9702) apresenta menos que 0,2 de diferença do  $R^2$  predito (0,8314) indicando que o modelo proposto possui aproximação ao valor real, validando-o. A falta de ajuste acima de 0,05 não é significativa indicando que o modelo matemático pode ser utilizado para previsão das variáveis (HOSSEINI, FALLAH e ROYAEE, 2016). Esta afirmação também pode ser confirmada pela Figura 26 que relaciona os valores teóricos com os valores observados para a remoção da cor do efluente simulado.

**Figura 26** – Relação dos valores teóricos e valores observados de remoção de cor (%) para o tratamento eletrolítico do efluente simulado contendo o corante Acid blue 40



Fonte: Elaborado pelo autor.

Os fatores indicados como significativos ( $p$ -valor $<0,05$ ) para o processo são B, C, AC, BC e  $C^2$  onde pH (A), densidade de corrente (B) e tempo de processo (C). Isto indica que duas variáveis (densidade de corrente e tempo de processo) afetam diretamente a resposta e que o tempo de tratamento interage com o pH e a densidade de corrente.

Baseado nos dados apresentados pela Tabela 5 foi elaborada a equação 25 codificada para prever os experimentos e assim elaborar a RSM validada pela análise de variância.

$$\text{Remoção da cor}(\%) = 65,52 + 8,32B + 14,07C + 5,59AC + 4,27BC - 3,94C^2 \quad (25)$$

Onde: A – pH;

B – densidade de corrente ( $\text{mA cm}^{-2}$ );

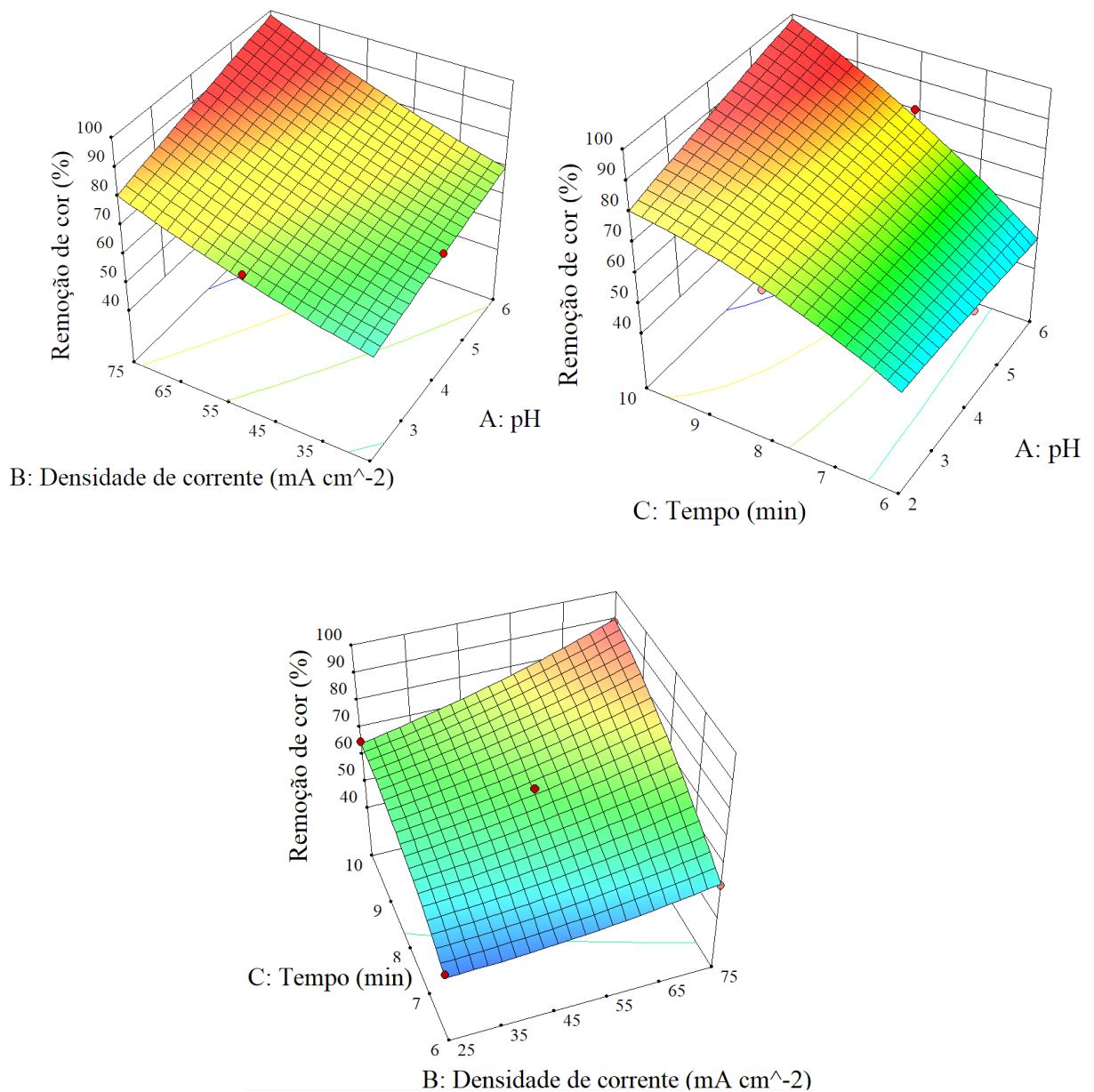
C – tempo (min).

A Figura 27 representa a interação entre a densidade de corrente ( $\text{mA cm}^{-2}$ ) e o pH indicando aumento na remoção de cor quando a densidade de corrente é elevada. Ao se analisar graficamente as interações, é possível verificar maior influência do tempo de tratamento. Tanto

a oxidação direta quanto indireta ocorre continuamente ao longo do tempo, porém com o decorrer do tempo, maior é a produção de oxidantes primários, como cloro livre,  $\text{Cl}_2$  (CHATZISYMEON et al., 2006). Quanto mais tempo em contato com estes oxidantes, maior será a oxidação da matéria orgânica presente no efluente simulado.

**Figura 27** – Superfície de resposta sobre o efeito do pH (A), densidade de corrente (B) e tempo de tratamento (C) para a remoção de cor (%) do tratamento eletrolítico para o efluente simulado contendo o corante Acid blue

40



Fonte: Elaborado pelo autor.

O valor mais expressivo da variável resposta foi de 90,15% de remoção de cor na região de ponto ótimo localizada em pH 4, densidade elétrica 75 mA cm<sup>-2</sup> e tempo de 10 min. Esta configuração foi então utilizada para realizar o tratamento eletrolítico otimizado para o efluente simulado contendo o corante Acid blue 40.

### 5.1.2 Análise de superfície de resposta para o tratamento do efluente simulado contendo corante Acid red 151

De acordo com a matriz do planejamento experimental apresentado pela Tabela 6 para o tratamento eletrolítico do efluente simulado contendo o corante Acid red 151, a resposta apresentou diferentes níveis de remoção da cor entre os experimentos. Os valores de remoção obtidos foram aqueles analisados experimentalmente e os valores preditos são as respostas previstas pelo modelo estatístico.

**Tabela 6** – Matriz do planejamento experimental utilizando análise de superfície de resposta Box- Behnken para remoção da cor do efluente simulado contendo o corante Acid red 151

Experimentos	pH	Densidade de corrente (mA cm <sup>-2</sup> )	Tempo (min)	Remoção de cor (%)	
				Obtido	Predito
1	2	25	8	97,33	96,12
2	6	25	8	69,78	69,23
3	2	75	8	97,42	97,98
4	6	75	8	73,38	74,59
5	2	50	6	97,99	98,70
6	6	50	6	68,88	68,93
7	2	50	10	97,97	97,92
8	6	50	10	78,11	77,40
9	4	25	6	65,43	65,93
10	4	75	6	74,97	73,71
11	4	25	10	72,68	73,94
12	4	75	10	73,89	73,39
13	4	50	8	76,51	76,05
14	4	50	8	75,70	76,05
15	4	50	8	75,70	76,05
16	4	50	8	75,17	76,05
17	4	50	8	77,17	76,05

Fonte: Elaborado pelo autor.

Como realizado para o tratamento eletrolítico do efluente simulado contendo o corante Acid blue 40, a validação do modelo estatístico foi realizada por meio de análise de variância (ANOVA) indicado pela Tabela 7. O valor de  $F_{\text{calculado}}$  (138,92) indica que o modelo estatístico é significativo existindo apenas 0,01% de chance deste valor ocorrer devido a ruído. O valor de  $F_{\text{calculado}}$  sendo maior que o  $F_{\text{tabelado}}$  ( $<0,005$ ) indica que o modelo pode explicar variações do processo em sua maioria.

**Tabela 7** – Análise de variância (ANOVA) para a superfície de resposta (RSM) do efluente simulado contendo o corante Acid red 151

Fatores	Soma quadrática	Graus de liberdade	Média quadrática	$F_{\text{calculado}}$	$p$ -valor **Prob>F
Média	1915,80	9	212,87	138,92	$< 0,0001^*$
A-pH	1263,94	1	1263,94	824,85	$< 0,0001^*$
B-Dens. elétrica	26,06	1	26,06	17,01	0,00444*
C-Tempo	29,58	1	29,58	19,31	0,00318*
AB	3,07	1	3,07	2,00	0,2001
AC	21,40	1	21,40	13,97	0,0073*
BC	17,32	1	17,32	11,30	0,0121
$A^2$	529,43	1	529,43	345,51	$< 0,0001^*$
$B^2$	32,59	1	32,59	21,27	0,0025*
$C^2$	9,77	1	9,77	6,37	0,0395
Resíduo	10,73	7	1,53		
Falta de ajuste	8,24	3	2,75	4,41	0,09281
Erro puro	2,49	4	0,62		
Total	1926,52	16			

\*fatores significativos a  $p \leq 0,05$ .

\*\*Prob>F =  $F_{\text{tabelado}}$

Fonte: Elaborado pelo autor.

O valor de  $R^2$  obtido (0,9944) acusa que o modelo estatístico está de acordo com o valor de 99,44% das variações obtidas pelo cálculo estatístico. A diferença menor que 0,2 entre os valores de  $R^2$  ajustado (0,9873) e o  $R^2$  predito (0,9296) indica que o modelo pode efetivamente prever respostas para novas observações. A falta de ajuste acima de 0,05 não é significativa indicando que o modelo matemático pode ser utilizado para previsão das variáveis.

De acordo com o Tabela 7, podemos concluir que as três variáveis independentes são significativas para o processo eletrolítico do efluente simulado contendo o corante Acid red 151.

Na figura 28 está representada a proximidade entre os valores teóricos e obtidos indicando que a equação 26 gerada pelo modelo, e validada pela análise de variância, pode prever as respostas do processo para as variáveis controladas.

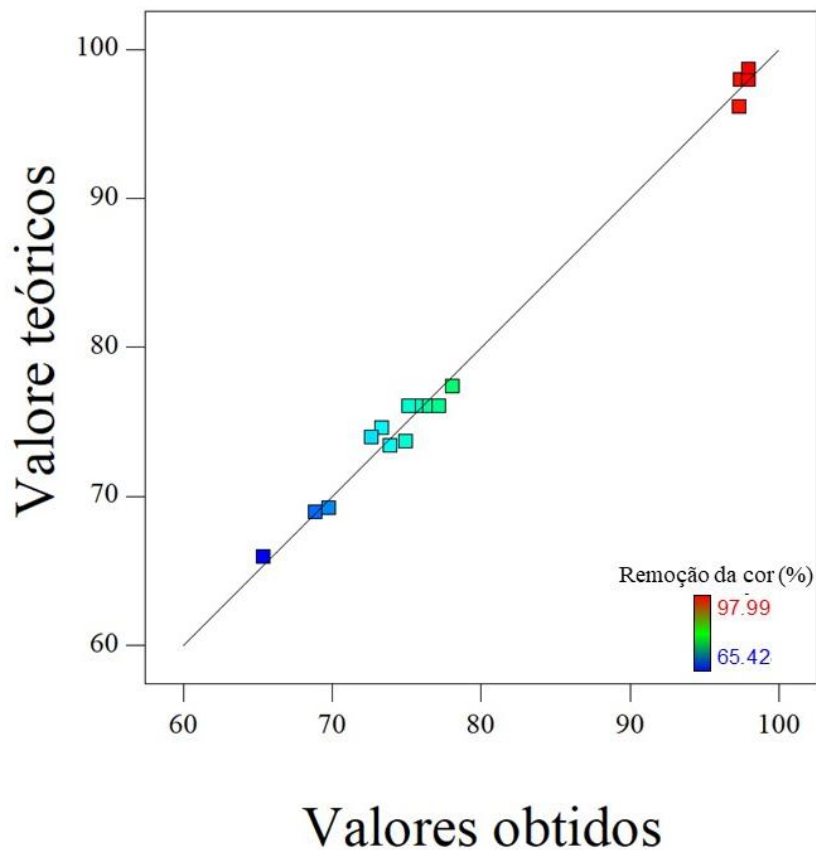
$$\text{Remoção de cor (\%)} = +76,05 - 12,57A + 1,80B + 1,92C + 2,31AC - 2,08BC + 11,21A^2 - 2,78B^2 - 1,52C^2 \quad (26)$$

Onde: A – pH;

B – densidade de corrente ( $\text{mA cm}^{-2}$ );

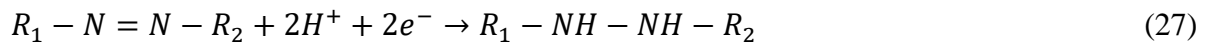
C – tempo (min).

**Figura 28** – Relação dos valores teóricos e valores observados de remoção de cor (%) para o tratamento eletrolítico do efluente simulado contendo o corante Acid red 151



Fonte: Elaborado pelo autor.

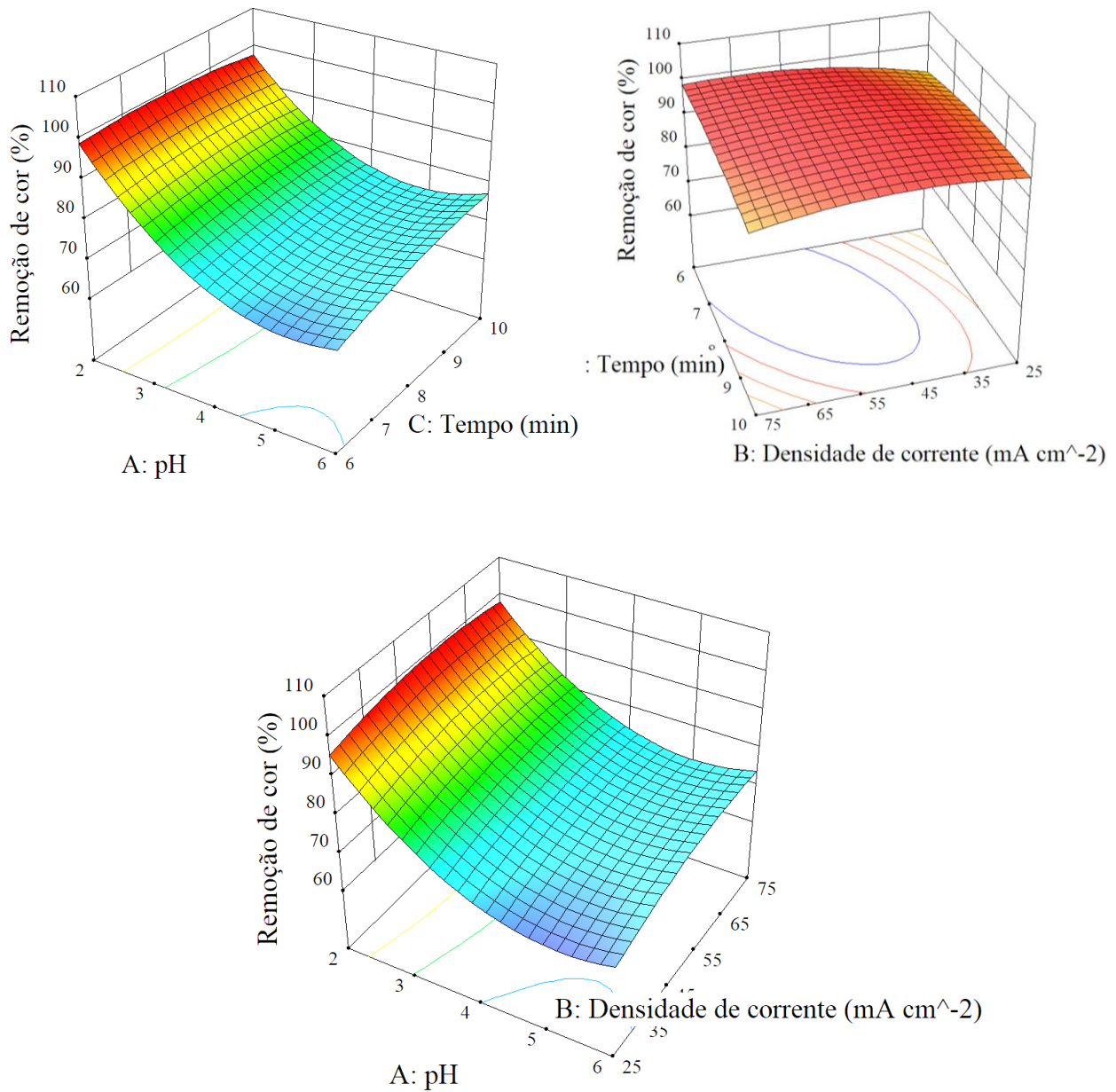
A Figura 29 apresenta a interação entre as variáveis pH (A), densidade de corrente (B) e tempo de tratamento (C). Como pode ser verificado, a interação entre o pH do efluente simulado e as outras variáveis indicam maior remoção da cor inicial do efluente apenas em valores de pH próximos de 2. Os azo-corantes possuem maior sensibilidade a variações de pH devido a possibilidade de protonação dos grupos azo conforme exemplificado pelas equações 27 e 28. Alguns autores até mesmo mencionam que este tipo de protonação pode acarretar ruptura da molécula do corante (GOODING et al., 1996).





**Figura 29** – Superfície de resposta sobre o efeito do pH (A), densidade de corrente (B) e tempo de tratamento (C) para a remoção de cor (%) do tratamento eletrolítico para o efluente simulado contendo o corante Acid red

151



Fonte: Elaborado pelo autor.

A Figura 29 também confirma a existência de interação entre a densidade de corrente (B) e o tempo de tratamento (C). Valores mais altos de densidade de corrente aceleram os processos oxidativos diretos e indiretos aumentando também a concentração de agentes oxidativos primários, como já mencionado anteriormente. Em Kavitha (2012), tanto a descoloração do efluente têxtil quanto a remoção de DQO foram maiores com o aumento da

densidade de corrente em tratamento eletroquímico com reator circular utilizando eletrodo de Ti/RuO<sub>2</sub>.

A variável de resposta com valor mais expressivo de remoção de cor foi de 99,56% e a região de ponto ótimo para as variáveis pH, densidade elétrica e tempo de tratamento foram de 2,00, 52 mA cm<sup>-1</sup> e 8 min, respectivamente. Estes dados foram utilizados para elaborar a configuração do tratamento eletrolítico otimizado para o efluente simulado contendo o corante Acid red 151 40.

### 5.1.3 Análise de superfície de resposta para o tratamento do efluente simulado contendo a mistura dos corantes Acid blue 40 e Acid red 151

De acordo com a Tabela 8, a resposta remoção de cor (%) apresentou diferentes resultados de acordo com cada experimento realizado para o tratamento eletrolítico do efluente simulado misto.

Os valores indicam variação da porcentagem de remoção conforme os fatores foram sendo modificados durante o processo.

**Tabela 8** – Matriz do planejamento experimental utilizando análise de superfície de resposta Box-Behnken para remoção da cor do efluente simulado misto

Experimentos	pH	Densidade de corrente (mA cm <sup>-2</sup> )	Tempo (min)	Remoção de cor (%)	
				Obtido	Predito
1	2	25	8	66,52	68,17
2	6	25	8	53,54	53,67
3	2	75	8	87,22	87,09
4	6	75	8	76,58	74,93
5	2	50	6	81,55	79,70
6	6	50	6	67,12	66,79
7	2	50	10	85,84	86,17
8	6	50	10	70,57	72,42
9	4	25	6	59,88	60,07
10	4	75	6	85,32	87,30
11	4	25	10	75,22	73,25
12	4	75	10	86,41	86,21
13	4	50	8	65,22	65,27
14	4	50	8	64,23	65,27

Continuação - **Tabela 8** – Matriz do planejamento experimental utilizando análise de superfície de resposta Box-Behnken para remoção da cor do efluente simulado misto

Experimentos	pH	Densidade de corrente (mA cm <sup>-2</sup> )	Tempo (min)	Remoção de cor (%)	
				Obtido	Predito
15	4	50	8	67,67	65,27
16	4	50	8	64,22	65,27
17	4	50	8	65,03	65,27

Fonte: Elaborado pelo autor.

A análise de variância (ANOVA) foi realizada para validação do modelo estatístico. Tais resultados estão expressos na Tabela 9. Ao verificar o valor de  $F_{\text{calculado}}$ , constata-se que o modelo é válido ao se comparar com o valor de  $F_{\text{tabelado}}$  ( $<0,05$ ). O valor de  $R^2$  obtido (0,9834) indica que o modelo estatístico explica 98,34% das variações dos resultados. O valor de  $R^2$  ajustado (0,9620) e o  $R^2$  predito (0,8018) apresentam diferença entre si de menos de 0,2, indicando que o modelo pode predizer respostas a variações no modelo. Por fim, a falta de ajuste é indicada como não significativa.

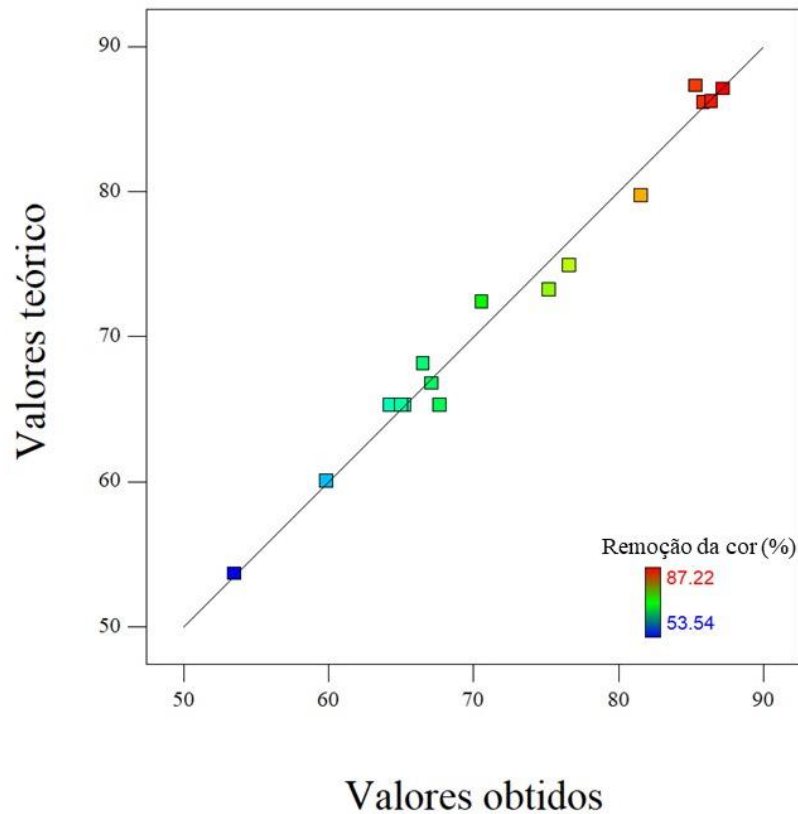
**Tabela 9** – Análise de variância (ANOVA) para a superfície de resposta (RSM) do efluente simulado misto

Fatores	Soma quadrática	Graus de liberdade	Média quadrática	$F_{\text{calculado}}$	$p$ -valor **Prob>F
Média	1680,32	9	186,70	46,06	$< 0,0001^*$
A-pH	355,39	1	355,39	87,68	$< 0,0001^*$
B-Dens. elétrica	807,56	1	807,56	199,23	$< 0,0001^*$
C-Tempo	73,10	1	73,10	18,04	0,00381*
AB	1,37	1	1,37	0,34	0,5794
AC	0,17	1	0,17	0,04	0,8427
BC	50,80	1	50,80	12,53	0,0095*
A <sup>2</sup>	29,10	1	29,10	7,18	0,03156
B <sup>2</sup>	39,57	1	39,57	9,76	0,0167*
C <sup>2</sup>	294,90	1	294,90	72,75	$< 0,0001^*$
Resíduo	28,37	7	4,05		
Falta de ajuste	20,39	3	6,80	3,40	0,13374
Erro puro	7,99	4	2,00		
Total	1708,70	16			

\*fatores significativos a  $p \leq 0,05$ . \*\*Prob>F =  $F_{\text{tabelado}}$ . Fonte: Elaborado pelo autor.

Na Figura 30 está apresentada a relação entre os valores teóricos e obtidos para os experimentos indicando estes estarem próximos o suficiente para que se possa aceitar a equação quadrática gerada como modelo de predição de valores a serem observados.

**Figura 30:** Relação dos valores teóricos e valores observados de remoção de cor (%) para o tratamento eletrolítico do efluente simulado misto



Fonte: Elaborado pelo autor.

De acordo com os dados obtidos podemos verificar que os fatores A, B, C, BC, A<sup>2</sup>, B<sup>2</sup> e C<sup>2</sup> são significativos ( $p$ -valor <0,05). Indicando que os fatores pH (A), densidade de corrente (B), tempo de tratamento (C) e a interação entre densidade de corrente e tempo de processo são variáveis que podem alterar a resposta do modelo estatístico do tratamento eletrolítico para o efluente simulado misto. A equação 29 representa este modelo.

$$\text{Remoção da cor(\%)} = +45,27 - 6,67A + 10,05B + 3,02C - 3,56BC + 2,63A^2 + 3,07B^2 + 8,37C^2 \quad (29)$$

Onde: A – pH;

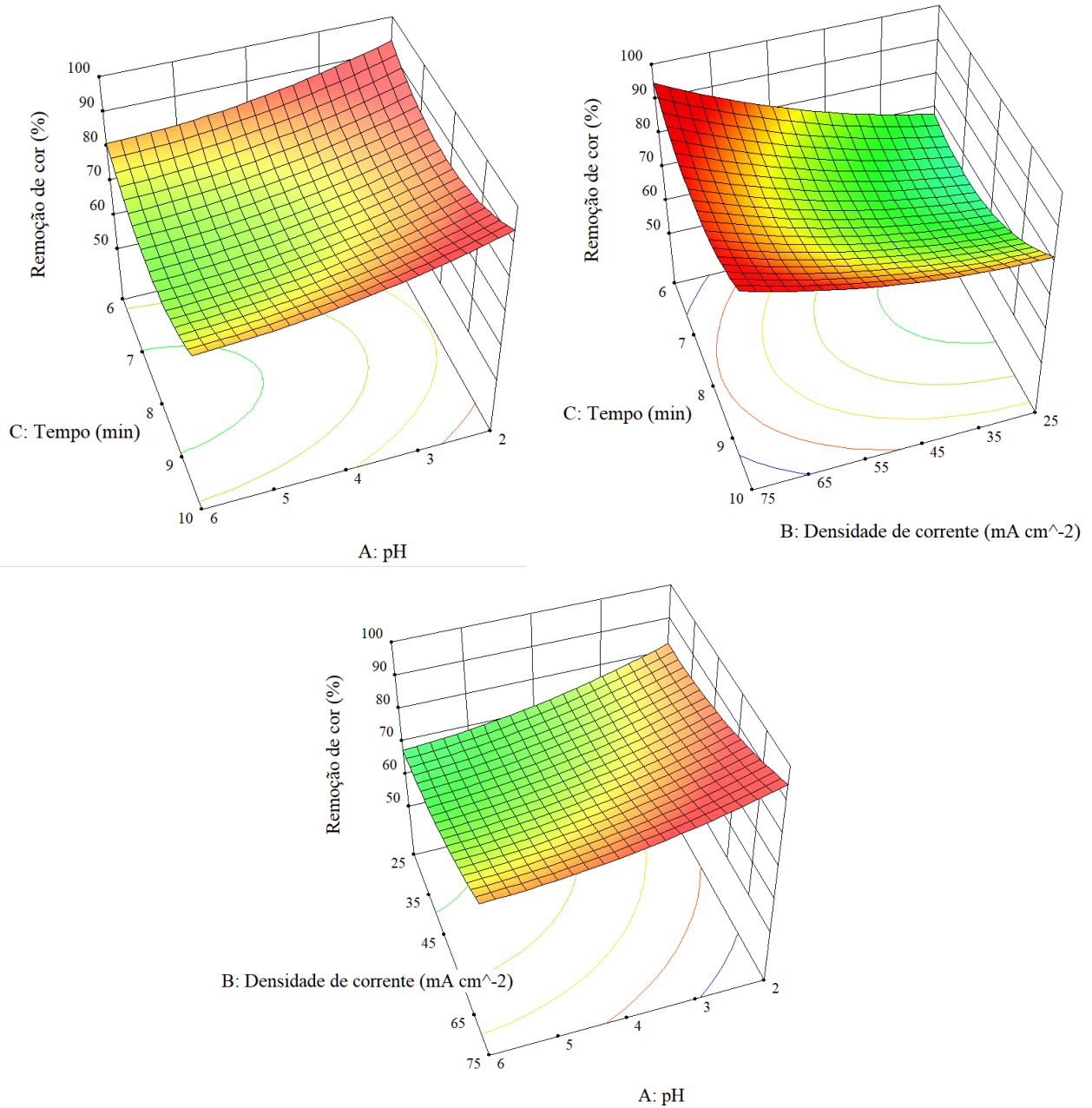
B – densidade de corrente ( $\text{mA cm}^{-2}$ );

C – tempo (min).

A relação entre as variáveis está apresentada pela superfície de resposta da Figura 31. O aumento na densidade de corrente propicia aumento de oxidação direta na superfície do anodo e também auxilia na produção de agentes oxidativos primários, como o cloro livre. O tempo de processo também é fator que propicia o aumento de remoção da cor pois com o decorrer do tempo, maior concentração do corante é oxidado devido maior tempo de contato com os agentes oxidativos gerados (ARAVIND et al., 2018).

O pH aparece como variável significativa para o tratamento, apesar de não apresentar interação com as outras duas variáveis. A presença de cloretos em efluentes têxteis propicia a produção de agentes oxidativos como os íons cloro livre ( $\text{Cl}_2$ ) e o hipoclorito ( $\text{ClO}^-$ ). Dentre estes dois, o cloro livre é um agente oxidativo mais forte ( $E^\circ = 1,49 \text{ V}$ ) que o hipoclorito ( $E^\circ = 0,49 \text{ V}$ ). Em meio ácido, o cloro livre é mais atuante e desta forma também propicia a melhora na remoção de cor (SOLANO et al., 2013).

**Figura 31** – Superfície de resposta sobre o efeito do pH (A), densidade de corrente (B) e tempo de tratamento (C) para a remoção de cor (%) do tratamento eletrolítico para o efluente simulado misto



Fonte: elaborado pelo autor.

A obtenção destes dados propiciou então elaborar a configuração do tratamento eletrolítico otimizado para o efluente misto onde as variáveis mais significativas estão na região dos pontos pH 2,2, densidade de corrente de 72 mA cm<sup>-1</sup> e tempo de tratamento de 10 min. A resposta deste modelo apresenta remoção de 92,56% da cor inicial do efluente simulado.

### 5.1.4 Configuração dos tratamentos eletrolíticos otimizados

Com os dados otimizados pela superfície de resposta dos três tratamentos estudados, foram então elaboradas as configurações otimizadas para cada um dos tratamentos (Tabela 10). Estas configurações foram adotadas para os estudos a seguir.

**Tabela 10** – Parâmetros otimizados para os processos eletrolíticos dos efluentes simulados

Variáveis	Efluentes simulados		
	Acid blue 40	Acid red 151	Misto
pH	4	2	2,2
Densidade de corrente (mA cm <sup>-2</sup> )	75	52	72
Tempo (min)	10	8	10
Remoção de cor (%)	90,15	99,56	92,56

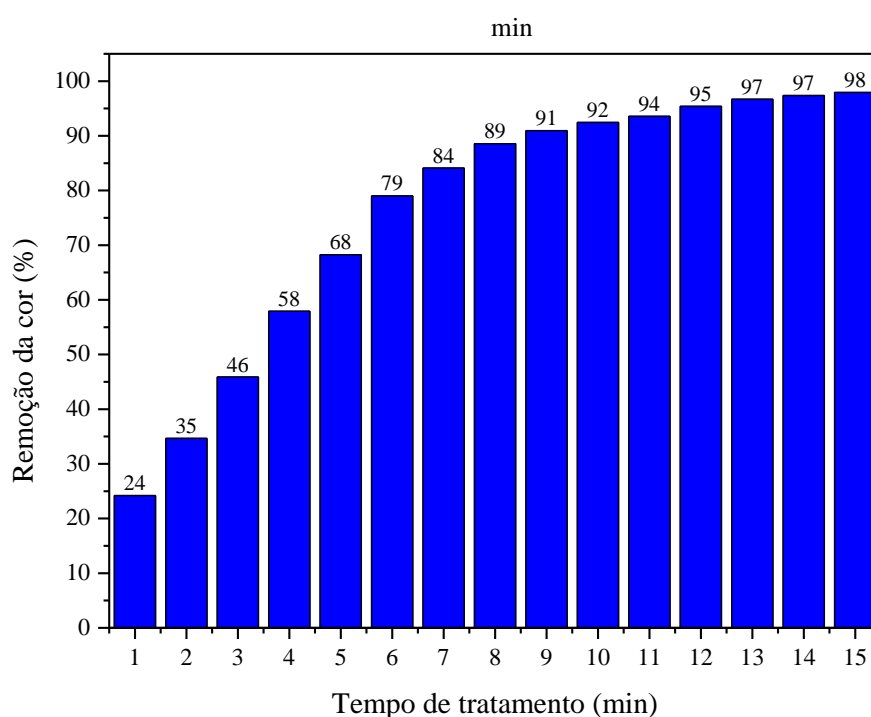
Fonte: elaborado pelo autor.

Em estudo anterior, este processo eletrolítico degradou a concentração (g L<sup>-1</sup>) inicial dos corantes presentes no efluente simulado entre 5 e 15 min de tratamento (MORAES-JR e BIDOIA, 2015) com a mesma concentração de eletrólitos e de corante, porém, com densidade de corrente de 125 mA cm<sup>-2</sup>. Desta forma, as amostras foram coletadas de 1 em 1 min em até 15 min de tratamento para verificar com maior precisão em qual momento a concentração é totalmente degradada. Foram utilizadas as configurações obtidas pelas análises de RSM.

## 5.2 Degradação do efluente simulado contendo o corante Acid blue 40 pelo processo eletrolítico otimizado pela análise de superfície de resposta (Box-Behnken)

De acordo com a Figura 32 aos 10 min de tratamento 92% da cor inicial foi degradada ficando acima do valor teórico obtido pelo cálculo de RSM (90% em 10 min).

**Figura 32** – Remoção da cor (%) do efluente simulado contendo o corante Acid blue 40 durante tratamento eletrolítico nas condições otimizadas de pH (4,0), densidade de corrente (75 mA cm<sup>-2</sup>) e tempo mínimo de 10



Fonte: Elaborado pelo autor.

A Figura 33 apresenta o espectro das amostras coletadas durante o tratamento eletrolítico otimizado para o efluente simulado contendo o corante Acid blue 40. De acordo com Gleen e Gold (1983), a razão dos valores de absorvância entre dois comprimentos de onda específicos indica modificação molecular do composto analisado. Logo, quando essa variação deixa de ocorrer durante o tempo, significa que não está mais havendo degradação da molécula estudada. Para calcular a absorvância relativa foi utilizada a equação 30. Analisando o espectro, foram então escolhidos os comprimentos de onda de 615,8 nm como *abs1* e 465 nm como *abs2*.

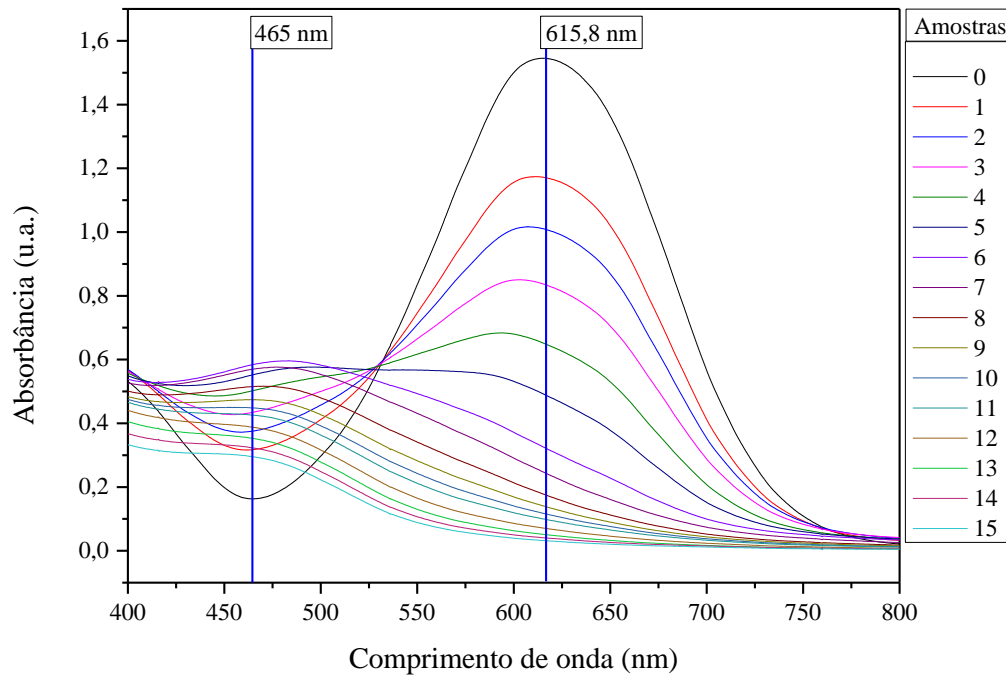
$$\text{Absorvância relativa} = \text{abs1}/\text{abs2} \quad (30)$$



Onde: abs1 = absorvância de 615,8 nm;

abs2 = absorvância de 465 nm.

**Figura 33** – Espectro do tratamento eletrolítico para o efluente simulado contendo o corante Acid blue 40 nas condições otimizadas de pH (4,0), densidade de corrente ( $75 \text{ mA cm}^{-2}$ ) e tempo mínimo de 10 min



Fonte: Elaborado pelo autor.

De acordo com a Tabela 11, verificou que a partir de 13 min de tratamento a absorvância relativa já não apresentava variação indicando assim que não estava mais ocorrendo degradação da cor inicial do efluente têxtil simulado. E também foi verificada que a concentração do corante Acid blue 40 foi degradada abaixo do limite de detecção após 13 min de tratamento.

**Tabela 11** – Degradação da concentração e absorvância relativa para o tratamento eletrolítico do efluente simulado contendo o corante Acid blue 40 nas condições otimizadas de pH (4,0), densidade de corrente (75 mA cm<sup>-2</sup>) e tempo mínimo de 10 min

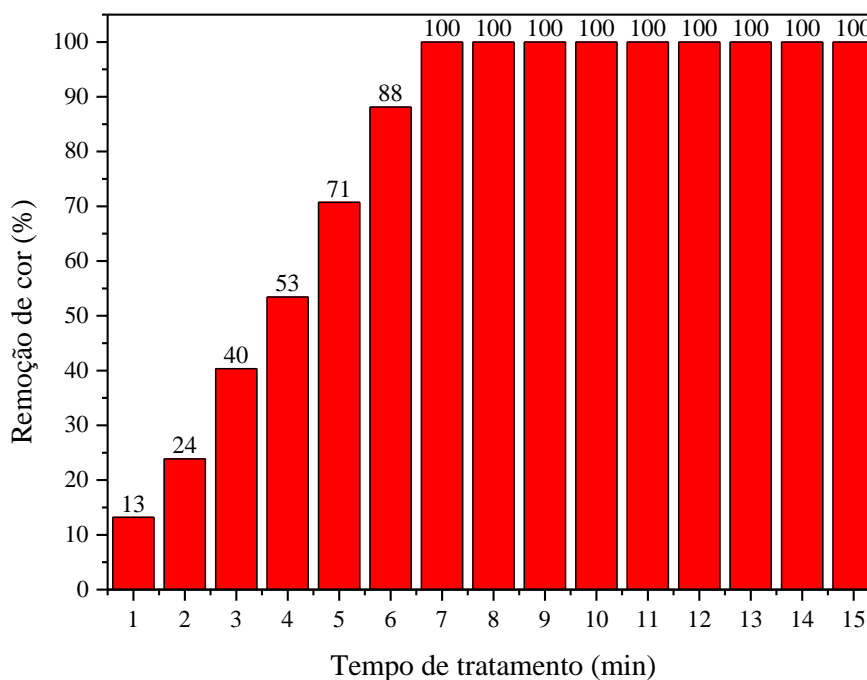
Tempo (min)	Comprimento de onda (λ)		Concentração (g L <sup>-1</sup> )	Absorvância Relativa
	615,8 nm	465 nm		
0	1,5454	0,163	0,1	9,48
1	1,1714	0,3174	0,07	3,69
2	1,0097	0,3757	0,06	2,69
3	0,8361	0,4349	0,05	1,92
4	0,6506	0,5027	0,04	1,29
5	0,4908	0,5527	0,03	0,89
6	0,3245	0,5846	0,02	0,56
7	0,2458	0,5699	0,01	0,43
8	0,1769	0,5154	8,0 x 10 <sup>-3</sup>	0,34
9	0,14	0,4739	5,5 x 10 <sup>-3</sup>	0,3
10	0,1169	0,448	4,0 x 10 <sup>-3</sup>	0,26
11	0,0995	0,4255	2,8 x 10 <sup>-3</sup>	0,23
12	0,071	0,3875	0,9 x 10 <sup>-3</sup>	0,18
13	0,0513	0,3523	< L. D.	0,15
14	0,0408	0,3226	< L. D.	0,13
15	0,032	0,2949	< L. D.	0,11

Fonte: Elaborado pelo autor

### 5.3 Degradação do efluente simulado contendo o corante Acid red 151 pelo processo eletrolítico otimizado por análise de superfície de resposta (Box-Behnken)

Os resultados apresentados pela Figura 34 indicam rápida remoção (%) da cor do efluente simulado contendo o corante Acid red 151. Em 7 min de tratamento a remoção já estava em 100% da cor original. Os resultados ficaram em concordância com os valores previstos pela análise de RSM onde se previa a remoção da cor inicial de 99,67% em 7,9 min.

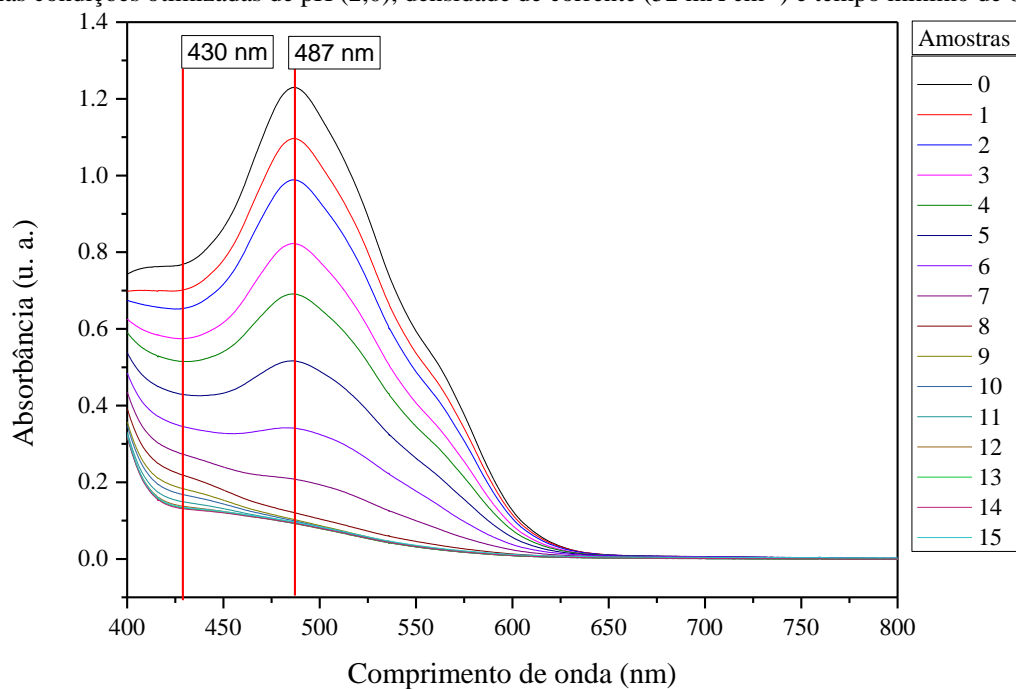
**Figura 34** – Remoção da cor do efluente simulado contendo o corante Acid red 151 durante tratamento eletrolítico nas condições otimizadas de pH (2,0), densidade de corrente ( $52 \text{ mA cm}^{-2}$ ) e tempo mínimo de 8 min



Fonte: Elaborado pelo autor.

A Figura 35 apresenta o espectro das amostras coletadas durante o processo de tratamento eletrolítico otimizado. Os comprimentos de onda escolhidos para análise de absorvância relativa foram 487 nm para *abs1* e 430 nm para *abs2*. Estes pontos foram escolhidos no espectro inicial por apresentarem maiores diferenças entre si dentro do espectro.

**Figura 35** – Espectro do tratamento eletrolítico otimizado do efluente simulado contendo o corante Acid red 151 nas condições otimizadas de pH (2,0), densidade de corrente (52 mA cm<sup>-2</sup>) e tempo mínimo de 8 min



Fonte: Elaborado pelo autor.

A relação da absorvância relativa é apresentada pela Tabela 12. A variação na absorvância relativa se deu até 8 min de tratamento, se mantendo relativamente constante pelo resto do tempo de processo. Podemos então concluir que houve pouca degradação após os 8 min de tratamento.

Também analisando a Tabela 12, verificou que após 7 min de tratamento a concentração (g L<sup>-1</sup>) ficou baixo do limite de detecção do procedimento analítico.

**Tabela 12** – Degradação da concentração e absorvância relativa para o tratamento eletrolítico do efluente simulado contendo o corante Acid red 151 nas condições otimizadas de pH (2,0), densidade de corrente (52 mA cm<sup>-2</sup>) e tempo mínimo de 8 min

Tempo (min)	Comprimento de onda		Concentração (g L <sup>-1</sup> )	Absorvância Relativa
	487 nm	430 nm		
0	1,2295	0,7723	0,1	1,59
1	1,0965	0,7043	0,09	1,56
2	0,9888	0,6551	0,08	1,51
3	0,8226	0,5755	0,06	1,43
4	0,6907	0,5148	0,05	1,34
5	0,5163	0,4276	0,03	1,21
6	0,341	0,343	0,01	0,99
7	0,2079	0,27	< L. D.	0,77
8	0,1207	0,2153	< L. D.	0,56

Continuação - **Tabela 12** – Degradação da concentração e absorvância relativa para o tratamento eletrolítico do efluente simulado contendo o corante Acid red 151 nas condições otimizadas de pH (2,0), densidade de corrente ( $47 \text{ mA cm}^{-1}$ ) e tempo mínimo de 8 min

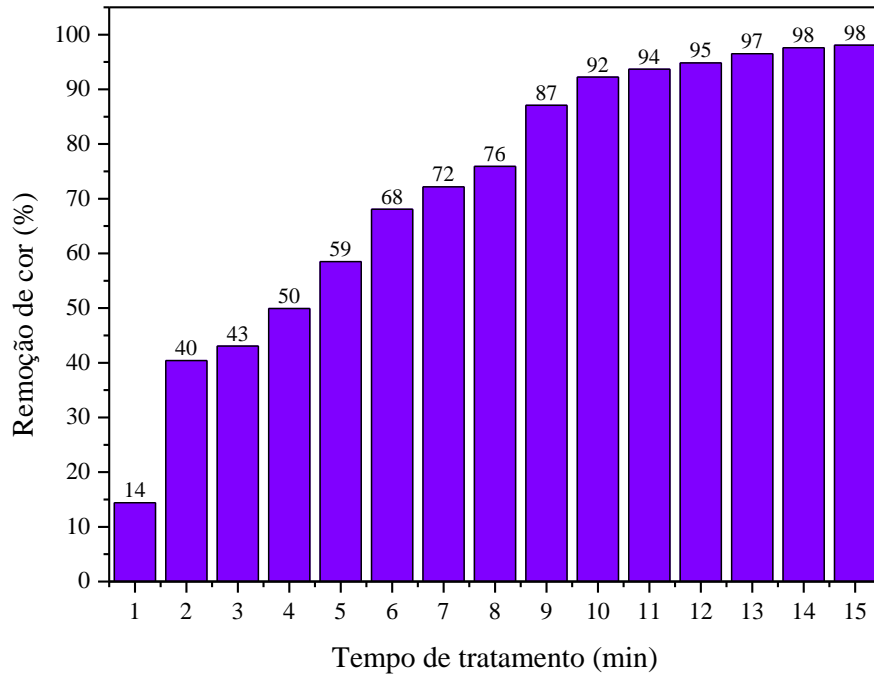
Tempo (min)	Comprimento de onda		Concentração ( $\text{g L}^{-1}$ )	Absorvância Relativa
	615,8 nm	465 nm		
9	0,1026	0,1806	< L. D.	0,57
10	0,0993	0,1659	< L. D.	0,6
11	0,0947	0,1475	< L. D.	0,64
12	0,093	0,136	< L. D.	0,68
13	0,0926	0,1319	< L. D.	0,7
14	0,0931	0,1297	< L. D.	0,72
15	0,0962	0,1337	< L. D.	0,72

Fonte: Elaborado pelo autor.

#### **5.4 Degradação do efluente simulado contendo a mistura dos corantes Acid blue 40 e Acid red 151 pelo processo eletrolítico otimizado pela análise de superfície de resposta (Box-Behnken)**

O efluente simulado contendo os dois corantes teve remoção da cor de forma semelhante ao dos tratamentos eletrolíticos com efluentes simulados contendo apenas um dos corantes estudados. De acordo com a figura 36, a remoção da cor atingiu 92% aos 10 min de tratamento ficando em conformidade com a previsão da análise de RSM, que era de 92,56% de remoção de cor.

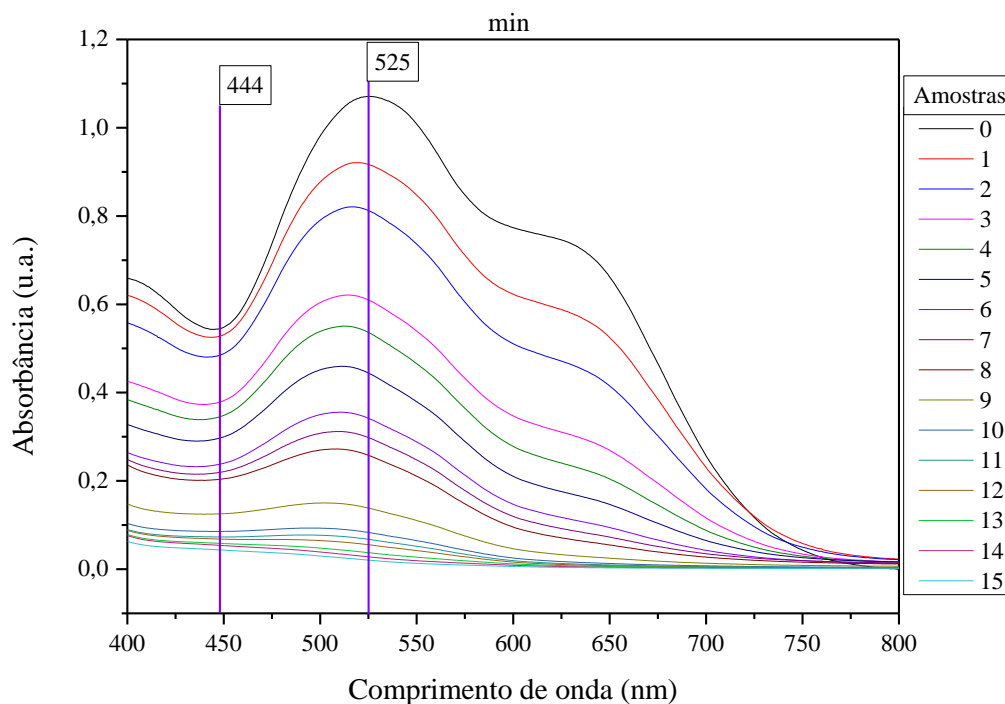
**Figura 36** – Remoção da cor do efluente simulado misto contendo os corantes Acid blue 40 e Acid red 151 durante tratamento eletrolítico nas condições otimizadas de pH (2,2), densidade de corrente ( $72 \text{ mA cm}^{-1}$ ) e tempo mínimo de 10 min



Fonte: Elaborado pelo autor.

A Figura 37 apresenta os espectros das amostras coletadas durante o processo eletrolítico e os comprimentos de onda escolhidos para relação da análise de absorvância relativa 525 nm para *abs1* e 444 nm para *abs2*. O ponto de 444 nm está dentro do espectro da cor violeta que é uma cor secundário proveniente da mistura das cores azul e vermelho (CARVALHO et al., 2012).

**Figura 37** – Espectro do tratamento eletrolítico de efluente simulado misto contendo os corantes Acid blue 40 e Acid red 151 nas condições otimizadas de pH (2,2), densidade de corrente ( $72 \text{ mA cm}^{-1}$ ) e tempo mínimo de 10



Fonte: O autor.

A absorvância relativa para o tratamento eletrolítico otimizado do efluente simulado misto apresenta constante decaimento com o decorrer do tempo (Tabela 13). Porém não chega a ficar estável indicando assim que durante todo o processo de tratamento os corantes que compõe a cor violeta do efluente misto estão sendo degradados e podem ainda continuar por mais algum tempo.

Em termos de concentração ( $\text{g L}^{-1}$ ) a partir de 13 min de tratamento, esta ficou abaixo do limite de detecção do método analítico empregado.

**Tabela 13** – Degradação da concentração e absorvância relativa para o tratamento eletrolítico otimizado do efluente simulado misto contendo os corantes Acid blue 40 e Acid red 151 nas condições otimizadas de pH (2,2), densidade de corrente (72 mA cm<sup>-1</sup>) e tempo mínimo de 10 min

Tempo (min)	Comprimento de onda (λ)		Concentração (g L <sup>-1</sup> )	Absorvância Relativa
	525 nm	444 nm		
0	1,071	0,5464	0,1	1,96
1	0,9167	0,5263	0,09	1,74
2	0,6383	0,4805	0,06	1,69
3	0,61	0,3729	0,06	1,64
4	0,5363	0,3387	0,05	1,58
5	0,4444	0,2908	0,04	1,53
6	0,3419	0,2328	0,03	1,47
7	0,2981	0,2155	0,03	1,38
8	0,2579	0,2012	0,02	1,28
9	0,1385	0,1246	0,01	1,11
10	0,0831	0,0857	3,2 x 10 <sup>-3</sup>	0,97
11	0,0677	0,0734	1,6 x 10 <sup>-3</sup>	0,92
12	0,0554	0,0694	3,7 x 10 <sup>-4</sup>	0,8
13	0,0374	0,06	< L. D.	0,62
14	0,0257	0,056	< L. D.	0,5
15	0,0206	0,0455	< L. D.	0,45

Fonte: Elaborado pelo autor.

Nos três tratamentos, o processo eletrolítico utilizando as configurações otimizadas provenientes das análises de RSM degradou a concentração inicial em menos de 15 min de tratamento.

Em trabalho de Sousa e Bidoia (b) (2014) utilizando o mesmo sistema, porém com maior densidade de corrente elétrica (125 mA cm<sup>-2</sup>) e maiores concentrações de eletrólitos, foi detectado a total degradação da cor após 5 min de tratamento. Em Stupar et al. (2017) foi realizado tratamento eletrolítico do corante Acid blue 111 com eletrodo DSA de óxido de irídio (IrO<sub>2</sub>) e solução de eletrólitos cloreto de sódio ou sulfato de sódio. As densidades de corrente variaram entre 100 e 300 mA cm<sup>-2</sup>. De acordo com os autores o tratamento foi eficaz na remoção da cor, porém o gasto energético foi muito alto e é recomendado redução da corrente elétrica para minimizar este gasto.

A degradação do azo corante Reactive orange 16 em solução eletrolítica contendo cloreto de sódio foi realizada em reator cilíndrico de vidro com anodo de titânio e óxido de platina (Ti/PtO<sub>x</sub>). Com densidades de corrente de 20 a 30 mA cm<sup>-2</sup> os autores relataram total degradação do azo corante em 15 min de tratamento (MIJIN, TOMIĆ e GRGUR, 2015).



Ortiz et al. (2019) realizaram processo de tingimento de tecido utilizando a mistura de três corantes reativos (amarelo, vermelho-rubro e azul-marinho) em solução com eletrólitos contendo sulfato de sódio. O efluente deste processo foi então tratado por processo eletrolítico utilizando anodo de titânio e óxido de estanho (Ti/SnO<sub>2</sub>) dopado com antimônio com densidade de corrente de 125 mA cm<sup>-2</sup>. O tratamento eletrolítico degradou toda a cor inicial do efluente e então ele foi reutilizado em novo processo de tingimento apresentando resultados similares de coloração dos tecidos sem a adição de mais sais. Os autores concluíram que o processo eletrolítico pode ser utilizado no reaproveitamento de efluentes da indústria têxtil.

Podemos concluir que os tratamentos eletrolíticos otimizados neste trabalho foram capazes de reduzir a cor inicial dos efluentes utilizando menos densidade de corrente e concentração de sais utilizados como solução eletrolítica.

## **5.5 Análises físico-químicas**

### **5.5.1 Tratamento otimizado do efluente simulado contendo corante Acid blue 40**

Foram realizadas análises de pH, condutividade elétrica, cloro residual livre e cor aparente para cada um dos tratamentos com o intuito de verificar variações do efluente simulado e também a geração de cloro durante o processo. A Tabela 14 apresenta os resultados de pH, condutividade elétrica e cloro livre para o corante Acid blue 40.

O aumento do pH, durante o tratamento eletrolítico, pode ser atribuído a eletrólise da água e cloreto de sódio. A produção de radicais OH<sup>-</sup> e Na<sup>+</sup> podem formar hidróxido de sódio (NaOH) uma base forte (RAJKUMAR e PALANIVELU, 2004).

A condutividade não foi alterada durante o processo. Como o procedimento titulométrico para a análise de cloro livre se baseia na observação de viragem de cor (MORSS e BOIKESS, 1978), devido a cor do efluente simulado, não foi possível analisar as primeiras amostras, mesmo quando tentadas diluições. A partir de 8 min foi possível detectar o cloro livre. Este aumentou gradualmente durante o processo. Vale ressaltar que o cloro livre analisado é aquele que ainda não havia reagido com a matéria orgânica presente no efluente, ou seja, não é todo o cloro livre gerado pelo processo.

**Tabela 14** – Análises físico-químicas para o tratamento eletrolítico do efluente simulado contendo o corante Acid blue 40 nas condições otimizadas de pH (4,0), densidade de corrente ( $75 \text{ mA cm}^{-2}$ ) e tempo mínimo de 10 min

Tempo (min)	pH	Condutividade ( $\text{mS cm}^{-1}$ )	Cloro livre ( $\text{mg L}^{-1}$ )
0	4,0	3,9	n. d.*
1	4,0	3,9	n. d.*
2	4,0	3,9	n. d.*
3	4,0	3,9	n. d.*
4	4,1	3,9	n. d.*
5	4,1	3,9	n. d.*
6	4,2	3,9	n. d.*
7	4,2	3,9	n. d.*
8	4,3	3,9	4,43
9	4,4	3,9	4,43
10	4,6	3,9	6,20
11	4,6	3,9	6,20
12	4,7	3,9	6,20
13	4,7	3,9	7,98
14	4,7	3,9	8,86
15	4,7	3,9	10,64

\* n. d.: não detectado

Fonte: Elaborado pelo autor.

A Tabela 15 apresenta os resultados da análise de cor. Essa análise foi realizada pelo método 3WL (*three wave-length* – três comprimentos de onda). Esta forma de analisar a cor é empregada na Alemanha com o objetivo de avaliar efluentes industriais coloridos que muitas vezes não se encaixam no espectro do amarelo que é medido pela unidade  $\text{mgPt L}^{-1}$  como apresentado por Brasil (2005). Ela consiste em analisar a absorvância em 3 comprimentos de onda: amarelo (435 nm), vermelho (525 nm) e azul (620 nm) e assim avaliar o espectro como um todo (ACARBABACAN et al., 2002).

**Tabela 15** – Análise de cor aparente (UH) pelo método 3WL para o tratamento eletrolítico do efluente simulado contendo o corante Acid blue 40 nas condições otimizadas de pH (4,0), densidade de corrente (75 mA cm<sup>-2</sup>) e tempo mínimo de 10 min

Tempo (min)	Comprimentos de onda (nm)		
	436	525	620
0	28	61	158
1	37	64	196
2	46	62	184
3	43	55	102
4	42	52	86
5	45	52	82
6	43	48	71
7	44	43	62
8	36	37	55
9	33	29	39
10	36	27	32
11	37	21	21
12	28	16	16
13	25	14	11
14	19	11	8
15	23	9	6

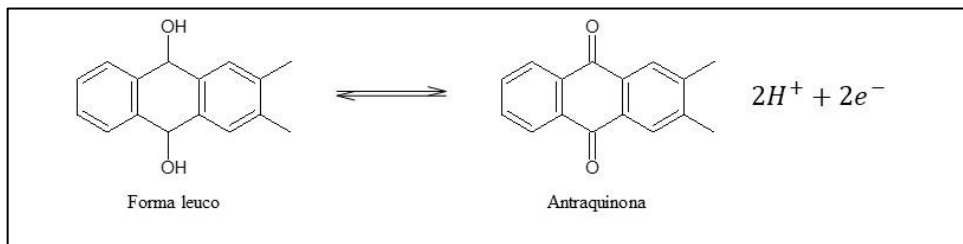
Fonte: Elaborado pelo autor.

O espectrofotômetro Macherey-Nagel Nanocolor UV/Vis faz a leitura da cor em unidades Hazen (UH) onde 1 UH equivale a 1 mgPtCo L<sup>-1</sup>. De acordo com a Tabela 15, a análise de cor no comprimento de onda de 620 nm apresentou inicialmente valores mais altos que os outros 2 comprimentos de onda, já que esta faz parte do espectro do azul. Durante o tratamento as amostras foram perdendo a cor azul e ficando mais amarelas, o que é também exemplificado pela Tabela 15 e visualmente perceptível (Figura 39).

O corante Acid blue 40 possui em sua estrutura o grupo antraquinona que é um composto de difícil degradação (Figura 1). A cor azul do corante se dá por pontes de hidrogênio formada entre substituintes doadores de elétrons tais como -NH<sub>2</sub>, e -NH-Ar com ligações de C=O dentro da molécula do corante. Quando tais ligações deixam de ocorrer, a cor azul desaparece e o composto acaba se tornando amarelo (TANG e AN, 1995). Isto significa que o ataque oxidativo pode estar ocorrendo na ligação de C-N que conecta o grupo aromático à antraquinona.

Ainda analisando a Tabela 15, foi observado aumento inicial da cor no comprimento de onda de 620 nm o que após 3 min de tratamento começa a decair gradativamente. De acordo com Moraes, Pelegrino e Bertazzoli (2007), o corante Acid blue 40 possui uma forma leuco (onde o corante perde cor ou fica totalmente incolor) como uma impureza e esta forma uma reação de oxirredução reversível em antraquinona conforme a Figura 38.

**Figura 38** – Mecanismo de transferência de elétrons da forma leuco para antraquinona



Fonte: Moraes, Pelegrino e Bertazzoli (2007).

A cor azul mais acentuada durante os primeiros minutos de tratamento pode estar relacionada a um processo de oxidação adicional onde a forma leuco do corante Acid blue 40 volta a ser antraquinona devido agentes oxidativos externos. Isto pode ser visualmente verificado pela Figura 39.

**Figura 39** – Variação de cor para o tratamento eletrolítico otimizado do efluente simulado contendo o corante Acid blue 40. Amostras coletadas a cada 1 min de tratamento.



Fonte: Elaborado pelo autor.

## 5.5.2 Tratamento eletrolítico otimizado do efluente simulado contendo corante

### Acid red 151

A Tabela 16 apresenta os resultados das análises de pH, condutividade e cloro residual livre para o tratamento eletrolítico do efluente simulado contendo o corante Acid red 151. Não houve alteração do pH do efluente, o que é interessante para este tratamento já que o corante é sensível a variações de pH, e a análise de RSM indicou este valor como ótimo para o tratamento eletrolítico. Não houve alteração na condutividade e não foi possível determinar os valores de cloro residual livre até 11 min de tratamento.

O aumento do cloro residual livre pode estar ligado a menor quantidade de matéria orgânica durante o tratamento eletrolítico. Como já mencionado anteriormente, a remoção da cor inicial ficou abaixo do limite de detecção após 7 min de tratamento e também houve total degradação da molécula do corante Acid red 151. A partir deste ponto os subprodutos da oxidação da molécula original podem estar sendo oxidados e decompostos. Em 14 min de tratamento o cloro livre aumenta indicando menor quantidade de matéria orgânica para ser oxidada.

**Tabela 16** - Análises físico-químicas para o tratamento eletrolítico do efluente simulado contendo o corante Acid red 151 nas condições otimizadas de pH (2,0), densidade de corrente (52 mA cm<sup>-2</sup>) e tempo mínimo de 8 min

Tempo (min)	pH	Condutividade (mS cm <sup>-1</sup> )	Cloro livre (mg L <sup>-1</sup> )
0	2,0	8,2	n.d.*
1	2,0	8,2	n.d.
2	2,0	8,2	n.d.
3	2,0	8,3	n.d.
4	2,0	8,2	n.d.
5	2,0	8,2	n.d.
6	2,0	8,2	n.d.
7	2,0	8,2	n.d.
8	2,0	8,2	n.d.
9	2,0	8,2	n.d.
10	2,0	8,2	n.d.
11	2,0	8,3	2,66
12	2,0	8,2	3,55
13	2,0	8,2	5,32
14	2,0	8,2	8,86
15	2,0	8,2	10,64

\*n. d.: não detectado.

Fonte: Elaborado pelo autor.

A Tabela 17 indica a redução da análise de cor aparente para o tratamento eletrolítico otimizado do efluente contendo o corante Acid red 151. Ao se analisar os dados contidos na Tabela 14, verifica-se valores mais altos de cor no comprimento de onda de 525 nm que correspondem ao vermelho na análise de 3WL. Em seguida a cor vai diminuindo em 525 nm e aumentando em 436 nm indicando que os subprodutos da eletrólise do corante Acid red 151 produzem cor amarelada.

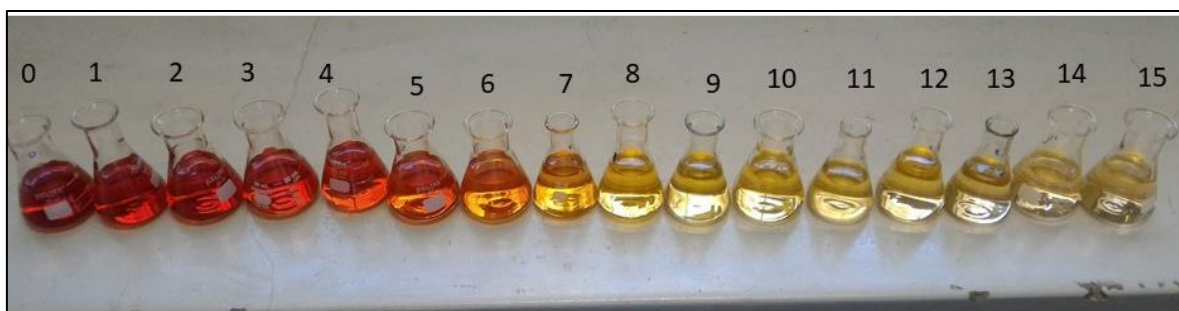
**Tabela 17** – Análise de cor aparente (UH) pelo método 3WL para o tratamento eletrolítico do efluente simulado contendo o corante Acid red 151 nas condições otimizadas de pH (2,0), densidade de corrente (52 mA cm<sup>-2</sup>) e tempo mínimo de 8 min

Tempo (min)	Comprimentos de onda (nm)		
	436	525	620
0	67	185	59
1	59	169	47
2	48	141	46
3	62	164	44
4	60	169	45
5	58	128	35
6	44	64	30
7	37	26	24
8	36	12	21
9	34	10	18
10	35	8	13
11	37	6	11
12	29	6	9
13	25	6	8
14	22	6	8
15	21	6	8

Fonte: Elaborado pelo autor.

Como verificado pela Figura 2 o corante Acid red 151 possui ligações azo (N=N) e os nitrogênios estão ligados a anéis aromáticos. A degradação desta molécula pode formar nitro compostos (R-NO<sub>2</sub>) que em sua maioria apresentam coloração amarela. O grupo benzeno por si só é incolor pois ele não possui grupo cromóforo, porém o nitrobenzeno, que é um composto de alto teor tóxico, apresenta grupo cromóforo de cor amarela pálida (ACTON, 2013). Na Figura 40 está exemplificada de forma perceptível a mudança de cor de vermelho para amarelo durante o tratamento eletrolítico.

**Figura 40** – Variação de cor para o tratamento eletrolítico otimizado do efluente simulado contendo o corante Acid red 151. Amostras coletadas a cada 1 min de tratamento



Fonte: Elaborado pelo autor.

### 5.5.3 Efluente simulado misto contendo os corantes Acid blue 40 e Acid red 151

Na Tabela 18 estão representados os valores das análises de pH, cloro e condutividade para o tratamento eletrolítico do efluente misto. De acordo com os resultados obtidos, o pH não variou durante todo o tratamento e também não houve variação da condutividade. Foi possível verificar as concentrações de cloro residual livre apenas após 10 min de processo.

**Tabela 18** – Análises físico-químicas para o tratamento eletrolítico do efluente simulado misto contendo os corantes Acid blue 40 e Acid red 151 nas condições otimizadas de pH (2,2), densidade de corrente (72 mA cm<sup>-1</sup>) e tempo mínimo de 10 min

Tempo (min)	pH	Condutividade (mS cm <sup>-1</sup> )	Cloro livre (mg L <sup>-1</sup> )
0	2,0	7,7	n.d.*
1	2,0	7,7	n.d.
2	2,0	7,7	n.d.
3	2,1	7,7	n.d.
4	2,0	7,7	n.d.
5	2,1	7,7	n.d.
6	2,0	7,7	n.d.
7	2,0	7,7	n.d.
8	2,1	7,7	n.d.
9	2,0	7,7	n.d.
10	2,0	7,7	1,77
11	2,1	7,7	3,55
12	2,0	7,7	4,43
13	2,1	7,7	6,20
14	2,0	7,7	7,98
15	2,0	7,7	10,64

\*n. d.: não detectado. Fonte: Elaborado pelo autor.

Ao se analisar a Tabela 19, foi observado valores mais altos de cor para o comprimento de onda de 525 nm. Isto indica que o corante Acid red 151 é tem maior participação na cor do efluente misto que o corante Acid blue 40. Isto também pode ser confirmado pela análise do espectro do efluente misto (Figura 41) onde o pico de 525 nm foi escolhido para a verificação da remoção de cor (%) e da degradação da concentração dos corantes ( $\text{g L}^{-1}$ ).

**Tabela 19** – Análise de cor aparente (UH) pelo método 3WL para o tratamento eletrolítico do efluente simulado misto contendo os corantes Acid blue 40 e Acid red 151 nas condições otimizadas de pH (2,2), densidade de corrente ( $72 \text{ mA cm}^{-1}$ ) e tempo mínimo de 10 min

Tempo (min)	Comprimentos de onda (nm)		
	436	525	620
0	74	178	96
1	70	164	101
2	76	193	92
3	68	182	71
4	68	184	68
5	66	157	59
6	67	143	55
7	62	117	41
8	59	95	39
9	52	71	24
10	53	68	23
11	47	53	12
12	45	41	13
13	40	33	9
14	39	25	6
15	36	18	4

Fonte: Elaborado pelo autor.

Na Figura 41 pode-se verificar visualmente a degradação da cor inicial do efluente misto. Como já mencionado anteriormente, a degradação da molécula do corante Acid blue 40 e do corante Acid red 151 pode produzir subprodutos amarelos devido o aparecimento de nitro compostos, aminas aromáticas ou redução do grupo cromóforo da molécula do corante. Desta forma pode-se concluir que em até 15 min de tratamento ainda existem compostos orgânicos presentes no efluente tratado, apesar da redução da cor inicial.



**Figura 41** – Variação de cor para o tratamento eletrolítico do efluente simulado misto. Amostras coletadas a cada 1 min de tratamento



Fonte: Elaborado pelo autor.

De acordo com APHA (2012)

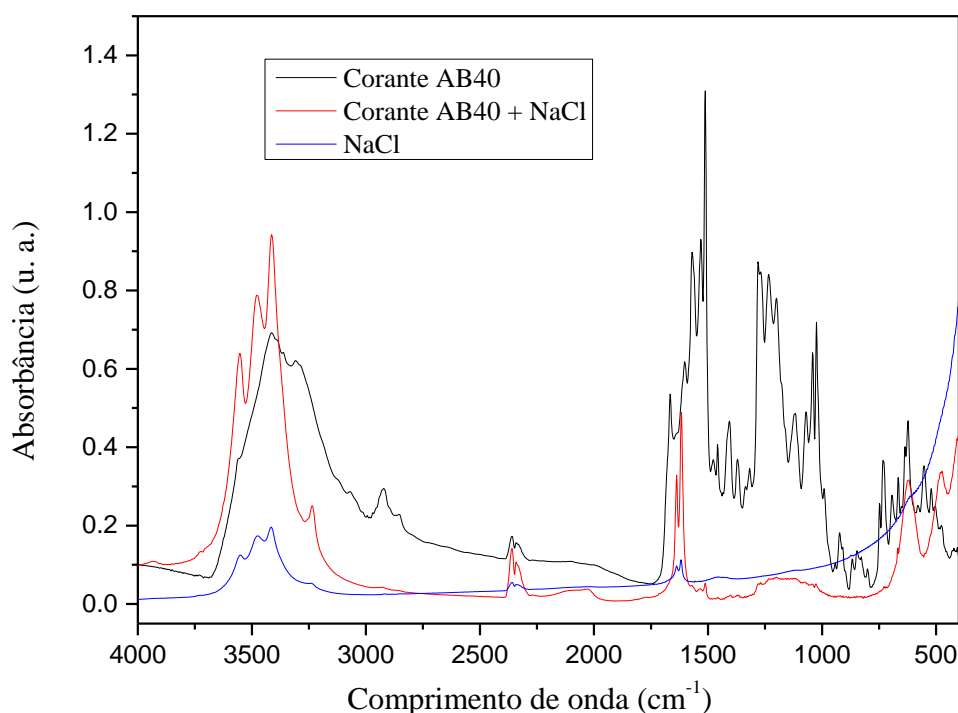
Para a classificação de corpos d'água em relação ao parâmetro Cor, de acordo com o BRASIL (2005), rios de classe II, III e IV não podem ultrapassar  $75 \text{ mgPt L}^{-1}$ . De acordo com a Decreto estadual do estado de São Paulo 8.468 (1976 – revisado em 2009) o lançamento de efluentes em corpos d'água, além de seguir rigorosamente uma série parâmetros físico-químicos e microbiológicos, não pode conferir característica em desacordo com o enquadramento destes na classificação das águas. Podemos concluir que para o parâmetro Cor verdadeira, os tratamentos eletrolíticos otimizados deixaram os efluentes simulados em níveis abaixo dos níveis máximos requerido pelas legislações vigentes.

## **5.6 Verificação de degradação pelo espectro de infravermelho com transformada de Fourier**

### **5.6.1 Preparação das amostras para análise**

Durante as verificações iniciais dos espectros de infravermelho verificou-se inibição dos picos em relação ao espectro das moléculas dos corantes puros (Figura 42). Isto deve-se aos sais utilizados para preparar o efluente sintético misto, especialmente o cloreto de sódio (NaCl).

**Figura 42** – Comparação dos espectros de infravermelho do corante Acid blue 40 puro, solução de corante e cloreto de sódio e cloreto de sódio puro



Fonte: Elaborado pelo autor.

Apesar de o espectro do cloreto de sódio quase não apresentar picos, a sua concentração no efluente sintético (de  $2,0 \text{ g L}^{-1}$ ) é 20 vezes maior que a concentração dos corantes e este provavelmente foi um dos motivos de os picos estarem sendo inibidos.

Algumas formas de extração foram tentadas e também alguns solventes orgânicos, como hexano ( $\text{C}_6\text{H}_{14}$ ) e benzeno ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ). O que apresentou melhores resultados foi o acetato de etila ( $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ ). O acetato de etila apesar de ser considerado um solvente orgânico e consequentemente ser apolar, apresenta uma leve polaridade devido a duas ligações polares entre carbono e oxigênio (BETTELHEIM et al., 2012). Como os corantes possuem grupos sulfonatos, após processo de diluição, estes apresentam grande afinidade à água não sendo extraídos por outros solventes orgânicos, como hexano ou clorofórmio.

De acordo com Queiroz et al. (2001) compostos orgânicos ácidos são mais facilmente extraídos em meios com pH abaixo de 5. Foram então testados diferentes níveis de pH e o valor encontrado que melhor se adequava era de  $\text{pH} = 2$ . A Figura 43 apresenta um exemplo de como os efluentes sintéticos se comportavam durante a extração.

**Figura 43** – Exemplo de extração dos efluentes simulados contendo os corantes, da esquerda para direita, Acid blue 40, Acid red 151 e a mistura dos corantes



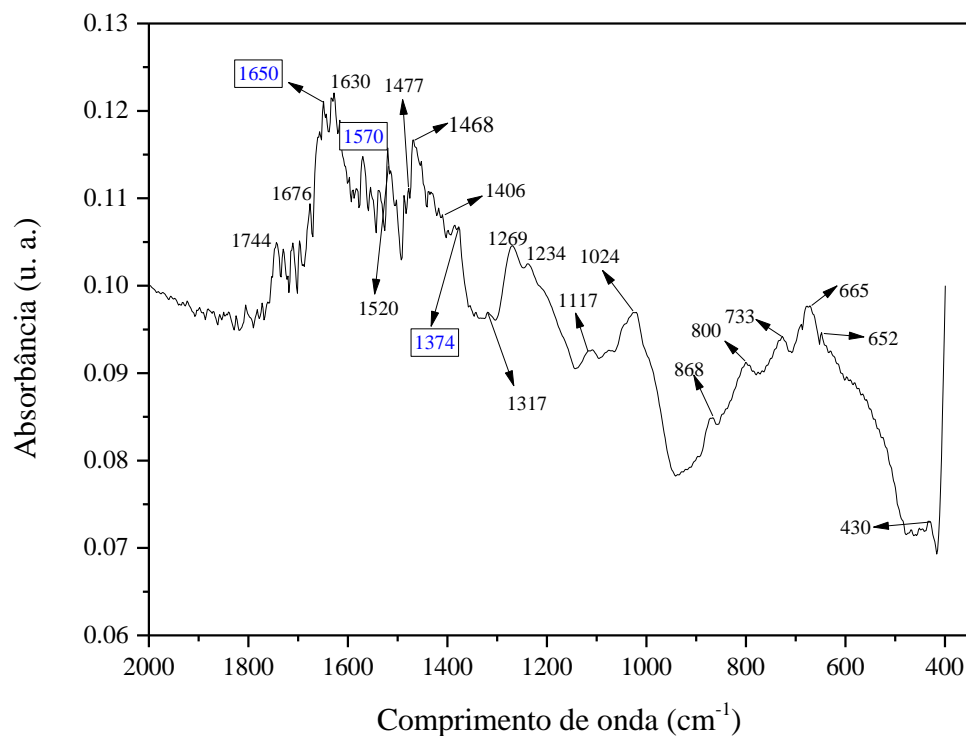
Fonte: Elaborado pelo autor.

Como pode ser observado pela Figura 43, o corante Acid blue 40 não foi tão bem extraído quanto o corante Acid red 151. Infelizmente, por este meio de extração não foi possível analisar o espectro da mistura de corantes, pois a quantidade de vermelho que era extraído impedia a verificação de picos do corante azul também presente na mistura. De acordo com Queiroz et al. (2001), a extração líquido-líquido, apesar de vantajosa por ser de simples execução, pode apresentar problemas quando o analito possui grande afinidade pela água ou não é bem ionizado.

### **5.6.2 Análise de transformada de Fourier para o tratamento eletrolítico otimizado contendo o efluente simulado Acid blue 40**

A Figura 44 apresenta o espectro do corante Acid blue 40 extraído. Os picos destacados são aqueles que coincidem com a molécula de antraquinona (BIO-RAD LABORATORIES(a), 2019) os demais picos relacionados correspondentes à molécula do corante comparados com Bio-Rad Laboratories(b) (2019).

**Figura 44** – Espectro de infravermelho do corante Acid blue 40 extraído com destaque para os picos que correspondem a antraquinona

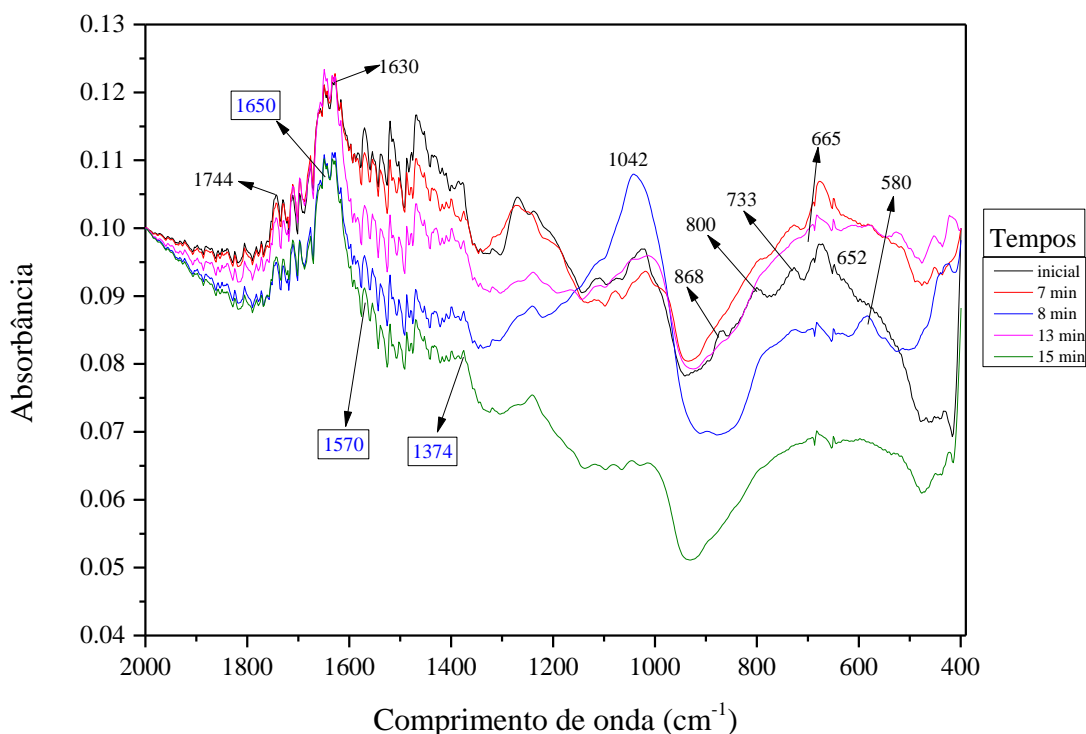


Fonte: Elaborado pelo autor.

A análise dos espectros de infravermelho das amostras coletadas durante o tratamento eletrolítico não apresentou modificações no espectro além de redução da intensidade dos picos até 7 min de tratamento. A Figura 45 apresenta uma comparação entre as amostras do tratamento onde, modificações no espectro de infravermelho foram acentuadas.

As maiores modificações se apresentaram na região que corresponde aos comprimentos de onda entre 1500 e 500 cm<sup>-1</sup>. Quando já se conhece o composto de estudo, a análise auxilia na identificação do mesmo por comparação dos espectros (AMARAL e SAKANE, 2007).

**Figura 45** – Comparação dos espectros de infravermelho por transformada de Fourier para o tratamento eletrolítico contendo o corante Acid blue 40 nas condições otimizadas de pH (4,0), densidade de corrente (75 mA cm<sup>-2</sup>) e tempo mínimo de 10 min



Fonte: Elaborado pelo autor.

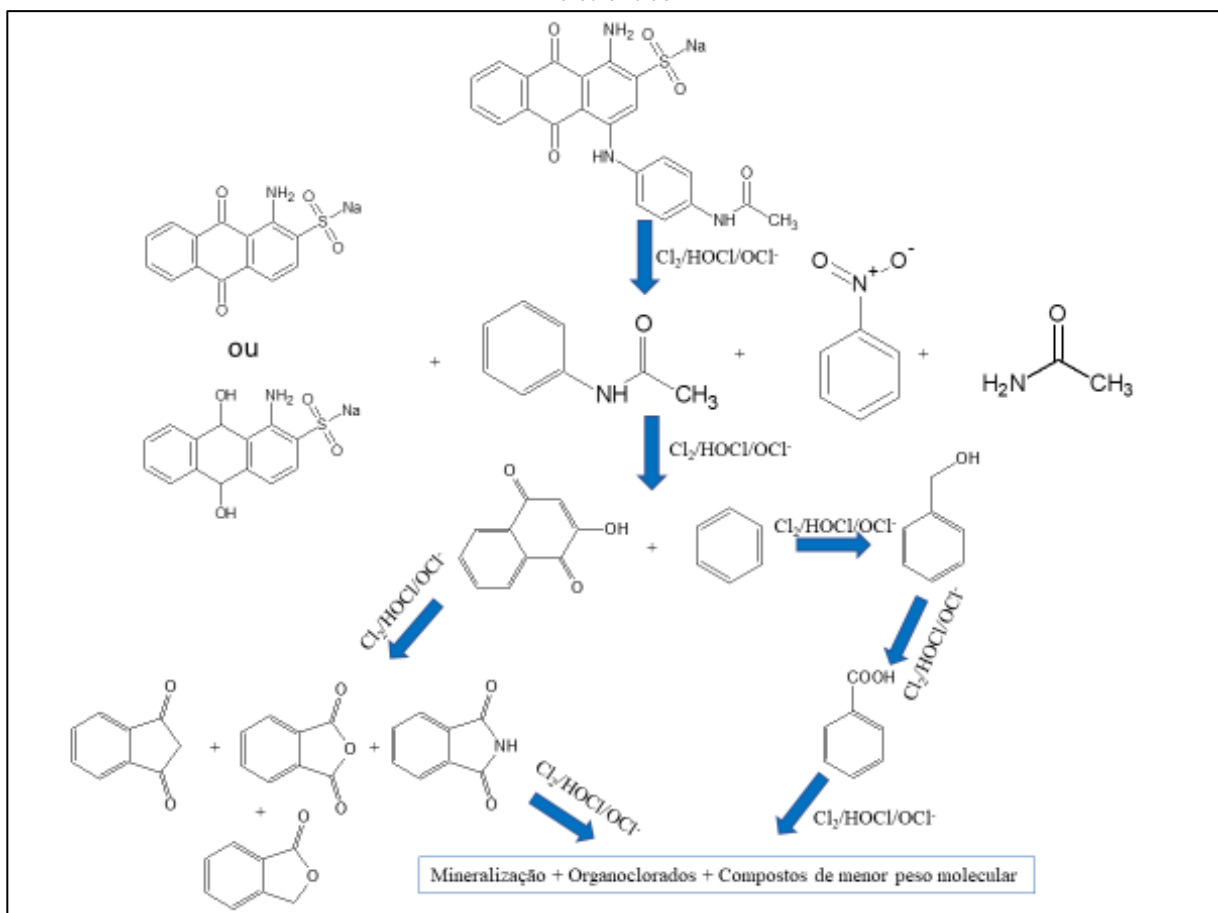
Ao se analisar os espectros percebeu-se, aos 7 min, a formação de pico na região de 1042 cm<sup>-1</sup> o que pode indicar estiramento da ligação de C-N proveniente de amina primária (COATES, 2000). Este pico se torna mais intenso aos 8 min, porém no decorrer do tratamento chega a quase desaparecer indicando degradação do composto a ele relacionado. Aos 8 min também pode-se observar a formação de pico na região de 590 cm<sup>-1</sup>, o que pode ser relacionado a ligação entre C-Cl em compostos organoclorados (COATES, 2000).

Entre 900 e 650 cm<sup>-1</sup> apresentam-se picos relacionados a ligações C-H de deformações fora do plano que indicam a presença de grupos aromáticos junto aos picos apresentados entre 1744 a 1630 cm<sup>-1</sup> (RAJENDRAN, 2016). Estes também podem indicar vibrações correspondentes a grupos =C-H ou a ligações C-OH correspondentes a grupos fenólicos (COATES, 2000). Durante o tratamento percebe-se redução dos picos na região entre 900 e 650 cm<sup>-1</sup> podendo ter ocorrido a degradação de alguns grupos aromáticos presentes na molécula do corante.

Durante todo o tratamento os picos correspondentes à antraquinona continuaram presentes, apesar da redução de suas respectivas intensidades indicando que até o fim dos 15 min de tratamento, ainda existiam moléculas de antraquinona não degradadas.

A molécula do corante possui pontos chamados de eletrófilos onde o ataque de oxidantes fortes (por exemplo:  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{OCl}^-$  e  $\text{HClO}$ ) é concentrado durante a degradação (HARCOURT, 2016). Nos corantes produzidos com base em aminas, estes grupos são as ligações azo ( $\text{N}=\text{N}$ ) e as ligações entre  $\text{N}-\text{C}$ . Com base na análise dos espectros de infravermelho e em estudos de Rajkumar, Song e Kim (2007) e Martínez-Huitle e Brillas (2009), foram estimados quais compostos intermediários podem ter sido produzido durante o tratamento eletrolítico (Figura 46).

**Figura 46** – Estimativa de vias de degradação da molécula do corante Acid blue 40 durante tratamento eletrolítico

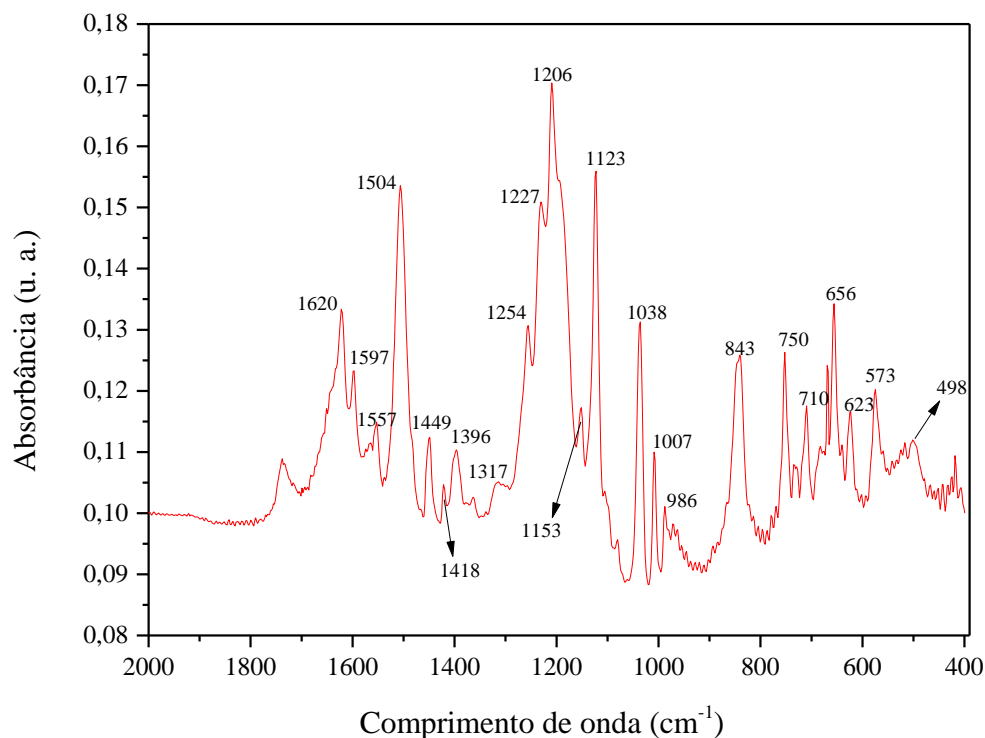


Fonte: Elaborado pelo autor.

### 5.6.3 Análise de transformada de Fourier para o tratamento eletrolítico otimizado contendo o efluente simulado Acid red 151

A Figura 47 apresenta o espectro de infravermelho do corante Acid red 151 com os picos relacionados ao espectro do repositório Bio-Rad Laboratories(c) (2019).

**Figura 47** – Espectro de infravermelho do corante Acid red 151 extraído

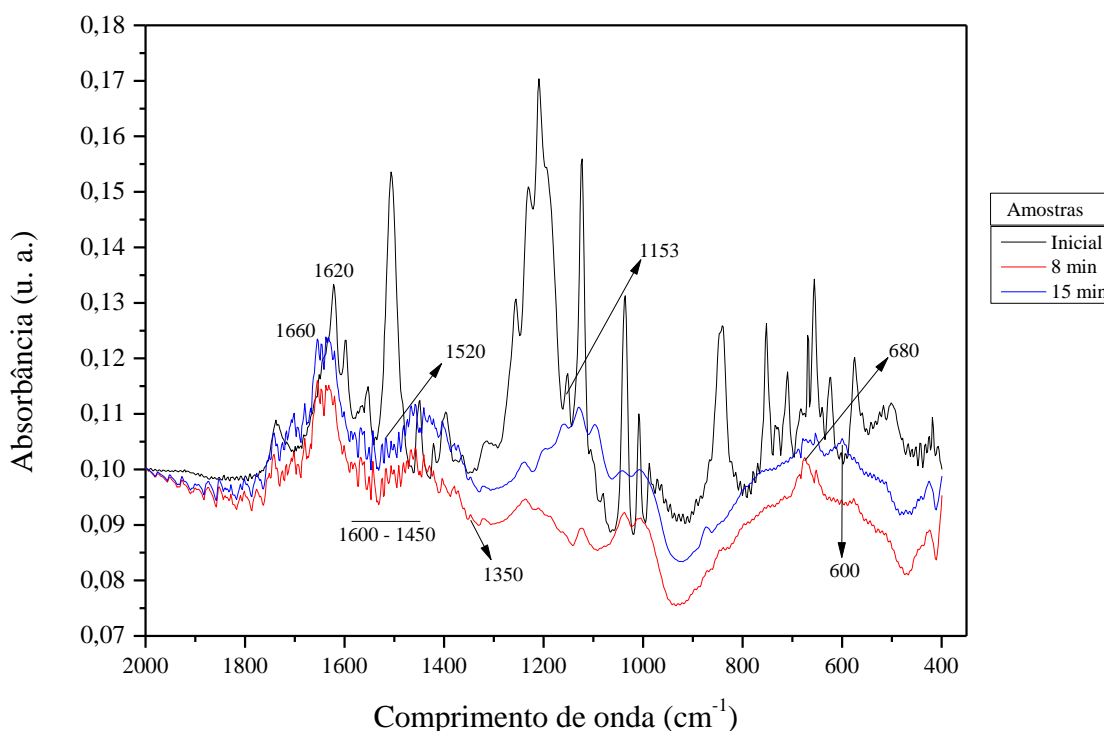


Fonte: Elaborado pelo autor.

Como mencionado anteriormente, os corantes que possuem aminas em sua composição apresentam ligações na molécula ricas em elétrons (*electron-rich bonds*) onde os agentes oxidativos tendem a atacar primeiro durante processo de degradação (FREEMAN, 2013).

A Figura 48 apresenta comparação de espectros de infravermelho durante o tratamento eletrolítico do efluente simulado contendo o corante Acid red 151. Durante o tratamento eletrolítico o espectro apresentou apenas a redução na intensidade dos picos, sem modificações no espectro. A partir de 8 min de tratamento o espectro apresentou perceptível mudança em relação à amostra inicial.

**Figura 48** – Comparativo dos espectros de infravermelho do tratamento eletrolítico do efluente simulado contendo o corante Acid red 151



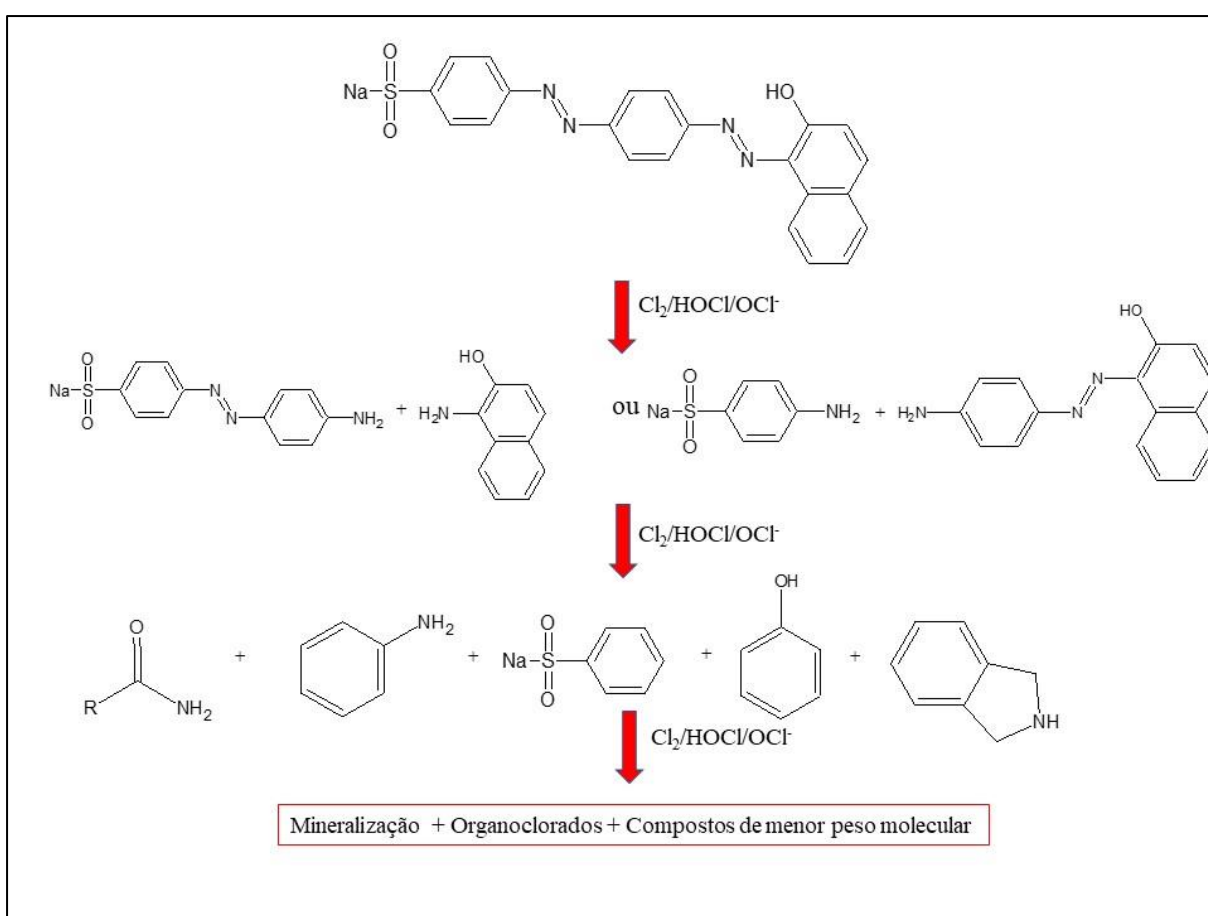
Da mesma forma que aconteceu com o tratamento otimizado do efluente contendo o corante Acid blue 40, os picos da região entre 900 e 600  $\text{cm}^{-1}$ , que podem representar ligações C-H de deformações fora do plano, apresentaram redução na intensidade e até mesmo extinção de alguns deles, durante o processo indicando redução dos grupos aromáticos iniciais. O pico na região de 1153  $\text{cm}^{-1}$  pode representar ligações de C-O de naftol na presença de grupos sulfônicos (ALMEIDA, ANDRADE e CORSO, 2019). A redução na intensidade nessa região também indica redução desta estrutura durante o tratamento.

Picos na região entre 1600 e 1450  $\text{cm}^{-1}$ , podem estar relacionados a vibrações de ligações C=C de anéis aromáticos (JACOX, 2003). Em conjunto a incidência de pico na região de 1350  $\text{cm}^{-1}$  isto pode indicar a formação de aminas aromáticas ou nitro compostos (COATES, 2000). A formação de fenóis pode ser indicada pela incidência de pico na região de 680  $\text{cm}^{-1}$ , ligação de =C-H vibração de deformação fora do plano, e de 1500  $\text{cm}^{-1}$ , ligação C-O de vibração de estiramento, aos 8 min de tratamento (COATES, 2000). Porém, aos 15 min, este já tem sua intensidade reduzida. Aos 15 min de tratamento um pico na região de 600  $\text{cm}^{-1}$  (ligação C-Cl) foi verificada indicando a possibilidade de compostos organoclorados terem sido gerados.



O tratamento eletrolítico na presença de cloretos proporciona a geração de agentes oxidativos baseados no cloro como  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{HOCl}$  e  $\text{OCl}^-$ . Tais agentes ao reagirem com moléculas orgânicas podem realizar a clivagem delas em compostos menores ou até chegar à mineralização (RAJKUMAR e KIM, 2006). A Figura 49 apresenta uma estimativa da formação de compostos intermediários baseada na análise dos espectros de infravermelho em Rajkumar, Song e Kim (2007) e em García-Montaña et al. (2008).

**Figura 49** – Estimativa de vias de degradação da molécula do corante Acid red 151 durante tratamento eletrolítico



Fonte: Elaborado pelo autor.

### 5.7 Verificação da geração de clorofórmio por cromatógrafo gasoso acoplado com espectrômetro de massa (GC-MS)

Os organoclorados são subprodutos de tratamentos eletrolítico onde agentes oxidantes provenientes da ionização de sais de cloro podem ser gerados. Os trihalometanos e cloraminas estão entre os compostos que podem ocorrer com maior frequência durante este tipo de tratamento o que pode ser preocupante devido seu potencial carcinogênico (GUSMÃO, MORAES e BIDOIA, 2009). De acordo com Jasper, Yang e Hoffmann (2017), a incidência de clorofórmio é de 95% dentre os trihalometanos quando na presença de baixas concentrações de bromo (Br). Desta forma, a análise de clorofórmio foi escolhida para verificar se o tratamento eletrolítico aqui estudado tem a capacidade de gerar organoclorados.

De acordo com a Tabela 20, foi detectado geração de clorofórmio entre 6 e 13 minutos de tratamento, porém em concentrações bem baixas. Foram realizados testes anteriores utilizando maiores concentrações de sais no efluente simulado e também com o emprego de maior densidade de corrente (MORAES-Jr e BIDOIA, 2015) o que resultou em maiores concentrações de clorofórmio. Podemos concluir que a configuração otimizada pelo planejamento experimental foi eficaz em gerar menos clorofórmio.

**Tabela 20** – Análise de clorofórmio por cromatógrafo gasoso acoplado com espectrometria de massa para o tratamento eletrolítico otimizado do efluente simulado contendo o corante Acid blue 40

Amostras	Área Integrada	Clorofórmio (mg L <sup>-1</sup> )
0	n. d.*	n. d.
1	n. d.	n. d.
2	n. d.	n. d.
3	n. d.	n. d.
4	n. d.	n. d.
5	n. d.	n. d.
6	16554	0,65
7	26847	1,05
8	36554	1,43
9	21665	0,85
10	14226	0,56
11	15668	0,61
12	17415	0,68
13	11215	0,44

**Continuação - Tabela 20** – Análise de clorofórmio por cromatógrafo gasoso acoplado com espectrometria de massa para o tratamento eletrolítico otimizado do efluente simulado contendo o corante Acid blue 40

Amostras	Área Integrada	Clorofórmio (mg L <sup>-1</sup> )
14	n.d.	n.d.
15	n.d.	n.d.

\*n. d.: não detectado. Fonte: elaborado pelo autor.

O tratamento eletrolítico otimizado para o efluente simulado contendo o corante Acid red 151 também apresentou produção de clorofórmio aos 4 min de tratamento, conforme Tabela 21. Ao se verificar as concentrações que foram calculadas, foi verificada redução após 13 min de tratamento, indicando que estes compostos também estão sendo degradados pelo tratamento eletrolítico.

**Tabela 21** – Análise de clorofórmio por cromatógrafo gasoso acoplado com espectrometria de massa para o tratamento eletrolítico otimizado do efluente simulado contendo o corante Acid red 151

Amostras	Área Integrada	Clorofórmio (mg L <sup>-1</sup> )
0	n. d.*	n. d.
1	n. d.	n. d.
2	n. d.	n. d.
3	n. d.	n. d.
4	9558	0,37
5	11211	0,44
6	12515	0,49
7	13214	0,52
8	11256	0,44
9	19998	0,78
10	18741	0,73
11	22314	0,87
12	21455	0,84
13	29157	1,14
14	27115	1,06
15	24551	0,96

\*n. d.: não detectado. Fonte: o autor.

De acordo com Chen et al. (2016) os subprodutos de oxidantes secundários como o cloro podem formar compostos intermediários que necessitam de maior tempo de tratamento para que sejam também degradados. Desta forma, é interessante aumentar o tempo de

tratamento utilizando as configurações otimizadas para verificar se estes compostos serão posteriormente degradados efetivamente.

O efluente misto processado pelo tratamento eletrolítico (Tabela 22) se comportou como os outros tratamentos apresentando quantidades de clorofórmio em sua maioria abaixo de  $1,00 \text{ mg L}^{-1}$ . De acordo com BRASIL (2011) o valor máximo aceito para lançamento de efluente em corpos d'água é  $1,0 \text{ mg L}^{-1}$  de concentração de clorofórmio indicando que este tratamento eletrolítico necessita de melhor estudo para minimizar a formação do composto estudado.

**Tabela 22** – Análise de clorofórmio por cromatografia gasosa e espectrometria de massa para o tratamento eletrolítico do efluente simulado misto

Amostras	Área Integrada	Clorofórmio (mg L-1)
0	n. d.*	n. d.
1	n. d.	n. d.
2	n. d.	n. d.
3	n. d.	n. d.
4	n. d.	n. d.
5	8851	0,35
6	10061	0,39
7	10335	0,40
8	12258	0,48
9	16225	0,64
10	20654	0,81
11	33651	1,32
12	29851	1,17
13	28987	1,13
14	30554	1,20
15	27615	1,08

\*n. d.: não detectado. Fonte: o autor.

Em trabalho de Naumczyk, Szpyrkowicz e Zilio-Grandi (1996) foi feita avaliação de eletrólise de efluente têxtil na presença cloretos comparando 3 diferentes anodos Ti/RuO<sub>2</sub> (Titânio/Óxido de rutênio), Ti/Pt (titânio e platina) e Ti/Pt/Ir (titânio, platina, irídio). O trabalho concluiu que o eletrodo de Ti/RuO<sub>2</sub> foi o mais eficiente na remoção de DQO, porém em todos os 3 tratamentos, a formação de diversos organoclorados foi verificada por análise de GC-MS.

Durante estudo da remoção de DQO de efluentes de latrinas por meio de eletrólise utilizando eletrodos de diamante dopado com boro ou de titânio irídio, foi detectada a formação de trihalometanos como subprodutos por análise de GC-MS. Ao efluente foi adicionado cloreto de sódio como auxiliar eletrolítico. O estudo conclui que menores concentrações de cloreto de sódio podem reduzir a geração de trihalometanos pelo tratamento eletrolítico (JASPER, YANG e HOFFMAN, 2017).

Conforme verificado pela análise do espectro de infravermelho (item 5.6) a presença de organoclorados foi detectada durante o tratamento eletrolítico para os tratamentos eletrolíticos otimizados dos corantes Acid blue 40 e Acid red 151. Desta forma, podemos confirmar a formação de organoclorados durante os tratamentos eletrolíticos e dentre estes, o clorofórmio. É necessário aprofundar estudos para avaliar a redução na concentração de eletrólitos clorados e então, verificar a produção de organoclorados como subprodutos.

## **5.8 Verificação de DQO, DBO e índice de biodegradabilidade**

Apesar da remoção da cor de efluentes têxteis ser o objetivo inicial da maioria dos trabalhos onde processos oxidativos avançados foram empregados para degradação de efluentes industriais a DQO é sempre relatada como um fator de verificação da eficiência do processo (GIRAP et al., 2015).

A remoção de DBO<sub>5</sub> de efluentes é um dos parâmetros exigidos para que um efluente possa ser descartado em corpos d'água de acordo com a legislação brasileira (BRASIL, 2017). Porém alguns efluentes não possuem micro-organismos próprios muitas vezes devido aos processos industriais que os produziram ou aos compostos recalcitrantes que os compõem. Desta forma o índice de biodegradabilidade é utilizado para verificar a eficácia do tratamento empregado no efluente em estudo.

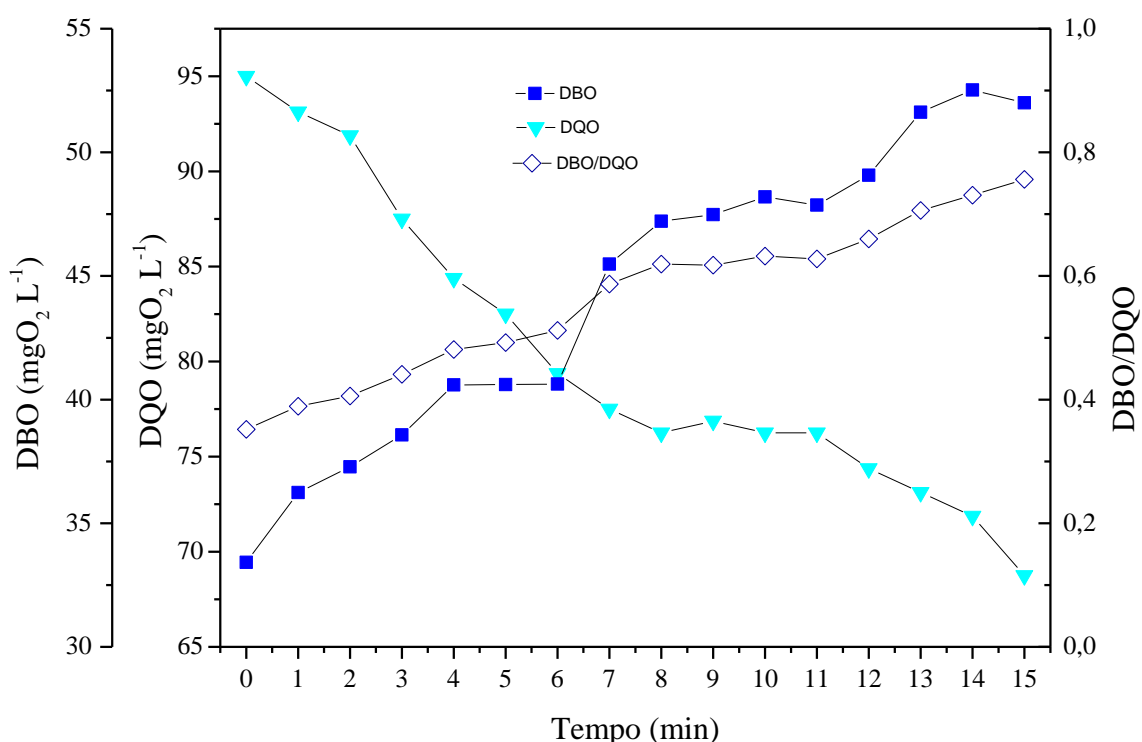
O índice de biodegradabilidade (IB) é a razão entre a DBO<sub>5</sub> e a DQO de uma amostra e é utilizado para medir o nível de degradabilidade de um efluente após passar por um tratamento de remoção de matéria orgânica. Choi et al. (2017) cita que valores desejáveis de IB estão entre 0,4 e 0,8.

De acordo com a Figura 50 o tratamento eletrolítico para o efluente simulado contendo o corante Acid blue 40 apresentou remoção de DQO enquanto a DBO apresentou aumento durante o processo. O objetivo de todo tratamento de degradação é a redução dos compostos orgânicos até a produção de CO<sub>2</sub> e água (mineralização). Diversos trabalhos utilizando

processos oxidativos avançados relatam a mineralização durante os tratamentos empregados em efluentes têxteis (SILVA, AQUINO NETO e ANDRADE, 2011).

Como já mencionado previamente, valores de IB entre 0,4 e 0,8 indicam a boa capacidade de biodegradação do efluente após tratamento. O tratamento eletrolítico otimizado do efluente simulado contendo o corante Acid blue 40 tornou o tratamento mais biodisponível após 3 min de tratamento. E também reduziu 27,63% da DQO inicial do efluente simulado após 15 min de tratamento.

**Figura 50** – Comparativo da evolução da DQO, DBO<sub>5</sub> e do índice de biodegradabilidade para o tratamento eletrolítico do efluente simulado contendo corante Acid blue 40

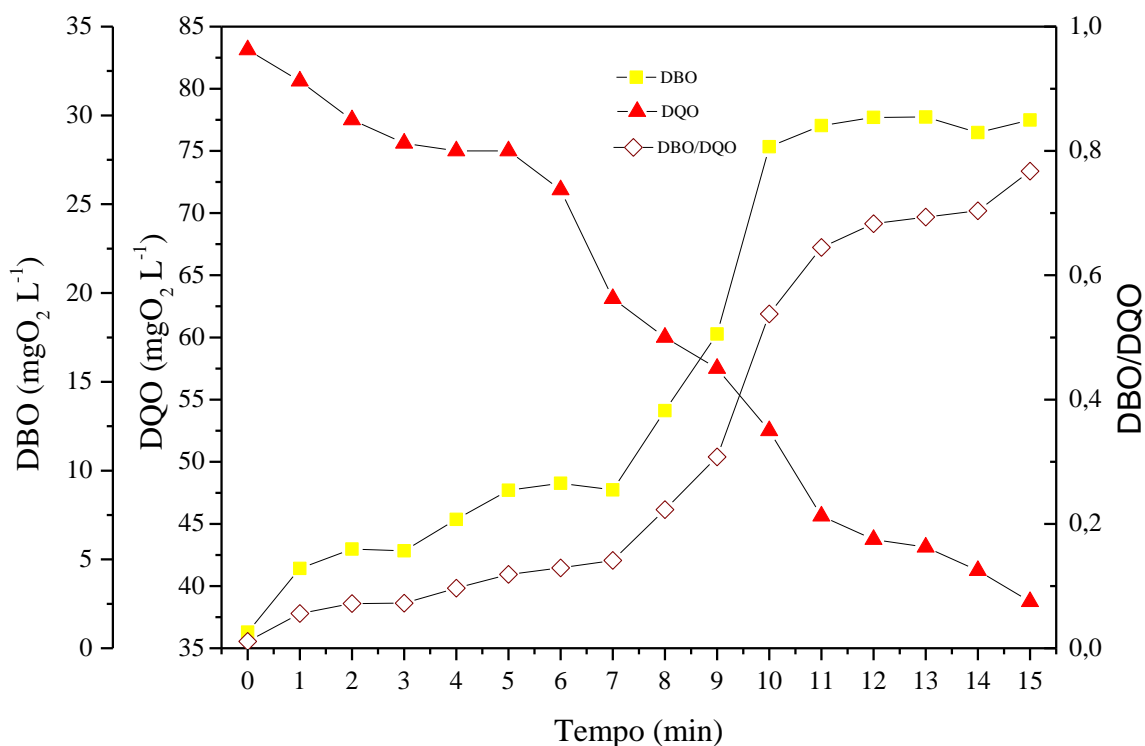


Fonte: Elaborado pelo autor.

De acordo com a Figura 51 o tratamento eletrolítico para o efluente simulado contendo o corante Acid red 151 apresentou maior remoção da DQO durante o processo do que para o efluente simulado contendo o corante Acid blue 40. Apesar de apresentar aumento da DBO<sub>5</sub> durante o processo, o IB apenas se tornou apropriado a partir de 10 min de tratamento indicando que o efluente é menos biodegradável que o efluente contendo apenas Acid blue 40. Podemos então concluir que o tratamento eletrolítico otimizado deixou os componentes remanescentes

do efluente têxtil simulado contendo o corante Acid red 151 mais biodisponível. Também apresentou remoção de 53,40% da DQO inicial em 15 min de tratamento.

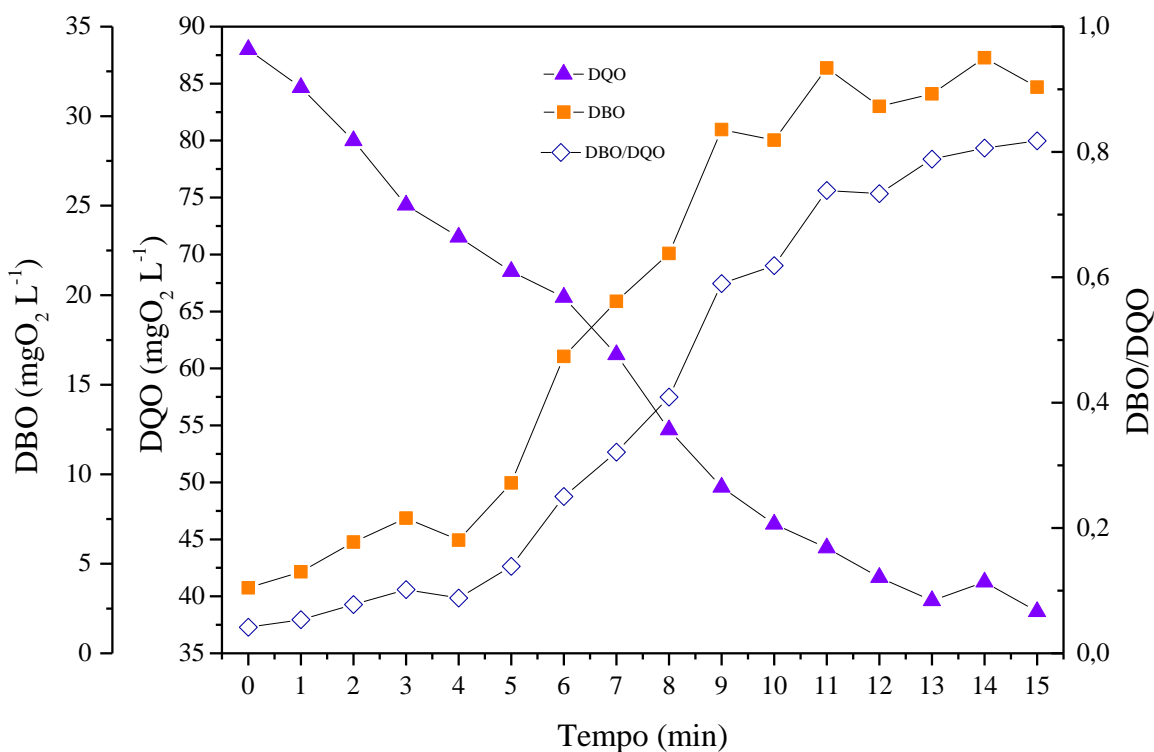
**Figura 51** – Comparativo da evolução da DQO, DBO<sub>5</sub> e do índice de biodegradabilidade para o tratamento eletrolítico otimizado do efluente simulado contendo corante Acid red 151



Fonte: Elaborado pelo autor.

O tratamento otimizado para o efluente simulado misto apresentou remoção de DQO em 56,10% do valor inicial após 15 min. De acordo com a Figura 52 o processo também deixou o efluente mais biodisponível aumentando os valores tanto da DBO<sub>5</sub> quanto do IB durante o tratamento eletrolítico. Após tratamento eletrolítico otimizado, o efluente simulado apresentou maior biodisponibilidade a partir de 8 min de tratamento.

**Figura 52** – Comparativo da evolução da DQO, DBO<sub>5</sub> e do índice de biodegradabilidade para o tratamento eletrolítico otimizado do efluente simulado misto



Fonte: Elaborado pelo autor.

Todos os tratamentos apresentaram remoção da DQO inicial. A evolução da DBO<sub>5</sub> indicou que os três tratamentos se tornaram mais biodisponíveis. A relação DBO<sub>5</sub>/DQO indicou que os tratamentos eletrolíticos aumentaram a biodegradabilidade dos efluentes simulados ao fim dos processos. De acordo com Mantzavinos e Psillakis (2004) vários estudos apresentam os processos oxidativos avançados como pré-tratamentos para então o efluente passar por tratamentos biológicos, devido à diminuição da ecotoxicidade inicial e quebra de moléculas complexas e de difícil degradabilidade em moléculas mais simples. A maioria dos estudos realizados com tratamentos eletrolíticos utilizam a remoção da DQO como parâmetro para verificar se os tratamentos foram eficientes ou não (YASEEN e SCHOLZ, 2018).

Podemos concluir que os tratamentos eletrolíticos otimizados removeram a DQO dos efluentes simulados, porém para os corantes Acid blue 40 a remoção foi menor, provavelmente devida à presença de antraquinona em sua estrutura molecular. Como já mencionando anteriormente a antraquinona é de difícil degradação e como visto na análise de FTIR os picos correspondentes à antraquinona ainda persistiam ao fim do tratamento eletrolítico otimizado.



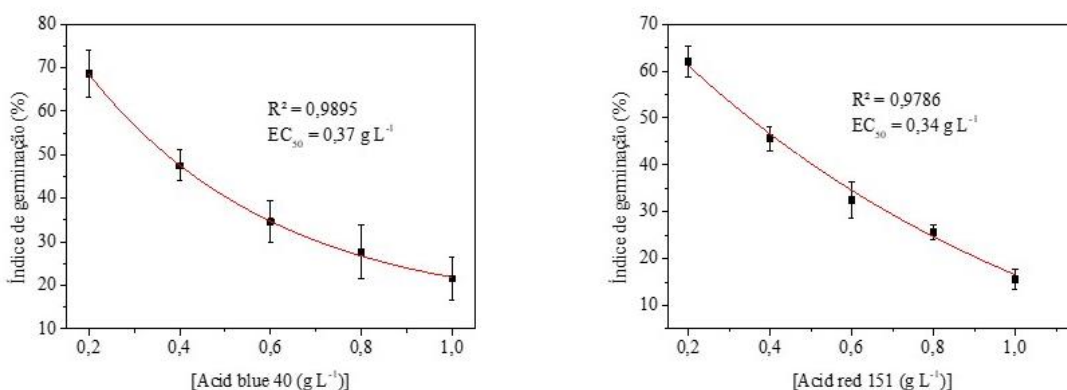
O aumento na DBO<sub>5</sub> durante os tratamentos eletrolíticos otimizados para os efluentes têxteis simulados indicou aumento da biodegradabilidade dos compostos presentes nestes efluentes. Isto é comprovado pelo aumento do índice de biodegradabilidade onde valores menores que 0,4 indicam efluentes pouco degradáveis, entre 0,4 e 0,8 indicam que o efluente tem boa biodegradabilidade e acima de 0,8 também indica difícil biodegradação (CHOI et al., 2017).

## 5.9 Testes de Ecotoxicidade

### 5.9.1 Teste com sementes

A verificação da ecotoxicidade dos corantes puros para as sementes de *L. sativa* estão representadas pela figura 53. Ambos os corantes apresentaram valores de EC<sub>50</sub> muito próximos e acima da concentração inicial dos corantes presentes nos efluentes simulados (0,10 g L<sup>-1</sup>).

**Figura 53** – Sensibilidade da semente de alface (*L. sativa*) aos corantes Acid blue 40 e Acid red 151



Fonte: Elaborado pelo autor

A Tabela 23 apresenta os valores obtidos para os controles positivos e negativos do teste ecotoxicológico com sementes de *L. sativa*. O teste de sementes de alface para o efluente simulado contendo o corante Acid blue 40 apresentou pouca variação entre os tempos de tratamento de acordo com a Figura 54. Os subprodutos produzidos durante o tratamento não foram tóxicos o suficiente para reduzir o índice de germinação abaixo de 50%.

**Tabela 23** - Controles positivos (água desionizada) e negativos (sulfato de zinco 0,1 M) para análise de ecotoxicidade com sementes de *L. sativa* aos tratamentos eletrolíticos otimizados

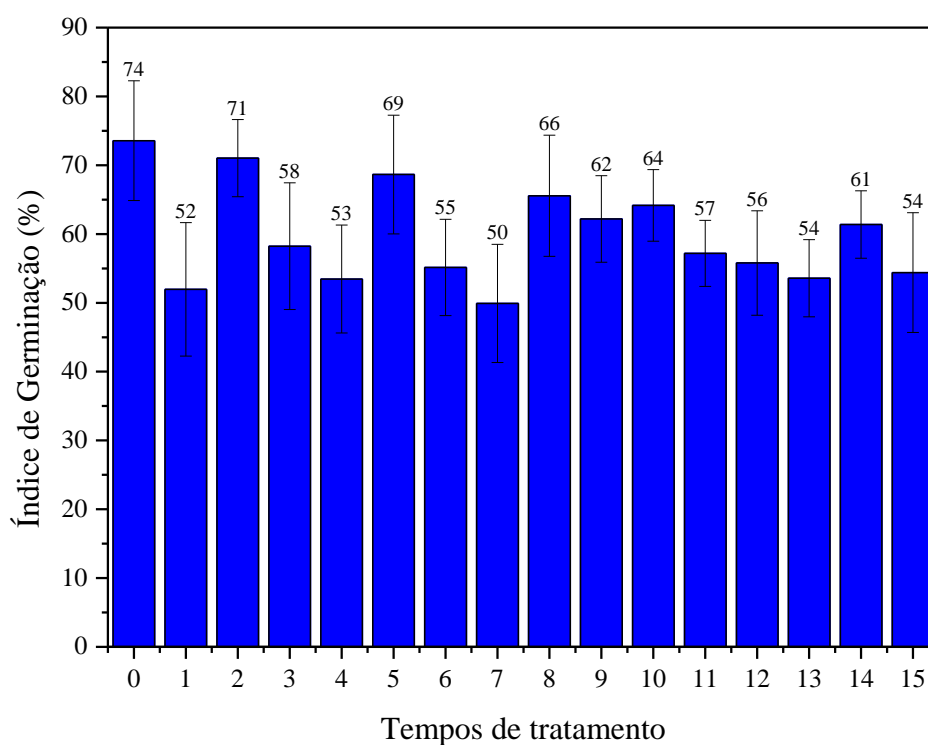
Tratamentos eletrolíticos otimizados	Média de germinação (%)		Média de alongamento da raiz (cm)	
	Controle positivo	Controle negativo	Controle positivo	Controle negativo
Efluente simulado contendo o corante Acid blue 40	100	0	2,9	0
Efluente simulado contendo o corante Acid red 151	96	0	2,5	0
Efluente simulado misto	98	0	2,4	0

Fonte: Elaborado pelo autor.

De acordo com a análise estatística de Kruskal-Wallis (Anexo 10) houve diferença estatística ( $p$ -valor  $<0,05$ ) entre a amostra inicial as amostras tratadas. As amostras 1 e 7 min de tratamento não apresentaram diferença significativa entre si, porém apresentaram diferença em relação as outras amostras tratadas.

Podemos então concluir que o tratamento eletrolítico otimizado do efluente simulado contendo o corante Acid blue 40, aumentou a ecotoxicidade do efluente durante o tratamento em relação ao efluente inicial, porém não o suficiente para que ele reduzisse o índice de germinação abaixo de 50% para a semente de *L. sativa*.

**Figura 54** – Comparação do teste de ecotoxicidade com sementes de *L. sativa* entre os tempos de tratamento eletrolítico otimizado para o efluente simulado contendo o corante Acid blue 40

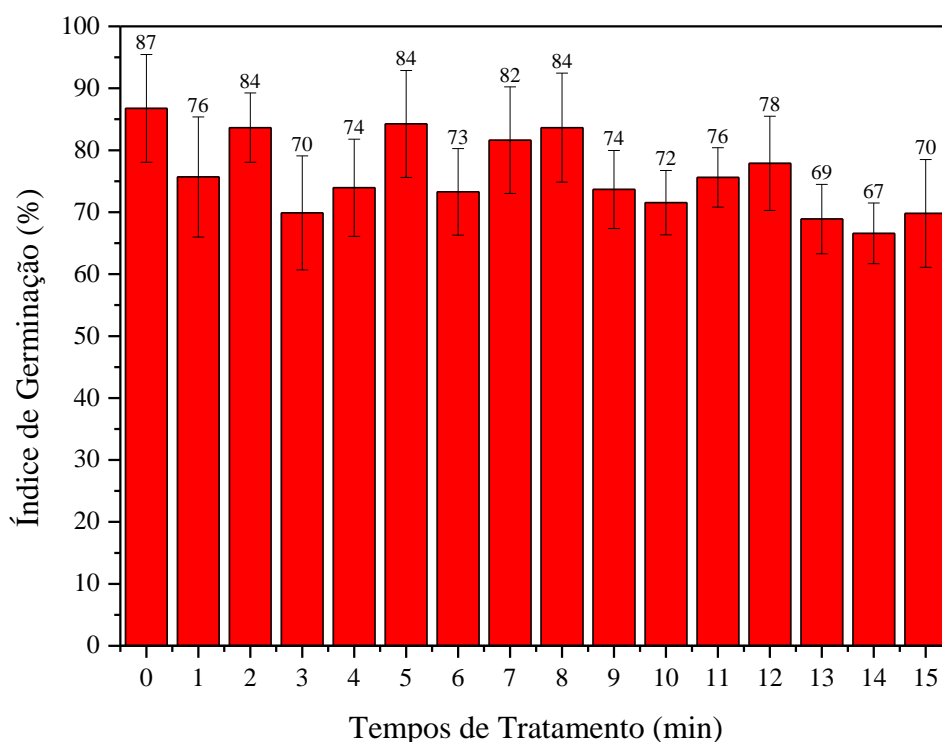


Fonte: Elaborado pelo autor.

De acordo com a Figura 55, o teste com sementes de *L. sativa* para o tratamento eletrolítico otimizado do efluente simulado contendo o corante Acid red 151 não apresentou variação na ecotoxicidade para as amostras analisadas. Ao se analisar os testes de sensibilidade a  $EC_{50}$  para o corante Acid red 151 obtida é de  $0,34 \text{ g L}^{-1}$ . Como a concentração inicial do corante no efluente sintético é de  $0,10 \text{ g L}^{-1}$ , os resultados ficaram acima de 50% de germinação, indicando conformidade entre os testes de sensibilidade e o teste com o efluente simulado tratado.

Não houve diferença estatística entre as amostras de acordo com os resultados apresentados pela análise estatística de Kruskal-Wallis (anexo 11).

**Figura 55** – Comparação do teste de ecotoxicidade com sementes de *L. sativa* entre os tempos de tratamento eletrolítico otimizado para o efluente simulado contendo o corante Acid red 151

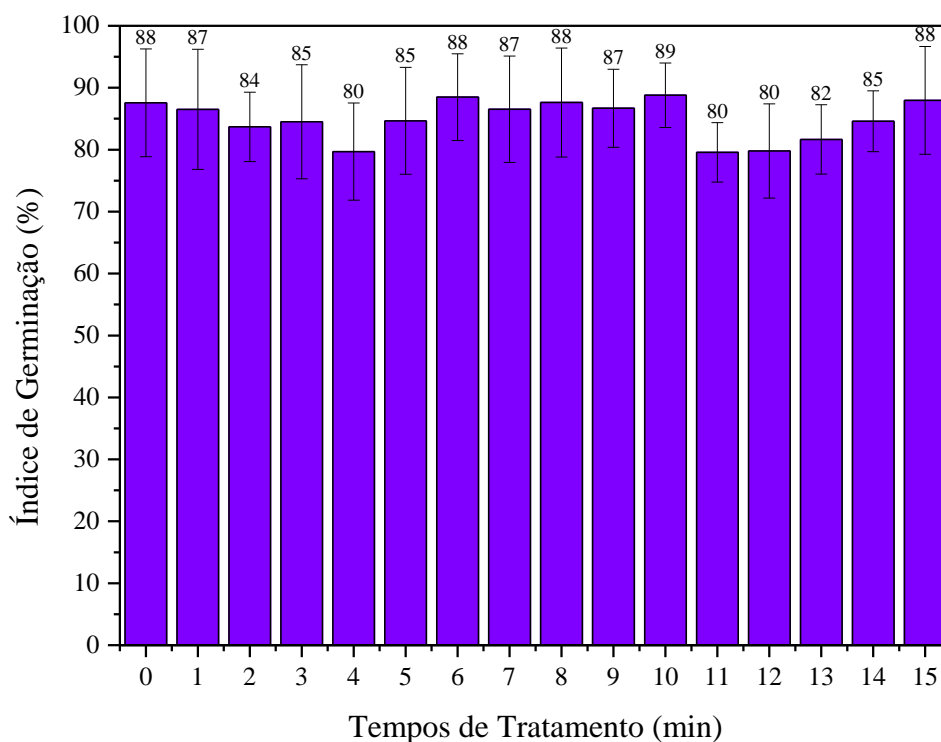


Fonte: Elaborado pelo autor.

De acordo com Viana et al. (2004) as sementes possuem sensibilidade aos sais em geral, o que reduz seu índice de germinação. Apesar de o índice de germinação não ter chegado em 100%, podemos concluir que a quantidade de sais utilizada como eletrólitos não foi o suficiente para aumentar a ecotoxicidade ao ponto do experimente não poder ser analisado.

O teste de ecotoxicidade com sementes de *L. sativa* para o efluente misto não indicou modificações durante todo o tratamento eletrolítico otimizado mantendo o índice de germinação estável (Figura 56). Em todos os tratamentos, como já mencionado anteriormente, foi adicionado tiosulfato de sódio para inibição do cloro residual livre que ainda pudesse estar agindo na amostra. Mesmo com adição de mais sais, a germinação continuou praticamente a mesma.

**Figura 56** – Comparação do teste de ecotoxicidade com sementes de *L. sativa* entre os tempos de tratamento eletrolítico otimizado para o efluente simulado misto



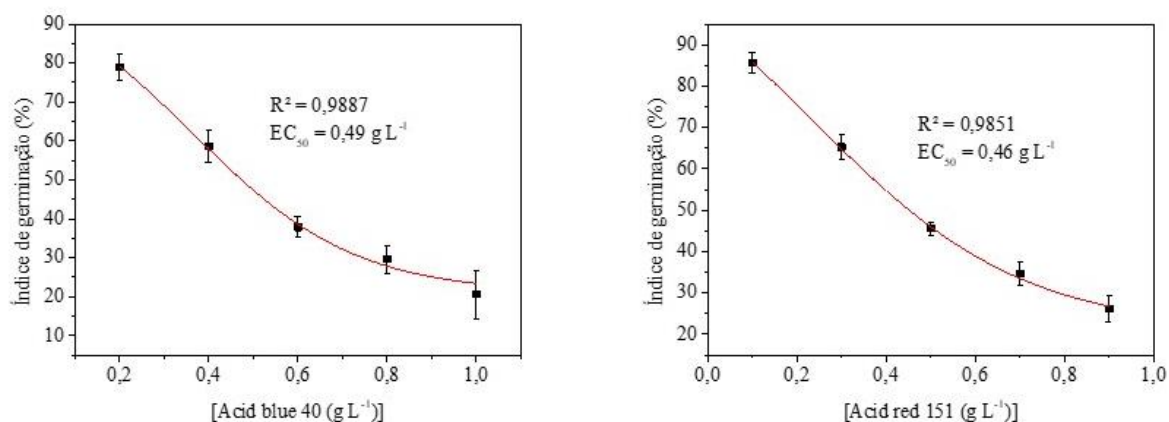
Fonte: Elaborado pelo autor.

Análise estatística de Kruskal-Wallis não indicou diferença significativa para o tratamento eletrolítico do efluente misto (Anexo 12). Desta forma podemos concluir que não houve modificação na ecotoxicidade do efluente durante todo o processo.

Em estudo de Tavares et al. (2016), o teste de ecotoxicidade com *L. sativa* foi efetivo em identificar o aumento da ecotoxicidade durante tratamento eletroquímico utilizando eletrodo DSA ( $\text{Ti}/\text{Ti}_{0,66}\text{Ru}_{0,34}\text{O}_2$ ) com área de  $16 \text{ cm}^2$ . Outro estudo utilizando o tratamento eletroquímico com eletrodo DSA ( $\text{Ti}/\text{Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$ ) também de área de  $16 \text{ cm}^2$  como pré-tratamento de 2 tratamentos microbiológicos (com *Aspergillus terreus* e *S. cerevisiae*) indicaram variação de ecotoxicidade pelo teste com *L. sativa* (ALMEIDA, CORSO e ANDRADE, 2019).

Podemos concluir que o teste com sementes de *L. sativa* pode ser utilizado na detecção de subprodutos tóxicos que possam ser formados durante tratamentos de degradação de efluentes têxteis contendo corantes.

Testes de sensibilidade com a semente de *E. sativa* (rúcula) também foram realizados e os resultados estão representados na Figura 57.

**Figura 57** – Sensibilidade da semente de rúcula (*E. sativa*) aos corantes Acid blue 40 e Acid red 151

Fonte: Elaborado pelo autor.

Os testes de sensibilidade da semente de *E. sativa* para ambos os corantes indicaram valores de  $EC_{50}$  próximos de  $0,50 \text{ g L}^{-1}$  indicando que a concentração utilizada durante os tratamentos eletrolíticos não é inicialmente tóxica. A tabela 24 apresenta os valores dos controles positivos e negativos obtidos durante os testes ecotoxicológicos para a semente se *E. sativa*.

**Tabela 24** - Controles positivos (água desionizada) e negativos (sulfato de zinco 0,1 M) para análise de ecotoxicidade com sementes de *E. sativa* aos tratamentos eletrolíticos otimizados

Tratamentos eletrolíticos otimizados	Média de germinação (%)		Média de alongamento da raiz (cm)	
	Controle positivo	Controle negativo	Controle positivo	Controle negativo
Efluente simulado contendo o corante Acid blue 40	92	0	1,6	0
Efluente simulado contendo o corante Acid red 151	94	0	1,7	0
Efluente simulado misto	95	0	1,9	0

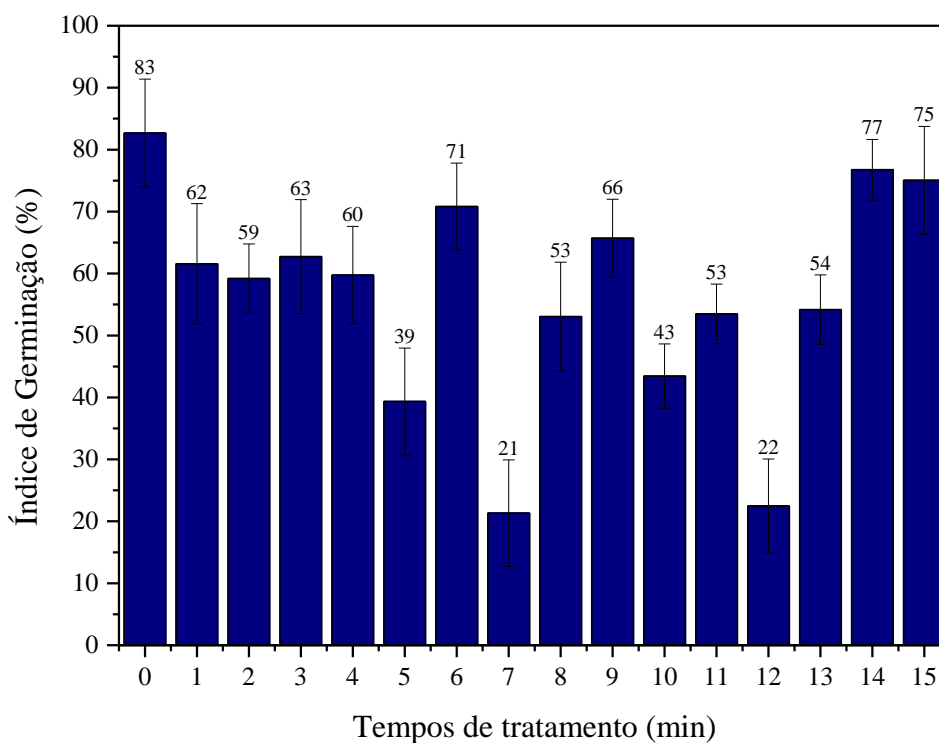
Fonte: Elaborado pelo autor.

O tratamento eletrolítico otimizado do efluente simulado contendo o corante Acid blue 40 apresentou ecotoxicidade nos tempos de 7 e 12 min de tratamento para as sementes de *E. sativa* (Figura 58). Esta ecotoxicidade pode ter sido causada pela geração de subprodutos tóxicos durante o processo eletrolítico.

De acordo com o anexo 13 foram verificadas diferenças significativas ( $p$ -valor  $< 0,05$ ) pelo método de Kruskal-Wallis entre a amostra 7 e as demais amostras do tratamento eletrolítico. Também foi verificada diferença da amostra 12 com as demais amostras. Podemos

concluir que durante o tratamento a ecotoxicidade do efluente foi aumentada, porém ao chegar ao fim do processo esta voltou a ficar próxima a ecotoxicidade inicial do efluente simulado.

**Figura 58** – Comparação do teste de ecotoxicidade com sementes de *E. sativa* entre os tempos de tratamento eletrolítico otimizado para o efluente simulado contendo o corante Acid blue 40

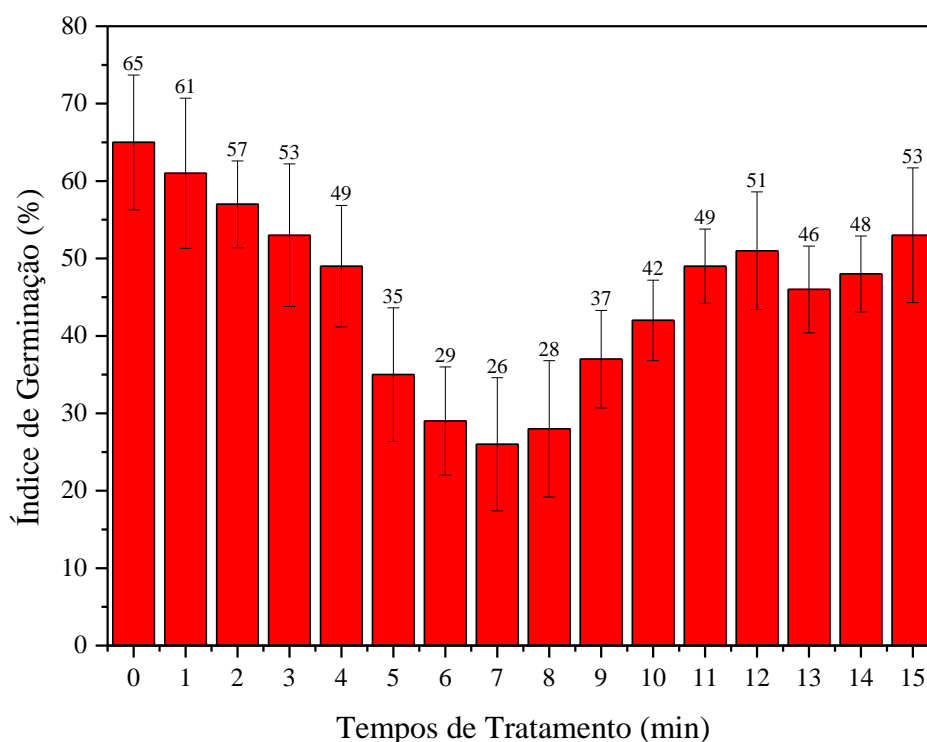


Fonte: Elaborado pelo autor.

O teste de ecotoxicidade com sementes de *E. sativa* apresentou variações para o tratamento eletrolítico otimizado do efluente simulado contendo o corante Acid red 151. Ao se analisar a Figura 59, verificou-se queda no índice de germinação aos 5 min de tratamento atingindo o valor mais baixo aos 7 min e em seguida voltando a se elevar. Isto indica que durante este período os subprodutos produzidos pelo processo podem ter influenciado na germinação, porém, com o decorrer do processo, estes subprodutos acabaram sendo degradados, diminuindo assim a ecotoxicidade para as sementes.

De acordo com Kovacic e Somanathan (2013), nitro compostos, amins aromáticas e nitrobenzeno são compostos que apresentam alto grau de ecotoxicidade. Como verificado durante análise de FTIR, existe a possibilidade destes subprodutos estarem presentes nas amostras coletadas para análise de ecotoxicidade com *E. sativa*.

**Figura 59** – Comparação do teste de ecotoxicidade com sementes de rúcula entre os tempos de tratamento eletrolítico otimizado para o efluente simulado contendo o corante Acid red 151



Fonte: Elaborado pelo autor.

A análise estatística de Kruskal-Wallis para o tratamento eletrolítico do efluente simulado contendo o corante Acid red 151 apresentou diferenças significativas nos tempos de 5, 6, 7 e 8 min dos demais tempos de tratamento, confirmando a maior ecotoxicidade durante este período (Anexo 14).

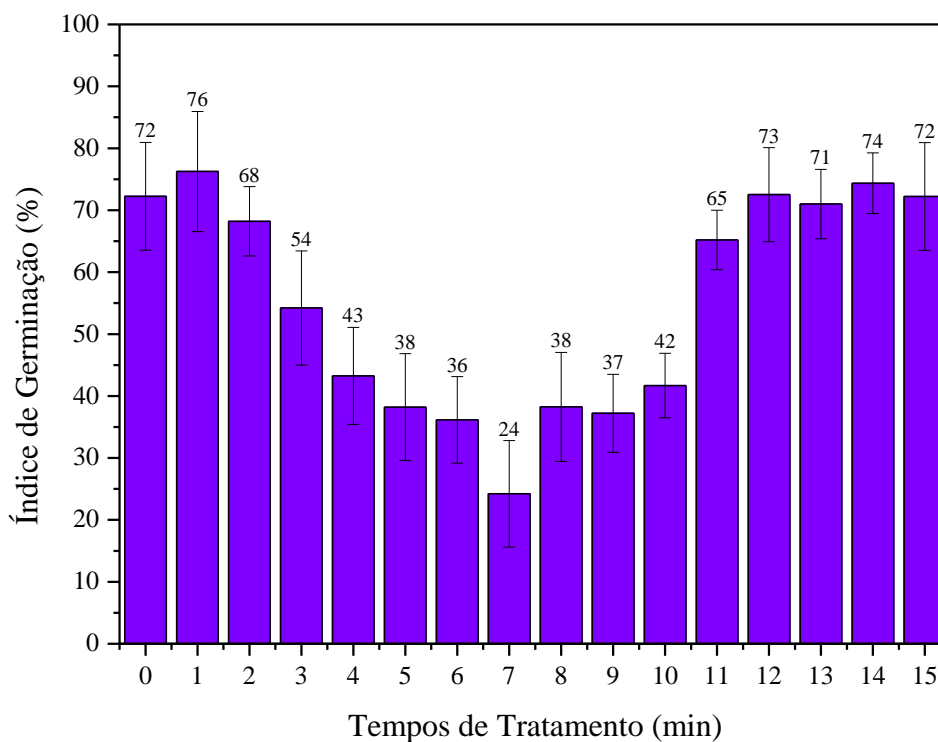
O índice de germinação da *E. sativa* para o tratamento eletrolítico otimizado do efluente misto apresentou ecotoxicidade a partir dos 3 min de tratamento atingindo o mais baixo valor de índice de germinação aos 7 min (Figura 60). De acordo com os resultados apresentados previamente, a semente de *E. sativa* se mostrou sensível ao tratamento contendo o corante Acid blue 40 e também ao corante Acid red 151.

Análise estatística de Kruskal-Wallis indicou diferença significativa nos tempos de 3, 4, 5, 6 e 7 min em relação as outras amostras do tratamento eletrolítico para o efluente misto (Anexo 15). Em trabalho anterior de Moraes-Júnior e Bidoia (2015), utilizando o mesmo reator eletrolítico e densidade de corrente de  $125 \text{ mA cm}^{-2}$ , porém com amostras coletadas em tempos diferentes (3, 5, 15, 30 e 40 min) não foi identificada ecotoxicidade tão acentuada quanto neste trabalho. Podemos concluir que os subprodutos foram gerados durante o tratamento, mas com



o decorrer do processo estes também foram degradados o que aumentou o índice de germinação nas amostras finais de tratamento.

**Figura 60** – Comparação do teste de ecotoxicidade com sementes de rúcula entre os tempos de tratamento eletrolítico otimizado para o efluente simulado misto



Fonte: Elaborado pelo autor.

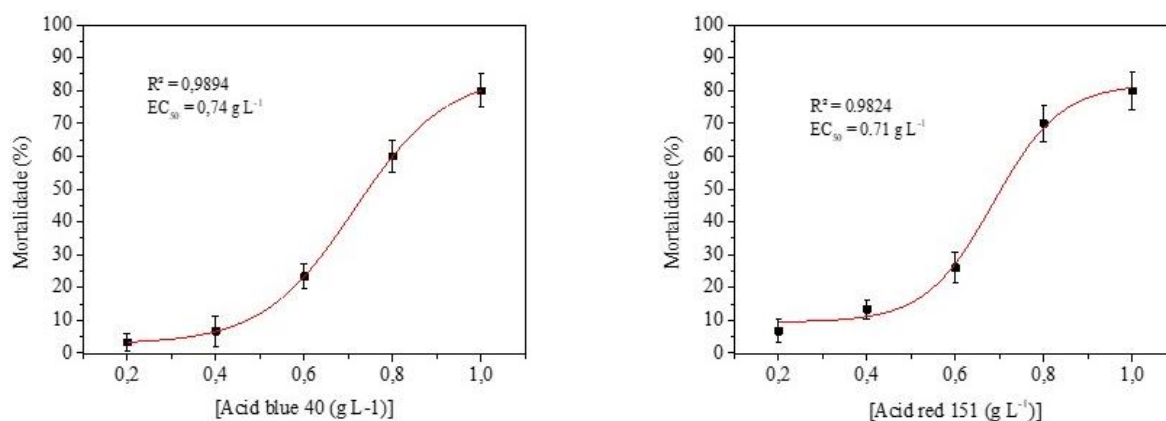
### 5.9.2 Teste com *A. salina*

Os efluentes simulados possuem em sua composição sais utilizados como eletrólitos e também para simular um efluente real onde estes sais podem acabar ocorrendo devido a determinados processos de tingimento de tecidos (HESSEL et al., 2007). O teste com *A. salina* é interessante nestes casos pois como seu habitat natural possui grande quantidade de sais, o microcrustáceo não é muito afetado pelos sais presentes no efluente simulado, relacionando assim a ecotoxicidade aos subprodutos que vieram a ser formados durante o tratamento eletrolítico (PALÁCIO et al., 2015)

Da mesma forma que realizados para os testes de sementes, também foram realizados testes sensibilidade dos corantes ao microcrustáceo *A. salina*. De acordo com a Figura 61 a  $EC_{50}$  para os corantes Acid blue 40 e Acid red 151 ficaram acima de  $0,70 \text{ g L}^{-1}$  indicando que

as concentrações iniciais dos corantes presentes nos efluentes simulados ficaram bem abaixo dos valores que seriam letais para 50% dos organismos testados.

**Figura 61** – Sensibilidade da semente de rúcula (*E. sativa*) aos corantes Acid blue 40 e Acid red 151



Fonte: Elaborado pelo autor.

A tabela 25 apresenta os valores obtidos dos controles positivos e negativos para o teste de ecotoxicidade com *A. salina*. A análise de mortalidade para *A. salina* indicou baixa ecotoxicidade inicial para o tratamento eletrolítico otimizado contendo o corante Acid blue 40, conforme a Figura 62. A partir dos 8 min de tratamento verificou-se aumento da mortalidade indicando que subprodutos produzidos durante o tratamento podem ter tornado o efluente simulado mais tóxico.

**Tabela 25** - Controles positivos (água do mar sintética) e negativos (duodecil sulfato de sódio 22 mg L<sup>-1</sup>) para análise de ecotoxicidade com micro crustáceo *A. salina* aos tratamentos eletrolíticos otimizados

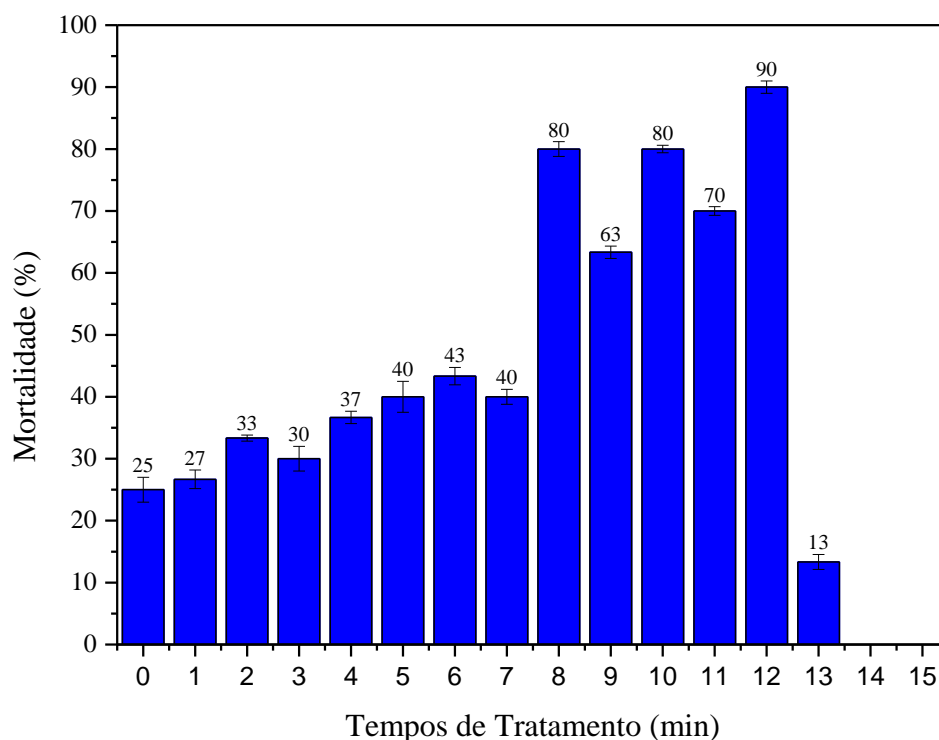
Tratamentos eletrolíticos otimizados	Mortalidade (%)	
	Controle positivo	Controle negativo
Efluente simulado contendo o corante Acid blue 40	100	0
Efluente simulado contendo o corante Acid red 151	100	0
Efluente simulado misto	100	0

Fonte: Elaborado pelo autor.

De acordo com a análise de remoção de cor (item 5.3) a partir dos 8 min de tratamento a concentração do corante ficou abaixo de 0,01 g L<sup>-1</sup> aos 13 min a concentração inicial foi totalmente degradada. Neste meio tempo a concentração de subprodutos pode ter sido aumentada e aos 13 min de tratamento esta foi reduzida novamente pelo tratamento eletrolítico. Este fenômeno também pode ser observado pela análise de FTIR para o tratamento eletrolítico

contendo o corante Acid blue 40 (item 5.7.3) onde a partir de 8 min um pico indicando a possível presença de aminas aromáticas foi formada e com o decorrer do tempo o pico foi desaparecendo do espectro.

**Figura 62** – Comparação do teste de ecotoxicidade com *A. salina* entre os tempos de tratamento eletrolítico otimizado para o efluente simulado contendo o corante Acid blue 40

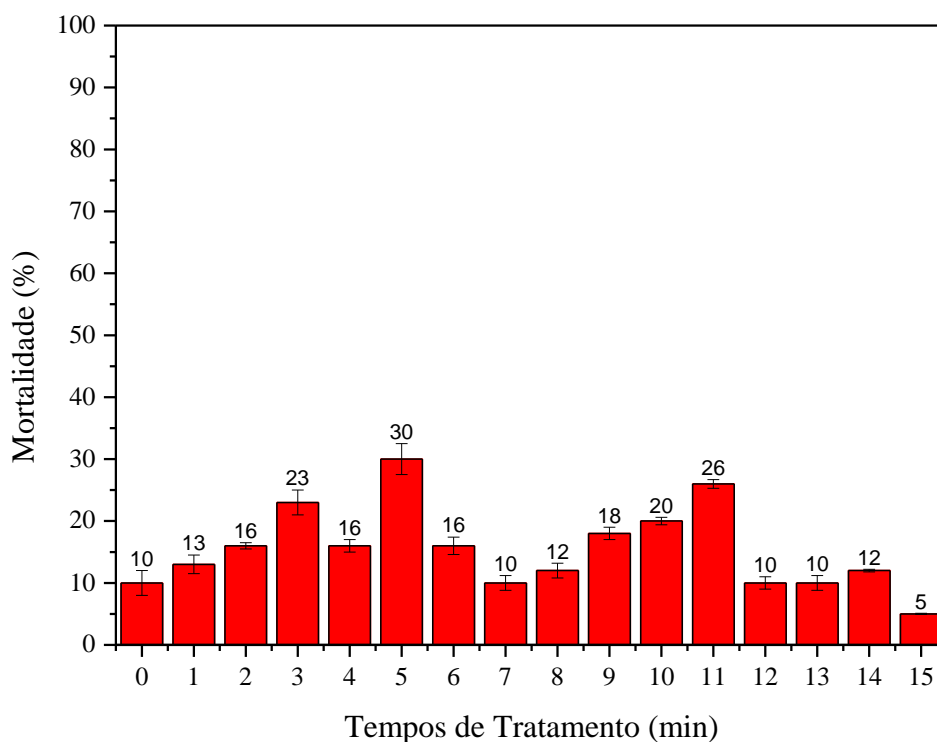


Fonte: Elaborado pelo autor.

A análise estatística de Kruskal-Wallis indicou haver diferença significativa na taxa de mortalidade para *A. salina* entre as amostras 8, 9, 10, 11 e 12 e as demais amostras coletadas (Anexo 16). Desta forma podemos concluir que o tratamento otimizado reduziu a ecotoxicidade final do efluente simulado contendo o corante Acid blue 40 para o microcrustáceo *A. salina*.

Para o tratamento eletrolítico contendo o corante Acid red 151, o teste com *A. salina* não indicou ecotoxicidade. Analisando a Figura 63 é possível verificar pequena variação entre os tempos de tratamento para *A. salina*.

**Figura 63** – Comparação do teste de ecotoxicidade com *A. salina* entre os tempos de tratamento para o efluente simulado contendo o corante Acid red 151

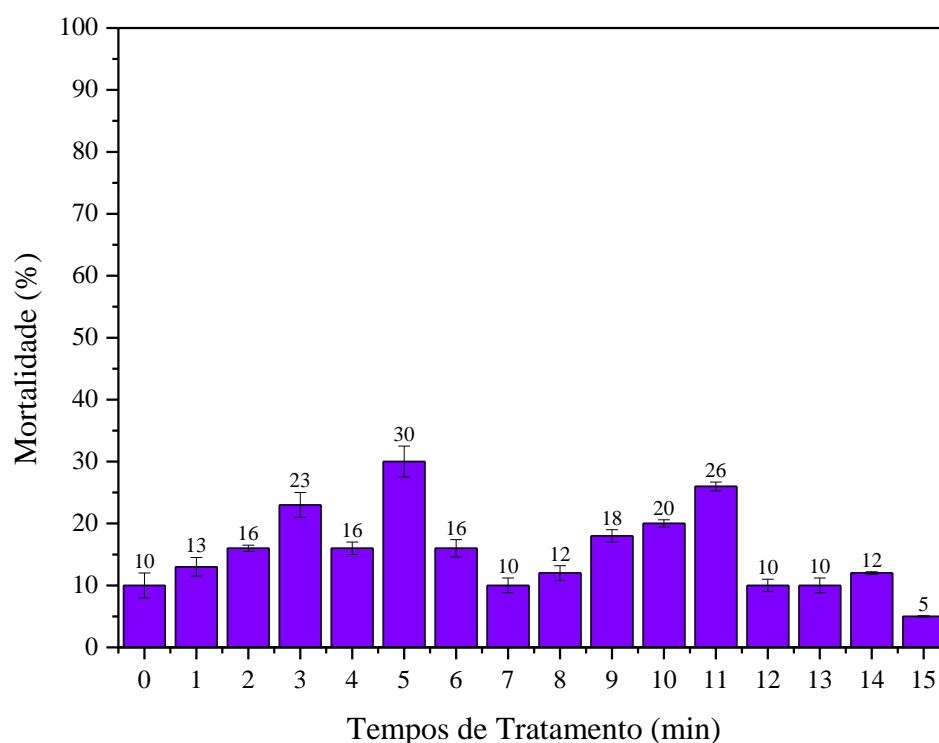


Fonte: Elaborado pelo autor.

A análise estatística pelo método não paramétrico de Kruskal-Wallis (Anexo 17) indicou não haver diferenças significativas entre os tempos de tratamento demonstrando que o tratamento eletrolítico otimizado não foi tóxico para a análise ecotoxicológica com *A. salina*.

Para a mistura de corantes, o tratamento eletrolítico também apresentou pouca ecotoxicidade para análise com o microcrustáceo (Figura 64). Testes anteriores com a mistura destes corantes já haviam indicado baixa ecotoxicidade para este tratamento eletrolítico em especial (MORAES-JR e BIDOIA, 2015). Desta forma podemos concluir que o teste otimizado não aumentou de ecotoxicidade para o efluente misto tratado.

**Figura 64** – Comparação do teste de ecotoxicidade com *A. salina* entre os tempos de tratamento para o efluente simulado misto



Fonte: Elaborado pelo autor.

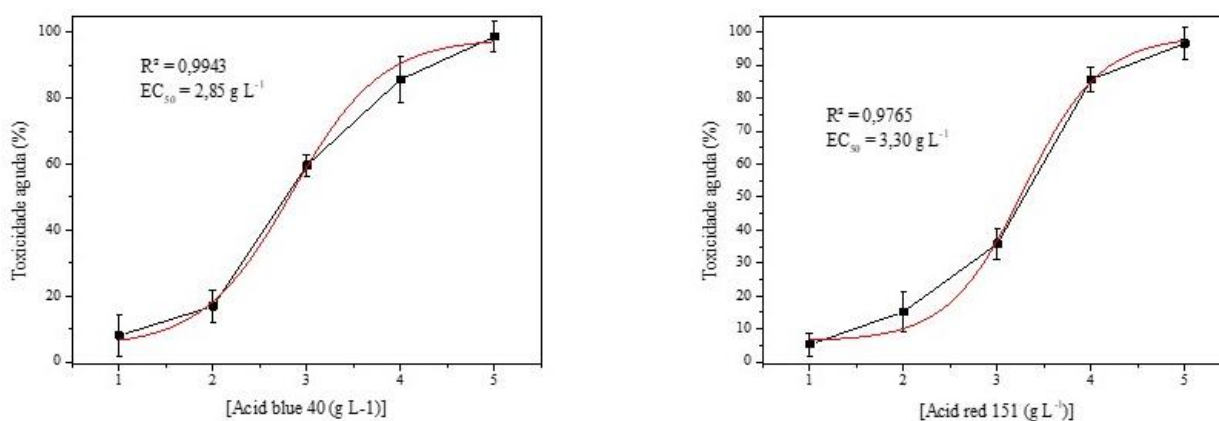
A análise estatística pelo método não paramétrico de Kruskal-Wallis não indicou diferenças significativas entre as amostras coletadas durante o tratamento indicando não haver aumento ou diminuição da ecotoxicidade inicial do efluente simulado misto para análise de *A. salina*.

Em trabalho de Souza et al. (2016) o teste com *A. salina* foi implementado para verificar a ecotoxicidade de efluente têxtil tratado por processo fotocatalítico utilizando óxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ), óxido de zinco ( $\text{ZnO}$ ) e óxido de nióbio ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ). A análise foi capaz de identificar redução da ecotoxicidade após o tratamento fotocatalítico e indicou o tratamento com óxido de titânio como o que mais reduziu a ecotoxicidade. Em estudo de eletrocoagulação seguido de processo de fotocatalise heterogênea ( $\text{UV}/\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ ) o ensaio com *A. salina* foi capaz de identificar ecotoxicidade em efluentes onde não houve total remoção do peróxido de hidrogênio. Podemos concluir que o teste de ecotoxicidade com *A. salina* é capaz de verificar a ecotoxicidade para tratamentos eletrolíticos de efluentes têxteis.

### 5.9.3 Teste de mutagenicidade com *S. cerevisiae* D7

Para a realização dos testes de mutagenicidade foi utilizado como controle positivo o composto EMS na concentração de 1% e como controle negativo foi utilizado água MillieQ. Foram realizados testes de sensibilidade para se obter a  $EC_{50}$  da levedura para os corantes Acid blue 40 e Acid red 151 (Figura 65). Durante os testes de sensibilidade, os corantes não apresentaram mutagenicidade para a *S. cerevisiae* D7. Foi verificado que as concentrações equivalentes as  $EC_{50}$  tanto para o corante Acid blue 40 quanto para o corante Acid red 151 são bem mais altas que a concentração dos corantes utilizadas para preparar os efluentes simulados.

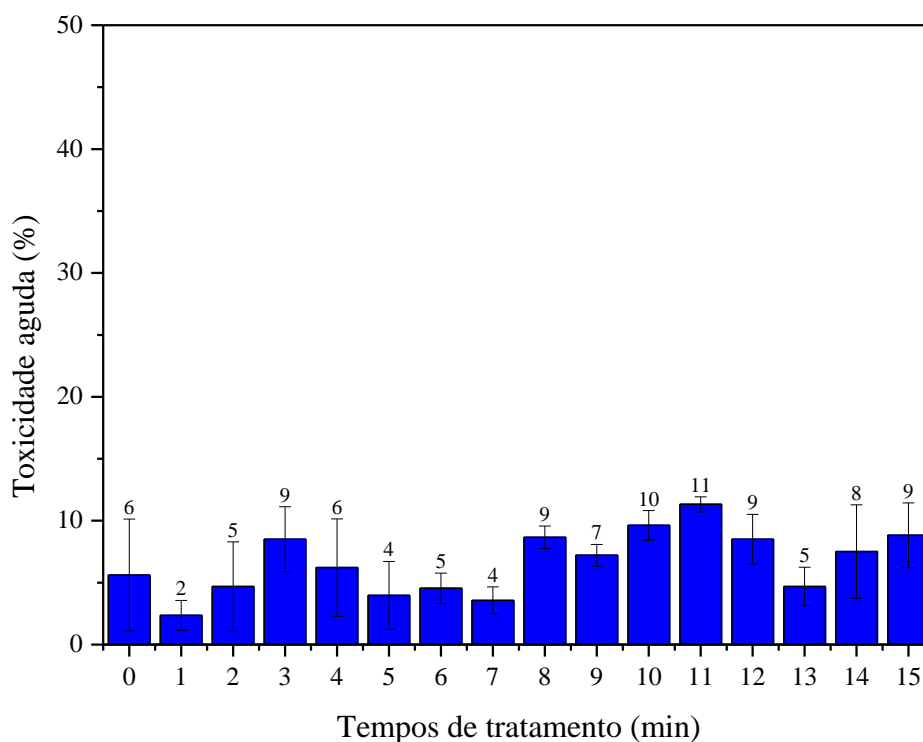
**Figura 65** – Sensibilidade da levedura *S. cerevisiae* D7 aos corantes Acid blue 40 e Acid red 151



Fonte: Elaborado pelo autor.

De acordo com a Figura 66 a ecotoxicidade aguda para a *S. cerevisiae* D7 ficou abaixo de 10% durante quase todo o tratamento, indicando que ele não foi tóxico para a levedura.

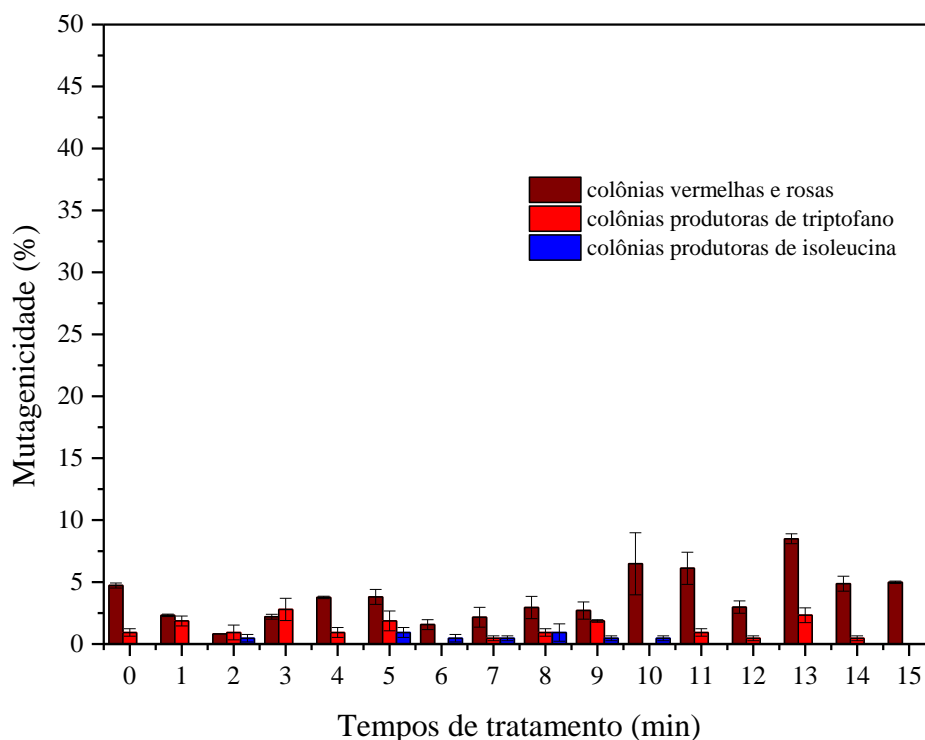
**Figura 66** – Comparação do teste de ecotoxicidade aguda para *S. cerevisiae* D7 entre os tempos de tratamento para o efluente simulado contendo o corante Acid blue 40



Fonte: Elaborado pelo autor.

O tratamento eletrolítico não apresentou mutações suficientes durante o tratamento otimizado do efluente simulado contendo o corante Acid blue 40 (Figura 67). Não foram detectadas mutações acima de 10% em nenhuma das amostras analisadas. Desta forma podemos concluir que os subprodutos produzidos durante o tratamento eletrolítico não apresentaram potencial genotóxico para a *S. cerevisiae* D7.

**Figura 67** – Comparação da análise de conversão de gene mitótico (MGC) para *S. cerevisiae* D7 entre os tempos do tratamento eletrolítico otimizado para o efluente simulado contendo o corante Acid blue 40



Fonte: Elaborado pelo autor.

De acordo com a Tabela 26 em contato com solução contendo 1% do agente mutagênico (EMS), mutações de conversão de gene mitótico (MGC) foram relatadas pela verificação de produção de colônias vermelhas e rosas em placas contendo meio YPD, e pelo desenvolvimento de colônias em placas com ausência de triptofano. Também foi relatada mutação reversa em placas contendo meio isento de isoleucina.

**Tabela 26** – Controles positivo e negativo para análise de mutagenicidade com *S. cerevisiae* D7 para o tratamento eletrolítico otimizado do efluente simulado contendo o corante Acid blue 40

	Colônias vermelhas e rosas (UFC)	Colônias produtoras de triptofano (UFC)	Colônias produtoras de isoleucina (UFC)	Sobreviventes no meio YPD (%)	Sobreviventes no meio YNB completo (UFC)
Controle Positivo	143	146	128	166	194
Controle Negativo	4	1	2	197	215

Fonte: Elaborado pelo autor.



De acordo com Marshal (2007) todo agente mutagênico também possui característica de letalidade e, desta forma, deve ser escolhido aquele que produz a maior quantidade possível de mutações com a menor taxa de mortalidade celular. Foi verificado que a cepa utilizada apresentou sensibilidade mutagênica durante a análise e baixa mortalidade para a concentração do agente mutagênico implementada.

De acordo com a Figura 68, o tratamento eletrolítico para o efluente simulado contendo o corante Acid red 151 também não apresentou valores de mutagenicidade significativos com valores máximos próximos de 10% de mutação para as três formas de análise. Também não foram observados valores de toxicidade aguda para este tratamento. Isto indica que os subprodutos não apresentaram potencial ecotoxicológico e mutagênico suficiente para que fosse detectado pelo método analítico. A Tabela 27 apresenta os resultados obtidos pelo controle da análise de mutagenicidade.

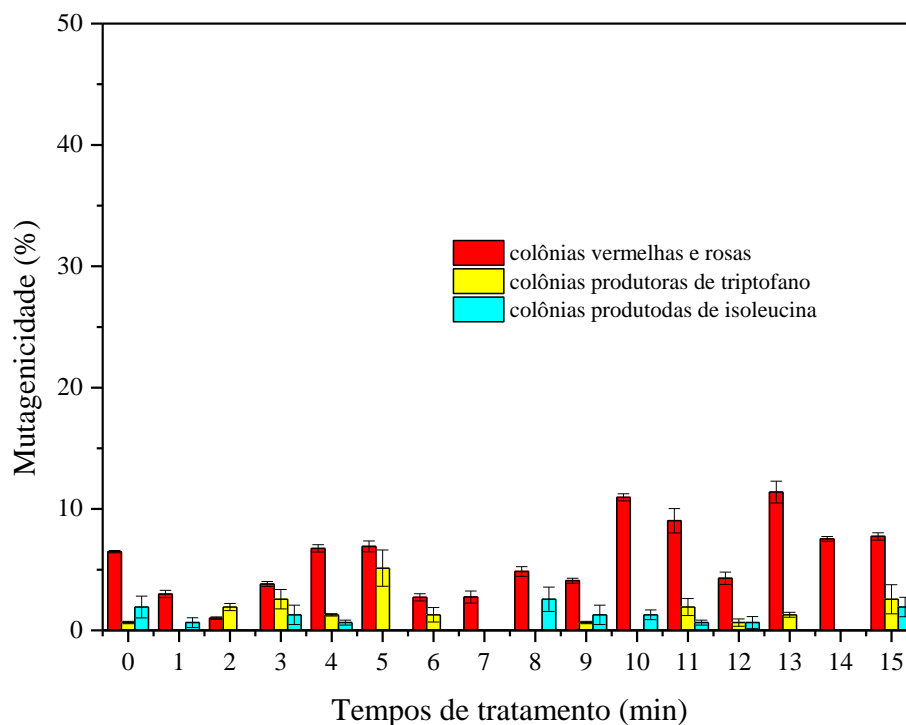
**Tabela 27** – Controles positivo e negativo para análise de mutagenicidade com *S. cerevisiae* D7 para o tratamento eletrolítico otimizado do efluente simulado contendo o corante Acid red 151

	Colônias vermelhas e rosas (UFC)	Colônias produtoras de triptofano (UFC)	Colônias produtoras de isoleucina (UFC)	Sobreviventes no meio YPD (%)	Sobreviventes no meio YNB completo (UFC)
Controle Positivo	129	121	134	152	146
Controle Negativo	2	3	0	174	156

Fonte: Elaborado pelo autor.

Os resultados do controle indicaram que a levedura apresentou sensibilidade ao composto mutagênico utilizado durante o processo (1% de EMS em solução). Desta forma podemos concluir que os resultados para o tratamento eletrolítico do efluente simulado contendo o corante Acid red 151 não apresentou potencial mutagênico similar à concentração de 1% de composto mutagênico em solução.

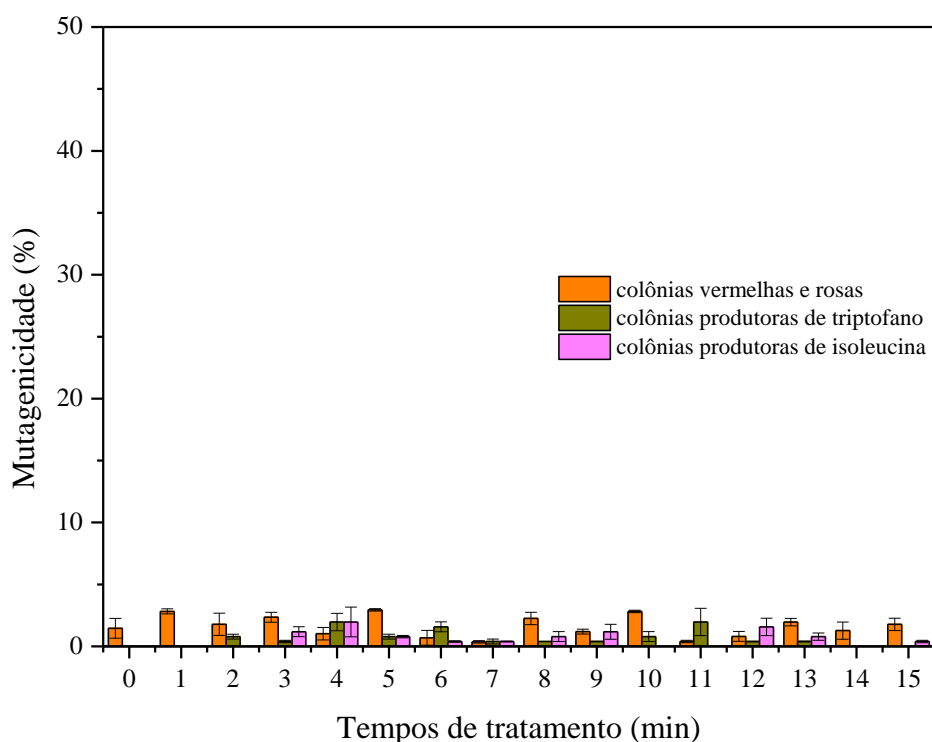
**Figura 68** – Comparação de mutagenicidade de conversão de gene mitótico (MGC) para *S. cerevisiae* D7 entre os tempos de tratamento eletrolítico otimizado para o efluente simulado contendo o corante Acid red 151



Fonte: O autor.

De acordo com a Figura 69 o tratamento eletrolítico do efluente simulado misto também não apresentou mutagenicidade para a levedura *S. cerevisiae* D7. Durante o procedimento analítico não foi detectada toxicidade aguda em nenhuma das amostras analisadas. Desta forma, os subprodutos da eletrólise não apresentaram potencial mutagênico ou tóxico suficiente para a cepa utilizada.

**Figura 69** – Comparação de mutagenicidade de conversão de gene mitótico (MGC) para *S. cerevisiae* D7 entre os tempos de tratamento eletrolítico otimizado para o efluente simulado misto



Fonte: Elaborado pelo autor.

A Tabela 28 apresenta os controles realizados durante a análise para o tratamento eletrolítico do efluente simulado misto. A cepa D7 também apresentou capacidade mutagênica durante o procedimento analítico indicando assim ser sensível à mutação do composto utilizado como controle positivo (EMS) a 1% em solução.

**Tabela 28** – Controles positivo e negativo para análise de mutagenicidade com *S. cerevisiae* D7 para o tratamento eletrolítico otimizado do efluente simulado misto

	Colônias vermelhas e rosas (UFC)	Colônias produtoras de triptofano (UFC)	Colônias produtoras de isoleucina (UFC)	Sobreviventes no meio YPD (UFC)	Sobreviventes no meio YNB completo (UFC)
Controle Positivo	184	206	191	206	216
Controle Negativo	3	3	4	284	254

Fonte: Elaborado pelo autor.

O teste de verificação de mutagenicidade com *S. cerevisiae* D7 foi utilizado para verificar a redução da ecotoxicidade de compostos aromáticos como o nonilfenol e etoxilato de nonilfenol presentes em efluentes industriais. Após tratamento em biorreatores, amostras foram submetidas a análise que indicou redução da mutagenicidade dos efluentes analisados (FRASSINETTI et al., 2011).

Em Buschini et al. (2004) foram realizados estudos que indicaram caráter mutagênico para agentes de desinfecção de água para o consumo humano utilizando a cepa *S. cerevisiae* D7 e teste cometa. Foi identificado caráter mutagênico para o hipoclorito de sódio (NaOCl) e o íon cloreto (OCl<sup>-</sup>) em concentrações acima das utilizadas para desinfecção, indicando desta forma a necessidade de cuidado ao se empregar estes agentes desinfetantes.

Em estudo realizado para verificar a capacidade mutagênica de um curso d'água que recebe diversos efluentes industriais com histórico de apresentarem fenóis e ácidos orgânicos diversos foi realizado utilizando cepa D7 de *S. cerevisiae*. Os resultados analíticos indicaram que os compostos presentes têm potencial mutagênico pelos resultados obtidos pela análise de mutagenicidade (MORETTON et al., 1991).

Desta forma podemos concluir que a análise de mutagenicidade utilizando a cepa *S. cerevisiae* D7 pode identificar potencial genotóxico dos subprodutos gerados pelo tratamento eletrolítico e que não foram identificados potenciais mutagênicos nos tratamentos eletrolíticos otimizados dos efluentes simulados estudados neste trabalho.

## 6 Conclusões

A remoção da cor inicial dos tratamentos eletrolíticos otimizados ficou em concordância com as respostas obtidas pelas análises de superfície de resposta. Esta otimização apresentou redução no tempo de tratamento e também na densidade de corrente para dois dos três tratamentos estudados. Estas reduções podem acarretar economia de recursos e assim redução de custos do tratamento eletrolítico.

A análise de cor 3WL indicou que o tratamento eletrolítico reduziu a cor nos três comprimentos de onda deixando os efluentes simulados com cor amarelada, porém abaixo de 75 mgPt L<sup>-1</sup>.

A análise do espectro de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) indicou a possível formação de nitro compostos, compostos aromáticos menores e também organoclorados. Porém ao fim do tratamento, tais compostos também apresentaram degradação pelo processo eletrolítico.

Análise de cromatografia gasosa e espectrometria de massa indicou a formação de clorofórmio durante os tratamentos eletrolíticos otimizados com redução da concentração para o tratamento com efluente simulado contendo o corante Acid blue 40.

Todos os tratamentos otimizados apresentaram remoção de DQO e aumento da DBO durante os processos apresentando melhora no índice de biodegradabilidade.

Os testes com sementes de *L. sativa* (alface) e *E. sativa* (rúcula) identificaram aumento da toxicidade durante os tratamentos eletrolíticos simulados, porém com o decorrer dos tratamentos essa toxicidade foi reduzida.

O teste com *A. salina* indicou toxicidade apenas para o tratamento otimizado contendo o corante Acid blue 40.

O teste de mutagenicidade com a levedura *S. cerevisiae* D7 não apresentou toxicidade aguda ou potencial mutagênico para nenhum dos tratamentos analisados.

Os testes de ecotoxicidade que apresentaram maior sensibilidade a variações dos tratamentos eletrolíticos foram bioensaios com *E. sativa* e *A. salina*. Desta forma, recomendamos o emprego destes testes em futuros trabalhos.

Podemos concluir que é interessante análises ecotoxicológicas de mais de um organismo, preferencialmente de diferentes níveis tróficos, pois a sensibilidade deles pode variar de acordo com os compostos que venham a ser analisados.

## 7 Bibliografia

ACAR, E. e OZBELGE, T. Oxidation of Acid Red-151 Aqueous Solutions by the Peroxone Process and its Kinetic Evaluation, *Ozone: Science & Engineering: The Journal of the International Ozone Association*, 28(3), p. 155-164, 2006. DOI: 10.1080/01919510600660258.

ACARBABACAN, S.; VERGILI, I.; KAYA, Y.; DEMIR, GOKSEL.; BARLAS, H. Removal of color from textile wastewater containing azodyes by Fenton's reagent. 11th International Symposium on Environmental Pollution and Its Impact, p. 840-843, 2002.

ACID BLUE 40. Sigma-Aldrich®. Disponível em: <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sial/210544>. Acesso em 08/05/2019.

ACID RED 151. Sigma-Aldrich®. Disponível em: <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sial/210781>. Acesso em 12/05/2019.

ACTON, A. Q. *Aromatic Hydrocarbons—Advances in Research and Treatment*. ScholarlyEditions, Atlanta, 445 p. 2013. ISBN: 9781481673044.

ALMEIDA, E. J. R. e CORSO, C. R. Comparative study of toxicity of azo dye Procion Red MX-5B following biosorption and biodegradation treatments with the fungi *Aspergillus niger* and *Aspergillus terreus*. *Chemosphere*, 112, p. 317–322, 2014. DOI:10.1016/j.chemosphere.2014.04.060.

ALMEIDA, E. J. R.; ANDRADE, A. R.; CORSO, C. R. Evaluation of the Acid Blue 161 dye degradation through electrochemical oxidation combined with microbiological systems. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 2019. DOI:10.1007/s13762-019-02377-5.

AMARAL, A. M. M. e SAKANE, K. K. Análise e identificação de alguns compostos poluentes utilizando a técnica espectroscópica no infravermelho. In: Encontro Latino Americano de Iniciação Científica: Anais do XI Encontro Latino Americano de Iniciação Científica, VII Encontro Latino Americano de Pós-Graduação; 2007; São José dos Campos. São José dos Campos: Universidade do Vale do Paraíba. p. 113-116, 2007.

APHA, 2012. *Standard Methods for The Examination of Water And Wastewater*, 22nd Ed.: American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation. Washington, DC.

AQUINO, S. F.; SILVA, S. Q.; CHERNICHARO, C. A. L. Considerações práticas sobre o teste de demanda química de oxigênio (DQO) aplicado a análise de efluentes anaeróbios. Engenharia

Sanitária Ambiental, Rio de Janeiro, 11(4), p. 295-304, 2006. DOI:10.1590/S1413-41522006000400001.

ARAVIND, P.; SELVARAJ, H.; FERRO, S.; NEELAVANNAN, G. M.; SUNDARAM, M. A one-pot approach: Oxychloride radicals enhanced electrochemical oxidation for the treatment of textile dye wastewater trailed by mixed salts recycling. *Journal of Cleaner Production*, 182, 246–258, 2018. DOI:10.1016/j.jclepro.2018.02.064.

ARAÚJO, A. S. F. e MONTEIRO, R. T. R. Plant bioassays to assess toxicity of textile sludge compost. *Scientia Agricola*, 62, 3, p. 286-290, 2005. DOI:10.1590/S0103-90162005000300013.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 12614. Águas – Determinação da demanda bioquímica de oxigênio (DBO) – Método de incubação (20°C, cinco dias). Rio de Janeiro, p. 5, 1992.

ATUART, B. H. *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*. John Wiley & Sons, Ltd. Chichester. 244 p. 2004. DOI:10.1002/0470011149.

AYED, L.; KSIBI, I.; CHEREF, A.; BAKHROUF, A. Response surface methodology for optimization of the treatment of textile wastewater by a novel bacterial consortium: Enzymes and metabolites characterization. *African Journal of Biotechnology*, 1.11(59), p. 12339-12355, 2012. DOI: 10.5897/AJB11.3506.

BAHADIR, K. K e ABDURRAHMAN, T. Electrochemical treatment of simulated industrial paint wastewater in a continuous tubular reactor. *Chemical Engineering Journal*. 148. p. 444-451, 2009. DOI:10.1016/j.cej.2008.09.019.

BANISTER, K e CAMPBELL, A. *The Encyclopedia of Aquatic Life. The Quarterly Review of Biology*, 61(3), p. 420, 1986. DOI:10.1086/415094.

BARBUSIŃSKI, K., MAJEWSKI, J. Discoloration of Azo Dye Acid Red 18 by Fenton Reagent in the Presence of Iron Powder. *Polish Journal of Environmental Studies* 12 (2), p. 151-155, 2003.

BASTIAN, E. Y. O. e ROCCO, J. L. S. *Guia Técnico Ambiental da Indústria Têxtil - Serie P+L*. CETESB, SINDITEXTIL. São Paulo. 99 p., 2009.

BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. *Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria*. Campinas: Editora da Unicamp, 401 p. 2010.

BETTELHEIM, F. A.; BROWN, W. H.; CAMPBELL, M. K.; FARRELL, S. O. Introdução à Química Orgânica. Tradução da 9ª edição norte-americana. Cengage Learning, São Paulo, 198 p., 2012. ISBN 13: 978-0-495-39121-0.

BIO-RAD LABORATORIES(a), Inc. SpectraBase; SpectraBase Compound ID=9A26HDYigh7. Espectro de infravermelho de antraquinona.

[http://spectrabase.com/spectrum/33BdTMfXkad?a=SPECTRUM\\_33BdTMfXkad](http://spectrabase.com/spectrum/33BdTMfXkad?a=SPECTRUM_33BdTMfXkad) (acessado em 13/05/19).

BIO-RAD LABORATORIES(b), Inc. SpectraBase; SpectraBase Compound ID=HqfPww8SLh. Espectro de infravermelho do corante Acid blue 40.

[http://spectrabase.com/spectrum/KmLDA0UvkCD?a=SPECTRUM\\_KmLDA0UvkCD](http://spectrabase.com/spectrum/KmLDA0UvkCD?a=SPECTRUM_KmLDA0UvkCD) (acessado em 15/05/19).

BIO-RAD LABORATORIES(c), Inc. SpectraBase; SpectraBase Compound ID=7CI0ssPCToA. Espectro de infravermelho do corante Acid red 151.

[http://spectrabase.com/spectrum/1sNXRzH6FwR?a=SPECTRUM\\_1sNXRzH6FwR](http://spectrabase.com/spectrum/1sNXRzH6FwR?a=SPECTRUM_1sNXRzH6FwR) (acessado em 15/05/19).

BLAISE, C. e KUSUI, T. Acute toxicity assessment of industrial effluents with a microplate-based *Hydra attenuata* assay. Massachusetts: Environmental Toxicology and Water Quality, 12, p. 53-60, 1997. DOI:10.1002/(SICI)1098-2256(1997)12:1<53::AID-TOX8>3.0.CO;2-7

BRASIL. [CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução nº 357]. 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. De 17 de março de 2005. Ministério do Meio Ambiente. Publicada no DOU nº 053, de 18/03/2005, p. 58-63, 2005.

BRASIL. [CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução nº 430]. 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 – CONAMA. De 13 de maio de 2011. Ministério do Meio Ambiente. Publicação DOU nº 92, de 16/05/2011, p. 89, 2011.

BRASIL. [Portaria de Consolidação n° 5]. Consolidação das normas sobre as ações e os serviços de saúde do Sistema Único de Saúde. Anexo XX. Brasília: Ministério da Saúde, 2017.

BUSCHINI, A.; CARBONI, P.; FURLINI, M.; POLI, P.; ROSS, C. Sodium hypochlorite-, chlorine dioxide- and peracetic acid-induced genotoxicity detected by the Comet assay and *Saccharomyces cerevisiae* D7 tests. *Mutagenesis*, 19(2), p.157±162, 2004. DOI: 10.1093/mutage/geh012.



CAMCIOGLU, S.; PEKEL, L. C.; POLAT, K.; HAPOGLU, H. Experimental design of wastewater treatment with electro-coagulation. *Management of Environmental Quality: An International Journal*, 25(1), p. 86–95, 2014. DOI:10.1108/meq-03-2013-0020.

CAMPAGNA-FERNANDES, A.F.; MARIN, E.B.; PENHA, T.H.F.L. Application of root growth endpoint in toxicity tests with lettuce (*Lactuca sativa*). *Ecotoxicol. Environ. Contam.*, 11(1), p. 27-32, 2016. DOI:10.5132/eec.2016.01.05.

CARVALHO, L. S.; DAVIES, W. L.; ROBINSON, P. R.; HUNT, D. M. Spectral tuning and evolution of primate short-wavelength-sensitive visual pigments. *Proceeding of the Royal Society B*, 279, p. 387-393, 2012. DOI:10.1098/rspb.2011.0782.

CHARLES, J.; SANCEY, B.; MORIN-CRINI, N.; BADOT, P-M.; DEGIORGI, F. TRUNFIO, G.; CRINI, G. Application of root growth endpoint in toxicity tests with lettuce (*Lactuca sativa*). *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 74, p. 2057–2064, 2011. DOI:10.1016/j.ecoenv.2011.07.025.

CHATZISYMEON, E.; XEKOUKOULOTAKIS, N. P.; COZ, A.; KALOGERAKIS, N.; MANTZAVINOS, D. Electrochemical treatment of textile dyes and dyehouse effluents. *Journal of Hazardous Materials*, 137(2), 998–1007, 2006. DOI:10.1016/j.jhazmat.2006.03.032.

CHELLAMMA, S.; RAGHU, S.; KALAISELVI, P.; SUBRAMANIAN, G. Electrolytic recovery of dilute copper from a mixed industrial effluent of high strength COD. *Journal of Hazardous Materials*, 180(1–3), p. 91-97, 2010. DOI:10.1016/j.jhazmat.2010.03.103.

CHEN, H. Z. Recent advances in azo dye degrading enzyme research. *Current Protein and Peptide Science*, 7(2), p. 101–111, 2006. DOI:10.2174/138920306776359786.

CHEN, C.; NURHAYATI, E.; JUANG, Y.; HUANG, C. Electrochemical decolorization of dye wastewater by surface-activated boron-doped nanocrystalline diamond electrode. *Journal of Environmental Sciences*, 45, p. 100-107, 2016. DOI: 10.1016/j.jes.2016.01.004

CHOI, Y-Y.; BAEK, S-R.; KIM, J-I.; CHOI, J-W.; HUR, J.; LEE, T-U.; PARK, C-J.; LEE, B. J. Characteristics and biodegradability of wastewater organic matter in municipal wastewater treatment plants collecting domestic wastewater and industrial discharge. *Water* 9(209), p. 1-12, 2017. DOI:10.3390/w9060409

COATES, J. Interpretation of Infrared Spectra, A Practical Approach. In: *Encyclopedia of Analytical Chemistry*, R. A. Meyers, John Wiley & Sons Ltd, Chichester., p 10815–10837, 2000.

COSTA, C. R. e OLIVI, P. A toxicidade em ambientes aquáticos: discussão e métodos de avaliação. *Química Nova*, 31(7), p. 1820-1830, 2008. DOI: 10.1590/S0100-40422008000700038.

COSTA, J. B.; RODGHER, S.; DANIEL, L. A.; ESPÍNDOLA, E. L. G. Toxicity on aquatic organisms exposed to secondary effluent disinfected with chlorine, peracetic acid, ozone and UV radiation. *Ecotoxicology* 23, p. 1803–1813, 2014. DOI 10.1007/s10646-014-1346-z.

COTILLAS, S.; LACASA, E.; SÁEZ, C.; CAÑIZARES, P.; RODRIGO, M. A. Electrolytic and electro-irradiated technologies for the removal of chloramphenicol in synthetic urine with diamond anodes. *Water Research*, 128, p. 383-392, 2018. DOI:10.1016/j.watres.2017.10.072.

COTRUVO, J. A., e AMATO, H. Trihalomethanes: Concentrations, Cancer Risks, and Regulations. *Journal - American Water Works Association*, 111(1), p. 12–20, 2019. DOI:10.1002/awwa.1210.

DE MEYER, T.; HEMELSOET, K.; VAN DER SCHUEREN, L.; PAUWELS, E.; DE CLERCK, K.; VAN SPEYBROECK, V. Investigating the Halochromic Properties of Azo Dyes in an Aqueous Environment by Using a Combined Experimental and Theoretical Approach. *Chemistry - A European Journal*, 18(26), p. 8120–8129, 2012. DOI:10.1002/chem.201103633.

EPA. United States Environmental Protection Agency. (2018) Edition of the Drinking Water Standards and Health Advisories Tables. Washington DC. EPA 822-F-18-001, 20.

EPA. United States Environmental Protection Agency. (1996). Mitotic Gene Conversion in *Saccharomyces cerevisiae*. OPPTS 870.5575

FAY, E. F. e SILVA, C. M. M. S. Índice de uso sustentável da água (ISA-Água) na região do sub-médio São Francisco. Embrapa Meio Ambiente, 157 p. 2006.

FEAM – Fundação Estadual do Meio Ambiente. Guia Técnico da Indústria Têxtil. Belo Horizonte. 2014.

FERNANDES, A.; PACHECO, M. J.; CIRÍACO, L.; LOPES, A. Review on the electrochemical processes for the treatment of sanitary landfill leachates: Present and future. *Applied Catalysis B: Environmental*, 176-177, p. 183–200, 2015. DOI:10.1016/j.apcatb.2015.03.052

FERRAZ, E. R. A. Comparação da mutagenicidade dos azo-corantes disperse red 1, disperse orange 1, disperse red 13 utilizando o teste de mutagenicidade *Salmonella/microsoma*, p. 102, 2008. Dissertação (Faculdade de ciências farmacêuticas de Ribeirão Preto). Universidade de São Paulo. Ribeirão Preto.

FETTEROLF, M. L.; PATEL, H. V.; JENNINGS, J. M. Adsorption of Methylene Blue and Acid Blue 40 on Titania from Aqueous Solution. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 48(4), p. 831–835, 2003. DOI:10.1021/je025589r

FRANCESCHINI, G e MACCHIETTO, S. Model-based design of experiments for parameter precision: State of the art. *Chemical Engineering Science*, 68(19), p. 4846-4872, 2008. DOI:10.1016/j.ces.2007.11.034.

FRASSINETTI, S.; BARBERIO, C.; CALTAVUTURO, L.; FAVA, F.; DI GIOIA, D. Genotoxicity of 4-nonylphenol and nonylphenol ethoxylate mixtures by the use of *Saccharomyces cerevisiae* D7 mutation assay and use of this text to evaluate the efficiency of biodegradation treatments. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 74(3), p. 253–258, 2011. DOI:10.1016/j.ecoenv.2010.10.039.

FREEMAN, H. Aromatic amines: use in azo dye chemistry. *Frontiers in Bioscience*, 18(1), p. 145, 2013. DOI:10.2741/4093.

FREEMAN, K. M. e HOFFMANN, G. R. Frequencies of mutagen-induced coincident mitotic recombination at unlinked loci in *Saccharomyces cerevisiae*. *Mutation Research* 616, p. 119–132, 2007. DOI:10.1016/j.mrfmmm.2006.11.014

FREITAS, A. P. B. R.; FREITAS, L. V.; SAMANAMUD, G. L.; MARINS, F. A. S.; LOURES, C. C. A.; SALMAN, F.; SANTOS, H. T. L.; SILVA, M. B. Multivariate Analysis in Advanced Oxidation Process. 10.5772/54093, 2013. DOI:10.5772/54093.

GARCÍA-MONTAÑO, J.; TORRADES, F.; A. PÉREZ-ESTRADA, L.; OLLER, I.; MALATO, S.; MALDONADO, M. I.; PERAL, J. Degradation Pathways of the Commercial Reactive Azo Dye Procion Red H-E7B under Solar-Assisted Photo-Fenton Reaction. *Environmental Science & Technology*, 42(17), p. 6663–6670, 2008. DOI:10.1021/es800536d.

GARCIA-SEGURA, S. e BRILLAS, E. Combustion of textile monoazo, diazo and triazo dyes by solar photoelectro-Fenton: Decolorization, kinetics and degradation routes. *Applied Catalysis B: Environmental*, 181, p. 681-691, 2016. DOI:10.1016/j.apcatb.2015.08.042.

GHALY, A. E.; ANANTHASHANKAR, R.; ALHATTAB, M.; RAMAKRISHNAN, V. V. Production, Characterization and Treatment of Textile Dyes Effluents: A critical review. *Journal of Chemical Engineering Process Technology*, 5(1), 18 p. 2014. DOI: 10.4172/2157-7048.1000182.

GHISELLINIA, P.; CIALANIB, C.; ULGIATICD, S. A review on circular economy: the expected transition to a balanced interplay of environmental and economic systems *Journal of Cleaner Production* Volume 114(15), p, 11-32, 2016. DOI:10.1016/j.jclepro.2015.09.007.

GLENN, J. K. E GOLD, M. H. Decolorization of several polymeric dyes by the lignin-degrading basidiomycete *Phanerochaete chrysosporium*. *Applied and Environmental Microbiology*, 45(6), 1741–1747, 1983.

GIORGETTI, L.; TALOUIZTE, H.; MERZOUKI, M.; CALTAVUTURO, L.; GERI, C.; FRASSINETTI, S. Genotoxicity evaluation of effluents from textile industries of the region Fez-Boulmane, Morocco: A case study. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 74(8), 2275–2283, 2011. DOI:10.1016/j.ecoenv.2011.08.002.

GIRAP, J.; PRAJAPATI, V.; GUPTA, S.; KULKARNI, S. A Review on Various Chemical, Biological, Electrochemical Treatments on Dye and Textile Wastewater. *International Journal of Advanced Research in Science, Engineering and Technology*, 2(6). 2015. ISSN: 2350-0328.

GOODING, J. J., COMPTON, R. G., BRENNAN, C. M., ATHERTON, J. H. The mechanism of the electro-reduction of some azo dyes. *Electroanalysis*, 8(6), p. 519–523, 1996. DOI:10.1002/elan.1140080604.

GOYAL, A.; SRIVASTAVA, V. C.; KUSHWAHA, J. P. Treatment of highly acidic wastewater containing high energetic compounds using dimensionally stable anode. *Chemical Engineering Journal*, 325, p. 289–299, 2017. DOI:10.1016/j.cej.2017.05.061.

GUARATINI, C. C. I. e ZANONI, M. V. B. Corantes Têxteis. *Química Nova*, 23(1), p. 71-78, 2000.

GUNDELACH, E. Suppressor studies on *ilv1* mutants of *Saccharomyces cerevisiae*. *Mutation Research/Fundamental and Molecular Mechanisms of Mutagenesis*, 20(1), p. 25–33, 1973. DOI:10.1016/0027-5107(73)90094-8

GUSMÃO, I. C. P.; MORAES, P. B.; BIDOIA E. D. A Thin Layer Electrochemical Cell for Disinfection of Water Contaminated with *Staphylococcus Aureus*. *Brazilian Journal of Microbiology*, 40, p. 649-654, 2009. ISSN 1517-8382.

HARCOURT, R. D. Transition metal complexes with CO, N<sub>2</sub>, NO and O<sub>2</sub> ligands. *Bonding in Electron-Rich Molecules*, ed Harcourt RD (Springer, New York), p. 231–246, 2016. DOI:10.1007/978-3-319-16676-6.

HESSEL, C.; ALLEGRE, M.; MAISSEU, M.; CHARBIT, F.; MOULIN, P. Guidelines and legislation for dye house effluents. *Journal of Environmental Management*, 83, p. 171-180, 2007. DOI:10.1016/j.jenvman.2006.02.012.

HOSSEINI, M. G. e HOSSEINI, M. M. Evaluation of the Electrochemical Activity and Stability of Ti/IrO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Electrode as Anode in the Cathodic Protection Systems via Impressed Current. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, 54(4), p. 700-708, 2018. DOI:10.1134/s2070205118040196.

HOSSEINI, S. M. B.; FALLAH, N.; ROYAEE, S. J. Optimization of photocatalytic degradation of real textile dye house wastewater by response surface methodology. *Water Science and Technology*, 74(9), p. 1999-2009, 2016. DOI:10.2166/wst.2016.216

JACOX, M. E. Vibrational and Electronic Energy Levels of Polyatomic Transient Molecules. Supplement B. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 32(1), p. 1-441, 2003. DOI:10.1063/1.1497629

JACQUEMIN, D.; PREAT, J.; CHARLOT, M.; WATHELET, V.; ANDRE, J.M.; PERPETE, E.A. Theoretical investigation of substituted anthraquinone dyes. *Journal of Chemical Physics*, 121, p. 1736-1744, 2004. DOI: 10.1063/1.1764497

JASPER, J. T.; YANG, Y.; HOFFMANN, M. R. Toxic Byproduct Formation during Electrochemical Treatment of Latrine Wastewater. *Environmental Science & Technology*, 51(12), p. 7111-7119, 2017. DOI:10.1021/acs.est.7b01002.

JOSHI, M.; BANSAL, R.; PURWAR, R. Review Article. Colour removal from textile effluents *Indian Journal of Fibre & Textile Research*. 29, p. 239-259, 2004.

KAPPELI, O. Cytochromes P-450 of Yeasts. *Microbiological Reviews*, p. 244-258, 1986.

KAUR, R. e KAUR, H. Electrochemical Degradation of Congo Red from Aqueous Solution: Role of Graphite Anode as Electrode Material. *Portugaliae Electrochimica Acta*, 34(3), 185-196, 2016. DOI: 10.4152/pea.201603185.

KAVITHA, E. Electrochemical Oxidation of Textile Industry Wastewater Using DSA® In Tubular Reactor. *International Journal of Engineering Research and Applications* 2(6), p. 444-451, 2012.

KEHRER, J. P.; ROBERTSON, J. D.; SMITH, C. V. Free Radicals and Reactive Oxygen Species. *Comprehensive Toxicology*, p. 277-307, 2010. DOI:10.1016/b978-0-08-046884-6.00114-7.

KHERRAZ-CHEMLAL, D.; BOUKHATEM, T.; KHELIL, F.; SAHNOUNI, F.; MAATALAH, A.; BOUTIBA, Z. Determination of biological characteristics of *Artemia salina* (Crustacea: Anostraca) population from saline Bethioua (Oran, Algeria). *International Journal of Biosciences*, 10(1), p. 117-125, 2017. DOI:10.12692/ijb/10.1.117-125.

KHOSROPOUR, H.; REZAEI, B.; ENSAFI, A. A. A selective and sensitive detection of residual hazardous textile dyes in wastewaters using voltammetric sensor. *Microchemical Journal*, 146, p. 548-556, 2019. DOI:10.1016/j.microc.2019.01.055.

KIRAN, S.; ADEEL, S.; NOSHEEN, S.; HASSAN, A.; USMAN, M.; RAFIQUE, M. A. Recent Trends in Textile Effluent Treatments: A Review. *Advanced Materials for Wastewater Treatment*, p. 29–49, 2017. DOI:10.1002/9781119407805.ch2.

KNIE, J. L. W. e LOPEZ, E. W. B. Testes Ecotoxicológicos: Métodos, Técnicas e Aplicações. *FTMA/GTZ*, p. 289, 2004.

KOVACIC, P. e SOMANATHAN, R. Nitroaromatic compounds: Environmental toxicity, carcinogenicity, mutagenicity, therapy and mechanism. *Journal of Applied Toxicology*, 34(8), p. 810–824, 2013. DOI:10.1002/jat.2980.

LODHI, A.; HASHMI, I.; NASIR, H.; KHAN, R. Effect of trihalomethanes (chloroform and bromoform) on human haematological count. *Journal of Water and Health*, v. 15, n. 3, p. 367-373, 2017. DOI: 10.2166/wh.2017.207.

LU, Y.; XU, X. L.; MENG, C.; ZHOU, J. Q.; SHENG, J. J.; WU, C. K.; XU, S. W. The Toxicity Assay of *Artemia salina* as a Biological Model for the Preliminary Toxic Evaluation of Chemical Pollutants. *Advanced Materials Research*, 726-731, p. 230–233, 2013. DOI:10.4028/www.scientific.net/amr.726-731.230.

MACHADO, A.A.; AMÉRICO-PINHEIRO, J. H. P., CARRASCHI, S. P.; CRUZ, C.; MACHADO-NETO, J. G. Toxicidade aguda e risco ambiental do antibiótico oxitetraciclina para tilápia (*Oreochromis niloticus*), *Daphnia magna* e *Lemna minor*. *Arquivo Brasileiro de Medicina Veterinária e Zootecnia.*, 68(5), p.1244-1250, 2016. DOI:10.1590/1678-4162-8732.

MAHDHI, A.; MESSINA, C.; KAMOUN, F.; SANTULLI, A.; BAKHROUF, A. Determination of biological characteristics of Tunisian *Artemia salina* populations. *Biologia*, 67(1). 2012 DOI:10.2478/s11756-011-0149-4.

MANTZAVINOS, D., & PSILLAKIS, E. Enhancement of biodegradability of industrial wastewaters by chemical oxidation pre-treatment. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 79(5), 431–454, 2004. DOI:10.1002/jctb.1020

MARKOVIC, M.; JOVIC, M.; STANKOVIC, D.; MUTIC, J.; ROGLIC, G.; MANOJLOVIC, D. Toxicity Screening after Electrochemical Degradation of Reactive Textile Dyes. *Polish Journal of Environmental Studies*, 23. 2014. DOI:10.15244/pjoes/28298.

MARSHAL, P. A. Using *Saccharomyces cerevisiae* to Test the Mutagenicity of Household Compounds: An Open-Ended Hypothesis- Driven Teaching Lab. *CBE—Life Sciences Education* 6, 307–315, 2007. DOI:10.1187/cbe.06-12-0204.

MARTÍNEZ-HUITLE, C. A., e BRILLAS, E. Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods: A general review. *Applied Catalysis B: Environmental*, 87(3-4), 105–145, 2009. DOI:10.1016/j.apcatb.2008.09.017.

MATUO, M. C. S.; KIKUCHI, I. S.; PINTO, T. J. A. Evaluation of cytochrome P-450 concentration in *Saccharomyces cerevisiae* strains. *Brazilian Journal of Pharmaceutical Sciences*, 46(3), 2010.

MAZZA. *Artemia salina* nauplius observed with microscopy, il, color, 2003. Disponível em: <https://www.monaconatureencyclopedia.com/artemia-salina/?lang=en>. Acesso em 15/06/19

MCLAUGHLIN, J. L.; COLMAN-SAZARBITORIA, T.; ANDERSON, J. E. Tres bioensayos simples para químicos de productos naturales. *Revista de la Sociedad Venezolana de Química.*, 18, p. 13-18, 1995.

MIJIN D. Ž.; TOMIĆ V. D.; GRGUR B. N. Electrochemical decolorization of the reactive orange 16 dye using dimensionally stable Ti/PtOx anode. *Journal of the Serbian Chemical Society*, 80 (7), p. 903-915, 2015. DOI: 10.2298/jsc140917107m.

MORAES, J. R.; BIDOIA, E. D.; QUITÉRIO, G. M.; MONTAGNOLLI, R. N.; CRUZ, J. M.; RÉGO, A. P. J.; CLARO, E. M. T.; MAURO, A. B.; LOPES, P. R. M. Toxicological tests implemented to evaluate the toxicity of alternative textile effluent treatments. In: DANIELS, J. A. *Advances in environmental research*, Nova Science Publishers, New York, 52, p. 1-16, 2016. ISBN: 978-1-53610-058-7.

MORAES, P. B.; PELEGRINO, R. R. L.; BERTAZZOLI, R. Degradation of Acid Blue 40 dye solution and dye house wastewater from textile industry by photo-assisted electrochemical process. *Journal of Environmental Science and Health, Part A: Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering*, 42 (14), p. 2131-2138, 2007. DOI: 10.1080/10934520701629591.

MORAES-JÚNIOR, J. R. e BIDOIA, E. D. Colour Degradation of Simulated Textile Effluent by Electrolytic Treatment and Ecotoxicological Evaluation. *Water Air and Soil Pollution*, 226, p. 402, 2015. DOI: 10.1007/s11270-015-2665-2.

MORENO, E. K. G.; GARCIA, L. F.; LOBÓN, G. S.; BRITO, L. B.; OLIVEIRA, G. A. R.; LUQUE, R.; DE SOUZA GIL, E. Ecotoxicological assessment and electrochemical remediation of doxorubicin. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 179, p. 143–150, 2019. DOI:10.1016/j.ecoenv.2019.04.050.

MORETTON, J.; BARÓ, P.; ZELAZNY, A.; D'AQUINO, M. Polluted Water Concentrates: Induction of Genetic Alterations in *Saccharomyces cerevisiae* D7 Strain. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 46, p. 203-207, 1991.

MORIKAWA, Y.; SHIOMI, K.; ISHIHARA, Y.; MATSUURA N. Triple primary cancers involving kidney, urinary bladder, and liver in a dye worker. *American Journal of Industrial Medicine*, 31(1), p. 44–49, 1997. DOI:10.1002/(sici)1097-0274(199701)31:1<44::aid-ajim7>3.0.co;2-x.

MORSHEDI, A. e AKBARIAN, M. Application of Response Surface Methodology: Design of Experiments and Optimization: A Mini Review. *Indian Journal of Fundamental and Applied Life Sciences*, 4 (4), p. 2434-2439, 2014. Disponível em: at [www.cibtech.org/sp.ed/jls/2014/04/jls.htm](http://www.cibtech.org/sp.ed/jls/2014/04/jls.htm)

MORSS, L.R. e BOIKESS, R.S. *Chemical principles in the laboratory*. Harper & Row Publishers, New York, 1978.

NASCIMENTO, I. A.; SOUSA, E. C. P. M.; NIPPER, M. G. *Métodos em ecotoxicologia marinha: aplicações no Brasil*. Ed. Artes Gráficas e Indústria, p. 262. 2001.

NAUMCZYK J.; SZPYRKOWICZ, L. e ZILIO-GRANDI, F. Electrochemical Treatment of Textile Wastewater. *Water Science and Technology*, 34(2), p. 17-24, 1996.

NIST11. National Institute for Standards and Technology. NIST/EPA/NIH Mass Spectral Database (NIST 11), 2011. Disponível em: <https://chemdata.nist.gov/>. Acessado em: 03/12/2018.

NEWMAN, M.C. *Quantitative methods in aquatic ecotoxicology*. Advances in Trace Substances Research. Lewis Publishers, Boca Raton, Florida. p. 427. 1995.

NORDIN, N.; AMIR, S. F. M.; RIYANTO, OTHMAN, M. R. Textile industries wastewater treatment by electrochemical oxidation technique using metal plate. *International Journal of Electrochemical Science*, 8(9), 11403-11415, 2013.



OLLER, I.; MALATO, S.; SÁNCHEZ-PÉREZ, J.A. Combination of Advanced Oxidation Processes and biological treatments for wastewater decontamination—A review. *Science of The Total Environment*, 409(20), p. 4141-4166, 2011. DOI:10.1016/j.scitotenv.2010.08.061.

OTENIO, M. H.; PANCHONI, L. C.; CRUZ, G. C. A.; RAVANHANI, C.; BIDOIA, E. D. Avaliação em escala laboratorial da utilização do processo eletrolítico. *Química Nova*, 31(3), p. 508-513, 2008.

ORTS, F.; DEL RÍO, A. I.; MOLINA, J.; BONASTRE, J.; CASES, F. Study of the Reuse of Industrial Wastewater After Electrochemical Treatment of Textile Effluents without External Addition of Chloride. *International Journal of Electrochemical Science*, 14, p. 1733 – 1750, 2019. DOI:10.20964/2019.02.27.

ÖZBELGE, T. A. e EROL, F. Effects of pH, Initiator, Scavenger, and Surfactant on The Ozonation Mechanism of An Azo Dye (Acid Red-151) In A Batch Reactor, *Chemical Engineering Communications*, 196(1-2), p. 39-55, 2008 DOI:10.1080/00986440802303301.

PALÁCIO, S. M.; FAGUNDES-KLEN, M. R.; OLIVEIRA, C. C.; GARCIA, J. C.; MANENTI, D. R. Combinação Dos Processos Eletrocoagulação e Fotocatálise Heterogênea No Tratamento De Um Efluente Têxtil Clorado. *ENGEVISTA*, 17(3), p. 407-420, 2015. DOI: 10.22409/engevista.v17i3.669.

PAVÓN, J. L. P.; MARTÍN, S. H.; PINTO, C. G.; CORDERO, B. M. Determination of trihalomethanes in water samples: A review. *Analytica Chimica Acta*, 629(1-2), p. 6–23, 2008. DOI:10.1016/j.aca.2008.09.042.

PELEYEJU, M. G.; UMUKORO, E. H.; BABALOLA, J. O.; AROTIB, O. A. Electrochemical Degradation of an Anthraquinonic Dye on an Expanded Graphite-Diamond Composite Electrode. *Electrocatalysis*, 7, p. 132–139, 2016. DOI: 10.1007/s12678-015-0291-9.

PEIXOTO, F., MARINHO, G. e RODRIGUES, K. Corantes Têxteis: Uma Revisão. *Holos*, 29(5), p. 98. 2013.

PÉREZ PAVÓN, J. L.; HERRERO MARTÍN, S.; GARCÍA PINTO, C.; MORENO CORDERO, B. Determination of trihalomethanes in water samples: A review. *Analytica Chimica Acta*, 629(1-2), p. 6–23, 2008. DOI:10.1016/j.aca.2008.09.042.

QUEIROZ, S. C. N.; COLLINS, C. H.; JARDIM, I. C. S. F. Métodos De Extração E/Ou Concentração De Compostos Encontrados Em Fluidos Biológicos Para Posterior Determinação Cromatográfica. *Química Nova*, 24(1), p. 68-76, 2001. DOI:10.1590/S0100-40422001000100013.

RAJENDRAN, S. Application of Infra-Red Spectroscopy In: Corrosion Inhibition Studies APPLICATION OF INFRA National Level Seminar on " New Perspective in Science and Technology ", St Antony's College of Arts and Sciences for Women, 3(4), 181-203, 2016. APPLICATION OF INFRA-RED SPECTROSCOPY IN CORROSION INHIBITION STUDIES RED SPECTROSCOPY IN CORROSION INHIBITION. Journal of Corrosion Science and Engineering, 3, p. 181-203, 2016.

RAJKUMAR, D. e KIM, J. Oxidation of various reactive dyes with in-situ electro-generated active chlorine for textile dyeing industry wastewater treatment. Journal of Hazardous Materials, 136(2), 203–212, 2006. DOI:10.1016/j.jhazmat.2005.11.096.

RAJKUMAR, D.; SONG, B. J. e KIM, J. G. Electrochemical degradation of Reactive Blue 19 in chloride medium for the treatment of textile dyeing wastewater with identification of intermediate compounds. Dyes and Pigments, 72(1), p. 1–7, 2007. DOI:10.1016/j.dyepig.2005.07.015.

RAJKUMAR, D. e PALANIVELU, K. Electrochemical treatment of industrial wastewater. Journal of Hazardous Materials, B113, p. 123-129, 2004. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2004.05.039.

REUSEART. Semente de alface, il, color. Disponível em: <http://reuseart11.blogspot.com/2011/09/papel-semente.html>. Acesso em: 16/06/2019.

Ribeiro, F. A. L. e Ferreira, M. M. C. F. Planilha de validação: uma nova ferramenta para estimar figuras de mérito na validação de métodos analíticos univariados. Química Nova, 31 (1), p. 164-171, 2008.

RIERA-TORRES, M. e GUTIÉRREZ, M.-C. Colour removal of three reactive dyes by UV light exposure after electrochemical treatment. Chemical Engineering Journal, 156(1), 114–120, 2010. DOI:10.1016/j.cej.2009.10.006

RODRIGUES, D. O.; SILVA, S. L. R.; SILVA, M. S. R. Avaliação Ecotoxicológica Preliminar das Águas das Bacias Hidrográficas dos rios Tarumã, São Raimundo e Educandos. Acta Amazônica, 39(4), p. 935 – 942, 2009. DOI:10.1590/S0044-59672009000400021.

ROSA, E. V. C.; MATER, L.; SOUZA-SIERRA, M. M.; RÖRIG, L. R.; VIEIRA, L. M.; RADETSKI, C. M. Textile sludge application to non-productive soil: Physico-chemical and phytotoxicity aspects. Ecotoxicology and Environmental Safety, 68(1), 91–97, 2007. DOI:10.1016/j.ecoenv.2006.06.006

ROSA, S.; AMARAL, C.; MCCARTNEY, L.; MCCARTNEY, P. J. Pacato Cidadão. In: Skank. Calango. Rio de Janeiro: Gravadora Chaos, 1994. 1 CD, faixa 11.

RUMLOVA, L. e DOLEZALOVA, J. A new biological test utilising the yeast *Saccharomyces cerevisiae* for the rapid detection of toxic substances in water. *Environmental Toxicology and Pharmacology*, 33, p. 459–464, 2012. DOI: 10.1016/j.etap.2012.01.008.

SALA, M.; LÓPEZ-GRIMAU, V.; GUTIÉRREZ-BOUZÁN, C. Photo-Electrochemical Treatment of Reactive Dyes in Wastewater and Reuse of the Effluent: Method Optimization. *Materials*, 7(11), 7349–7365, 2014. DOI:10.3390/ma7117349.

SANTOS, B. S.; EYNG, E.; BITTENCOURT, P. R. S.; FRARE, L. M.; FLORES, E. L. M.; COSTA, M. B. Continuous electrochemical reactor improved by the addition of *Moringa oleífera* lam extract: optimization of operational conditions for Blue 5G dye removal. *Revista Ambient & Água*, 14(3), 14 p., 2019. DOI:10.4136/ambi-agua.2290.

SÃO PAULO. Decreto Nº 8.468, de 08 de Setembro de 1976. Regulamento dDa Lei Nº 997, de 31 de Maio de 1976, que dispõe sobre a prevenção e o controle da poluição do meio ambiente. Atualizado com redação dada pelo Decreto 54.487, de 26/06/09. 76 p., 2009. Disponível em: <https://www.cetesb.sp.gov.br/Institucional/documentos/Dec8468.pdf>. Acessado em: 12/05/2019.

SEKAR, N. Acid dyes. *Handbook of Textile and Industrial Dyeing*, 486–514, 2011. DOI:10.1533/9780857093974.2.486.

SEO (2013). Células de *S. cerevisiae* apresentando brotamento, il, color. Disponível em < [http://danielseobiodiversity.blogspot.com/2013/04/introducing-you-to-saccharomyces\\_11.html](http://danielseobiodiversity.blogspot.com/2013/04/introducing-you-to-saccharomyces_11.html)> Acesso em: 15/06/2019.

SILVA, R. G.; AQUINO NETO, S.; ANDRADE, A. R. Electrochemical degradation of reactive dyes at different DSA® compositions. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 22(1), 126–133, 2011. DOI:10.1590/s0103-50532011000100017.

SILVEIRA, J. E.; ZAZO, J. A.; PLIEGO, G.; BIDÓIA, E. D.; MORAES, P. B. Electrochemical oxidation of landfill leachate in a flow reactor: optimization using response surface methodology. *Environmental Science and Pollution Research*, 22(8), p. 5831–5841. 2014. DOI:10.1007/s11356-014-3738-2

SOBRERO, M. C. e RONCO, A. Ensayo de toxicidad aguda con semillas de lechuga *Lactuca sativa*. p. 55-67. In: ROMERO, P. R. e CANTÚ, A. M. Ensayos toxicológicos para la evaluación de sustancias químicas en agua y suelo. La experiencia en México. Secretaria de Medio Ambiente y Recursos Naturales Instituto Nacional de Ecología, México, D.F., 2008.

SOLANO, S. A. M.; COSTA DE ARAÚJO, C. K.; VIEIRA DE MELO, J.; PERALTA-HERNANDEZ, J. M.; RIBEIRO DA SILVA, D.; MARTÍNEZ-HUITLE, C. A. (2013). Decontamination of real textile industrial effluent by strong oxidant species electrogenerated on diamond electrode: Viability and disadvantages of this electrochemical technology. *Applied Catalysis B: Environmental*, 130-131, p. 112–120, 2013. DOI:10.1016/j.apcatb.2012.10.023

SOLOMONS, T. W. GRAHAM; FRYHLE, CRAIG B. *Química Orgânica, LTC*, 1(6). 1996.

SOUSA, M. L. e BIDOIA, E. D. (a). Electrolysis Applied for simulated textile effluents degradation containing Acid red 151 and Acid blue 40. *Water, Air, and Soil Pollution*, 225(12), p. 225:2234, 2014. DOI: 10.1007/s11270-014-2234-0.

SOUSA, M. L. e BIDOIA, E. D. (b). Impact of the Textile Dye Acid Blue 40 on the Periphyton of a Simulated Microecosystem. *Water, Air, & Soil Pollution*, 225(7), 6 p., 2014. DOI:10.1007/s11270-014-2025-7.

SOUSA, M. L.; MORAES, P. B.; LOPES, P. R. M.; MONTAGNOLLI, R. N.; BIDOIA, E. D. Photoelectrolytic system applied to remazol red brilliant degradation. *Water Science and Technology*, 63(4), p. 613-618, 2011. DOI:10.2166/wst.2011.208.

SOUZA, R. P.; FREITAS, T. K. F. S.; DOMINGUES, F. S.; PEZOTIA, O.; AMBROSIO, E.; FERRARI-LIMAC, A. M.; GARCIA, J. C. Photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub>, ZnO and Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> applied to degradation of textile wastewater. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 349, p. 9-17, 2016. DOI:10.1016/j.jphotochem.2016.06.013.

STUPAR, S. L.; GRGUR, B. N.; ONJIA, A. E.; MIJIN, D. Ž. Direct and Indirect Electrochemical Degradation of Acid Blue 111 Using IrOX Anode. *International Journal of Electrochemical Science*, 12, p. 8564 – 8577, 2017. DOI:10.20964/2017.09.44.

TANG, W. Z. e H, AN. Photocatalytic Degradation Kinetics And Mechanism Of Acid Blue 40 by TiO<sub>2</sub>/UV in aqueous solution. *Chemosphere* 31 (9), p. 4171-4183, 1995. DOI: 10.1016/0045-6535(95)80016-E.

TAVARES, M. G.; SANTOS, D. H. DA S.; TORRES, S. J. A.; PIMENTEL, W. R. O.; TONHOLO, J. E ZANTA, C. L. P. S. Efficiency and toxicity: comparison between the Fenton and electrochemical processes. *Water Science and Technology*, 74(5), p. 1143–1154, 2016. DOI:10.2166/wst.2016.278.

TILLEY, S. K. e FRY, R. C. Chapter 6 - Priority environmental contaminants: Understanding their sources of exposure, biological mechanisms, and impacts on health. In: *Systems Biology in Toxicology and Environmental Health*, p. 117- 169, 2015. DOI: 10.1016/B978-0-12-801564-3.00006-7.

VANHULLE, S.; TROVASLET, M.; ENAUD, E.; LUCAS, M.; TAGHAVI, S.; VAN DER LELIE, D.; VAN AKEN, B.; FORET, M.; ONDERWATER, R. C.; WESENBERG, D.; AGATHOS, S. N.; SCHNEIDER, Y. J.; CORBISIER, A. M. Decolorization, cytotoxicity, and genotoxicity reduction during a combined ozonation/fungal treatment of dye-contaminated wastewater. *Environmental Science & Technology*, 42(2), p. 584–589, 2008.

VIANA, S.B.A.; FERNANDES, P.D.; GHEYI, H.R.; SOARES, F.A.L.; CARNEIRO, P.T. Índices morfofisiológicos e de produção de alface sob estresse salino. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, v.8, p.23-30, 2004. DOI:10.1590/S1415-43662004000100004

VEIGA, L. F. e VITAL, N. Teste de toxicidade aguda com o microcrustáceo *Artemia* sp. In: NASCIMENTO, I. A.; SOUSA, E. C. P. M, NIPPER, M. *Métodos em Ecotoxicologia Marinha. Aplicações no Brasil*. Editora Artes Gráficas e Indústria Ltda., 2002.

VENTURA-CAMARGO, B. C. e MARIN-MORALES, M. A. Azo Dyes: Characterization and Toxicity– A Review. *Textiles and Light Industrial Science and Technology (TLIST)* 2 (2), p. 85-103, 2013.

VLEMINCKX, C., ARANY, J., HENDRICKX, B., & MOENS, W. Genotoxic effects of glycidyltrimethylammonium chloride. *Mutation Research/Genetic Toxicology*, 189(4), p. 387–394, 1987. doi:10.1016/0165-1218(87)90047-4

WANG, T Y e HUANG C Y. Improving forecasting performance by Employing the Taguchi method. *European Journal of Operational Research*, 176 (2), p. 1052-1065, 2007.

WHO - World Health Organization. *Guidelines for Drinking-Water Quality*. World Health Organization, Geneva, Switzerland, 4, 564 p. 2011. ISBN 978 92 4 154815 1.

YASEEN, D. A. e SCHOLZ, M. Textile dye wastewater characteristics and constituents of synthetic effluents: a critical review. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 16(2), p. 1193–1226, 2018. DOI:10.1007/s13762-018-2130-z.

ZANONI, M. V. B. e CARNEIRO, P. A. O Descarte dos corantes têxteis. *Ciência Hoje*, v. 29, n.174, p. 61-64, 2001.

ZHANG, W.; LIU, W.; ZHANG, J.; ZHAO, H.; ZHANG, Y.; QUAN, X.; JIN, Y. Characterisation of acute toxicity, genotoxicity and oxidative stress posed by textile effluent on zebrafish. *Journal of Environmental Sciences*, 24(11), p. 2019–2027, 2012. DOI:10.1016/s1001-0742(11)61030-9

ZHANG, F.; WANG, Y.; CHU, Y.; GAO, B.; YUE, Q.; YANG, Z.; LI, Q. Reduction of organic matter and trihalomethane formation potential in reclaimed water from treated municipal wastewater by coagulation and adsorption. *Chemical Engineering Journal*, 223, 696–703, 2013. DOI:10.1016/j.cej.2013.03.059.

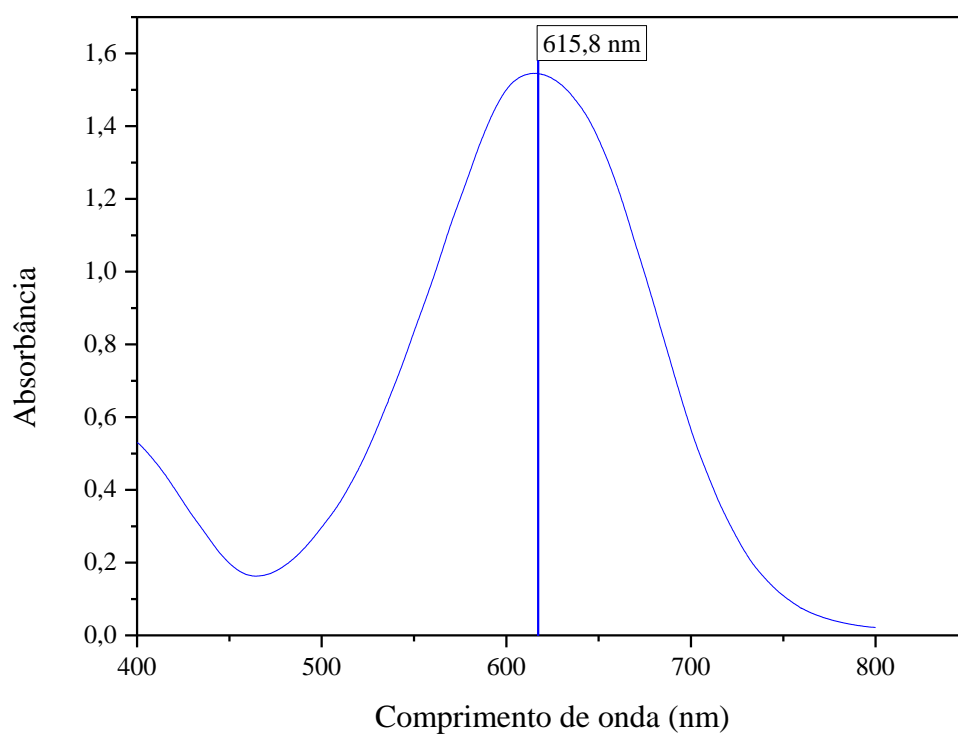
ZIMMERMANN, F. K.; KERN, R.; RASENBERGER, H. A Yeast Strain for Simultaneous Detection of Induced Mitotic Crossing Over, Mitotic Gene Conversion and Reverse Mutation. *Mutation Research*, 28, p. 381-388, 1975.

ZIMMERMANN F. K.; VON BORSTEL, R. C.; VON HALLE, E. S.; PARRY, J. M.; SIEBERT, D.; ZETTERBERG, G.; BARALE, R.; LOPRIENO, N. Testing of chemicals for genetic activity with *Saccharomyces cerevisiae*: a report of the U.S. environmental protection agency gene-tox program. *Mutation Research/Reviews in Genetic Toxicology*, 133(3), 199–244, 1984. DOI:10.1016/0165-1110(84)90017-4.

ZOULIAS, E.; VARKARAKI, ELLI.; LYMBEROPOULOS, N.; CHRISTODOULOU, C.; KARAGIORGIS, G. A Review on Water Electrolysis. *The Cyprus Journal of Science and Technology*, 4, p. 41-71, 2004.

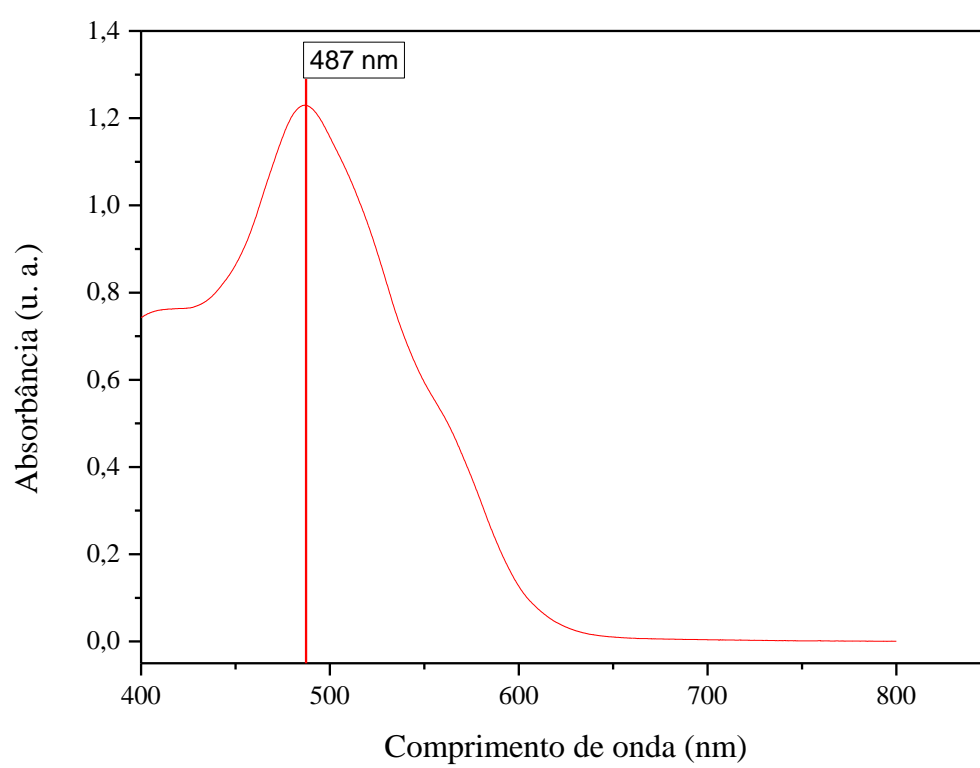
## ANEXOS

**Anexo 1** – Espectro na faixa do visível, intervalo entre 400 e 800 nm, para solução contendo  $0,1 \text{ g L}^{-1}$  do corante Acid blue 40



Fonte: Elaborado pelo autor.

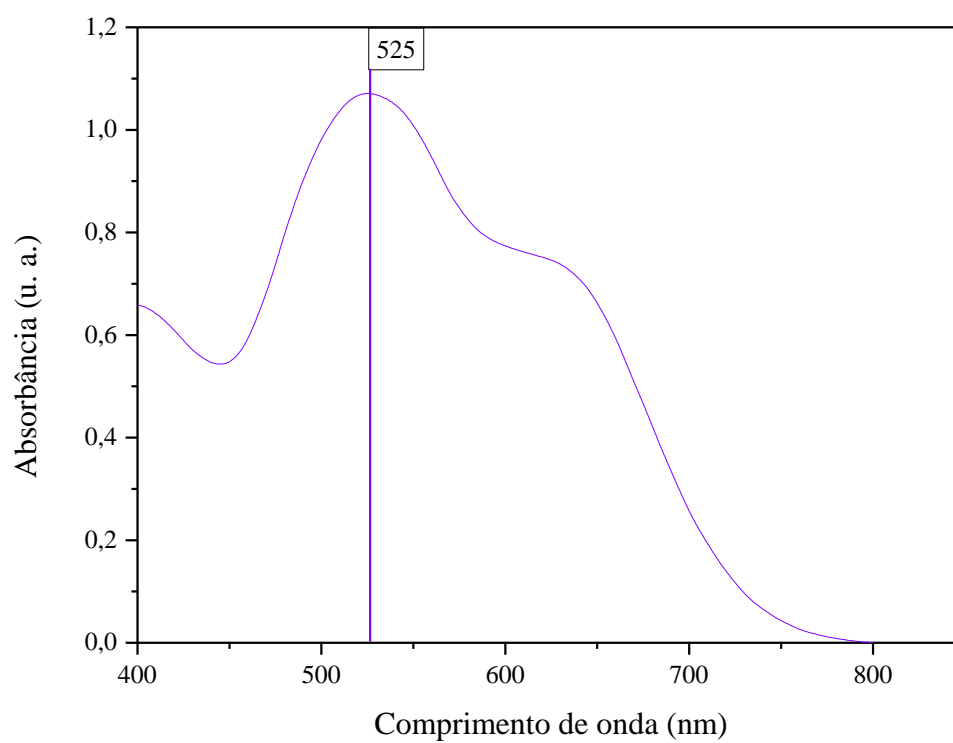
**Anexo 2** – Espectro na faixa do visível, intervalo entre 400 e 800 nm, para solução com pH 2,0, contendo 0,1 g L<sup>-1</sup> do corante Acid red 151



Fonte: Elaborado pelo autor.



**Anexo 3** – Espectro na faixa do visível, intervalo entre 400 e 800 nm, para solução contendo  $0,1 \text{ g L}^{-1}$  da mistura dos corantes Acid blue 40 e Acid red 151



Fonte: Elaborado pelo autor.

**Anexo 4** - Soluções padrão de clorofórmio e área integrada

---

Clorofórmio (mg L <sup>-1</sup> )	Área Integrada
2	48851
4	102562
6	154446
8	215078
10	246700

---

Fonte: Elaborado pelo autor.

**Anexo 5** - Demanda química de oxigênio, demanda bioquímica de oxigênio e índice de biodegradabilidade para o efluente simulado contendo o corante Acid Blue 40

Amostras	Demanda química de oxigênio (mgO <sub>2</sub> L <sup>-1</sup> )	Demanda bioquímica de oxigênio (mgO <sub>2</sub> L <sup>-1</sup> )	Índice de biodegradabilidade
0	95,00	33,42	0,35
1	93,13	36,24	0,39
2	91,88	37,28	0,41
3	87,50	38,57	0,44
4	84,38	40,59	0,48
5	82,50	40,61	0,49
6	79,38	40,63	0,51
7	77,50	45,48	0,59
8	76,25	47,21	0,62
9	76,88	47,48	0,62
10	76,25	48,20	0,63
11	76,25	47,87	0,63
12	74,38	49,07	0,66
13	73,13	51,62	0,71
14	71,88	52,52	0,73
15	68,75	52,00	0,76

Fonte: Elaborado pelo autor.

**Anexo 6** - Demanda química de oxigênio, demanda bioquímica de oxigênio e índice de biodegradabilidade para o efluente simulado contendo o corante Acid Red 151

Amostras	Demanda química de oxigênio (mgO <sub>2</sub> L <sup>-1</sup> )	Demanda bioquímica de oxigênio (mgO <sub>2</sub> L <sup>-1</sup> )	Índice de biodegradabilidade
0	83,13	0,90	0,01
1	80,63	4,50	0,06
2	77,50	5,58	0,07
3	75,63	5,49	0,07
4	75,00	7,25	0,10
5	75,00	8,90	0,12
6	71,88	9,29	0,13
7	63,13	8,91	0,14
8	60,00	13,37	0,22
9	57,50	17,70	0,31
10	52,50	28,24	0,54
11	45,63	29,42	0,64
12	43,75	29,89	0,68
13	43,13	29,91	0,69
14	41,25	29,03	0,70
15	38,75	29,74	0,77

Fonte: Elaborado pelo autor.

**Anexo 7 - Demanda química de oxigênio, demanda bioquímica de oxigênio e índice de biodegradabilidade para o efluente simulado misto**

Amostras	Demanda química de oxigênio (mgO <sub>2</sub> L <sup>-1</sup> )	Demanda bioquímica de oxigênio (mgO <sub>2</sub> L <sup>-1</sup> )	Índice de biodegradabilidade
0	88,00	3,66	0,04
1	84,66	4,55	0,05
2	79,99	6,22	0,08
3	74,34	7,55	0,10
4	71,52	6,32	0,09
5	68,51	9,51	0,14
6	66,25	16,58	0,25
7	61,22	19,65	0,32
8	54,62	22,33	0,41
9	49,58	29,25	0,59
10	46,33	28,66	0,62
11	44,26	32,69	0,74
12	41,65	30,55	0,73
13	39,63	31,25	0,79
14	41,25	33,26	0,81
15	38,67	31,62	0,82

Fonte: Elaborado pelo autor.

**Anexo 8** – Testes de sensibilidade com a semente *L. sativa* para os corantes Acid blue 40 e Acid red 151.  
 Marca: ISLA. Lote: 112540-010.

Acid blue 40		Acid red 151	
Concentração (g L <sup>-1</sup> )	Índice de germinação (%)	Concentração (g L <sup>-1</sup> )	Índice de germinação (%)
0,20	68,56 ± 5,40	0,20	62,00 ± 3,20
0,40	47,51 ± 3,56	0,40	45,62 ± 2,54
0,60	34,65 ± 4,84	0,60	32,55 ± 3,95
0,80	27,65 ± 6,21	0,80	25,61 ± 1,54
1,00	21,54 ± 4,98	1,00	15,63 ± 2,21

Fonte: Elaborado pelo autor.

**Anexo 9** – Testes de sensibilidade com a semente *E. sativa* para os corantes Acid blue 40 e Acid red 151.  
 Marca: ISLA. Lote: 116177-003.

Acid blue 40		Acid red 151	
Concentração (g L <sup>-1</sup> )	Índice de germinação (%)	Concentração (g L <sup>-1</sup> )	Índice de germinação (%)
0,20	78,98 ± 3,50	0,20	85,65 ± 2,51
0,40	58,69 ± 4,21	0,40	65,32 ± 2,98
0,60	37,85 ± 2,45	0,60	45,61 ± 1,57
0,80	29,65 ± 3,54	0,80	34,69 ± 2,69
1,00	20,64 ± 6,21	1,00	26,14 ± 3,12

Fonte: Elaborado pelo autor.

**Anexo 10** – Análise estatística do teste de toxicidade com semente de alface através do método de Kruskal-Wallis para o tratamento eletrolítico do efluente simulado contendo o corante Acid blue 40

	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
0	-	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
1	<0,05	-	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
2	<0,05	<0,05	-	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	<0,05	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.
3	<0,05	<0,05	n.s.	-	n.s.	n.s.	n.s.	<0,05	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.
4	<0,05	<0,05	n.s.	n.s.	-	n.s.	n.s.	<0,05	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.
5	<0,05	<0,05	n.s.	n.s.	n.s.	-	n.s.	<0,05	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.
6	<0,05	<0,05	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	-	<0,05	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.
7	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	-	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
8	<0,05	<0,05	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	<0,05	-	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.
9	<0,05	<0,05	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	<0,05	n.s.	-	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.
10	<0,05	<0,05	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	<0,05	n.s.	n.s.	-	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.
11	<0,05	<0,05	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	<0,05	n.s.	n.s.	n.s.	-	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.
12	<0,05	<0,05	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	<0,05	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	-	n.s.	n.s.	n.s.
13	<0,05	<0,05	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	<0,05	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	-	n.s.	n.s.
14	<0,05	<0,05	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	<0,05	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	-	n.s.
15	<0,05	<0,05	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	<0,05	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	-

\*n.s. = não significativo. p-valor <0,05 = diferença significativa. Fonte: Elaborado pelo autor.

**Anexo 11** – Análise estatística do teste de toxicidade com semente de alface através do método de Kruskal-Wallis para o tratamento eletrolítico do efluente simulado contendo o corante Acid red 151

	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
0	-	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.
1	n.s.	-	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.
2	n.s.	n.s.	-	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.
3	n.s.	n.s.	n.s.	-	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.
4	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	-	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.
5	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	-	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.
6	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	-	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.
7	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	-	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.
8	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	-	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.
9	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	-	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.
10	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	-	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.
11	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	-	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.
12	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	-	n.s.	n.s.	n.s.
13	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	-	n.s.	n.s.
14	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	-	n.s.
15	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	-

\*n.s. = não significativo. p-valor <0,05 = diferença significativa. Fonte: Elaborado pelo autor.



**Anexo 12** – Análise estatística do teste de toxicidade com semente de alface através do método de Kruskal-Wallis para o tratamento eletrolítico do efluente simulado contendo o corante misto

	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
0	-	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.
1	n.s.	-	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.
2	n.s.	n.s.	-	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.
3	n.s.	n.s.	n.s.	-	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.
4	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	-	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.
5	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	-	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.
6	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	-	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.
7	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	-	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.
8	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	-	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.
9	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	-	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.
10	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	-	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.
11	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	-	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.
12	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	-	n.s.	n.s.	n.s.
13	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	-	n.s.	n.s.
14	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	-	n.s.
15	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	-

\*n.s. = não significativo. p-valor <0,05 = diferença significativa. Fonte: Elaborado pelo autor.

**Anexo 13** – Análise estatística do teste de toxicidade com semente de rúcula através do método de Kruskal-Wallis para o tratamento eletrolítico do efluente simulado contendo o corante Acid blue 40

	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
0	-	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	<0,05	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	<0,05	n.s.	n.s.	n.s.
1	n.s.	-	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	<0,05	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	<0,05	n.s.	n.s.	n.s.
2	n.s.	n.s.	-	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	<0,05	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	<0,05	n.s.	n.s.	n.s.
3	n.s.	n.s.	n.s.	-	n.s.	n.s.	n.s.	<0,05	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	<0,05	n.s.	n.s.	n.s.
4	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	-	n.s.	n.s.	<0,05	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	<0,05	n.s.	n.s.	n.s.
5	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	-	n.s.	<0,05	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	<0,05	n.s.	n.s.	n.s.
6	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	-	<0,05	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	<0,05	n.s.	n.s.	n.s.
7	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	-	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
8	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	<0,05	-	n.s.	n.s.	n.s.	<0,05	n.s.	n.s.	n.s.
9	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	<0,05	n.s.	-	n.s.	n.s.	<0,05	n.s.	n.s.	n.s.
10	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	<0,05	n.s.	n.s.	-	n.s.	<0,05	n.s.	n.s.	n.s.
11	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	<0,05	n.s.	n.s.	n.s.	-	<0,05	n.s.	n.s.	n.s.
12	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	-	<0,05	<0,05	<0,05
13	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	<0,05	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	<0,05	-	n.s.	n.s.
14	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	<0,05	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	<0,05	n.s.	-	n.s.
15	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	<0,05	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	<0,05	n.s.	n.s.	-

\*n.s. = não significativo. p-valor <0,05 = diferença significativa. Fonte: Elaborado pelo autor.

**Anexo 14** – Análise estatística do teste de toxicidade com semente de rúcula através do método de Kruskal-Wallis para o tratamento eletrolítico do efluente simulado contendo o corante Acid red 151

	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
0	-	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.
1	n.s.	-	n.s.	n.s.	n.s.	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.
2	n.s.	n.s.	-	n.s.	n.s.	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.
3	n.s.	n.s.	n.s.	-	n.s.	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.
4	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	-	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.
5	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	-	n.s.	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
6	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	-	n.s.	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
7	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	-	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
8	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	-	n.s.	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
9	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	<0,05	<0,05	<0,05	n.s.	-	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.
10	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	n.s.	-	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.
11	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	n.s.	n.s.	-	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.
12	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	n.s.	n.s.	n.s.	-	n.s.	n.s.	n.s.
13	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	-	n.s.	n.s.
14	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	-	n.s.
15	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	-

\*n.s. = não significativo. p-valor <0,05 = diferença significativa. Fonte: Elaborado pelo autor.

**Anexo 15** – Análise estatística do teste de toxicidade com semente de rúcula através do método de Kruskal-Wallis para o tratamento eletrolítico do efluente simulado contendo o corante misto

	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
0	-	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.
1	n.s.	-	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.
2	n.s.	n.s.	-	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.
3	<0,05	<0,05	<0,05	-	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
4	<0,05	<0,05	<0,05	n.s.	-	n.s.	n.s.	n.s.	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
5	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	n.s.	-	n.s.	n.s.	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
6	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	n.s.	n.s.	-	n.s.	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
7	<0,05	<0,05	<0,05	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	-	n.s.	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
8	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	<0,05	<0,05	n.s.	-	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.
9	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	<0,05	<0,05	<0,05	n.s.	n.s.	-	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.
10	n.s.	n.s.	n.s.	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	n.s.	n.s.	-	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.
11	n.s.	n.s.	n.s.	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	n.s.	n.s.	n.s.	-	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.
12	n.s.	n.s.	n.s.	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	-	n.s.	n.s.	n.s.
13	n.s.	n.s.	n.s.	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	-	n.s.	n.s.
14	n.s.	n.s.	n.s.	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	-	n.s.
15	n.s.	n.s.	n.s.	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	-

\*n.s. = não significativo. p-valor <0,05 = diferença significativa. Fonte: Elaborado pelo autor.

**Anexo 16:** Análise estatística do teste de toxicidade com *A. salina* através do método de Kruskal-Wallis para o tratamento eletrolítico do efluente simulado contendo o corante Acid blue 40

	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
0	-	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	<0,05	<0,05	n.s.	<0,05	<0,05	n.s.	n.s.	n.s.
1	n.s.	-	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	<0,05	<0,05	n.s.	<0,05	<0,05	n.s.	n.s.	n.s.
2	n.s.	n.s.	-	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	<0,05	<0,05	n.s.	<0,05	<0,05	n.s.	n.s.	n.s.
3	n.s.	n.s.	n.s.	-	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	<0,05	<0,05	n.s.	<0,05	<0,05	n.s.	n.s.	n.s.
4	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	-	n.s.	n.s.	n.s.	<0,05	<0,05	n.s.	<0,05	<0,05	n.s.	n.s.	n.s.
5	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	-	n.s.	n.s.	<0,05	<0,05	n.s.	<0,05	<0,05	n.s.	n.s.	n.s.
6	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	-	n.s.	<0,05	<0,05	n.s.	<0,05	<0,05	n.s.	n.s.	n.s.
7	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	-	<0,05	n.s.	n.s.	<0,05	<0,05	n.s.	n.s.	n.s.
8	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	n.s.	-	n.s.	n.s.	n.s.	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
9	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	n.s.	n.s.	-	n.s.	n.s.	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
10	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	n.s.	n.s.	-	n.s.	<0,05	n.s.	n.s.	n.s.
11	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	n.s.	<0,05	n.s.	-	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.
12	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	n.s.	-	n.s.	n.s.	n.s.
13	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	<0,05	<0,05	n.s.	n.s.	n.s.	-	n.s.	n.s.
14	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	<0,05	<0,05	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	-	n.s.
15	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	<0,05	<0,05	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	-

\*n.s. = não significativo. p-valor <0,05 = diferença significativa. Fonte: Elaborado pelo autor.

**Anexo 17** – Análise estatística do teste de toxicidade com *A. salina* através do método de Kruskal-Wallis para o tratamento eletrolítico do efluente simulado contendo o corante Acid red 151

	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
0	-	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.
1	n.s.	-	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.
2	n.s.	n.s.	-	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.
3	n.s.	n.s.	n.s.	-	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.
4	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	-	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.
5	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	-	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.
6	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	-	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.
7	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	-	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.
8	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	-	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.
9	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	-	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.
10	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	-	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.
11	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	-	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.
12	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	-	n.s.	n.s.	n.s.
13	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	-	n.s.	n.s.
14	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	-	n.s.
15	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	-

\*n.s. = não significativo. p-valor <0,05 = diferença significativa. Fonte: Elaborado pelo autor.

**Anexo 18** – Análise estatística do teste de toxicidade com *A. salina* através do método de Kruskal-Wallis para o tratamento eletrolítico do efluente simulado misto

	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
0	-	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.
1	n.s.	-	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.
2	n.s.	n.s.	-	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.
3	n.s.	n.s.	n.s.	-	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.
4	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	-	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.
5	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	-	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.
6	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	-	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.
7	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	-	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.
8	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	-	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.
9	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	-	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.
10	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	-	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.
11	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	-	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.
12	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	-	n.s.	n.s.	n.s.
13	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	-	n.s.	n.s.
14	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	-	n.s.
15	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	-

\*n.s. = não significativo. p-valor <0,05 = diferença significativa. Fonte: Elaborado pelo autor.