

Trabalho de Formatura

Curso de Graduação em Engenharia Ambiental

**DEGRADAÇÃO DO CORANTE ACID BLUE 40 VIA TRATAMENTO
ELETROLÍTICO ASSOCIADO A BIOENSAIOS DE ECOTOXICIDADE**

Caroline de Souza Ferraz

Prof. Dr. Ederio Dino Bidoia (orientador)

Dr. José Rubens Moraes Júnior (co-orientador)

Rio Claro (SP)
2019

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
Instituto de Geociências e Ciências Exatas
Câmpus de Rio Claro

CAROLINE DE SOUZA FERRAZ

DEGRADAÇÃO DO CORANTE ACID BLUE 40 VIA TRATAMENTO
ELETROLÍTICO ASSOCIADO A BIOENSAIOS DE ECOTOXICIDADE

Trabalho de Formatura apresentado ao
Instituto de Geociências e Ciências Exatas -
Câmpus de Rio Claro, da Universidade
Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho,
para obtenção do grau de Engenheiro
Ambiental.

Rio Claro - SP
2019

CAROLINE DE SOUZA FERRAZ

**DEGRADAÇÃO DO CORANTE ACID BLUE 40 VIA
TRATAMENTO ELETROLÍTICO ASSOCIADO A BIOENSAIOS
DE ECOTOXICIDADE**

Trabalho de Formatura
apresentado ao Instituto de Geociências
e Ciências Exatas - Câmpus de Rio
Claro, da Universidade Estadual
Paulista Júlio de Mesquita Filho, para
obtenção do grau de Engenheiro
Ambiental.

Comissão Examinadora

José Rubens Moraes Júnior (co-orientador)

Renato Nallin Montagnolli

Jaqueline Cruz Matos

Rio Claro, 12 de novembro de 2019.

Assinatura do(a) aluno(a)

Assinatura do orientador

AGRADECIMENTOS

Nesse último ano letivo de graduação precisei de mais ajuda e suporte do que imaginava, então tenho muitas pessoas a agradecer por ter concluído este trabalho. Inicialmente aos meus pais, Edelia de Souza Ferraz e Biron Ferraz Lopes, que sempre confiaram em mim e fizeram e fazem de tudo para que eu possa alcançar meus objetivos e sonhos, que sem eles já teria desistido em algum outro ponto desta jornada.

As minhas irmãs, Caiá Indira e Fernanda Ferraz, por serem minhas eternas companheiras de vida e dividirem as alegrias e dores desta comigo.

Agradeço também a um dos meus maiores entusiastas, Leonardo Tibana, por ter me ajudado e me acompanhado de perto nestes turbulentos meses de finalização deste ciclo. Com certeza sua presença foi essencial para este trabalho e tornou tudo mais agradável, obrigada pela companhia.

Agradeço ao meu orientador Prof. Dr. Ederio Dino Bidoia por ter me recebido e permitido que me desenvolvesse no laboratório Multidisciplinar no Departamento de Bioquímica da UNESP de Rio Claro – SP.

Ao meu co-orientador Dr. José Rubens Moraes Júnior, agradeço por ter me auxiliado e me guiado neste meu início no mundo da pesquisa científica. Obrigada por todo o conhecimento, além do técnico, que me foi passado.

A Prof. Dra. Dejanira de Franceschi de Angelis que concedeu a permissão para utilizar os equipamentos do Laboratório de Toxicidade de Águas do Departamento de Bioquímica da UNESP de Rio Claro – SP. E ao técnico Márcio por me auxiliar quando precisei.

Agradeço às minhas amigas com as quais pude contar e dividir sentimentos: Letícia Alaniz, Giulia Silveira, Beathriz Cocco e Maria Laís Crispim.

RESUMO

A indústria têxtil tem como uma das principais etapas na produção o processo de tingimento, este é crucial para a beleza e qualidade da cor da peça. Nesta etapa, a o uso da água é imprescindível gerando em seu fim um efluente residual colorido com diversos compostos potencialmente tóxicos para a vida aquática. Neste estudo, investigou-se o tratamento eletrolítico utilizando eletrodo de titânio recoberto por titânio/rutênio (70%TiO₂/30%RuO₂) com área de 40 cm² em um sistema de recirculação visando a degradação do corante Acid Blue 40, verificando os efeitos dos parâmetros operacionais: concentração do eletrólito, concentração do corante e tempo de tratamento na remoção da cor. Para otimizar o tratamento eletroquímico, foi realizado um planejamento experimental utilizando o projeto de superfície de resposta Box-Behnken (BBD) gerando uma configuração otimizada com um valor teórico próximo ao valor de remoção experimental real, que foi de 24%. O valor de DQO deste tratamento otimizado apresentou aumento durante o tempo de tratamento gerando a hipótese de produção de interferentes por meio da produção de persulfato e consequentemente de peróxido de hidrogênio. A DBO se apresentou com pouca variação tendo uma leve redução podendo indicar mineralização de componentes orgânicos. Os testes ecotoxicológicos realizados com semente de alface (*Lactuca sativa*) e microcrustáceo (*Artemia salina*) não indicaram toxicidade para todos os tempos de tratamento.

Palavras-chave: Processos oxidativos avançados. Degradação de corantes têxteis. Acid blue 40. *Lactuca sativa*. *Artemia salina*.

ABSTRACT

Dyeing is one of the most important steps in the textile industry. It is crucial to add value and beauty to the cloth. To dye cloth, it is indispensable to use water, which produces wastewater that is potentially toxic to the aquatic life. This study investigated an electrolytic treatment utilizing a titanium electrode of 40 cm² covered in an alloy (titanium/ruthenium – 70%TiO₂/30%RuO₂) analyzing the removal of the Acid Blue 40 dye checking the variables: supporting electrolyte concentration, dye concentration and duration of treatment. To optimize the treatment an experimental design was drawn using the Box-Behnken Design (BBD) generating an optimized configuration with an actual experimental removal value close to the theoretical value (24%). The COD value of this optimized treatment showed an increase during the treatment time leading to the hypothesis of the production of persulfate and hydrogen peroxide which interfere with the results. The BOD results presented little variation with a slight reduction and may indicate mineralization of organic matter. Ecotoxicological tests performed with lettuce (*Lactuca sativa*) and microcrustaceans (*Artemia salina*) did not indicate toxicity for all treatment samples.

Keywords: Advanced Oxidative Processes. Degradation of textile dyes. Acid blue 40.
Lactuca sativa Artemia salina.

LISTA DE ABREVIações

BBD - Box-Behnken

DQO - demanda química de oxigênio

DBO - demanda bioquímica de oxigênio

DSA - *Dimensionally Stable Anode* – Ânodo Dimensionalmente Estável

R^2 - coeficiente de determinação

RSM - *Response Surface Methodology* – metodologia de superfície de resposta

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Corante Acid blue 40 com destaque para a antraquinona.....	13
Figura 2 - Espectro do corante Acid Blue 40 com pico de absorbância em 615 nm.....	19
Figura 3 - Absorbância em função da concentração para o corante Acid blue 40 a 615,5 nm. ...	20
Figura 4 - Esquema experimental com reator eletrolítico em destaque onde: (A) reservatório, (B) bomba hidráulica, (C) reator eletrolítico e (D) rotâmetro.	21
Figura 5 - Relação dos valores teóricos, última coluna da Tabela 3, e valores observados, penúltima coluna da Tabela 3, de remoção de cor (%).	29
Figura 6 - Superfície de resposta sobre o efeito da concentração de sulfato de sódio (A), concentração do corante (B) e tempo de tratamento (C) para a remoção de cor (%) do tratamento eletrolítico para o efluente simulado contendo o corante Acid blue.	32
Figura 7 - Remoção da cor (%) do efluente simulado contendo o corante Acid blue 40 durante tratamento eletrolítico nas condições otimizadas de concentração do eletrólito (0,15M), concentração do Acid Blue 40 (0,005 g.L-1) e tempo (25 min).....	33
Figura 8 – Variação da concentração de DQO ao longo do tempo de tratamento eletrolítico otimizado do efluente simulado contendo Acid Blue 40.....	35
Figura 9 - Variação da concentração de DBO ao longo do tempo de tratamento eletrolítico otimizado do efluente simulado contendo Acid Blue 40.....	37
Figura 10 – 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.	39
Figura 11 - Comparação do teste de ecotoxicidade com Lactuca sativa entre os tempos de tratamento eletrolítico otimizado para o efluente simulado contendo o corante Acid blue 40.	40

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Especificações das variáveis independentes do planejamento experimental para análise de superfície de resposta (Box-Behnken).....	22
Tabela 2 - Matriz do planejamento experimental para análise de superfície de resposta (Box-Behnken) para o tratamento eletrolítico do efluente simulado contendo corante Acid blue 40....	23
Tabela 3 - 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.....	28
Tabela 4 – Análise de variância (ANOVA).....	30
Tabela 5 - Parâmetros otimizados pela superfície de resposta para o processo eletrolítico do efluente simulado.....	33

SUMÁRIO

1. Introdução.....	9
2. Objetivos.....	11
2.1 Objetivo Geral	11
2.2 Objetivos Específicos	11
3. Revisão Bibliográfica	12
3.1 Corantes têxteis	12
3.1.2 Acid Blue 40.....	13
3.2. Processo eletrolítico.....	14
3.3 Planejamento experimental.....	15
3.4 Ecotoxicologia.....	16
4. Metodologia.....	18
4.1 Efluente Simulado	18
4.2 Equação de absorbância em função da concentração do corante	18
4.3 Tratamento eletrolítico	20
4.4 Planejamento experimental.....	21
4.5 Análise de demanda química de oxigênio (DQO).....	23
4.6 Análise de demanda bioquímica de oxigênio (DBO ₅)	24
4.8 Bioensaio com sementes de alface (<i>L. sativa</i>).....	26
4.9 Bioensaio com microcrustáceo <i>A. salina</i>	26
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	28
5.1 Planejamento Experimental.....	28
5.1.2 Configuração do tratamento eletrolítico otimizado	33
5.2 Verificação de DQO e DBO	35
5.2.1 DQO	35
5. 2. 2 DBO.....	37
5.3 Testes de Ecotoxicidade	38
5.3.1 Teste com <i>A. salina</i>	38

5.3.2 Teste com Alface	39
6. CONCLUSÃO.....	42
REFERÊNCIAS	43

1. INTRODUÇÃO

A cor é ao mesmo tempo um fenômeno físico, sensorial, psicológico e cultural. As reações que as cores causam às pessoas não resultam apenas da visão e sensação em si, mas, principalmente da interpretação de um significado atribuído a essa cor. No vestuário, a cor foi historicamente utilizada para identificar e distinguir classes e grupos sociais, bem como posições hierárquicas dos indivíduos dentro desses grupos (PEREIRA, 2011). A indústria têxtil tem assim um significado importante nas dimensões social, cultural, econômica e política a ponto de influenciar costumes e tendências com consequências no modo de vida em diferentes épocas (FUJITA; JORENTE, 2015). Dentro desta indústria, o processo de tingimento é um dos fatores fundamentais no sucesso comercial dos produtos têxteis. Nesta etapa da produção, a água é um recurso estratégico.

Diversos autores (DELLAMATRICE *et al.*, 2017; ROBINSON, 2001) destacam o consumo de água e a geração de efluentes com elevada carga orgânica e de corantes, como os principais impactos ambientais da indústria têxtil. Dimensionando esta questão, a produção mundial de corantes é estimada em mais de 800.000 toneladas ao ano, esse corante é utilizado nos processos de tingimento onde entre 10 a 15% do corante total usado são eliminados como efluentes devido à não fixação na fibra (BAUMER *et al.*, 2018; MENDES, 2019). Esses corantes podem ser mutagênicos e carcinogênicos que representam riscos para vários ecossistemas, agricultura e saúde humana e animal (KHANDARE; GOVINDWAR, 2015). Portanto, o tratamento dessas águas residuais torna-se crucial, e devido à ineficiência do tratamento biológico convencional destes efluentes, muitos estudos buscando alternativas ao tratamento de efluentes têxteis foram propostos, como: eletrólise (MORAES; BIDOIA, 2015), fotocatalise (BELLIDO, 2019), processos microbiológicos de degradação (PAZ *et al.*, 2017), adsorção (SILVA *et al.*, 2017) e coagulação (MAURO, 2016).

Os Processos Oxidativos Avançados (POAs) são um conjunto de tratamentos químicos planejados para remover resíduos orgânicos e inorgânicos da água por oxidação da hidroxila radical ($\text{OH}^\bullet$). Essas espécies reativas são potentes oxidantes que podem reagir com qualquer poluente dissolvido em água, tornando este tipo de tratamento altamente eficaz para a remoção de diversos compostos (THANAVEL, 2019). Sendo assim, através de processos eletroquímicos,

poluentes podem ser removidos pela oxidação/redução direta ou indireta sem a necessidade de alimentação contínua de produtos químicos óxido-redutivos. Além disso, a seleção minuciosa de diversos processos eletroquímicos possibilita a prevenção de geração de produtos pós-tratamento que em muitos casos acabam sendo tratados como efluentes (ÜTTNER; GALLA; SCHMIEDER, 2000).

Neste estudo, investigou-se o processo eletrolítico para degradação do corante Acid Blue 40, considerando os efeitos dos parâmetros operacionais: concentração do eletrólito, concentração do corante e tempo de tratamento na remoção da cor. Para otimizar as condições de tratamento eletroquímico, foi utilizado o projeto Box-Behnken (BBD), um tipo de metodologia de superfície de resposta (RSM). Também foram realizados bioensaios com semente de alface (*Lactuca sativa*) e microcrustáceo (*Artemia salina*) para estudo de possíveis impactos ecotoxicológicos ao meio ambiente.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

O objetivo deste projeto consiste na análise da eficiência da oxidação eletrolítica direta no tratamento de efluente simulado contendo corante têxtil Acid Blue 40 e sulfato de sódio (Na_2SO_4) como eletrólito suporte, associado bioensaios de toxicidade.

2.2 Objetivos Específicos

Os objetivos específicos são:

- Otimizar o processo eletrolítico por meio de planejamento experimental de maneira a proporcionar a maximização da remoção de cor;
- Avaliar a degradação de compostos orgânicos no tratamento eletrolítico otimizado, por meio de análises da DQO e DBO;
- Verificar a toxicidade do tratamento eletrolítico otimizado por meio de análises ecotoxicológicas com sementes de alface (*Lactuca sativa*) e com o microcrustáceo (*Artemia salina*).

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Corantes têxteis

Os corantes têxteis são uma mistura de compostos orgânicos com estruturas moleculares complexas, característica que proporciona a esta molécula estabilidade e, por consequência, uma difícil biodegradabilidade (SOUZA; ROSADO, 2009). Os corantes podem ser classificados de acordo com o método de fixação à fibra têxtil (reativos, diretos, ácidos, dispersivos, etc) ou de acordo com a sua estrutura química, podendo ser subdivididos conforme o grupo químico funcional: nitrofenol, nitrosofenol, azo, trifenilmetano, antraquinona, ftalocianina, vinilsulfônico, piridina e triazina (GUARATINI; ZANONI, 2000). Azo, antraquinona e índigo são os principais cromóforos encontrados nos corantes comerciais, sendo os azocorantes os líderes, compondo cerca de 60% dos corantes atualmente utilizados (KUNZ *et al.*, 2002; GHODBANE; HAMDAOUI, 2009).

Os corantes apresentam alguns componentes principais na sua estrutura: o grupo cromóforo, responsável pela cor que absorve a luz produzindo a sensação de diferentes tonalidades, grupamentos denominados auxocromos (amino, hidroxilas, carboxilas) que são responsáveis por definir a intensidade ou brilho das cores e o grupo funcional que permite a fixação nas fibras dos tecidos (ROYES, 2008; FERREIRA, 2019).

Um bom tingimento e fixação do corante à fibra são feitos por meio de reações químicas da simples insolubilização do corante durante a fase de montagem e fixação. Junto ao corante, também são adicionados outros compostos à mistura para auxiliar a fixação do corante ao tecido desejado. Diversos sais minerais são utilizados, e suas concentrações podem variar de acordo com o tecido a ser tingido e o tipo de corante utilizado. Invariavelmente, todo processo de tintura envolve como operação final uma etapa de lavagem em banhos correntes para retirada do excesso de corante original ou não fixado (MORAES JÚNIOR, 2015).

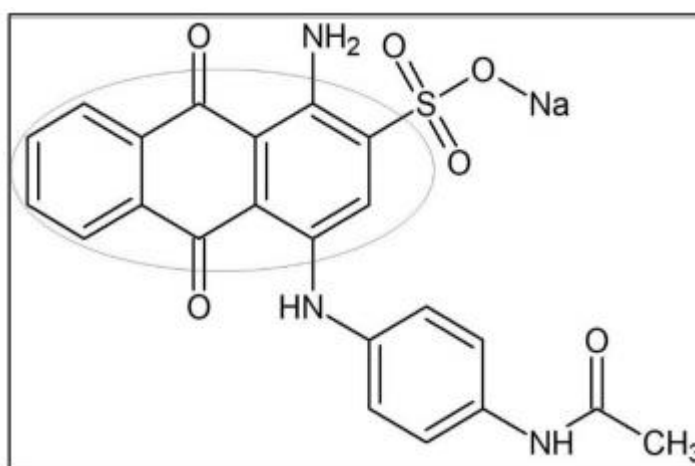
Comercialmente, existe uma infinidade de corantes disponíveis no mercado, e para melhor organização existe um sistema de nomenclatura para corantes adotado pela *Color Index International*, o banco de dados referência de corantes. Este método estabelece a nomenclatura da

seguinte forma: nome genérico fornecido de acordo com o método de aplicação, sua tonalidade e um número de série relacionado à ordem cronológica em que o corante foi registrado no Índice de Cores. Por exemplo, o corante utilizado neste estudo chama-se Acid Blue 40, sendo que Acid é a classe de corante, Blue (azul) é a matriz e 40 é o número cronológico em que esse corante específico foi registrado.

3.1.2 Acid Blue 40

Na Figura 1 pode-se observar a estrutura do corante têxtil Acid Blue 40 onde está destacada a presença de antraquinona.

Figura 1 – Corante Acid blue 40 com destaque para a antraquinona



Fonte: Sigma-Aldrich.

Os corantes antraquinona foram desenvolvidos a partir da estrutura da 9,10-antraquinona, a qual sem substituições possui cor amarela clara. Dessa forma, a cor será definida a partir do número e tipos de substituições presentes na substância (DOZSA; ROSSO, 2016). De um modo geral, o grupo antraquinona e seus derivados são reduzidos à hidroquinona correspondente levando a descoloração destas soluções, enquanto a oxidação do corante ocorre em grupos auxocrômicos presentes na estrutura (BERGAMINI; OLIVEIRA; ZANONI, 2005).

Utilizando-se da classificação por tipo de fixação, o corante Acid Blue 40 é categorizado como corante ácido devido a sua produção em meio ácido (pH entre 2,0 e 6,0). Este é o tipo mais

utilizado para tingir tecidos a base de fibras protéicas, pois altos valores de pH podem desnaturar proteínas (MORAES JÚNIOR, 2019).

O Acid Blue 40 já foi utilizado em diversos estudos. Moraes *et al.* (2007) realizou tratamento eletroquímico e eletroquímico foto-assistido com efluente sintético contendo Acid Blue 40 e um efluente real contendo o mesmo corante. Para o tratamento eletroquímico foi removida 80% da cor do efluente sintético e 78% do efluente real. Já o tratamento fotoquímico, removeu 90% da cor do efluente sintético e 85% no efluente real. Khosropour, Rezaei e Ensafi (2019) desenvolveu eletrodos de nanotubos de carbono multifacetados como sensor voltamétrico para detecção de baixas concentrações do corante Acid Blue 40, tendo obtidos resultados na detecção de concentrações entre 0,08 – 50,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$.

3.2. Processo eletrolítico

Os processos de oxidação são baseados na geração de espécies reativas, como o radical hidroxila ($\text{OH}^\bullet$). Esses radicais são altamente reativos, não seletivos e podem ser usados para degradar uma ampla gama de poluentes orgânicos. O $\text{OH}^\bullet$ radical é instável e deve ser continuamente gerado *in situ*, o potencial de redução de alto padrão do radical hidroxila permite a oxidação de uma grande variedade de compostos orgânicos em CO_2 , H_2O e íons inorgânicos ou substâncias menos tóxicas e de fácil degradação por tecnologias comuns. Os radicais hidroxila podem ser produzidos por diversos processos avançados de oxidação e sistemas heterogêneos e homogêneos, divididos em dois grupos: processos não fotoquímicos, como o processo de Fenton, ozonização, sonólise e oxidação eletroquímica, e processos fotoquímicos incluindo fotólise e fotocatalise (FREITAS *et al.*, 2013).

O processo eletrolítico tem se mostrado como uma alternativa eficiente no tratamento de efluentes industriais. Um sistema eletroquímico é basicamente composto por ânodo, cátodo, eletrólito e célula. A oxidação ocorre no ânodo, enquanto simultaneamente a redução acontece no cátodo. Os mecanismos de oxidação geralmente observados são influenciados pelo material do eletrodo, composição do eletrólito e condições experimentais, podendo advir fundamentalmente de duas maneiras, ou seja, através da eletro-oxidação direta ou indireta. A oxidação direta, que é a via oxidativa realizada neste estudo, consiste na oxidação do composto orgânico na superfície do ânodo, depois de sua adsorção e transferência de elétrons (WÄCHTER, 2014; ARAÚJO *et al.*,

2016). 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 (BAHADIR; ABDURRAHMAN, 2009).

A eletro-oxidação sobre ânodos feitos de grafite, Pt, TiO_2 , IrO_2 , PbO_2 , várias ligas à base de Ti e, mais recentemente, eletrodos de diamante dopados com boro na presença de um eletrólito de suporte, tem sido empregada para a descontaminação de efluentes industriais (FREITAS *et al.*, 2013). O eletrodo de Ti/RuO_2 é um eletrodo DSA (*Dimensionally Stable Anode* - Ânodo Dimensionalmente Estável) o que lhe confere ser um dos eletrodos mais estáveis podendo ser usando por várias vezes, e responde a oxidação/degradação de corantes e outros compostos orgânicos, tanto direta quanto indiretamente (KAUR; KUSHWAHA; SANGAL, 2017).

A utilização de processo eletrolítico já foi estudada para degradação de diferentes compostos, como por exemplo: fármacos (PONTES, 2015), corantes, algas (AZARIAN *et al.*, 2007), metais (CHAUDHARY; GOSWAMI; GRIMES, 2003). E também já foi aplicado para tratamento de efluentes diversos, tais como: esgoto urbano (BEZERRIL JUNIOR; WIENDL, 1985), drenagem ácida de mina de carvão (PEREIRA, 2017), lixiviado de aterro sanitário (RODRIGUES, 2007), águas residuais de cervejaria (VIJAYARAGHAVAN; AHMAD; LESA, 2006), entre outras.

3.3 Planejamento experimental

Em qualquer área de pesquisa, se esta sempre interessado em saber quais variáveis são importantes em algum estudo que se esteja realizado, assim como limites inferiores e superiores destas variáveis. O planejamento experimental é uma técnica que auxilia na busca por esse conhecimento (CALADO; MONTGOMERY, 2003).

O RSM (*Response Surface Methodology* - Análise de Superfície de Resposta) é uma combinação de métodos estatísticos e matemáticos adequados para o desenvolvimento, melhoria e otimização dos parâmetros dos processos. E pode ser utilizado para estimar o impacto de diferentes parâmetros operacionais sobre o processo, mesmo na existência de interações complexas (ABBAR, 2019). O princípio básico do RSM é determinar as equações do modelo que descreve as relações entre variáveis independentes e dependentes. O procedimento de projeto da metodologia da superfície de resposta é o seguinte (KWAK, 2005):

- (i) Projeto de uma série de experimentos para medição adequada e confiável da resposta de interesse;
- (ii) Desenvolvimento de um modelo matemático da superfície de resposta de segunda ordem com os melhores acessórios;
- (iii) Encontrar o conjunto ideal de parâmetros experimentais que produzam um valor máximo ou mínimo de resposta;
- (iv) Representar os efeitos diretos e interativos dos parâmetros do processo através de gráficos bidimensionais e tridimensionais.

Existe uma série de metodologias de superfície de resposta, dentre as existentes, o projeto Box-Behnken (BBD) que é uma técnica de projeto multivariada de segunda ordem, baseada em projetos fatoriais incompletos em três níveis, que receberam ampla aplicação para avaliação de condições experimentais críticas, ou seja, funções máximas ou mínimas de resposta (SILVEIRA *et al*, 2014). O BBD também realiza análise das variáveis com retorno de um número mínimo de tentativas, de acordo com desenhos experimentais, o que permite encontrar interações entre variáveis com tempo e custo mais reduzidos. O número de experimentos (N) necessários para o desenvolvimento de BBD é definido como $N = 2k(k - 1) + Co$, (onde k é o número de fatores e Co é o número de pontos centrais). Para comparação, o número de experimentos para um projeto composto central é $N = 2k + 2k + Co$, portanto a número de experimentos necessários no BBD é significativamente menor (FERREIRA *et al.*, 2007).

O método de degradação eletroquímica é uma técnica que envolve diversas etapas e muitas variáveis que possuem atuações entre si, e depende do estudo de vários experimentos, o que acarreta custo e tempo. Portanto, realizar o planejamento experimental torna mais simples o entendimento das variáveis atuantes (ARISTIDES; VIANA; LEITE, 2016).

3.4 Ecotoxicologia

A avaliação da saúde ou o monitoramento de um determinado ambiente através da análise química de poluentes nos reporta a quantidade e a qualidade destes poluentes em diferentes compartimentos do sistema. Tais monitoramentos não trazem informações a respeito de efeitos

sobre as comunidades existentes e sobre o funcionamento do sistema exposto à poluição. Neste sentido, os testes de toxicidade apresentam-se como ferramentas importantes (DORNFELD, 2002).

A letalidade de organismos simples tem sido utilizada para um monitoramento rápido e sem grande complexidade da resposta biológica, onde existe apenas um parâmetro envolvido: morte ou vida. Os resultados podem ser facilmente tratados estatisticamente. O ensaio de letalidade permite a avaliação da toxicidade geral e, portanto, é considerado essencial como bioensaio preliminar no estudo de efluentes (CAVALCANTE et al., 2000). O órgão ambiental competente deverá determinar quais empreendimentos e atividades deverão realizar os ensaios de ecotoxicidade, considerando as características dos efluentes gerados e do corpo receptor (BRASIL, 2011). A toxicidade dos efluentes pode não ser detectada por todos os organismos, por isso, é aconselhável avaliar o efeito da toxicidade de determinado efluente no mínimo a duas espécies representativas da biota aquática para que se possa estimar o impacto do efluente ao corpo receptor (RODRIGUES, 2015). Atualmente, organismos teste, como as bactérias, algas, microcrustáceos, minhocas e peixes, têm sido amplamente utilizados em testes de toxicidade padronizados no Brasil (CASTRO, 2013).

Cunha (2011) utilizou dos microcrustáceos *Artemia salina* e das sementes *Lactuca sativa* para realização de bioensaios em diferentes efluentes. Nas amostras de lixiviado, os dois organismos indicaram toxicidade, já para amostras de efluente de vinícola e de efluente hospitalar a *Artemia salina* apresentou toxicidade de forma mais pronunciada que a *Lactuca sativa*. As amostras de estação de tratamento e de lagoas aeradas não apresentaram toxicidade para ambos os organismos. Este trabalho mostra que ambos os bioensaios são tecnicamente simples, economicamente acessíveis e que podem ser realizados em uma gama de efluentes.

4. METODOLOGIA

Os experimentos foram realizados no Laboratório Multidisciplinar de Pesquisas do Meio Ambiente, do Departamento de Bioquímica e Microbiologia do Instituto de Biociências da UNESP - *Campus* de Rio Claro.

4.1 Efluente Simulado

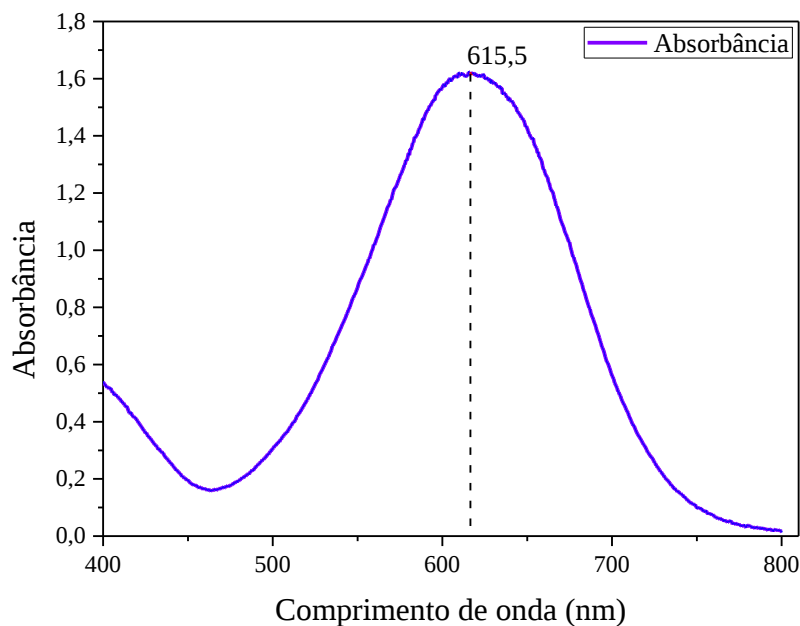
O corante utilizado no preparo do efluente simulado foi o Acid Blue 40 da Sigma-Aldrich (CAS 64-24-85-7). O procedimento de preparo foi baseado em Souza, Moraes e Bidoia (2011). Na elaboração do efluente, o corante foi pesado utilizando balança semi analítica da Shimadzu 3200H e adicionado à água desionizada, na concentração de acordo com o planejamento experimental, contida em um béquer de 1 L. Para dissolução do corante, esta solução foi aquecida em banho-maria, até 70°C. Em seguida, uniu-se esta solução de corante a 2 L de solução eletrolítica contendo sulfato de sódio (Na_2SO_4) da Vetec (P.A.) à concentração de 14,2 g L^{-1} e deixada em repouso cobertas por papel alumínio, em local sem iluminação, até atingir temperatura ambiente. Atingida a temperatura ambiente, o pH da mistura foi ajustado. Os corantes ácidos, para sua melhor fixação, são utilizados em processos de tingimento realizados em solução aquosa ácida (pH 2,0 – 6,0) (SEKAR, 2011), logo o pH da solução foi ajustado para 3,5, por meio de pHmetro Digimed DMPH-2, com soluções de ácido sulfúrico (H_2SO_4) da Merck (P.A.) à concentração de 0,10 M e hidróxido de sódio (NaOH) da Vetec (P.A.) também à 0,10 M e o volume foi ajustado para 4 L.

4.2 Equação de absorbância em função da concentração do corante

Para quantificar a degradação do corante obtida de acordo com o tempo de tratamento, foi elaborada uma relação de absorbância por concentração do corante. Para montar a função entre estas duas variáveis, foram feitas análises das absorbâncias de concentrações conhecidas do corante (0,005, 0,01, 0,02, 0,04, 0,06, 0,08 e 0,1 g L^{-1}) no espectrofotômetro UV/Vis da Shimadzu UV-2401PC. Os valores advindos desta análise foram 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. A Figura 2, a seguir, apresenta o espectro visível do Acid Blue 40.

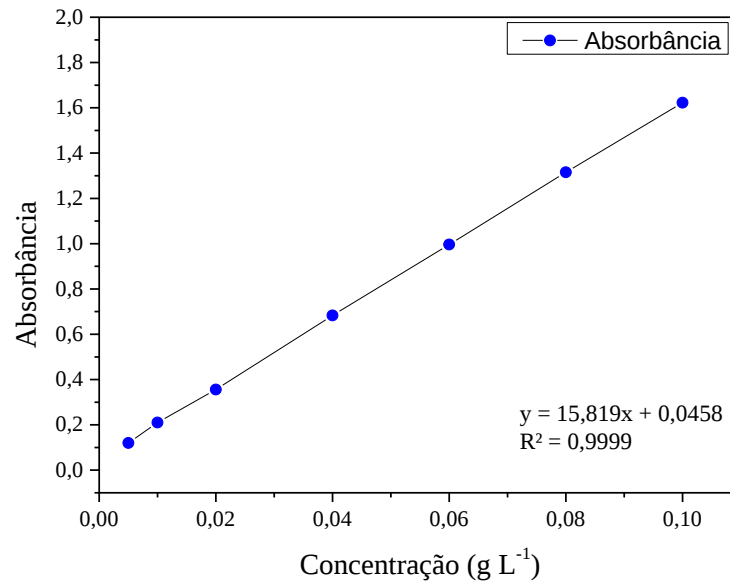
Figura 2 - Espectro do corante Acid Blue 40 com pico de absorbância em 615 nm.



Fonte: Elaborado pela autora.

O comprimento de onda adotado para as leituras foi de 615 nm, este foi o maior valor verificado no espectro visível do corante. Em concordância com o valor obtido, outros estudos identificaram o comprimento de onda máximo de absorção de solução de corante Acid Blue 40 entre 611 e 620 nm (MORAES JÚNIOR, 2015; OPPONG et al, 2017). A Figura 3 apresenta a reta utilizada para obtenção da Equação 1 da concentração em função da absorbância para o corante Acid blue 40.

Figura 3 - Absorbância em função da concentração para o corante Acid blue 40 a 615,5 nm.

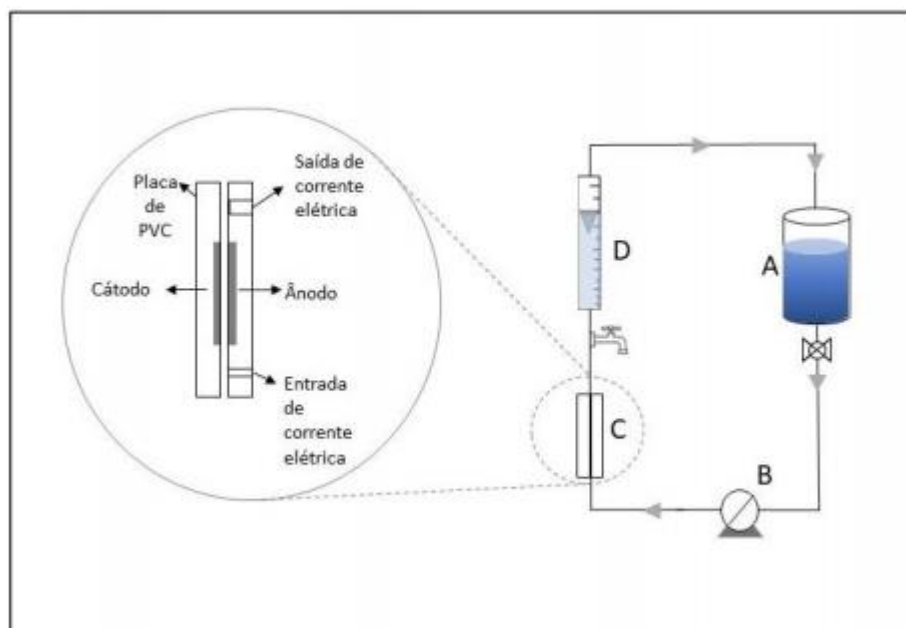


$$\text{Absorbância } (\lambda) = 15,819 [\text{Acid Blue 40}] + 0,05773 \quad (1)$$

4.3 Tratamento eletrolítico

O sistema hidráulico utilizado, Figura 4, é composto por bomba hidráulica para circulação da solução (centrífuga), tubulação (3/4'') e reservatório - capacidade de 5 L - de PVC, rotâmetro, válvulas e célula eletrolítica de camada fina. Esta composição está fixada em um suporte metálico com medidas 0,70 m x 0,40 m x 1,00 m (comprimento x largura x altura).

Figura 4 - Esquema experimental com reator eletrolítico em destaque onde: (A) reservatório, (B) bomba hidráulica, (C) reator eletrolítico e (D) rotâmetro.



Fonte: MORAES JÚNIOR, 2019.

O eletrodo é composto por um ânodo dimensionalmente estável (DSA) da De Nora Brasil Ltda constituído por 70% TiO_2 /30% RuO_2 com área de reação de 40 cm^2 e um cátodo retangular de aço-inoxidável 304 dispostos entre si a uma distância de 3 mm (GUSMÃO; MORAES; BIDOIA, 2009). Faz também parte do sistema uma fonte de tensão contínua (Instrutherm, FA-2030) que foi ajustada para geração de corrente de 1 A, correspondente a densidade de corrente de 25 mA cm^{-2} . Os experimentos foram realizados com vazão estabelecida de 600 L h^{-1} e a manutenção dessa vazão só foi possível devido a bomba de circulação existente no sistema que proporcionou fluxo contínuo do efluente pela célula eletrolítica. Os experimentos foram realizados em duplicata e os intervalos de retiradas das amostras (alíquotas de 50 mL) foram determinados de acordo com cada experimento específico.

4.4 Planejamento experimental

Procurando otimizar o processo, foi verificada a influência das variáveis na remoção de cor por meio do tratamento eletrolítico. Para essa verificação foi realizado um planejamento experimental com auxílio do software Design Expert 10.0.3, onde foi realizada uma análise de superfície de resposta Box-Behnken tendo como resposta à porcentagem de remoção de cor do efluente. Foi então inserida as variáveis independentes do sistema, sendo estas: concentração do eletrólito sulfato de sódio (Na_2SO_4) (A), concentração corante Acid Blue 40 (B) e tempo (C). O desing Box-Behnken faz parte da RSM, e nele, cada fator experimental é testado em três níveis (-1, 0, 1), conforme Tabela 1, e a resposta experimental é comparada com a resposta prevista (ABBAR, 2019). Os níveis foram definidos com base em experimentos preliminares e valores de literatura.

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

Variáveis	-1	0	1
Concentração sulfato de sódio (M)	0,05	0,1	0,15
Concentração corante Acid Blue 40 (g L^{-1})	0,005	0,01	0,015
Tempo (min)	10	20	30

Fonte: Elaborado pela autora.

Na Tabela 2, está apresentada a matriz com todas as configurações dos 15 experimentos sugeridos pelo software Desing Expert 10.0.3. Estes experimentos foram realizados em ordem aleatória para garantir o mínimo de efeito de variações das respostas ocorridas por erros sistemáticos. Para obter a remoção de cor do tratamento em cada experimento foi retirada uma amostra no tempo inicial e final do tratamento e realizada análises das absorbâncias no espectrofotômetro UV/Vis da Shimadzu UV-2401PC. Esses dados foram inseridos na Equação 2 para obter a porcentagem de descoloração.

$$\text{Descoloração (\%)} = \frac{\text{absorbância (i)} - \text{absorbância (f)}}{\text{absorbância (f)}} \times 100 \quad (2)$$

Tabela 2 – Matriz do planejamento experimental para análise de superfície de resposta (Box-Behnken) para o tratamento eletrolítico do efluente simulado contendo corante Acid blue 40.

Experimentos	Concentração sulfato de sódio (M)	Concentração corante Acid Blue 40 (g L ⁻¹)	Tempo (min)
1	0,05	0,005	20
2	0,15	0,005	20
3	0,05	0,015	20
4	0,15	0,015	20
5	0,05	0,01	10
6	0,15	0,01	10
7	0,05	0,01	30
8	0,15	0,01	30
9	0,1	0,005	10
10	0,1	0,015	10
11	0,1	0,005	30
12	0,1	0,015	30
13	0,1	0,01	20
14	0,1	0,01	20
15	0,1	0,01	20

Fonte: Elaborado pela autora.

Foi aplicada a análise de variância (ANOVA) no conjunto de resultados dos tratamentos buscando verificar as interações e significância das variáveis nos resultados. Foi verificado a significância do modelo, a falta de ajuste, o valor de R^2 e a amplitude entre o valor de R^2 obtido e o valor de R^2 previsto.

O modelo matemático utilizado foi de segunda ordem e quadrático para estabelecer um modelo matemático preditivo da resposta. Os experimentos foram realizados em duplicata.

4.5 Análise de demanda química de oxigênio (DQO)

O procedimento foi realizado de acordo com a Norma Técnica Interna 004 (SABESP, 1997). Em um balão de 500 mL, foram utilizados 50 mL de amostra, 1,0 g de sulfato mercúrio P.A Dinâmica e pérolas de ebulição. Através de uma pipeta, também foi adicionado inicialmente 20 mL de solução de ácido sulfúrico com sulfato de prata para dissolução do sal e, em seguida, foi colocado 25 mL de solução padrão de dicromato de potássio 0,00417 M e agitado. Em seguida, incorporaram-se outras 50 mL de ácido sulfúrico com sulfato de prata lentamente pelas paredes do balão de modo que o ácido chegou ao fundo sem reagir com a solução.

Os balões foram dispostos por 2 horas em refluxo na chapa de aquecimento. Passado este tempo foi esperado as soluções esfriarem até a temperatura ambiente, lavou-se as paredes do condensador com água deionizada. Este processo foi realizado com as amostras obtidas do processo otimizado. Além da prova em branco em que a amostra foi substituída por água deionizada e o controle padrão em que foi utilizado biftalato de potássio.

Com as soluções em temperatura ambiente foi realizado o processo de titulação onde o conteúdo de cada balão foi titulado com solução de sulfato ferroso amoniacal, 0,025 M utilizando como indicador 2 a 3 gotas de solução indicadora de ferroin sobre agitação magnética até a mudança de cor de azul esverdeado a marrom avermelhado. Foi também realizada o padrão da solução de sulfato ferroso amoniacal a fim de obter a molaridade (M) da solução, de acordo com a Equação 3.

$$Molaridade = \frac{mL\ K_2Cr_2O_7}{mL\ Fe(NH_4)_2(SO_4)_2\ H_2O} \times 0,025 \quad (3)$$

As concentrações da demanda química de oxigênio foram calculadas utilizando a Equação 4.

$$DQO\ (mg\ O_2\ L^{-1}) = \frac{(A-B) \times M \times 8000}{V} \quad (4)$$

Onde:

A = volume (mL) de solução padrão de sulfato ferroso amoniacal gasto na titulação da prova em branco;

B = volume (mL) de solução padrão de sulfato ferroso amoniacal gasto na titulação da amostra;

M = Molaridade da solução padrão de sulfato ferroso amoniacal;

V (mL) = volume da amostra.

4.6 Análise de demanda bioquímica de oxigênio (DBO₅)

Para preparar a água de diluição foi aerada água desionizada por 30 min e então adicionado 1 mL das seguintes soluções para cada litro de água:

- Solução tampão de fosfatos, que foi preparada pesando-se 8,50 g de fosfato de potássio monobásico (KH_2PO_4) da Synth P.A., 21,75 g de fosfato de potássio dibásico (K_2HPO_4) da Synth P.A., 33,40 g de fosfato de sódio dibásico heptahidratado ($\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) da Vetec P.A. e 1,70 g de cloreto de amônio (NH_4Cl) da Merck p.a para cada litro de solução;
- Solução de sulfato de magnésio, contendo 22,50 g de sulfato de magnésio heptahidratado ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) P.A. da Merck por 1 litro;
- Solução de cloreto de cálcio, que foi preparada pesando-se 27,50 g de cloreto de cálcio (CaCl_2) da Synth P.A. para 1 L de água desionizada;
- Solução de cloreto férrico, que foi preparada pesando-se 27,50 g de cloreto férrico hexahidratado ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) da Synth P.A. e adicionado para 1 L de água desionizada.

As diluições com a água de diluição foram realizadas na ordem de 10%, portanto para a preparação de todas as amostras foi utilizado 100 mL de amostra para 1 L de água de diluição com semente. A semente foi retirada do curso d'água Ribeirão Claro a jusante de lançamento de efluente tratado através de sistema biológico. Estas amostras foram transferidas para frascos de Winkler, tomando o cuidado para que não forme bolhas de ar. Também foi realizada uma incubação apenas com a semente, seguindo o mesmo procedimento para cálculo do controle do branco. Após 15 min da finalização do preparo, foi feita a leitura de oxigênio dissolvido inicial de um frasco por amostra com oxímetro da Digimed DMPH-2, os frascos restantes 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 5 e 6:

$$f = \frac{\% \text{ semente na amostra}}{\% \text{ semente} - \text{controle}} \quad (5)$$

$$\text{DBO}_5 (\text{mgO}_2 \text{L}^{-1}) = \frac{(\text{OD}_i - \text{OD}_5)(\text{OD}_{iS} - \text{OD}_{5S})f}{p} \quad (6)$$

Onde:

OD_i = oxigênio dissolvido inicial da amostra;

OD_5 = oxigênio dissolvido da amostra após 5 dias de incubação;

OD_{iS} = Oxigênio Dissolvido inicial da semente;

OD_{5S} = 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 Bioensaio com sementes de alface (*L. sativa*)

O procedimento foi realizado de acordo com Sobrero e Ronco (2008) com as sementes adquiridas da ISLA em comércio local com cuidado de verificar a ausência de pesticidas.

As sementes foram dispostas em placas de Petri contendo papel de filtro e estas foram embebidas com 3 mL de amostra com pH ajustado. Em seguida, 20 foram alocadas em cada placa de Petri de forma uniforme conforme a Figura 20. As amostras foram incubadas a 20 °C, no escuro por 5 dias em incubadora BOD Solab SL-224.

Após 5 dias, as sementes que germinaram foram contabilizadas e medido o comprimento de suas raízes. Para se obter o índice de germinação os dados foram colocados nas equações 7, 8 e 9 (ARAÚJO; MONTEIRO, 2005).

$$\text{Germinação Relativa (\%)} = \frac{\text{Número de Sementes Germinadas na Amostra}}{\text{Número de Sementes Germinadas no Controle}} \times 100 \quad (7)$$

$$\text{Enlongação Radicular Relativa (\%)} = \frac{\text{Enlongamento Médio na Amostra}}{\text{Enlongamento Médio no Controle}} \times 100 \quad (8)$$

$$\text{Índice de Germinação (\%)} = \frac{\text{Germinação Relativa(\%)} \times \text{Enlongação Radicular Relativa(\%)}}{100} \quad (9)$$

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

4.9 Bioensaio com microcrustáceo *A. salina*

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

Inicialmente foi preparada a água do mar sintética, para isso dilui-se sal marinho a 3,2% em água desionizada, o pH foi ajustado para $8 \pm 0,5$ com soluções de NaOH 0,010 M e H₂SO₄ 0,10 M com auxílio de pHmetro Denver Instruments UB-10. Como reservatório foi utilizado um aquário que foi devidamente vedado com papel alumínio em três de seus lados, sendo o quarto – não vedado – para entrada de luz. Foi também colocada uma peneira com furos de aproximadamente 0,20 cm de largura, espaçados por 0,40 cm dividindo o aquário em aproximadamente 2/3. Foi adicionada a água do mar sintética preparada e para oxigená-la foi instalada uma bomba de aquário onde aerou por 30 min. Em seguida foram colocados os 0,2 mg de cistos, obtidos de produtores do estado do Rio Grande do Norte como indicado por Veiga e Vital (2002). O aquário foi tampado permitindo entrada de luz apenas pelo lado não vedado e foi instalada uma lâmpada fluorescente da Kian de 15 W.

Após 24h os organismos eclodiram e os que ultrapassaram a barreira e se encontravam mais próximos da luz foram recolhidos. Foram contadas 10 unidades e adicionadas em cada tubo de ensaio contendo 3 mL de amostras do tratamento e 2 mL de água salina. Para controle positivo foi utilizada uma solução de água do mar sintética e 22 mg L⁻¹ de dodecil sulfato de sódio (NaC₁₂H₂₅SO₄) Mallinckrodt P.A. e como controle negativo, apenas água do mar sintética. Todas as amostras foram realizadas em triplicata. As amostras ficaram então incubadas por 48 h 28° C na incubadora Solab modelo SL-224.

Após o tempo de incubação foram analisados quantos organismos sobreviveram, os resultados foram expressos como porcentagem de mortalidade utilizando a Equação 10. Caso mais de 10% dos organismos tivessem sobrevivido no controle positivo o teste seria refeito.

$$Mortalidade = \frac{\text{número de organismos mortos} \times 100}{\text{número de organismos totais nos tubo}} \quad (10)$$

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

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Planejamento Experimental

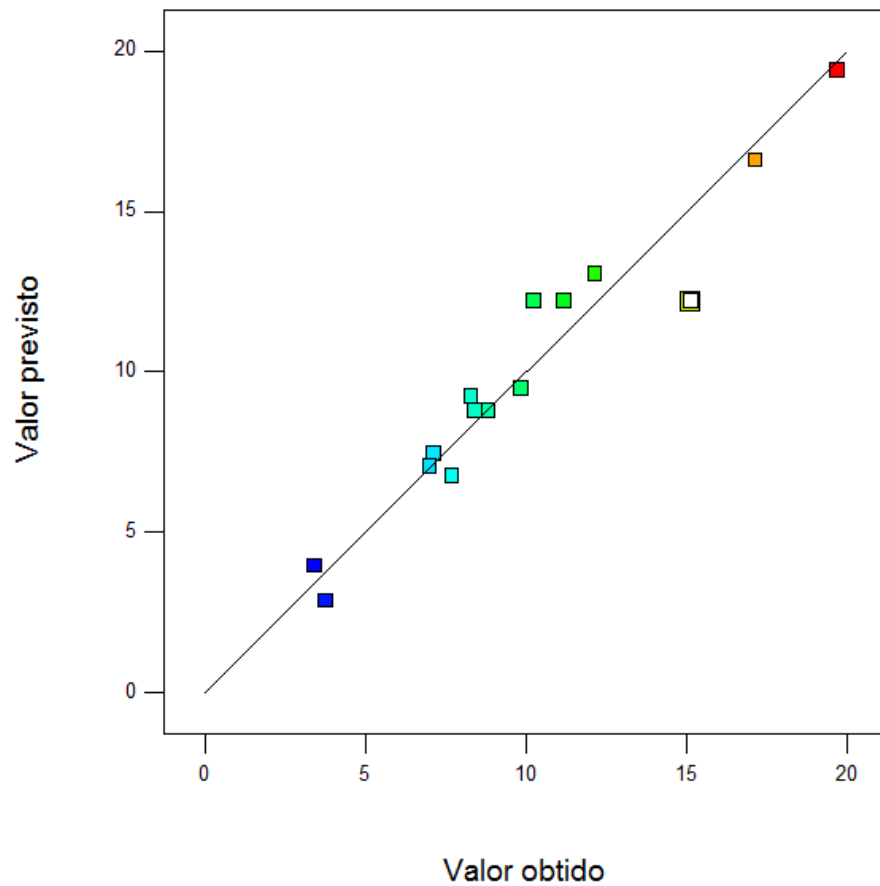
A Tabela 3, a seguir, apresenta os valores de remoção da cor no efluente tratado, podendo ser observados os dados obtidos experimentalmente seguindo as configurações da RSM, em comparação com os valores esperados pelo modelo estatístico.

Tabela 3 - 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.

Experimento	Concentração Sulfato de Sódio (M)	Concentração Corante Acid blue 40 (g L ⁻¹)	Tempo (min)	Remoção de cor obtida (%)	Remoção de cor prevista (%)
1	0,15	0,005	20	8,3	9,2
2	0,15	0,005	20	19,7	19,3
3	0,05	0,015	20	7,1	7,4
4	0,15	0,015	20	7,6	6,7
5	0,05	0,01	10	3,7	2,9
6	0,15	0,01	10	8,4	8,8
7	0,05	0,01	30	9,8	9,5
8	0,15	0,01	30	12,1	13,0
9	0,1	0,005	10	8,8	8,8
10	0,1	0,015	10	3,4	3,9
11	0,1	0,005	30	17,1	16,6
12	0,1	0,015	30	7,0	7,0
13	0,1	0,01	20	15,1	12,1
14	0,1	0,01	20	10,2	12,1
15	0,1	0,01	20	11,1	12,1

Na Figura 5, a comparação entre o obtido e o previsto se expressa graficamente, onde a linha de tendência no gráfico são os valores previstos e os pontos ao seu entorno os valores obtidos, portanto quanto mais próximos os pontos da linha mais assertivos foram os resultados obtidos em relação ao modelo.

Figura 5 – Relação dos valores teóricos, última coluna da Tabela 3, e valores observados, penúltima coluna da Tabela 3, de remoção de cor (%).



Fonte: Elaborado pela autora.

Para que os resultados pudessem ser estatisticamente confiáveis foi realizada análise de variância (ANOVA) do processo, os resultados estão apresentados na Tabela 4. Para destrinchar os resultados da ANOVA quatro parâmetros em especial devem ser observados, sendo eles: se o modelo é significativo, se a falta de ajuste é ou não significativa, o valor de R^2 e a amplitude entre o valor de R^2 obtido e o valor de R^2 previsto.

Tabela 4 – Análise de variância (ANOVA).

Fatores	Soma	Graus de	Média	F	p-valor
	Quadrática	Liberdade	Quadrática	calculado	Prob>F
Média	272,04	9	30,23	8,41	0,0152*
A – Sulfato	44,79	1	44,79	12,46	0,0167*
B – Corante	103,46	1	103,46	28,79	0,0030*
C – Tempo	59,19	1	59,19	16,47	0,0097*
AB	29,54	1	29,54	8,22	0,0351*
AC	1,39	1	1,39	0,39	0,5609
BC	5,57	1	5,57	1,55	0,2683
A²	3,80	1	3,80	1,06	0,3509
B²	0,80	1	0,80	0,22	0,6575
C²	25,48	1	25,48	7,09	0,0447*
Resíduo	17,97	5	3,59		
Falta de Ajuste	4,44	3	1,48	0,22	0,8871
Erro puro	13,53	2	6,76		
Total	290,00	14			

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

O modelo se consolidou como significativo, possuindo apenas 1,52% de chance de o valor de $F_{\text{calculado}}$ ocorrer devido a ruído. A falta de ajuste foi de 0,22, não sendo significativa ($>0,05$) indicando assim que o modelo matemático pode ser utilizado para previsão das variáveis. O valor de R^2 obtido indicou que o modelo estatístico explica 93,80% das variações nos dados. A amplitude entre o valor de R^2 ajustado (0,8265) e R^2 predito (0,650) é menor que 0,2, sinalizando uma aproximação do modelo proposto ao valor real.

Ainda na Tabela 4, podemos verificar que os fatores A, B, C, AB e C^2 são significativos (p-valor $<0,05$). Isto indica que as três variáveis (concentração de sulfato, concentração do corante e tempo) afetam diretamente a resposta do sistema, e existe interação entre a concentração de sulfato e a concentração do corante. Diante dos fatores significativos e suas

interações foi elaborada a Equação 11 em termos codificados do tipo polinômio, esta pode ser usada para fazer previsões sobre a resposta para determinados níveis de cada fator.

$$\text{Remoção de cor (\%)} = 12,19 + 2,37A - 3,60B + 2,72C - 2,72AB - 2,63C^2 \quad (11)$$

Onde:

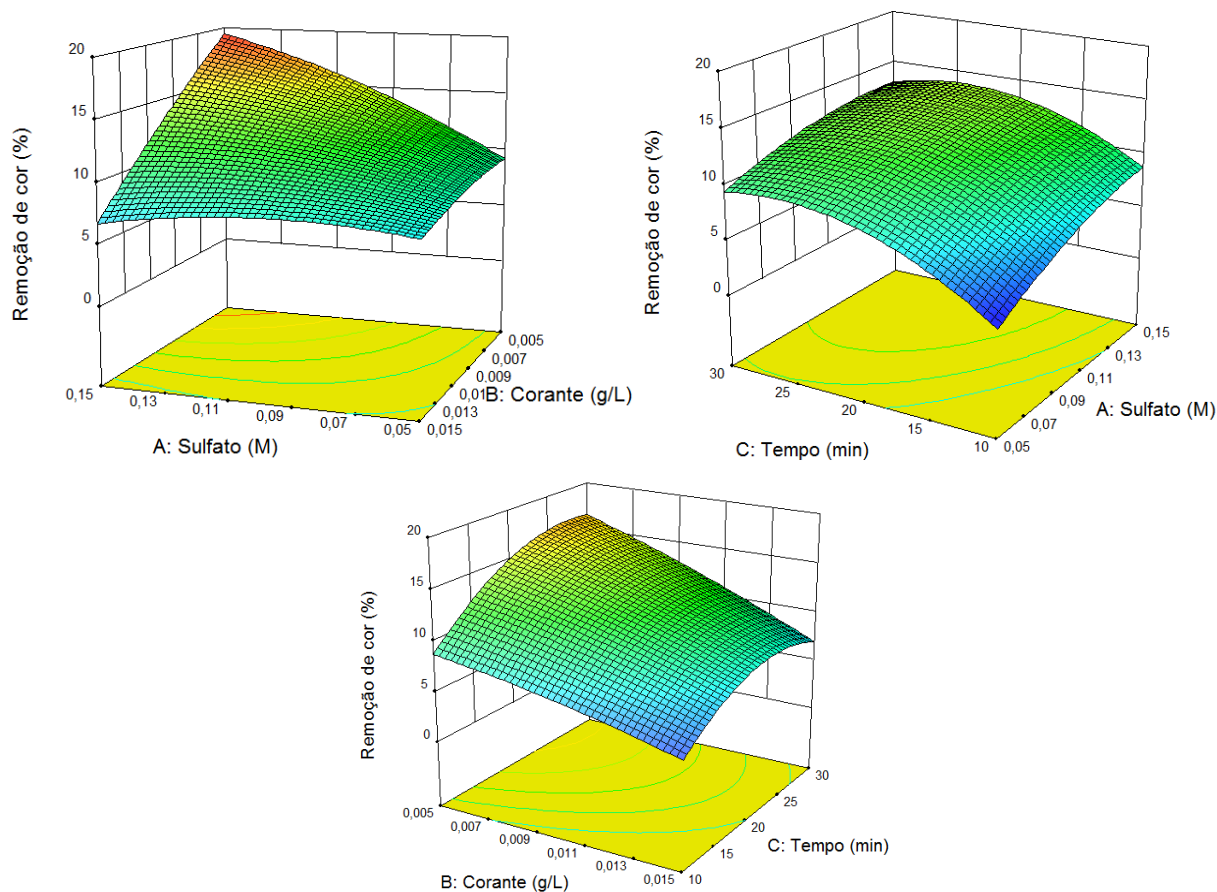
A – Concentração de Sulfato de Sódio (M);

B – Concentração do Corante Acid Blue 40 (mg L^{-1});

C – Tempo (min).

A Figura 6 apresenta a interação entre os parâmetros analisados durante os experimentos, dentre as interações estabelecidas a relação entre tempo e concentração de sulfato não apresentou grande influência na remoção de cor do efluente quando analisadas graficamente, já a interação entre a concentração do sulfato e a do corante apresentou influência sobre o resultado final de remoção da cor. Analisando a Figura 6 verifica-se que os melhores resultados ocorreram quando, de forma inversamente proporcional, a concentração de sulfato estava elevada e a concentração de corante se encontrava reduzida. Isso se deve, pois, em sistemas eletroquímicos o eletrólito suporte, no caso o sulfato de sódio, adicionado em altas concentrações, confere a solução uma série de propriedades. Tais propriedades, em geral são resultantes da manutenção da força iônica alta e constante da solução (AGOSTINHO *et al.*, 2004). Para Aristides, Viana e Leite (2016), em seu tratamento eletrolítico de efluente corante Black 5 utilizando Na_2SO_4 , a concentração de corante, também, se apresentou significativa no estudo estatístico.

Figura 6 - Superfície de resposta sobre o efeito da concentração de sulfato de sódio (A), concentração do corante (B) e tempo de tratamento (C) para a remoção de cor (%) do tratamento eletrolítico para o efluente simulado contendo o corante Acid blue.



Fonte: Elaborado pela autora.

A matriz da água também pode afetar o tratamento eletrolítico simulado, uma vez que o efluente geralmente contém grandes concentrações de várias espécies orgânicas e inorgânicas, cuja interferência não é levada em consideração, quando são utilizadas soluções modelo sintéticas de corantes em vez de efluentes reais. Porém, é válido ressaltar que o Na_2SO_4 é encontrado no efluente real em concentrações consideráveis servindo, como eletrólito suporte para induzir degradação eletroquímica (CHATZISYMEON *et al*, 2006).

A maior remoção de cor da variável de resposta foi de 19,14%, as configurações utilizadas que geraram este valor de remoção foram: concentração do sulfato de sódio 0,15 M, concentração de corante $0,005 \text{ g L}^{-1}$ e tempo de tratamento de 20 min.

5.1.2 Configuração do tratamento eletrolítico otimizado

A partir da configuração dos parâmetros que proporcionaram a remoção de cor experimental mais eficiente, os dados foram otimizados pela superfície de resposta produzindo a configuração otimizada expressa na Tabela 5. Estas configurações foram adotadas para os estudos seguintes.

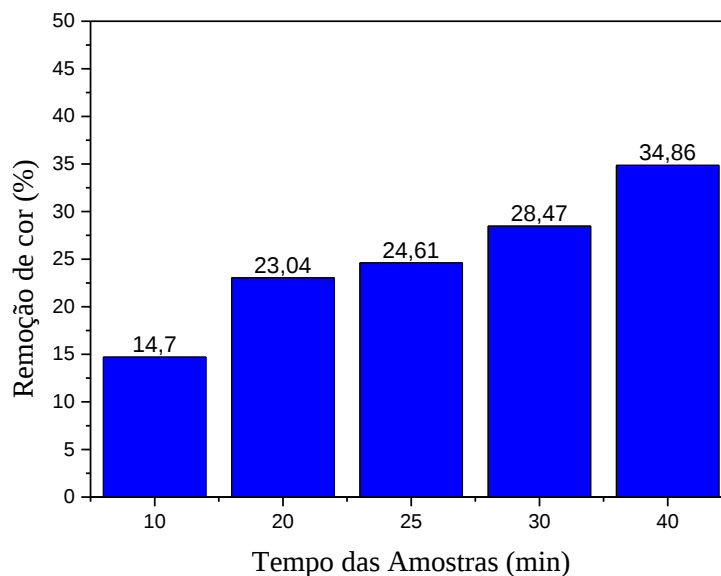
Tabela 5 - Parâmetros otimizados pela superfície de resposta para o processo eletrolítico do efluente simulado.

Variáveis	Configuração otimizada
Concentração de sulfato de sódio (M)	0,15
Concentração do corante Acid Blue 40 (g L ⁻¹)	0,005
Tempo (min)	25
Remoção de cor (%)	20,27

Fonte: Elaborado pela autora.

Utilizando estas configurações foi realizado um processo eletrolítico do efluente simulado contendo Acid Blue 40, resultados apresentados na Figura 7, permitindo a comparação dos dados otimizados pelas análises de RSM com a realidade do sistema.

Figura 7 - Remoção da cor (%) do efluente simulado contendo o corante Acid blue 40 durante tratamento eletrolítico nas condições otimizadas de concentração do eletrólito (0,15M), concentração do Acid Blue 40 (0,005 g.L-1) e tempo (25 min).



Fonte: Elaborado pela autora.

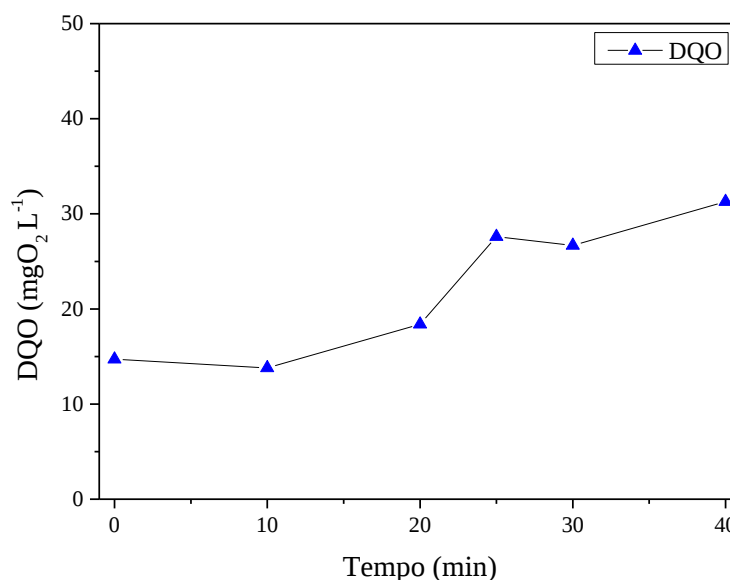
De acordo com a Figura 7, aos 25 min de tratamento 24,61% da cor inicial foi degradada, este valor foi superior ao valor teórico obtido pelo cálculo de RSM. Este resultado se apresenta superior ao encontrado por Ribeiro *et al.* (2001) de fotólise, com as variáveis de Na_2SO_4 a 0,1 M e densidade da corrente de 125 mA cm^{-2} , houve remoção de apenas 10% da cor do corante Remazol Azul Brilhante R. Já o estudo realizado por Cunha, Silva e Leite (2014) mostrou que a remoção de cor por eletrólise de um efluente simulado contendo corante Azul BF-5G pode ser muito mais elevada. Utilizando um sistema composto por eletrodos de Ti/Pt com uma densidade de corrente de 30 mA cm^{-2} , estabelecendo a concentração de corante à 50 mg L^{-1} e a de Na_2SO_4 como eletrólito à 0,1 M, obtiveram uma remoção de cor de 93%. Mas é interessante levar em conta o fator do tempo, pois a eletrólise no estudo citado foi realizada por 80 min, um tempo elevado, podendo então essa informação abrir possibilidades para estudos posteriores de tratamento otimizados com tempos mais prolongados, visando maior remoção da cor. Assim se equiparando com as remoções elevadas que, comumente, acontecem em tratamentos utilizando cloreto de sódio (NaCl) como eletrólito suporte que chegam a total remoção de cor (MORAES; BIDOIA, 2015).

5.2 Verificação de DQO e DBO

5.2.1 DQO

A Figura 8 apresenta os valores de DQO em função do tempo de tratamento.

Figura 8 – Variação da concentração de DQO ao longo do tempo de tratamento eletrolítico otimizado do efluente simulado contendo Acid Blue 40.



Fonte: Elaborado pela autora.

Ao analisar os dados observa-se um comportamento não esperado. As concentrações de DQO aumentaram durante o tratamento eletrolítico quando o esperado seria pela sua redução (RÉGIS; BIDOIA, 2009). Por ter sido realizado o método da oxidação por dicromato de potássio em refluxo para determinação das concentrações de DQO, sendo este um método mais consolidado e preciso, levantou-se a suspeita da formação de interferentes inorgânicos.

Castro (2018) também verificou aumento nas concentrações de DQO após realizar eletrólise utilizando sulfato de sódio como eletrólito suporte. Esse resultado foi atribuído em sua tese à geração de persulfato e posterior geração de peróxido de hidrogênio (H₂O₂), tendo este se mostrado como um interferente nas medidas de DQO. Araújo (2016) em sua dissertação, onde estudou diferentes mecanismos para produção de persulfato utilizando ânodo de diamante dopado

com boro, concluiu que a geração de persulfato é factível a partir da reação entre os radicais $OH^\bullet$ e SO_4^{-2} em solução, sugerindo as vias de produção expressa na Equação 12.



Marcionilio (2017) também identificou a geração de persulfato e de peróxido de hidrogênio mediante a eletrólise com sulfato de sódio para degradação do líquido iônico cloreto de 1-butil-3-metilimidazólio. A autora constatou que a ausência de poluentes melhora o transporte dos sulfatos, permitindo que este chegue até a superfície do ânodo e conseqüentemente aumente a geração de persulfato. Realizando um paralelo com os resultados aqui obtidos, pode-se supor que a baixa concentração de corante Acid Blue 40 ($0,005 \text{ g L}^{-1}$) no efluente simulado, que contém uma matriz sem outros poluentes, pode ter propiciado o transporte de sulfato e por seguinte a geração de persulfato.

Em relação à formação do peróxido de hidrogênio, a eletrólise tem uma extensa história de participação na fabricação deste composto. Por muitos anos, o peróxido de hidrogênio foi fabricado por eletrólise por meio da formação de persulfato no ânodo que, a seguir, era hidrolisado (RAGNINI; IGLIA; BERTAZZOLI, 2011). A formação do peróxido de hidrogênio pode estar ocorrendo a partir da reação do ânion persulfato com a água da solução, como pode ser verificado através das equações 13 e 14 (CASTRO, 2018).



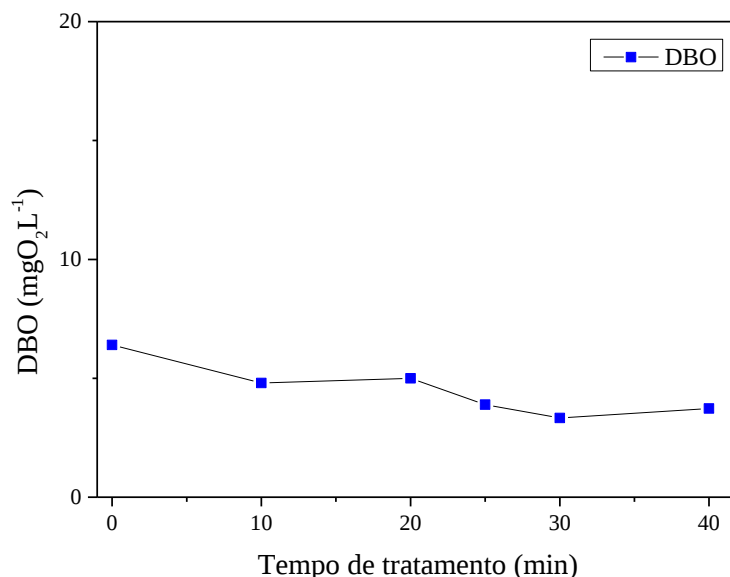
O peróxido de hidrogênio também pode ser produzido através de uma reação catódica empregando-se o oxigênio como principal reagente. A redução do oxigênio, em meio aquoso, pode ser representada pelas equações 15 e 16 (RAGNINI; IGLIA; BERTAZZOLI, 2011).



5. 2. 2 DBO

A Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO) mede a fração biodegradável do efluente e tem sido utilizada apenas como parâmetro secundário, mais para se verificar o atendimento à legislação, uma vez que tanto a legislação federal quanto a do Estado de São Paulo não incluem a DQO (SÃO PAULO, 2018). Na Figura 9, está representado os resultados das análises de DBO₅ do tratamento eletrolítico otimizado.

Figura 9 - Variação da concentração de DBO ao longo do tempo de tratamento eletrolítico otimizado do efluente simulado contendo Acid Blue 40.



Fonte: Elaborado pela autora.

Analisando os resultados, pode-se perceber que houve pouca variação nas concentrações, contudo é possível identificar uma leve redução nos valores. A interpretação deste resultado pode seguir em duas hipóteses. A primeira é que a redução na DBO₅ indica que os componentes orgânicos estão sendo mineralizados em CO₂ pelo tratamento (LI *et al*, 2017). Assim como Salles, Pelegrini e Pelegrini (2006) que também relataram redução na DBO₅ após realizar processo eletroquímico em efluente têxteis já tratado por método biológico de lodo ativado. Outra hipótese sobre o que pode ter gerado a queda da DBO₅ vai de encontro com os resultados obtidos da DQO, onde os produtos secundários gerados no processo, que podem ter interferido na leitura

da DQO, podem então ter reduzido a comunidade microbiana da semente utilizada para o teste de DBO₅ reduzindo então a atividade microbiológica. Considerando que este produto secundário gerado seja o peróxido de hidrogênio, como já dito anteriormente, sabe-se que este é um bactericida fraco, porém, por ser uma molécula de carga neutra, o peróxido de hidrogênio atravessa por difusão as membranas celulares e, dentro das células, produzem a peroxidação de lipídeos e proteínas, afetando a integridade celular (BARREIROS; DAVID; DAVID, 2006; KÖNIG, 2014). Sendo assim uma hipótese condizente com os resultados obtido, entretanto, não se pode provar nenhuma das vertentes sem análises aprofundadas.

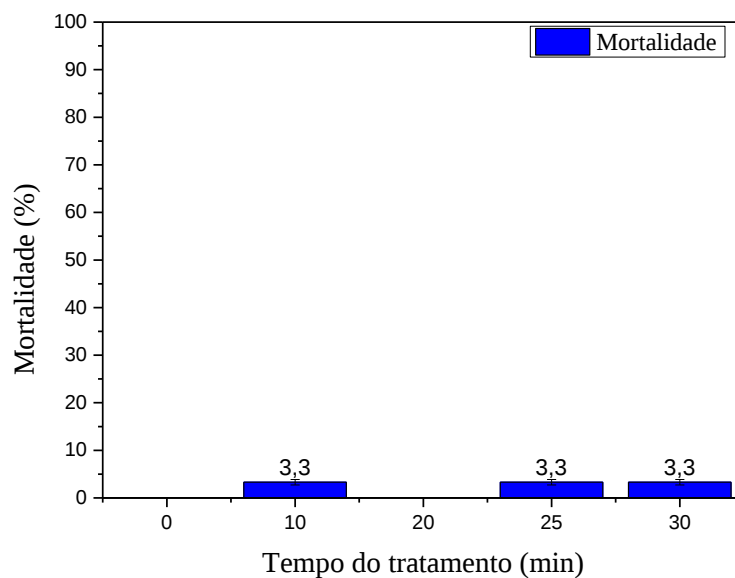
Para se obter um melhor panorama da situação final do efluente, diversos autores como Palácio *et al.* (2015), Moraes (2010) e Pokrywiecki (2013) utilizaram do índice de biodegradabilidade para avaliação de diversos tratamentos, este índice se trata de uma relação entre DQO/DBO₅. Por conta das interferências nos resultados da DQO, não foi possível realizar os cálculos deste índice que representaria um valor irreal do processo.

5.3 Testes de Ecotoxicidade

5.3.1 Teste com *A. salina*

Testes de toxicidade vêm se tornando cada vez mais importantes, pois muitas vezes, durante a degradação de moléculas, há a formação de metabólitos que possuem elevada toxicidade (SILVA, 2017). A *A. salina* é um microcrustáceo de água salgada que é utilizado como alimento vivo para peixes, seu uso em bioensaios se deve ao fato que seu teste de toxicidade é de baixo custo, rápido e tolera ambientes com altas concentrações de sais (SIQUEIRA *et al.*, 1998). Para o tratamento eletrolítico otimizado contendo o corante Acid blue 40, o teste com *A. salina* não indicou toxicidade e não apresentou diferença estatística entre as amostras de acordo com os resultados apresentados pela análise estatística de Kruskal-Wallis. Analisando a Figura 10, é possível verificar que houve baixa mortalidade e pequena variação entre os tempos de tratamento para *A. salina*.

Figura 10 – Comparação do teste de mortalidade com *A. salina* entre os tempos de tratamento eletrolítico otimizado para o efluente simulado contendo o corante Acid blue 40.



Fonte: Elaborado pela autora.

Em seu estudo Moraes Júnior (2019), realizou testes de sensibilidade da *A. salina* para o corante Acid Blue 40, chegando a um valor de EC50 acima de $0,70 \text{ g L}^{-1}$, indicando que a concentração inicial do corante no efluente simulado está bem abaixo dos valores que seriam letais para 50% dos organismos testados.

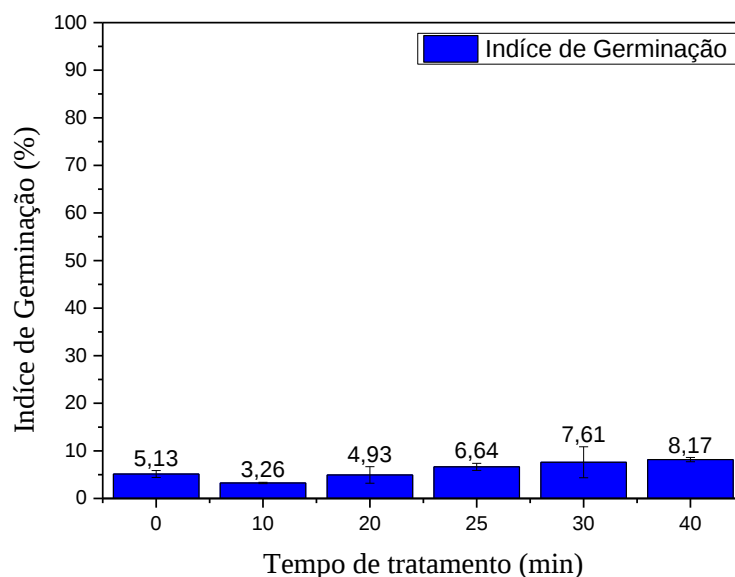
Silveira *et al.* (2012) realizou bioensaios com náuplios de *A. salina* antes e depois do tratamento eletroquímico de lixiviado. Seus resultados mostraram que o tratamento eletroquímico contribuiu para a diminuição da toxicidade do lixiviado, devido à remoção da amônia que foi superior a 40%, considerada tóxica para organismos aquáticos. A redução ocorreu, principalmente, em densidade de correntes mais baixas, possivelmente porque houve menor geração de subprodutos.

5.3.2 Teste com Alface

A semente de alface é muito utilizada como teste de ecotoxicidade devido a sua rápida germinação. 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 (SOBRERO; RONCO, 2008). A Figura 11 apresenta o índice de germinação das sementes de *Lactuca sativa* submetidas ao efluente provindo dos tempos de tratamento indicados. Analisando os resultados, conclui-se que o tratamento eletrolítico otimizado contendo o corante Acid blue 40 não indicou alteração na toxicidade do efluente, e não apresentou diferença estatística entre as amostras de acordo com os resultados apresentados pela análise estatística de Kruskal-Wallis.

Figura 11 - Comparação do teste de toxicidade com *Lactuca sativa* entre os tempos de tratamento eletrolítico otimizado para o efluente simulado contendo o corante Acid blue 40.



Fonte: Elaborado pela autora.

Em seu estudo, Moraes Júnior (2019) realizou testes de sensibilidade da *L. sativa* para o corante Acid Blue 40, chegando a um valor de EC50 acima de $0,37 \text{ g L}^{-1}$, indicando que a concentração inicial do corante no efluente simulado está bem abaixo dos valores que seriam letais para 50% dos organismos testados. Importante ressaltar que este valor está bem acima da concentração inicial do corante presente no efluente ($0,005 \text{ g L}^{-1}$).

Sousa *et al.* (2017) realizou a degradação eletroquímica utilizando eletrodo DSA e verificou que mesmo não ocorrendo a mineralização completa do composto analisado, os testes de toxicidade utilizando *L. sativa* revelaram, assim como neste estudo, que não houve a geração de subprodutos de degradação tóxicos ao organismo-teste. Podendo um subproduto de

degradação ser tóxico para alguns organismos ou não, dependendo também da concentração que este se encontra.

6. CONCLUSÃO

Foi possível verificar a capacidade de oxidação eletrolítica direta do tratamento do efluente simulado contendo corante têxtil Acid Blue 40, utilizando o sulfato de sódio como eletrólito suporte. O planejamento estatístico foi uma ferramenta útil para alcançar uma região de máxima remoção de cor, e o valor teórico de remoção da cor obtido por meio de análises de superfície de resposta ficou em concordância com os valores obtidos experimentalmente.

O tratamento otimizado apresentou um aumento na DQO, porém, acredita-se que este se deve a geração de produtos secundários durante o tratamento. Consultando trabalhos anteriores foi levantada a hipótese que este composto pode se tratar do peróxido de hidrogênio gerado a partir do persulfato de sódio, porém, mais experimentos precisam ser feitos para validar esta hipótese.

Em relação à DBO, houve leve redução ao longo do processo, sendo abertas duas possibilidades de justificativa para tal: mineralização dos compostos pelo tratamento ou redução da atividade microbiana devido a ação de produtos secundários gerados no processo, onde é relevante dizer que o peróxido de hidrogênio já citado é bactericida podendo afetar a integridade celular dos microrganismos.

Os testes de toxicidade realizados com a semente *L. sativa* e com o microcrustáceo *A. salina* não indicaram toxicidade em nenhum momento do tratamento.

REFERÊNCIAS

ABBAR, A. H.. Effect of Electrolysis Parameters on the Specific Surface Area of Nickel Powder: Optimization using Box-Behnken Design. **International Journal Of Electrochemical Science**, [s.l.], v. 14, n. 662, p.662-678, jan. 2019. Disponível em: <<http://www.electrochemsci.org/papers/vol14/140100662.pdf>>. Acesso em: 26 set. 2019.

ACID BLUE 40. Sigma-Aldrich®. Disponível em: <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sial/210544>. Acesso em 15 out. 2019.

AGOSTINHO, S. M. L. *et al.* O eletrólito suporte e suas múltiplas funções em processos de eletrodo. **Química Nova**, [s.l.], v. 27, n. 5, p.813-817, jun. 2004. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/%0D/qn/v27n5/a22v27n5.pdf>>. Acesso em: 05 out. 2019.

ARAÚJO, K. S. et al. Advanced oxidation processes: a review regarding the fundamentals and applications in wastewater treatment and industrial wastewater. **Ambiente e Agua - An Interdisciplinary Journal Of Applied Science**, [s.l.], v. 11, n. 2, p.387-401, 15 abr. 2016. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/ambiagua/v11n2/1980-993X-ambiagua-11-02-00387.pdf>>. Acesso em: 20 out. 2019.

ARAÚJO, A. S. F.; MONTEIRO, R. T. R.. Plant bioassays to assess toxicity of textile sludge compost. **Scientia Agricola**, [s.l.], v. 62, n. 3, p.286-290, jun. 2005. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0103-90162005000300013&script=sci_arttext&tlng=pt>. Acesso em: 01 out. 2019.

ARISTIDES, S.; VIANA, D. F.; LEITE, M. S. Uso de técnica estatística e Modelagem em um processo de degradação eletroquímica de corante utilizado na indústria têxtil. In: SEMANA DE PESQUISA DA UNIVERSIDADE TIRADENTES, 18. 2016, Aracaju. **Anais 2016**. 2016. p. 1 - 4. Disponível em: <<https://eventos.set.edu.br/index.php/sempesq/article/download/3764/2565>>. Acesso em: 23 out. 2019.

AZARIAN, G .H. et al. Algae Removal by Electro-coagulation Process, Application for Treatment of the Effluent from an Industrial Wastewater Treatment Plant. **Iranian Journal Of Public Health**, [s.l.], v. 36, n. 4, p.57-64, nov. 2007. Disponível em: <<http://ijph.tums.ac.ir/index.php/IJPH/article/view/2091>>. Acesso em: 05 out. 2019.

BAUMER, J. D. *et al.* Toxicity of enzymatically decolored textile dyes solution by horseradish peroxidase. **Journal Of Hazardous Materials**, [s.l.], v. 360, p.82-88, out. 2018. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389418306629>>. Acesso em: 10 ago. 2019.

BARREIROS, A. L. B. S.; DAVID, J. M.; DAVID, J. P.. Estresse oxidativo: relação entre geração de espécies reativas e defesa do organismo. **Química Nova**, [s.l.], v. 29, n. 1, p.113-123, jan. 2006. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/%0D/qn/v29n1/27866.pdf>>. Acesso em: 21 out. 2019.

BELLIDO, J. D. A. *et al.* FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA APLICADA NO TRATAMENTO DO CORANTE RODAMINA B – USO DE CATALISADOR DE TIO₂ SOB RADIAÇÃO UV. **E-xacta**, [s.l.], v. 12, n. 1, p.11-19, 23 jun. 2019. Disponível em: <<https://revistas.unibh.br/dcet/article/view/2366>>. Acesso em: 11 ago. 2019.

BERGAMINI, M. F.; OLIVEIRA, F. C. M. de; ZANONI, M. V. B.. Análise voltamétrica do corante têxtil do tipo antraquinona empregando eletrodos de carbono impresso. **Eclética Química**, Araraquara, v. 30, n. 2, p.53-59, ago. 2005. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/%0D/eq/v30n2/25516.pdf>>. Acesso em: 20 out. 2019.

BEZERRIL JUNIOR, P.; WIENDL, W. G.. Tratamento eletrolítico do esgoto urbano - instalação pioneira de iracemópolis sp. **Revista Dae**, [s.l.], v. 45, n. 143, p.420-429, dez. 1985. Disponível em: <http://revistadae.com.br/artigos/artigo_edicao_143_n_144.pdf>. Acesso em: 15 out. 2019.

BRASIL, CONAMA Resolução nº430, de 13 de maio de 2011. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução no 357, de 17 de março de 2005. Publicado no D.O.U. de 16 maio 2011.

CALADO, V.; MONTGOMERY, D. **Planejamento de Experimentos usando o Statistica**. Rio de Janeiro: E-paper Serviços Editoriais, 2003. 260 p. Disponível em: <https://books.google.com.br/books?hl=pt-BR&lr=&id=1Yp7Q23dcLcC&oi=fnd&pg=PA7&dq=planejamento+experimental&ots=8voeXbOdz&sig=1DTl4lls0lkItmg_AAqEkcoigLY#v=onepage&q&f=false>. Acesso em: 06 set. 2019.

CASTRO, F. J. **Avaliação ecotoxicológica dos percolados das colunas de cinza de carvão e de solos com cinza de carvão utilizando *Lactuca sativa* e *Daphnia similis* como organismos teste**. 2013. 119 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Tecnologia Nuclear - Materiais, Universidade De São Paulo, São Paulo, 2013. Disponível em: <http://pelicano.ipen.br/PosG30/TextoCompleto/Flavia%20Junqueira%20de%20Castro_M.pdf>. Acesso em: 20 out. 2019.

CASTRO, C. M.; OLIVI, P.. **Oxidação eletroquímica do corante amarelo disperso 3**. 2018. 183 f. Tese (Doutorado) - Programa de Pós-graduação em Química, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2018.

CAVALCANTE, M. F. *et al.* Síntese de 1, 3, 5-triazinas substituídas e avaliação da toxicidade frente a *Artemia salina* leach. **Química Nova**, [s.l.], v. 23, n. 1, p.20-22, jan. 200. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/%0D/qn/v23n1/2138.pdf>>. Acesso em: 20 out. 2019.

CHATZISYMEON, E. *et al.* Electrochemical treatment of textile dyes and dyehouse effluents. **Journal Of Hazardous Materials**, [s.l.], v. 137, n. 2, p.998-1007, 21 set. 2006. Elsevier BV.

<http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.03.032>. Disponível em:
<<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389406002676>>. Acesso em: 04 out. 2019.

CHAUDHARY, Abdul J; GOSWAMI, Nimai C; GRIMES, Susan M. Electrolytic removal of hexavalent chromium from aqueous solutions. **Journal Of Chemical Technology & Biotechnology**, [s.l.], v. 78, n. 8, p.877-883, 2003. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/jctb.871>. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/jctb.871>>. Acesso em: 15 out. 2019.

CUNHA, B. M.. **Avaliação ecotoxicológica de distintos tipos de efluentes mediante ensaio de toxicidade aguda utilizando artemia salina e lactuca sativa**. 2011. 79 f. TCC (Graduação) - Curso de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2011. Disponível em:
<<https://www.lume.ufrgs.br/bitstreamhttps://www.lume.ufrgs.br/bitstream/handle/10183/32773/000786252.pdf?sequence=1&isAllowed=y/handle/10183/32773/000786252.pdf?sequence=1&isAllowed=y>>. Acesso em: 22 out. 2019.

CUNHA, R. S.; SILVA, G. P.; LEITE, R. H. L.. Eletrooxidação dos corantes reativos Azul Bf-5g e Vermelho Bf-4b utilizando eletrodos de titânio platinado. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA, 20., 2014, Florianópolis. **Anais eletrônicos**. Campinas: Galoá, 2018. p. 1 - 7. Disponível em: <<https://proceedings.science/cobeq/cobeq-2014/papers/eletrooxidacao-dos-corantes-reativos-azul-bf-5g-e-vermelho-bf-4b-utilizando-eletrodos-de-titanio-platinado#>>. Acesso em: 15 out. 2019.

DELLAMATRICE, P. M. *et al.* Degradation of textile dyes by cyanobacteria. **Brazilian Journal Of Microbiology**, [s.l.], v. 48, n. 1, p.25-31, jan. 2017. Disponível em:
<<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1517838216309418>>. Acesso em: 11 ago. 2019.

DOZSA, B.; ROSSO, D. F. **Degradação Eletroquímica de Corante da Indústria Têxtil**. 2016. 57 f. TCC (Graduação) - Tecnologia em Processos Ambientais, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2016. Disponível em:
<http://repositorio.roca.utfpr.edu.br/jspui/bitstream/1/8990/1/CT_COAMB_2016_2_5.pdf>. Acesso em: 20 out. 2019.

FERREIRA, S.L.C. *et al.* Box-Behnken design: An alternative for the optimization of analytical methods. **Analytica Chimica Acta**, [s.l.], v. 597, n. 2, p.179-186, ago. 2007. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.aca.2007.07.011>. Disponível em: <<http://sci-hub.tw/https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0003267007011671>>. Acesso em: 20 out. 2019.

FERREIRA, I. L. S. **Tingimento de tecido de algodão com corantes reativos utilizando água do mar**. 2019. 87 f. Dissertação (Mestrado) – Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2019. Disponível em:

<https://repositorio.ufrn.br/jspui/bitstream/123456789/27057/1/Tingimentotecidoalgod%C3%A3o_Ferreira_2019.pdf>. Acesso em: 19 out. 2019.

FREITAS, A. P. B. R. *et al.* Multivariate Analysis in Management, Engineering and the Sciences. **Intechopen**, [s.l.], p.64-80, 9 jan. 2013. Disponível em: <<https://www.intechopen.com/books/multivariate-analysis-in-management-engineering-and-the-sciences/multivariate-analysis-in-advanced-oxidation-process>>. Acesso em: 18 out. 2019.

FUJITA, R. M. L.; JORENTE, M. J.. A Indústria Têxtil no Brasil: uma perspectiva histórica e cultural. **Modapalavra E-periódico**, Florianópolis, v. 8, n. 15, p.153-174, jul. 2015. Disponível em: <<https://www.redalyc.org/pdf/5140/514051496008.pdf>>. Acesso em: 12 ago. 2019.

GHODBANE, H.; HAMDAOUI, O. Intensification of sonochemical decolorization of anthraquinonic dye Acid Blue 25 using carbon tetrachloride. **Ultrasonics Sonochemistry**, [s.l.], v. 16, n. 4, p.455-461, abr. 2009. Disponível em: <<http://sci-hub.tw/https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1350417708002010>>. Acesso em: 20 out. 2019.

GUARATINI, C. C. I.; ZANONI, M. V. B. Corantes têxteis. **Química Nova**, [s.l.], v. 23, n. 1, p.71-78, jan. 2000. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/%0D/qn/v23n1/2146.pdf>>. Acesso em: 19 out. 2019.

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**, [s.l.], v. 40, n. 3, p.649-654, set. 2009. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s1517-83822009000300029>. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S1517-83822009000300029&script=sci_arttext&tlng=pt>. Acesso em: 30 set. 2019.

JÜTTNER, K.; GALLA, U.; SCHMIEDER, H.. Electrochemical approaches to environmental problems in the process industry. **Electrochimica Acta**, [s.l.], v. 45, n. 15-16, p.2575-2594, maio 2000. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S001346860000339X>>. Acesso em: 11 ago. 2019.

KAUR, Parminder; KUSHWAHA, Jai Prakash; SANGAL, Vikas Kumar. Evaluation and disposability study of actual textile wastewater treatment by electro-oxidation method using Ti/RuO₂ anode. **Process Safety And Environmental Protection**, [s.l.], v. 111, p.13-22, out. 2017. Disponível em: <<http://sci-hub.tw/https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0957582017301842>>. Acesso em: 20 out. 2019.

KHANDARE, R. V.; GOVINDWAR, S. P.. Phytoremediation of textile dyes and effluents: Current scenario and future prospects. **Biotechnology Advances**, [s.l.], v. 33, n. 8, p.1697-1714, dez. 2015. Disponível em:

<<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0734975015300367>>. Acesso em: 10 ago. 2019.

KHOSROPOUR, H.; REZAEI, B.; ENSAFI, A. A. A selective and sensitive detection of residual hazardous textile dyes in wastewaters using voltammetric sensor. **Microchemical Journal**, [s.l.], v. 146, p.548-556, maio 2019. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0026265X18309949?via%3Dihub>>. Acesso em: 20 out. 2019.

KÖNIG, R. B. **Efeito do peróxido de hidrogênio na comunidade microbiana presente em sistemas de produção do camarão *Litopenaeus vannamei* com bioflocos**. 2014. 31 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Instituto de Oceanografia, Universidade Federal do Rio Grande – Furg, Rio Grande, 2014.

KUNZ, A. *et al.* Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. **Química Nova**, [s.l.], v. 25, n. 1, p.78-82, jan. 2002. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/%0D/qn/v25n1/10428.pdf>>. Acesso em: 19 out. 2019.

KWAK, Jae-seob. Application of Taguchi and response surface methodologies for geometric error in surface grinding process. **International Journal Of Machine Tools And Manufacture**, [s.l.], v. 45, n. 3, p.327-334, mar. 2005. Disponível em: <<http://sci-hub.tw/https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0890695504001907>>. Acesso em: 15 out. 2019.

LI, X. *et al.* TiO₂-SiO₂/GAC particles for enhanced electrocatalytic removal of acid orange 7 (AO7) dyeing wastewater in a three-dimensional electrochemical reactor. **Separation And Purification Technology**, [s.l.], v. 187, p.303-310, out. 2017. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1383586617316210>>. Acesso em: 22 out. 2019.

MARCIONILIO, S. L. O. **Tratamento de cloreto de 1-butil-3-metilimidazólio mediante eletrólise com ânodos de diamante dopado com boro**. 2017. 122 f. Tese (Doutorado) - Tecnologias Química e Biológica, Universidade de Brasília, Brasília, 2017. Disponível em: <<http://repositorio.unb.br/handle/10482/31797>>. Acesso em: 17 out. 2019.

MAURO, A. B.. **Remoção de corantes têxteis em efluentes simulados por coagulação e avaliação de toxicidade**. 2016. 101 f. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Biociências de Rio Claro, Universidade Estadual Paulista, Rio Claro, 2016. Disponível em: <<https://repositorio.unesp.br/handle/11449/140136>>. Acesso em: 16 ago. 2019.

MENDES, C. R.. **Avaliação de esferas de quitosana como adsorvente do corante Acid Blue 25**. 2019. 60 f. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Biociências, Universidade Estadual Paulista, Rio Claro, 2019. Disponível em: <https://repositorio.unesp.br/bitstream/handle/11449/180980/mendes_cr_me_rcla.pdf?sequence=3&isAllowed=y>. Acesso em: 11 ago. 2019.

MORAES, L. A. R. **Aplicação da fotocatalise heterogênea para a degradação de corantes de uma indústria de cosméticos**. 62 f. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2010. Disponível em:

<<https://teses.usp.br/teses/disponiveis/75/75132/tde-26072010-133617/en.php>>. Acesso em: 13 out. 2019.

MORAES, P. B.; PELEGRINO, R. R.I.; 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**, [s.l.], v. 42, n. 14, p.2131-2138, 30 nov. 2007. Disponível em:

<<https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/10934520701629591>>. Acesso em: 08 set. 2019.

MORAES JÚNIOR, J. R.. **Degradação de efluentes da indústria têxtil pelo processo eletrolítico e avaliação ecotoxicológica em diferentes níveis tróficos**. 2015. 101 f. Tese (Doutorado). Microbiologia Aplicada, Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Rio Claro, 2015. Disponível em: <

<https://repositorio.unesp.br/bitstream/handle/11449/123699/000833961.pdf?sequence=1&isAlloved=y>>. Acesso em: 22 set. 2019

MORAES JÚNIOR, J. R.. **Tratamento eletrolítico de efluentes têxteis: avaliação da eficiência do processo e do potencial ecotoxicológico utilizando diferentes bioindicadores**. 2019. 163 f. Tese (Doutorado) - Curso de Microbiologia Aplicada, Universidade Estadual Paulista, Rio Claro, 2019.

OPPONG, Samuel O.b. *et al.* Lanthanum doped-TiO₂ decorated on graphene oxide nanocomposite: A photocatalyst for enhanced degradation of acid blue 40 under simulated solar light. **Advanced Materials Letters**, [s.l.], v. 8, n. 3, p.295-302, 26 jun. 2017. VBRI Press AB. <http://dx.doi.org/10.5185/amlett.2017.6826>. Disponível em:

<https://www.researchgate.net/profile/Sudheesh_Shukla3/publication/313684665_Lanthanum_doped-TiO2_decorated_on_graphene_oxide_nanocomposite_A_photocatalyst_for_enhanced_degradation_of_acid_blue_40_under_simulated_solar_light/links/58aaef7e4585150402029d8b/Lanthanum-doped-TiO2-decorated-on-graphene-oxide-nanocomposite-A-photocatalyst-for-enhanced-degradation-of-acid-blue-40-under-simulated-solar-light.pdf>. Acesso em: 22 set. 2019.

PALÁCIO, S. M. *et al.* Combinação dos processos eletrocoagulação e fotocatalise heterogênea no tratamento de um efluente têxtil clorado. **Engevista**, [s.l.], v. 17, n. 3, p.407-420, 14 maio 2015. Pró Reitoria de Pesquisa, Pós Graduação e Inovação - UFF.

<http://dx.doi.org/10.22409/engevista.v17i3.669>. Disponível em: <<http://periodicos.uff.br/engevista/article/view/9035/6507>>. Acesso em: 22 out. 2019.

PAZ, A. *et al.* Biological treatment of model dyes and textile wastewaters. **Chemosphere**, [s.l.], v. 181, p.168-177, ago. 2017. Disponível em:

<<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0045653517305696>>. Acesso em: 14 ago. 2019.

PEREIRA, C. P. A.. **A cor como espelho da sociedade e da cultura: um estudo do sistema cromático do design de embalagens de alimentos**. 2011. 275 f. Tese (Doutorado) - Faculdade de Arquitetura e Urbanismo, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2011. Disponível em: <<https://teses.usp.br/teses/disponiveis/16/16134/tde-19082013-111907/publico/carlapereira.pdf>>. Acesso em: 13 ago. 2019.

PEREIRA, L. G. O. **Estudo preliminar do uso de um processo eletroquímico para o tratamento de água contaminada por drenagem ácida de mina de carvão**. 2017. 39 f. TCC (Graduação) - Curso de Engenharia de Energia, Universidade Federal de Santa Catarina, Araranguá, 2017.

POKRYWIECKI, T. S. *et al.* AVALIAÇÃO DO PROCESSO DE TRATAMENTO DE EFLUENTES DE LATICÍNIOS Evaluation of treatment process of dairy effluent. **Revista Acadêmica Ciência Animal**, [s.l.], v. 11, p.155-161, 21 out. 2013. Disponível em: <<https://periodicos.pucpr.br/index.php/cienciaanimal/article/view/11444>>. Acesso em: 22 out. 2019.

PONTES, T. T. S.. **Estudo da remoção e degradação do fármaco zidovudina através de processos oxidativos mediados por catálise heterogênea**. 2015. 79 f. Tese (Doutorado) - Curso de Ciências Farmacêuticas, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2015. Disponível em: <<https://attena.ufpe.br/handle/123456789/18469>>. Acesso em: 19 out. 2019.

RAGNINI, C. A. R.; DI IGLIA, R. A.; BERTAZZOLI, R. Considerações sobre a eletrogeração de peróxido de hidrogênio. **Química Nova**, [s.l.], v. 24, n. 2, p.252-256, abr. 2001. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422001000200017>. Acesso em: 16 out. 2019

RÉGIS, G. S.; BIDOIA, E. D. Planta piloto de um proceso eletrolítico em indústria de aditivos para borracaha. **Salusvita**, Bauru, v. 28, n. 2, p. 193- 203, 2009.

RIBEIRO, A. R. ; BRAZ, R. A. ; REY, L. ; ALMEIDA, G. ; MORAES, P. B.. **Aplicação dos processos eletroquímico e fotoquímico em corante têxtil**. In: Congresso de Meio Ambiente da AUGM, 6 (Universidades Grupo Montevideu), v. 5, p. 2-166, 2009. Disponível em: <http://www.ambiente-augm.ufscar.br/uploads/A2-166.pdf>. Acesso em: 15 out. 2019.

ROBINSON, T. *et al.* Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. **Bioresource Technology**, [s.l.], v. 77, n. 3, p.247-255, maio 2001. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852400000808>>. Acesso em: 11 ago. 2019.

RODRIGUES, N. L. V. B. **Testes de toxicidade aguda através de bioensaios no extrato solubilizado dos resíduos classe II A-não inertes e classe II B-inertes**. 2015. 123 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2015. Disponível em:

<https://www.acervodigital.ufpr.br/bitstream/handle/1884/2472/Tese_0.pdf?sequence=2>. Acesso em: 20 out. 2019.

RODRIGUES, M. C. **Tratamento eletrolítico de lixiviado de aterro sanitário**. 2007. 123 f. Dissertação (Mestrado) - Engenharia Ambiental, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2007. Disponível em: <<https://repositorio.ufsc.br/bitstream/handle/123456789/90546/241349.pdf?sequence=1>>. Acesso em: 22 out. 2019.

ROYER, B. **Remoção de corantes têxteis utilizando casca de semente de Araucaria angustifolia como biossorvente**. 2008. 68 f. Dissertação (Mestrado) - Pós-graduação em química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2008. Disponível em: <<https://www.lume.ufrgs.br/bitstream/handle/10183/13665/000651967.pdf?sequence=1&isAllowed=y>>. Acesso em: 25 out. 2019.

SALLES, P. T. F.; PELEGRINI, N. N. B.; PELEGRINI, R. T.. Tratamento eletroquímico de efluente industrial contendo corantes reativos. **Engenharia Ambiental: Pesquisa e Tecnologia**, Espírito Santo do Pinhal, v. 3, n. 2, p.25-40, nov. 20016. Disponível em: <<http://ferramentas.unipinhal.edu.br/engenhariaambiental/viewarticle.php?id=51&layout=abstract>>. Acesso em: 22 out. 2019.

SÃO PAULO. Secretária do Meio Ambiente. CETESB. Qualidade das Águas Interiores no Estado de São Paulo 2017 | Apêndice E - Significado Ambiental e Sanitário das Variáveis de Qualidade). São Paulo: Cetesb, 2018. Disponível em: <<https://cetesb.sp.gov.br/aguas-interiores/wp-content/uploads/sites/12/2018/06/Relat%C3%B3rio-de-Qualidade-das-%C3%81guas-Interiores-no-Estado-de-S%C3%A3o-Paulo-2017.pdf>>. Acesso em: 21 out. 2019

SEKAR, N.. Acid dyes. In: CLARK, M. (Ed.). **Handbook of Textile and Industrial Dyeing**: Principles, Processes and Types of dyes. [s.l]: Woodhead Publishing, 2011. Cap. 15. p. 486-514.

SILVA, A. B .c. *et al.* Análise da utilização de cerâmica vermelha como adsorvente na remoção do corante têxtil Direct Blue de uma solução aquosa. **Matéria (rio de Janeiro)**, [s.l.], v. 22, n. 3, p.1-14, 10 ago. 2017. Disponível em: <<https://revistas.ufrj.br/index.php/rm/article/download/13760/9412>>. Acesso em: 14 ago. 2019.

SILVA, L. A. S. da *et al.* Descoloração do corante Azul Brilhante de Remazol R por leveduras isoladas de moluscos do Rio Subaé, no estado da Bahia, Brasil. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, [s.l.], v. 22, n. 6, p.1065-1074, 3 ago. 2017. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1413-41522017000601065&lng=pt&tlng=pt>. Acesso em: 10 out. 2019.

SILVEIRA, J. E.; MORAES, P. B.. **Tratamento eletrolítico de lixiviado de aterro sanitário**. 68 f. Dissertação (Mestrado) - Faculdade de Tecnologia, Universidade Estadual de Campinas, Limeira, 2012. Disponível em:

<http://repositorio.unicamp.br/bitstream/REPOSIP/267768/1/Silveira_JeffersonEduardo_M.pdf>. Acesso em: 02 out. 2019.

SIQUEIRA, J. M. *et al.* Estudo fitoquímico de *Unonopsis lindmanii* - Annonaceae, biomonitorado pelo ensaio de toxicidade sobre a *Artemia salina* leach. **Química Nova**, [s.l.], v. 21, n. 5, p.557-559, jan. 1998. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/%0D/qn/v21n5/2923.pdf>>. Acesso em: 02 out. 2019.

SOBRERO, M. C.. Ensayo de toxicidad aguda con semillas de lechuga. In: CASTILLO, G. M.. **Ensayos toxicológicos y métodos de evaluación de calidad de aguas.**: Estandarización, intercalibración, resultados y aplicaciones. México: Imta, 2004. p. 55-67. Disponível em: <<https://micrositios.inecc.gob.mx/publicaciones/libros/573/cap4.pdf>>. Acesso em: 25 set. 2019.

SOUSA, M. L.; MORAES, P. B.; BIDOIA, E. D.. Photoelectrolytic system applied to remazol red brilliant degradation. **Water Science And Technology**, [s.l.], v. 63, n. 4, p.613-617, fev. 2011. Disponível em: <<https://iwaponline.com/wst/article/63/4/613/16163/Photoelectrolytic-system-applied-to-remazol-red>>. Acesso em: 18 out. 2019.

SOUZA, A. F.; ROSADO, F. R.. Utilização de fungos basidiomicetes em biodegradação de efluentes têxteis. **Revista em Agronegócio e Meio Ambiente**, [s.l.], v. 2, n. 1, p.121-139, abr. 2009. Disponível em: <<http://periodicos.unicesumar.edu.br/index.php/rama/article/view/777>>. Acesso em: 25 out. 2019.

THANAVEL, M. *et al.* Combined biological and advanced oxidation process for decolorization of textile dyes. **Sn Applied Sciences**, [s.l.], v. 1, n. 1, p.1-97, 14 dez. 2018. Disponível em: <<https://link.springer.com/article/10.1007/s42452-018-0111-y#citeas>>. Acesso em: 15 ago. 2019.

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.

WÄCHTER, N. **Degradação Eletroquímica do Antibiótico Ciprofloxacina utilizando eletrodos de diamante dopado com boro e dióxido de chumbo.** 2014. 130 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2014. Disponível em:

<<https://repositorio.ufscar.br/bitstream/handle/ufscar/6586/5943.pdf?sequence=1&isAllowed=y>>. Acesso em: 20 out. 2019.

VIJAYARAGHAVAN, Krishnan; AHMAD, Desa; LESA, Renny. Electrolytic Treatment of Beer Brewery Wastewater. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, [s.l.], v. 45, n. 20, p.6854-6859, set. 2006. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ie0604371>>. Acesso em: 15 out. 2019.