

LUÍS GUSTAVO TEIXEIRA DOS REIS

**DEGRADAÇÃO DO CORANTE VERMELHO CONGO EM SOLUÇÃO
AQUOSA ATRAVÉS DE PLASMA OBTIDO POR ELETRÓLISE
DE ALTA TENSÃO**

Dissertação apresentada à
Universidade Federal de Viçosa, como parte
das exigências do Programa de Pós-
Graduação em Agroquímica, para obtenção
do título de *Magister Scientiae*.

**VIÇOSA
MINAS GERAIS – BRASIL
2009**

LUÍS GUSTAVO TEIXEIRA DOS REIS

**DEGRADAÇÃO DO CORANTE VERMELHO CONGO EM SOLUÇÃO
AQUOSA ATRAVÉS DE PLASMA OBTIDO POR ELETRÓLISE
DE ALTA TENSÃO**

Dissertação apresentada à
Universidade Federal de Viçosa, como parte
das exigências do Programa de Pós-
Graduação em Agroquímica, para obtenção
do título de *Magister Scientiae*.

APROVADA: 20 de fevereiro de 2009.

Prof. César Reis
(Co-orientador)

Prof. Alexandre Tadeu
Gomes de Carvalho
(Co-orientador)

Prof. Carlos Roberto Bellato

Profa. Carla Regina Guimarães
Brighenti

Prof. Efraim Lázaro Reis
(Orientador)

*"A Deus, minha torre forte, minha fonte de vida,
sempre fiel, mostrando em cada ato o quanto me ama e me ensinando a
confiar e crer, que Ele é recompensador daqueles que o buscam".*

Ofereço.

AGRADECIMENTOS

A Deus, pela vida, pelo sustento, pela inteligência e por tudo mais. Sem Ele nada poderia fazer. “Aquele que trabalha pra quem nEle confia, e dá aos seus enquanto dormem”. “Pois quando somos infiéis, Ele permanece fiel, pois não pode negar-se a si mesmo”. À Ele toda honra, toda glória, todo louvor!

À Universidade Federal de Viçosa, em especial ao Departamento de Química pela oportunidade concedida.

Ao professor Efraim Lázaro Reis pela paciência, apoio, amizade e constante orientação em minha vida acadêmica e também pessoal.

A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela bolsa de estudo concedida.

Ao professor César Reis pelos aconselhamentos.

Ao professor Alexandre Tadeu, por ter cedido a fonte de alta tensão.

À Viviane, que se mostrou uma grande amiga e com total altruísmo, sem a qual este trabalho não seria possível.

A todos os professores, funcionários e colegas do Departamento de Química que colaboraram de forma direta ou indireta para a realização deste trabalho.

À secretária da Agroquímica, Marisa, pela ajuda, amizade, paciência e dedicação a todos nós alunos do programa.

Aos colegas e amigos do Laboratório de Instrumentação e Quimiometria: Márcio, Guigui, Juliano, Elaine, Lívia, Alex, Zé Ricardo, Rita, Fernandinha, Julieta, Roselaine, Juraci, Leandra, Lidiane, Ana Paula, Piau, Anderson, Gla e Anamaria pela convivência e ajuda no que foi necessário durante o desenvolvimento do trabalho.

Ao Luiz Fernando, pelo companheirismo, pela amizade e pela ajuda.

Aos meus pais (Zé e Zezé) e meus irmãos (Luciana e Clério), por serem família.

A todos os membros da minha família (vó, vô, tios, tias, primos e primas).

À Fernanda, minha amiga-irmã, que sempre me deu apoio incondicional, mesmo de longe.

Ao Guilherme, amigo-irmão, pelas conversas, discussões e amizade verdadeira.

À Bruna, pela amizade e constante conversas (MSN) durante todo o período de mestrado.

À Carolina Monjardim, por todo apoio e por sempre acreditar em mim, até quando eu não acreditava.

À Família Real de Canaã, por ser uma segunda casa, onde fui recebido com muito carinho.

Aos amigos do Grupo de Convivência da IPV, sem os quais não teria base para continuar na minha caminhada.

À Igreja Presbiteriana de Viçosa, na pessoa do Pastor Jony de Almeida, base sólida que ajuda na minha formação cristã.

Ao Gustavo, Lílian e Luíza Veríssimo, por serem uma família exemplar com a qual aprendi e espero aprender muito mais.

Aos meus irmãos da república, Clayton e Walarson, pela amizade e companheirismo.

Aos amigos que fiz nestes 6 anos morando em Viçosa, muitos já foram seguir seus caminhos, outros ainda estão aqui, mas todos foram e são muito importantes da minha caminhada e permanência em Viçosa.

Enfim, a todos não citados, mas que de alguma forma acreditaram em mim e participaram deste trabalho.

BIOGRAFIA

LUÍS GUSTAVO TEIXEIRA DOS REIS, filho de José Francisco dos Reis e Maria José Teixeira dos Reis, nasceu em Formiga, estado de Minas Gerais, em 26 de setembro de 1981.

Em março de 2003 iniciou o Curso de Bacharelado e Licenciatura em Química na Universidade Federal de Viçosa (UFV), em Viçosa, MG, diplomando-se em março de 2007.

Durante este período, foi estagiário por um ano no Laboratório de Pesquisas de Produtos Naturais (LPPN), orientado pelo professor Gulab Newandran Jhan, onde atuou em projetos de pesquisas em Química Orgânica. Posteriormente, atuou conjuntamente como estagiário bolsista da Delegacia Regional do Conselho Regional de Química – MG (CRQ-MG) para Viçosa e região. Foi estágio no Laboratório de Instrumentação e Quimiometria (LINQ), orientado pelo professor Efraim Lázaro Reis, onde atuou em projetos de pesquisas em Química Analítica.

Em 2007 ingressou no Curso de Mestrado em Agroquímica da Universidade Federal de Viçosa, submetendo-se à defesa de dissertação em fevereiro de 2009.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	x
LISTA DE TABELAS	xii
RESUMO	xiii
ABSTRACT	xv
1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
2.1. Corantes	6
2.1.1. Corantes Reativos	8
2.1.2. Corantes Diretos	8
2.1.3. Corantes Básicos	9
2.1.4. Corantes Ácidos	9
2.1.5. Mordentes	9
2.1.6. Corantes Sulfurosos	10
2.1.7. Corantes a cuba ou Vat	10
2.1.8. Corantes azo	10
2.1.9. Corantes Dispersivos	11
2.2. Vermelho Congo	11
2.3. Indústria Têxtil	14
2.3.1. Procedimento de uma indústria têxtil	16
2.4. O processo de tingimento	17
2.5. A problemática da cor	19
2.6. Métodos analíticos para a determinação de cor	19
2.7. Padrões de lançamento de efluentes	21
2.8. Aspectos toxicológicos e ecológicos dos corantes têxteis	22
2.9. Tratamentos de efluentes têxteis	23
2.9.1. Métodos de tratamento físico	26
2.9.1.1. Adsorção	27
2.9.1.2. Carvão ativado	27
2.9.1.3. Cucurbituril	28

2.9.1.4. Turfa	28
2.9.1.5. Madeira e resíduos celulósicos	28
2.9.1.6. Mistura de cinzas suspensas e carvão	29
2.9.1.7. Filtração com membrana	29
2.9.1.8. Troca iônica	30
2.9.1.9. Coagulação eletrocinética	30
2.9.1.10. Radiação UV	30
2.9.1.11. Outros materiais	31
2.9.2. Métodos de tratamento biológico	31
2.9.2.1. Descoloração por fungos de deocmposição branca ou White- rot fungi	32
2.9.2.2. Adsorção por biomassa microbiana viva ou morta	32
2.9.2.3. Outras culturas microbianas	33
2.9.2.4. Anaeróbio	34
2.9.3. Métodos de tratamento químico	34
2.9.3.1. Reagente fenton (H_2O_2 -Fe(II))	34
2.9.3.2. Ozonização	35
2.9.3.3. Hipoclorito de sódio (NaOCl)	35
2.9.3.4. Processos oxidativos avançados (POA)	36
2.9.3.4.1. Processo eletroquímico	37
2.9.3.4.2. Processo fotoquímico	39
2.9.3.4.3. Fotocatálise	40
2.9.3.4.4. Processo fotoeletroquímico	41
2.10. Plasma	42
2.10.1. Aplicações do plasma	44
2.10.2. Reações no plasma	45
2.11. Efeito da descarga elétrica em soluções aquosas	47
2.12. Radical $OH^\bullet$	49
2.13. Velocidade de uma reação e reação de primeira ordem	51
2.14. Energia de ativação	52
3. PARTE EXPERIMENTAL	53

3.1. Montagem do Sistema	54
3.2. Medidas Espectrofotométricas	57
3.3. Determinação do pH	57
3.4. Medidas de Voltagem e Corrente	58
3.5. Medidas de Temperatura	58
3.6. Preparo de Soluções	58
3.6.1. Solução de sulfato de sódio $0,01400 \text{ mol L}^{-1}$	58
3.6.2. Solução de Vermelho Congo $1,00 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$	58
3.6.3. Soluções de Vermelho Congo para a curva analítica	58
3.6.4. Solução de ácido sulfúrico $0,05 \text{ mol L}^{-1}$	59
3.6.5. Solução de hidróxido de sódio $0,05 \text{ mol L}^{-1}$	59
3.7. Amostras	59
3.8. Curva característica da corrente <i>versus</i> potencial	59
3.9. Estudo da variação do pH inicial na degradação do Vermelho Congo	60
4.0. Procedimento Geral	60
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	62
4.1. Característica da curva de Voltagem <i>versus</i> Corrente	63
4.2. Determinação da Concentração de Vermelho Congo	64
4.2.1. Curva Analítica	64
4.3. Degradação de Vermelho Congo	66
4.4. Variação do pH durante a degradação do Vermelho Congo ...	70
4.5. Características Cinéticas	71
4.6. Estudos Paralelos	73
4.6.1. Concentração <i>versus</i> tempo	73
4.6.2. Taxa de degradação <i>versus</i> tempo	74
4.6.3. Característica Cinéticas	75
4.7. Efeito da variação do pH inicial na degradação do Vermelho Congo	77
4.8. Energia de ativação	78
5. CONCLUSÃO	83

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	85
-------------------------------------	----

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estrutura do Corante Vermelho Congo	12
Figura 2. Matéria no estado gasoso e no estado de plasma	43
Figura 3. Esquema da cela reacional	55
Figura 4. Detalhes da construção da tampa da cela reacional	55
Figura 5. Detalhes da construção dos eletrodos, EL ₁ , eletrodo de platina e EL ₂ , eletrodo de grafite espectroscópico	56
Figura 6. Cela utilizada para a degradação sob plasma	56
Figura 7. Sistema empregado para a degradação do Vermelho Congo	57
Figura 8. Curva característica da corrente (A) versus potencial (V)	63
Figura 9. Espectros de absorvância do Vermelho Congo em diferentes concentrações	65
Figura 10. Curva analítica para a determinação de Vermelho Congo	66
Figura 11. Espectros das soluções de Vermelho Congo, com concentração inicial de $4,22 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ e pH 6, obtidos em intervalos de 10 minutos num tempo total de 60 minutos	67
Figura 12. Variação da concentração da solução de Vermelho Congo em função do tempo de degradação	68
Figura 13. Variação da taxa de degradação da solução de Vermelho Congo durante 60 minutos de degradação ...	69
Figura 14. Mecanismo de degradação do Vermelho Congo pelo radical OH•	70
Figura 15. Variação do pH durante a degradação do Vermelho Congo	71

Figura 16. Determinação da constante de velocidade da reação de primeira ordem, da degradação da solução de Vermelho Congo	72
Figura 17. Variação da concentração para diferentes concentrações iniciais de Vermelho Congo em função do tempo de degradação	74
Figura 18. Variação da taxa de degradação para diferentes concentrações iniciais de Vermelho Congo durante 60 minutos de degradação	75
Figura 19. Determinação da constante de velocidade da reação de primeira ordem, para a degradação de diferentes concentrações iniciais de Vermelho Congo	76
Figura 20. Taxa de degradação do Vermelho Congo em diferentes valores de pH	78
Figura 21. Curva analítica para a determinação de Vermelho Congo	79
Figura 22. Determinação da constante de velocidade da solução de Vermelho Congo para a temperatura do banho igual a 20 °C	80
Figura 23. Determinação da constante de velocidade da solução de Vermelho Congo para a temperatura do banho igual a 25 °C	80
Figura 24. Determinação da constante de velocidade da solução de Vermelho Congo para a temperatura do banho igual a 30 °C	81
Figura 25. Gráfico do logaritmo natural das constantes de velocidade da reação em diferentes temperaturas versus o recíproco da temperatura em Kelvin	82

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Perdas mínimas de corantes durante o tingimento	18
Tabela 2. Absorvâncias e cores complementares	21
Tabela 3. Vantagens e desvantagens dos métodos utilizados para remoção de corantes do efluente industrial	25
Tabela 4. Potencial de oxidação (E^0) de algumas espécies químicas	36
Tabela 6. Características das curvas de determinação da constante de velocidade de reação de primeira ordem para as soluções de Vermelho Congo	76

RESUMO

REIS, Luís Gustavo Teixeira dos. M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, Fevereiro de 2009. **Degradação do corante Vermelho Congo em solução aquosa através de plasma obtido por eletrólise de alta tensão.** Orientador: Efraim Lázaro Reis. Co-orientadores: César Reis e Alexandre Tadeu Gomes de Carvalho.

Devido à preocupação com o impacto ambiental e a necessidade da utilização dos corantes pelas indústrias têxteis, durante os últimos anos, vários estudos têm surgido para desenvolver novas tecnologias de tratamentos energéticos que permitam degradar compostos presentes em rejeitos industriais. Neste trabalho, é proposta a construção de um sistema para degradação de matéria orgânica, por eletrólise de alta tensão e baixa corrente, utilizando o Vermelho Congo (VC) como composto teste. Esta técnica faz parte dos denominados Processos Oxidativos Avançados (POA) que se baseiam na geração de espécies altamente oxidantes, principalmente o radical hidroxil ($\text{OH}\bullet$). O sistema utilizado é constituído de uma fonte de alimentação de alta tensão de corrente contínua, uma cela termostaticada e dois eletrodos onde se estabelece o plasma. O cátodo é formado por um eletrodo de grafite espectroscópico e o ânodo formado por um eletrodo de platina selado em um tubo de vidro, com a ponta exposta formando um microeletrodo para contato com a solução. Em todas as amostras foi aplicado uma diferença de potencial de aproximadamente 580 volts para um intervalo de tempo total de 60 minutos de reação da degradação do VC. O acompanhamento da degradação do VC foi realizado através de varreduras espectrais na região de 600 a 400 nm, em alíquotas retiradas a cada dez minutos de contato com o plasma. Foram realizados estudos de variação do pH, características cinéticas, variação da concentração e pH inicial das soluções. Foi realizado também um estudo sobre as características da voltagem e corrente na solução. O sistema proposto para a degradação do VC sob plasma obtido por eletrólise de alta tensão causou aproximadamente 80% da degradação do composto em pH 6. Pode-se observar uma interferência do valor do pH inicial na taxa de degradação deste

composto, ajustando o pH da amostra para 8 obteve-se 90% de degradação da solução. Foi calculada a constante de velocidade do processo, sendo que este obedece a lei de velocidade de primeira ordem. Foi calculada também a energia de ativação da reação (E_a), cujo valor foi de $834,31 \text{ J mol}^{-1}$. A eletrólise por descarga elétrica é uma técnica com grande potencial para a degradação de compostos orgânicos.

ABSTRACT

REIS, Luís Gustavo Teixeira dos. M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, February of 2009. **Aqueous Congo Red degradation induced by plasma with glow discharge electrolysis**. Adviser: Efraim Lazaro Reis. Co-advisers: Cesar Reis and Alexandre Tadeu Gomes de Carvalho.

Due to the concern with environmental impact and the need for the use of dyes for the textile industries, during the last years several studies has been undertaken to develop new technologies for energetic treatments that allow the degradation of compounds present in industrial waste. In this present work, the construction of a system for degradation of organic substance by high voltage and low current is proposal, using Congo Red (CR) as tested compound. This technique is part of the called Advanced Oxidation Process (AOP) that is based on the generation of highly oxidative species, mainly the hydroxyl radical ($\text{OH}\cdot$). The used system is constituted of a continuous current high voltage source, a thermostatic cell and two electrodes where the plasma is established. The cathode is formed by a spectroscopic graphite electrode and the anode is formed by a platinum electrode sealed in a glass tube, with a microelectrode in contact to the solution. In all samples, a potential difference of approximately 580 volts was applied for a total reaction time of 60 minutes for the degradation of the CR. The monitoring of the degradation of the CR was done by spectroscopic scanning in the region of 600 to 400 nm, in aliquots removed from the reaction solution each 10 minutes of contact with the plasma. Studies of pH, kinetic characteristics, variation of initial concentration and pH value of the solutions were done. The characteristics of the voltage and current in the solution were investigated. The proposed degradation system for CR under plasma obtained by high voltage electrolysis caused the degradation of 80% of the compound, in pH 6. A pH interference in the rate of degradation of the compound was observed, and adjusting the sample to pH 8, a degradation of 90% of the compound was obtained. The constant K of the process was calculated, showing a first order law of reaction dynamics. The activation energy

(Ea) was also calculated and its value was 834.31 J mol⁻¹. The electrolysis by electric discharge is a technique with great potential for the degradation of organic compounds.

Introdução

1. INTRODUÇÃO

O crescimento das atividades industriais trouxe consigo novos problemas devido à eliminação de rejeitos tóxicos, provenientes de subprodutos gerados pela indústria. A eliminação adequada desses produtos tóxicos é atualmente um dos mais importantes assuntos em controle de poluição, o que tem levado os pesquisadores a buscar novas técnicas e ferramentas mais poderosas para diminuir ou eliminar a toxicidade dos efluentes gasosos e líquidos formados em seus processos, sempre levando em conta as regulamentações e legislações voltadas à proteção ambiental (HERRMANN et al., 2001).

A indústria têxtil se destaca neste contexto, principalmente em razão do seu elevado consumo de água e do descarte de resíduos contendo espécies fortemente coloridas e pouco biodegradáveis (corantes), muitas das quais apresentam elevado potencial carcinogênico e mutagênico (corantes azo). Estes corantes são uma importante fonte de contaminação ambiental (SOUZA, 2006). É estimado que de 1 a 15% dos corantes utilizados pelas indústrias têxteis são perdidos durante o processo de tingimento e liberados no efluente, o que é uma fonte dramática de poluição estética e ambiental resultando na interferência na vida aquática (HERRMANN et al., 2001).

O tratamento de efluentes contendo corantes é uma preocupação crescente na indústria têxtil devido ao visível impacto estético de um lançamento colorido sobre um corpo hídrico receptor, bem como a possíveis problemas de toxicidade. À medida que a legislação ambiental se torna mais exigente, a efetividade e a redução do custo dos processos de tratamento se tornam mais importantes (KAMMRADT, 2004).

O conjunto das técnicas aplicáveis ao tratamento de efluentes têxteis é constituído por uma variedade de métodos físicos, químicos e biológicos, com o intuito da conversão da matéria orgânica, podem ser utilizados (SCHRANK, 2000).

Métodos biológicos convencionais podem ser ineficientes para a completa remoção da cor, porém, o método é, sem dúvida, o mais utilizado e

comprovado ser economicamente viável. Entretanto muitos corantes são apenas adsorvidos no lodo e não são degradados, necessitando de um posterior tratamento do lodo (LEDAKOWICZ, 2000).

Métodos físicos tais como troca iônica, adsorção, ultra ou nanofiltração, etc, efetuam a separação dos contaminantes obtendo um efluente tratado de alta qualidade. Porém, são métodos ineficientes em poluentes que não são realmente adsorvidos ou volatilizam, e tem uma desvantagem de que ao final do processo é gerado um resíduo com alta concentração de corante, que ainda demanda tratamento (SAUER, 2002).

O mesmo pode se dizer sobre o processo de adsorção com carvão ativado, que atinge boas eficiências na remoção da cor, mas gera resíduos que devem ser tratados. Neste sentido a alternativa mais adequada é aquela que promove a destruição do contaminante, evitando a geração de subprodutos do tratamento, ou que os gere em volume reduzido, com menor toxicidade e, portanto, melhor tratabilidade (AL-DEGS et al., 2000).

Os processos oxidativos avançados (POA) apresentam-se como alternativas promissoras que vêm suprir esta necessidade evitando a geração de resíduos remanescentes dos processos de tratamento de efluentes oriundos das etapas de tingimento no setor têxtil (SOTTORIVA, 2002).

Exemplos de oxidantes químicos são o peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e o ozônio (O_3). Os processos oxidativos avançados incluem combinações de radiação ultravioleta (UV) e oxidantes químicos como UV/ H_2O_2 , UV/ O_3 e UV/Reagente Fenton, que utiliza peróxido de hidrogênio e um sal ferroso como catalisador. O conceito básico de um processo oxidativo avançado, no qual se emprega radiação ultravioleta, é que a exposição de um agente oxidante forte à radiação UV gera radicais hidroxila livres, os quais são oxidantes ainda mais fortes (OPPENLÄNDER, 2003).

A dosagem e o tipo de oxidante, concentração inicial do corante, intensidade de radiação e tempo de contato como sendo os principais fatores que influenciam a redução de cor. Estes processos têm sido bastante

estudados para a degradação de compostos recalcitrantes (GOGATE & PANDIT, 2004).

Apesar da reconhecida importância dos processos de tratamento de resíduos sólidos, líquidos e gasosos, deve-se considerar a utilização de tecnologias mais limpas e a importância da minimização destes resíduos. Além destes aspectos devem ser considerados a real eficácia do tratamento relativamente aos investimentos inerentes à tecnologia e sua inserção como um processo confiável para grandes volumes de tratamento (KAMMRADT, 2004).

Portanto, os objetivos deste trabalho foram:

- Desenvolver um sistema para gerar o plasma sob eletrólise de alta tensão;
- Estudar a degradação da solução de Vermelho Congo por plasma sob eletrólise de alta tensão.
- Avaliar a interferência do pH na degradação da solução de Vermelho Congo;
- Fazer o estudo das características cinéticas das reações que acontecem no processo de degradação da solução de Vermelho Congo, assim como calcular o valor da energia de ativação da reação de degradação.

Revisão Bibliográfica

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Corantes

Corantes são materiais normalmente aplicados em solução e se fixam a um substrato, que pode ser um tecido, papel, cabelo, couro ou outros materiais. Preferencialmente, os corantes devem ser estáveis à luz e aos processos de lavagem. Também devem apresentar fixação uniforme com as fibras em todo o substrato. Podem-se utilizar duas formas diferentes para colorir um objeto: cobrindo-o com uma determinada substância colorida, ou fazendo com que o objeto seja atacado por um composto, de modo a alterar a sua coloração superficial. Deste modo podemos diferenciar pigmentos, que não são solúveis no substrato resultando na cor do recobrimento deste, de corantes, que são solúveis no substrato (BARCELLOS, 2004).

Corantes têxteis são compostos orgânicos cuja função é conferir determinada cor à fibra do tecido (substrato), sob condições operacionais previamente estabelecidas. Os corantes têxteis são substâncias que se fixam às fibras de substrato têxtil, reagindo ou não com este componente, durante o processo de tingimento. As fibras têxteis é que governam os mecanismos de fixação da molécula cromófora ao substrato e constituem a base para a classificação dos corantes têxteis em categorias. Para cada tipo de fibra, exige-se uma determinada categoria de corante (TWARDOKUS et al., 2005).

Até metade do século XIX, todos os corantes eram derivados de produtos naturais como folhas, flores, frutos de várias plantas e substâncias extraídas de animais. A indústria de corantes teve início no século XVI na Europa, tendo o seu primeiro corante sintético desenvolvido apenas em 1856 por William Henry Perkin na Inglaterra (GUARATINI & ZANONI, 2000).

Naturalmente, as propriedades de muitas destas substâncias estavam longe do ideal e este fato, juntamente com a indisponibilidade comercial das fontes de suprimento, encorajaram a busca por corantes sintéticos com propriedades superiores. Descobertas viáveis surgiram rapidamente, e os corantes naturais foram quase que completamente trocados pelos sintéticos no

início do século XX. Hoje, praticamente todos os corantes e pigmentos comerciais disponíveis são substâncias sintéticas, com exceção de alguns pigmentos inorgânicos importantes. Todos os anos centenas novos compostos coloridos são descritos na literatura, para uma multiplicidade de aplicações (EDWARDS, 2000).

Existem numerosas estruturas químicas de corantes. A classificação detalhada é feita no Color Index (C.I.), publicação que divide os corantes em 25 classes estruturais, entre as quais se destacam as classes de corantes azo. Indubitavelmente os corantes azo constituem a classe mais importante de substâncias que promovem cor. A versatilidade desta classe deve-se grandemente à facilidade com que os compostos azo podem ser sintetizados e ao fato de apresentarem boas características de fixação e custo acessível (EDWARDS, 2000).

Diferentes tipos de corantes são usados em muitas indústrias, tais como, têxteis, de tintas, alimentícias, plásticas, de cosméticos, etc. Certa quantidade de corante é perdida durante o processo de fabricação e com frequência causam problemas ambientais (TANAKA et al., 2000).

A indústria têxtil utiliza aproximadamente 10000 diferentes tipos de corantes e pigmentos e a produção mundial anual desses corantes é cerca de $7,00 \times 10^5$ toneladas (TANG & AN, 1995). Cerca de 50% de todos os corantes usados na indústria têxtil são corantes azos. Alguns desses corantes são altamente perigosos (ZHU et al., 2000).

Corantes compreendem dois componentes principais: o grupo cromóforo, responsável pela cor que absorve luz solar, e o grupo funcional que permite a fixação nas fibras do tecido (DURAN et al., 2000).

No processo de tingimento de tecidos, utilizam-se vários corantes e os principais grupos de corantes têxteis classificados segundo o tipo de interação com a fibra têxtil de acordo com Gao et al. (2004), Guaratini & Zanoni (2000), Poullos & Aetopoulou (1999) e Tang & An (1995) são descritos a seguir:

2.1.1. Corantes Reativos

Corantes utilizados principalmente em fibras celulósicas, possuem um grupo eletrofílico (reativo) que são capazes de formar ligações covalentes com grupos hidroxila das fibras da celulose e também com grupos amino das poliamidas. Existe uma grande variedade de tipos de corantes reativos, entretanto aqueles que possuem como grupos cromóforos às funções azo e antraquinona como grupos reativos clorotriazinila e sulfatoetilsulfonila são os principais representantes. Nesta classe de corantes, a interação com a fibra é feita através de uma ligação covalente onde o grupo nucleofílico do corante é substituído pelo grupo hidroxila da celulose.

Este grupo de corantes apresenta como principal característica uma alta solubilidade em água e o estabelecimento de ligações covalentes entre o corante e a fibra, ligação esta que confere grande estabilidade na cor do tecido tingido quando comparado a outros tipos de corante onde o processo de coloração se opera através de outros mecanismos. Os corantes reativos são usados principalmente na etapa de tingimento e estamparia de fibras celulósicas. Reagem quimicamente com algodão, viscose, linho, lã e seda. Estas espécies de corantes são conhecidas como as mais problemáticas em efluentes têxteis por serem de difícil remoção, alta solubilidade e baixa biodegradabilidade.

2.1.2. Corantes Diretos

Este grupo de corantes caracteriza-se também por serem solúveis em água e capazes de tingir fibras de celulose (algodão, viscose, etc.) através de interações do tipo Van der Waals. A afinidade do corante pelo substrato pode ser aumentada utilizando um eletrólito, pela planaridade na configuração da molécula do corante ou a dupla-ligação conjugada que favorece o aumento da adsorção do corante sobre a fibra. Esta classe é constituída principalmente por corantes contendo um ou mais grupo azo (diazó, triazo e etc.). Nas últimas décadas os fabricantes de corantes não realizaram um grande número de pesquisa envolvendo corantes reativos, quando comparado com a grande

comercialização desta classe de corantes. A grande vantagem desta classe de corantes é o alto grau de exaustão durante a aplicação e conseqüente diminuição do conteúdo residual do corante nos efluentes.

2.1.3. Corantes Básicos

Também conhecidos como corantes catiônicos, são solúveis em água. Os corantes básicos dividem-se em diversas classes químicas: azo, antraquinona, triarilmetano, triazina, oxima, acridina e quinolina. São utilizados em papel e fibras acrílicas.

2.1.4. Corantes Ácidos

Os corantes ácidos são um grande grupo de corantes iônicos portadores de grupos sulfônicos. Estes grupos ionizáveis tornam o corante solúvel em água, e são de grande importância no método de aplicação do corante na fibra têxtil. No processo de fixação, o corante se liga à fibra através de uma troca iônica envolvendo o par de elétrons livres dos grupos amino e carboxilato das fibras protéicas, na forma não-protonada. Estes corantes caracterizam-se por substâncias com estrutura química baseada em compostos azo, antraquinona, triarilmetano, azina, xanteno, ketonimina, nitro e nitroso, que fornecem uma ampla faixa de coloração e grau de fixação.

2.1.5. Mordentes

Os mordentes são compostos usados em conjunto com corantes que não podem ser aplicados directamente sobre as fibras têxteis. Os mordentes são indispensáveis à indústria tintureira uma vez que muitos corantes, quando aplicados directamente, não ficam fixados à fibra a não ser que se aplique um mordente. Esta situação dá-se tanto com as fibras de origem vegetal como com as de origem animal. O mordente pode ser aplicado previamente, antes do corante, ou pode ser aplicado em conjunto. Os mordentes afectam a cor do corante, uma vez que o mesmo corante conforme o mordente empregue dá origem a cores diferentes.

2.1.6. Corantes sulfurosos

Uma característica principal desta classe é a presença de enxofre na molécula. São insolúveis em água, mas dissolve numa solução de sulfeto de sódio ou hidrossulfito de sódio que atua como agente redutor. Apresentam resíduos tóxicos, baixo preço e boas propriedades de fixação. São usados em fibras celulósicas.

2.1.7. Corantes a cuba ou Vat

Praticamente insolúveis em água. São aplicados na forma solúvel reduzida e então oxidados para sua forma original, insolúvel. Exemplo mais comum: índigo. Tem aplicação no algodão, *rayon* e linho.

2.1.8. Corantes azo

Corantes azo são caracterizados pela dupla ligação entre as moléculas de nitrogênio ($-N=N-$) presente na estrutura molecular do corante. A cor do corante azo é determinada pelas ligações azo e estão associados aos grupos cromóforos. Esses corantes podem ser aplicados em fibras celulósicas, seda, viscose e poliamida. Representam 50% dos corantes comerciais (têxtil, papel, alimentos e cosméticos). São corantes de difícil biodegradabilidade. Os corantes azos constituem a maior e mais importante classe de corantes orgânicos sintéticos usados na indústria têxtil. Os corantes azo são substratos coloridos, insolúveis em água, que são realmente sintetizados sobre a fibra durante o processo de tingimento. Nesse processo a fibra é impregnada com um composto solúvel em água, conhecido como agente de acoplamento (e.g. naftol) que apresenta alta afinidade por celulose. A adição de um sal de diazônio provoca uma reação com o agente de acoplamento já fixado na fibra e produz um corante insolúvel em água. O fato de usar um sistema de produção do corante diretamente sobre a fibra, através da combinação de um corante precursor sem grupos sulfônicos e a formação de um composto solúvel, permite um método de tingimento de fibras celulósicas (especificamente alongadas) com alto padrão de fixação e alta resistência contra luz e umidade.

2.1.9. Corantes Dispersivos

Classe de corantes insolúveis em água aplicados em fibras de celulose e outras fibras hidrofóbicas através de suspensão (partículas entre 1 a 4 micrômetros). Durante o processo de fixação, o corante sofre hidrólise e a forma originalmente insolúvel é lentamente precipitada na forma dispersa (finalmente dividido) sobre o acetato de celulose. O grau de solubilidade do corante deve ser pequeno e conhecido, pois influencia diretamente o processo e a qualidade da fixação do corante na fibra. Geralmente o processo de fixação ocorre na presença de agentes dispersantes com longas cadeias que possuem a função de estabilizar a suspensão do corante facilitando o contato entre o corante e a fibra hidrofóbica. Esta classe de corantes tem sido utilizada principalmente para tinturas de fibras sintéticas, tais como: acetato de celulose, nylon, poliéster e poliacrilonitrila.

Vários critérios, além da afinidade por certa fibra têxtil, influenciam na aplicação de um determinado corante. O processo de tingimento é um dos fatores. Em sua maioria, esses processos podem ser divididos em três categorias (contínuo, semicontínuo e por esgotamento), o que também vai ser determinante na escolha do corante adequado. Em particular, os corantes são identificados como os compostos mais problemáticos em efluentes têxteis por serem de difícil remoção, alta solubilidade e baixa biodegradabilidade.

2.2. Vermelho Congo

De acordo com os autores AXELSON et al. (2008), MA et al. (2007), MELGHIT et al. (2006), RUDYK et al. (2000), SISTLA & CHINTALAPATI (2008), TAPALAD et al. (2008), WOO et al. (2003) e ZHANG et al. (2007), Vermelho Congo ou Vermelho do Congo (VC) é o sal sódico do ácido benzidinodiazó-bis-1-naftilamina-4-sulfônico cuja fórmula molecular é $C_{32}H_{22}N_6Na_2O_6S_2$ e cujo massa molar é $696,66 \text{ g mol}^{-1}$. É um corante diazo secundário. VC é solúvel em água, produzindo uma solução coloidal vermelha; sua solubilidade é melhor em solventes orgânicos tais como o etanol. Ele tem uma forte, aparentemente não-covalente afinidade a fibras de celulose. Entretanto, o uso de VC na indústria de

celulose (algodão têxtil, polpa de madeira & papel) foi há muito abandonada, especialmente por causa de sua toxicidade.

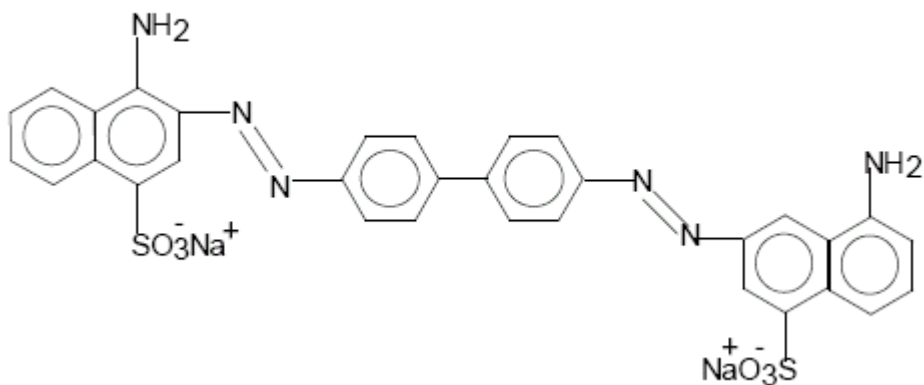


Figura 1. Estrutura do corante Vermelho Congo.

Sendo tóxico e suspeito de ser cancerígeno e mutagênico, mas ainda sim usado no tingimento de seda, sua eliminação no ambiente se torna difícil, tendo sido desenvolvidas técnicas de eliminação com o uso de decomposição por ultrasom (sonólise), assim como sua eliminação pela fotodecomposição acelerada pela presença de óxido de estanho (IV) e óxido de zinco.

VC foi primeiro sintetizado em 1883 por Paul Bottiger que estava trabalhando então para a Friedrich Bayer Company em Elberfeld, Alemanha. Ele estava buscando por corantes têxteis que não requeressem uma etapa mordente. A companhia não se interessou em sua brilhante cor vermelha, então ele registrou a patente em seu nome e a vendeu a companhia AGFA de Berlin. AGFA comercializou o corante sob o nome de "Vermelho Congo", um nome atrativo na Alemanha no período da Conferência de Berlin para a África Ocidental de 1884, um importante evento na Colonização da África. O corante foi um importante sucesso comercial para a AGFA. Nos anos seguintes, pelas mesmas razões, outros corantes foram comercializados usando o nome "Congo": Congo rubina, Congo corinto, Congo brilhante, laranja Congo, castanho Congo e azul Congo.

Devido a mudança de cor de azul para vermelho a pH 3,0 a 5,2, VC pode ser usado como um indicador de pH. Sendo esta mudança de cor aproximadamente a inversa daquela do litmus, ele pode ser usado com papel de litmus. VC tem propensão a se agregar em soluções aquosas e orgânicas. Os mecanismos propostos sugerem interações hidrofóbicas entre os anéis aromáticos das moléculas do corante, levando ao fenômeno stacking π - π . Embora estes agregados estejam presentes em vários tamanhos e formas, as "micelas como fitas" de algumas moléculas parece a forma predominante (mesmo se o termo "micela" não seja totalmente apropriado aqui). Este fenômeno de agregação é mais importante para concentrações elevadas de VC, em altas salinidades e/ou baixo pH.

Como sugerido por sua cor vermelha intensa, o VC tem importantes propriedades espectrométricas. Certamente, seu espectro de absorção UV-visível mostra um pico característico, intenso em torno de 498 nm na solução aquosa, em concentração baixa do corante. A absorvidade molar do VC é aproximadamente $45000 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ nestas circunstâncias.

A agregação do corante tende ao vermelho no espectro de absorção, onde a ligação à fibras de celulose ou à fibras de amilóides tem o efeito oposto. O VC mostra também atividade de fluorescência quando ligado à fibras de amilóides, que tende a ser usado como uma ferramenta sensível de diagnóstico para amiloidose, em vez do teste histológico de birrefringência tradicional.

Em bioquímica e histologia, VC é usado em preparados para coloração biológica microscópica, especialmente como um corante de citoplasma e eritrócitos. A birrefringência verde-maçã do VC que colore preparados sob luz polarizada é indicativo para a presença de fibrilas amilóides. Esta aplicação o permite ser usado como corante no diagnóstico de carcinoma da tireóide, ou ainda amiloidose pelo tecido do fígado. Técnicas modificadas permitem a análise de tecidos embebidos em plásticos. Outras técnicas igualmente modificadas permitem o diagnóstico em músculos e nervos em seções resfriadas.

Adicionalmente, o corante VC é usado em epidemiologia microbiológica para rapidamente identificar a presença de serotipos virulentos 2a *Shigella flexneri*, onde o corante liga-se a estrutura única de lipopolisacarídeos (LPS) das bactérias. É usado em combinação com o corante hematoxilina em algumas técnicas de coloração para histologia, como a modificação de Puchtler. Existem também modificações para meios alcalinos, com a solução de hematoxilina de Gills. Também é pesquisada sua utilidade como corante no diagnóstico de cândida e outros fungos patogênicos. É usado em formulações de meios de cultura para microorganismos, como o agar-vermelho congo. Sua descoloração por ação de enzimas e peróxido de hidrogênio é usada para a determinação de atividade enzimática.

2.3. Indústria Têxtil

Com o aumento populacional, juntamente com o desenvolvimento de um modelo consumista, tem acontecido uma explosão comercial caracterizada por produtos de primeira necessidade. Dentre os segmentos industriais destaca-se o setor têxtil, responsável pela produção de tecidos e roupas, gerando um grande volume de despejos altamente poluidores, com elevada carga orgânica, cor acentuada e diversos produtos tóxicos ao homem e ao meio ambiente. Sendo assim, esse fenômeno de contaminação passou a ser uma preocupação de cientistas e ambientalistas, o que se transformou num fator que evidencia toda a deteriorização de uma sociedade (ZAMORA et al., 2002).

Os principais problemas ambientais das indústrias têxteis estão relacionados com a utilização de azo-corantes, os quais são sintéticos e resistentes à degradação natural além de possuírem caráter mutagênico e carcinogênico. A preocupação com a estética e a qualidade do ambiente atingido por efluentes coloridos leva à busca de alternativas de descoloração, o que constitui um dos grandes desafios enfrentados nos dias de hoje. Os despejos gerados variam à medida que a pesquisa e o desenvolvimento produzem novos reagentes, maquinários, processos e técnicas, tudo isso aliado à demanda do consumidor e ditames da moda. Esses despejos e resíduos

gerados são tóxicos à biota aquática, diminuem a quantidade de oxigênio dissolvido, e modificam as propriedades e características dos cursos d'água (CISNEROS et al., 2002).

Devido a esses inconvenientes, buscam-se alternativas que realmente possam degradar as espécies de interesse, como também implantar um processo viável de tratamento. Desse modo, métodos como a coagulação, floculação, adsorção em carbono ativado e osmose reversa podem somente transferir os contaminantes de uma fase à outra sem solucionar o problema (GEORGIOU et al., 2002; ALATON et al., 2002; TORRADES et al., 2004)

Dentro do setor industrial brasileiro as atividades têxteis estão em destaque, embora a sua importância econômica seja indiscutível, existem algumas peculiaridades que fazem com que o seu potencial poluente seja bastante significativo, principalmente em razão do elevado consumo de água e do baixo aproveitamento dos insumos. Em geral, estima-se que aproximadamente 90% das espécies químicas utilizadas no beneficiamento de fibras, incluindo os corantes, são eliminadas nos efluentes após cumprirem a sua função. Estes fatores levam à geração de grandes volumes de efluentes, os quais se caracterizam por apresentar elevada carga orgânica (CISNEROS et al., 2002).

Normalmente, a utilização de rotinas de tratamentos inadequadas, faz com que grande parte dos corantes presentes nos efluentes seja descartada no meio ambiente. Sendo assim, pesquisas referentes ao tratamento de efluente têxtil frequentemente enfocam os corantes reativos, pois estes representam aproximadamente 30% de todos os corantes utilizados, onde grande parte é transformado em resíduo, devido à baixa fixação em fibras celulósicas e baixa remoção destes corantes por tratamentos biológicos convencionais. Além dos problemas relacionados com a liberação de substâncias tóxicas, ou com a descarga de espécies químicas que podem ser transformadas em compostos nocivos via processos naturais, os efluentes derivados do processo de tingimento apresentam coloração intensa (CISNEROS et al., 2002).

Nos efluentes líquidos o efeito do corante é de fácil percepção visual, mesmo em baixas concentrações de 1 mg L^{-1} , e atrai o público como também autoridades relacionadas à proteção ambiental. Os parâmetros relativos aos corantes e seus efluentes relacionam-se ao conteúdo de metais pesados, coloração, biodegradabilidade e toxicidade para organismos aquáticos. Vários contaminantes são adicionados acidentalmente ou deliberadamente à água, ar e alimentos, e a exposição a estes contaminantes ocorre frequentemente e em altas concentrações, sendo necessária à realização de análises para diminuição destes riscos ambientais (CISNEROS et al., 2002).

2.3.1. Procedimento de uma indústria têxtil

Produto têxtil é aquele que, em estado bruto, semi-beneficiado, beneficiado, semi-manufaturado, manufaturado, semi-confeccionado ou confeccionado, é composto de fibras ou filamentos têxteis. O material têxtil pode apresentar-se em diversas formas: fibra em rama, fio em meada, bobina ou órgão, tecido, malha ou mesmo artigo confeccionado (ARAÚJO & CASTRO, 1984).

Na indústria de beneficiamento têxtil, que usa grandes volumes de água e produz efluentes de maneira intensiva, é cada vez mais freqüente medidas internas para o tratamento de efluentes. Nesse caso, são preferidas tecnologias de tratamento que tornam possível reciclar o efluente tratado no processo de produção e, sempre que possível, também os materiais valiosos contidos no efluente (SAUER et al., 2002).

A água é utilizada na indústria têxtil, como meio de transporte para os produtos químicos que entram no processo, bem como para a remoção dos excessos daqueles produtos considerados indesejáveis para o fio ou para o tecido (SAUER et al., 2002).

A maior parte da carga contaminante contém impurezas inerentes à matéria prima têxtil, tais como produtos adicionados para facilitar os processos de fiação e tecelagem, produtos auxiliares e corantes eliminados durante as diferentes etapas do acabamento. A qualidade e a quantidade de carga

contaminada se encontra intimamente relacionada com as fibras utilizadas para elaborar os tecidos crus (SAUER et al., 2002).

As cargas poluidoras variam de acordo com o processo produtivo e podem ser avaliadas em termos de DQO (Demanda química de oxigênio). As maiores quantidades de cargas vêm da etapa de tingimento onde grande parte dos corantes não se fixam às fibras do tecido, contribuindo para as altas cargas poluidoras nos despejos têxteis (PERES & ABRAHÃO, 1999).

2.4. O processo de tingimento

O tingimento de tecidos é uma arte que começou há milhares de anos e a disponibilidade comercial de corantes é enorme. A tecnologia moderna no tingimento consiste de etapas que são escolhidas de acordo com a natureza da fibra têxtil, características estruturais, classificação e disponibilidade do corante para aplicação, propriedades de fixação compatíveis com o destino do material a ser tingido, considerações econômicas e muitas outras (BRAILE & CAVALCANTI, 1993).

Durante o processo de tingimento três etapas são consideradas importantes: a montagem, a fixação e o tratamento final. Em indústrias têxteis o tingimento pode ser realizado por processos contínuos ou descontínuos. No processo contínuo o tecido, depois de impregnado num banho contendo corantes, é espremido entre dois rolos e seco. No processo descontínuo, o tecido fica num movimento de vaivém, enrolando-se e desenrolando-se entre dois cilindros, ao mesmo tempo em que passa por um tanque contendo as tintas e produtos auxiliares (GUARATINI & ZANONI, 2000).

Em tinturarias industriais são realizados tingimentos de peças prontas, sendo processado um volume de tecido menor que em uma indústria têxtil e são empregados processos descontínuos. Conforme observação realizada em unidade industrial, o tingimento é realizado em máquinas nas quais são adicionados os componentes da mistura e onde o tecido fica em contato com o corante por tempo determinado, sob agitação constante (GUARATINI & ZANONI, 2000).

A fixação do corante à fibra é feita através de reações químicas, da simples insolubilização do corante ou de derivados gerados e ocorre, usualmente, em diferentes etapas durante a fase de montagem e fixação. Entretanto, todo processo de tingimento envolve como operação final uma etapa de lavagem em banhos correntes para a retirada do excesso de corante original ou corante hidrolisado não fixado à fibra nas etapas precedentes (GUARATINI & ZANONI, 2000). Os despejos do tingimento são variados, por causa dos diferentes tipos de corantes e da maneira pela qual são aplicados: são geralmente volumosos, têm forte coloração e, alguns, podem ser tóxicos. Sua DBO é geralmente baixa, mas pode atingir 37% da carga total em algumas fábricas (BRAILE & CAVALCANTI, 1993).

Cerca de 90% dos produtos químicos utilizados no processamento têxtil são removidos do produto. As maiores perdas vêm dos banhos não completamente esgotados e dos corantes não fixados às fibras. A Tabela 1 apresenta valores de perdas mínimas observadas antes das operações de lavagem (MARTINS, 2009).

Tabela 1. Perdas mínimas de corantes durante o tingimento

Corantes	Perdas (parte não fixada)
Ao enxofre (algodão)	20%
Diretos (algodão)	15 a 20%
Azóicos – naftóis (algodão)	<5%
Reativos (algodão)	20 a 25%
Dispersos (poliéster)	<5%
Básicos (acrílicos)	2 a 3%
Ácidos (lãs e poliamidas)	<5%

Fonte: SOTTORIVA, 2002

O processo de tingimento é considerado especialmente poluente devido aos altos teores de metais, sais, surfactantes e outras substâncias orgânicas utilizadas como coadjuvantes, sulfetos, acidez ou alcalinidade e solventes, além

da cor propriamente dita. A presença e a quantidade destes poluentes dependerão do tipo de corante utilizado (SOTTORIVA, 2002).

2.5. A problemática da cor

A cor da água pode ser resultado da presença de substâncias naturais ou de lançamento de efluentes industriais ou domésticos. Em geral, a cor das águas é classificada em cor verdadeira ou cor aparente. A cor aparente é determinada na amostra original, sem a remoção de sólidos suspensos ou turbidez. Entretanto, para a medida de cor verdadeira, é necessário realizar a remoção do material suspenso (APHA, 1995).

As características dos efluentes industriais são bastante variáveis quanto aos tons e concentrações de cor, o que torna mais difícil quantificar a cor de um efluente industrial. Os efluentes têxteis, em particular, apresentam problemas estéticos e ambientais ao absorver luz e interferir nos processos biológicos próprios do corpo hídrico. Poluentes coloridos têm sido apontados como substâncias potencialmente tóxicas (APHA, 1995).

A maior preocupação com relação aos efluentes têxteis está associada à ampla utilização de corantes sintéticos da família dos azocorantes, os quais possuem caráter carcinogênico e mutagênico, além de elevada resistência à degradação natural. Porém, mesmo corantes menos tóxicos, se não tratados, causam impacto evidente ao corpo hídrico. Além da interferência estética e do fato de dificultar ou encarecer o processo de tratamento de água para abastecimento público, corantes podem causar modificações nas atividades fotossintetizantes da biota aquática (APHA, 1995).

2.6. Métodos analíticos para a determinação de cor

Entre os vários métodos analíticos existentes para mensurar a cor de corpos de água e efluentes, podemos destacar os métodos visuais e espectrofotométricos. A determinação de cor em águas é tradicionalmente realizada através de comparação com padrões de platina-cobalto (solução padrão de platina-cobalto, variando de 0 mg Pt/L, para o mais transparente até

500 mg Pt/L para o mais escuro), metodologia válida para águas de coloração próxima à natural. Entretanto efluentes provenientes de processo de tingimento apresentam uma grande variedade e intensidade de colorações que dependem do tipo de corante utilizado, tornando assim a metodologia tradicional inadequada (AWWA, 1995).

O monitoramento da eficiência de tratamentos, quando se trata de redução de cor, geralmente utiliza-se a análise do espectro de absorção de luz no visível da amostra pesquisada. Quando um material interage com a radiação eletromagnética, uma série de processos pode ocorrer como dispersão, absorção, fluorescência/fosforescência e reações fotoquímicas. Geralmente, quando se utiliza radiação na faixa do UV-Visível (190-750 nm) monitora-se a absorção da radiação pelas moléculas do composto químico. A redução da cor em efluentes após processos de tratamento pode ser determinada pela comparação da absorção da amostra não tratada com a amostra tratada, essa comparação pode ser relacionada à área de absorção espectral ou absorção em comprimentos de onda preestabelecidos (absorção máxima, etc.) (MARMAGNE & COSTE, 1996).

Para comparação da cor observada com o espectro obtido, utiliza-se a correlação entre a cor absorvida e a observada. A cor observada é a complementar da absorvida, conforme mostrado na Tabela 2. Este é um método confiável, no qual se obtém uma curva de densidade óptica em função dos comprimentos de onda e se calcula a área abaixo da mesma. A área calculada é considerada representativa da intensidade da cor da amostra. A redução de cor obtida pelos processos de tratamento pode ser determinada por comparação com a amostra não tratada (HALLIDAY & RESNICK, 1993)

O “Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater” (AWWA, 1995) em sua 20ª edição indica outras metodologias, dentre as quais pode-se destacar o método espectrofotométrico Tristimulus, desenvolvido pelo ADMI – American Dye Manufacturers Institute. A escala ADMI utiliza o método espectral para calcular um único valor de cor, que é independente do matriz. O método apresenta duas variações. Na primeira, são utilizadas medições em 3

comprimentos de onda e na segunda os valores de absorvância são determinados em 31 comprimentos de onda, a partir dos quais se calcula um índice único. O índice ADMI apresenta aceitação crescente dentro do setor industrial de corantes e tingimentos têxtil nos Estados Unidos e em outros países (EDWARDS, 2000).

Tabela 2. Absorvâncias e cores complementares

Comprimento de Onda (nm)	Cor Absorvida	Cor Complementar (observada)
650 – 780	Vermelho	Azul esverdeado
595 – 650	Laranja	Verde azulado
560 – 595	Amarelo-verde	Roxo
500 – 560	Verde	Roxo-vermelho
490 – 500	Verde azulado	Vermelho
480 – 490	Azul esverdeado	Laranja
435 – 480	Azul	Amarelo
380 – 435	Violeta	Amarelo-verde

Fonte: HALLIDAY & RESNICK, 1993

Outro método espectrofotométrico que merece destaque é o descrito pela norma DIN EM ISSO 7887:1994. Através desse método calcula-se o coeficiente DFZ – do alemão DurchsichtFarbZahl – a partir da absorbância da amostra em apenas três comprimentos de onda: 436 nm (amarelo), 525 nm (vermelho) e 620 nm (azul). Este método oferece como vantagem o fato de não necessitar de equipamentos sofisticados para a realização do ensaio e, portanto é muito utilizado nas medições de campo, onde geralmente não se dispõem desses equipamentos (EDWARDS, 2000).

2.7. Padrões de Lançamento de efluentes

A resolução do CONAMA nº 357/05, que dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, e

estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, não fixa valores máximos para o parâmetro de cor. Entretanto estabelece que o lançamento não poderá modificar a característica original do corpo receptor, ou seja, visualmente não pode haver alteração. Os valores máximos permitidos para o padrão de cor em cada classe de corpo hídrico, medido em miligramas de platina-cobalto por litro não deverão ser ultrapassados após o lançamento. A inexistência de valores numéricos para os parâmetros de lançamento, entretanto, pode causar dificuldades em classificar um efluente como próprio para o lançamento, especialmente quando as fiscalizações são feitas exclusivamente em função das características do efluente (KAO et al, 2001)

A Lei federal nº 9.433/97, que instituiu a Política Nacional de Recursos Hídricos, estabelece que serão cobrados o uso da água e o lançamento de efluentes em corpos hídricos em todo país. É crescente, portanto, a preocupação dos consumidores industriais em reduzir o volume de água utilizada. Neste contexto, o reuso de água no processo produtivo torna-se uma meta a ser alcançada. Os efluentes oriundos de processos de tinturaria apresentam uma limitação evidente para a reutilização no próprio processo: a qualidade requerida da água para o tingimento é alta em termos de ausência de cor. O processo de tratamento empregado deverá ter alta eficiência em remoção de cor para tornar possível a reutilização (MENZEL & BOCK, 2003).

2.8. Aspectos toxicológicos e ecológicos dos corantes têxteis

Quando não tratados adequadamente, e lançados em águas naturais, os efluentes provenientes da indústria de corantes ou de processos envolvendo tingimento de fibras têxteis podem modificar o ecossistema, diminuindo a transparência da água e a penetração da radiação solar, o que pode modificar a atividade fotossintética e o regime de solubilidade dos gases (ZANONI et al., 2001; GAO et al., 2004). Entretanto, admite-se que o maior problema ambiental envolvendo corantes esteja representado pela ampla utilização de corantes contendo a função azo-aromático como cromóforo, os quais constituem o maior grupo de corantes orgânicos produzidos mundialmente. A biotransformação

destes corantes pode ser responsável pela formação de intermediários com reconhecido efeito carcinogênico e mutagênico (PINHEIRO et al., 2004).

Aproximadamente 3000 corantes azo comerciais foram catalogados como cancerígenos e não têm sido mais produzidos por fabricantes responsáveis. Contudo, a literatura indica que devido às dificuldades econômicas, países em desenvolvimento como Brasil, México, Índia e Argentina, ainda produzem alguns corantes à base de benzidinas (ex. Congo Red 14) de grande interesse econômico (SOUZA, 2006). Os principais mecanismos de biotransformação envolvendo azo corantes são baseados principalmente em modificações devido a processos de oxidação, redução, hidrólise e conjugação, cuja velocidade de degradação é acelerada através de processos catalíticos enzimáticos. Corantes azo são bastante solúveis em água e seguem preferencialmente um metabolismo centrado em processos de redução e a formação de amina aromática como principal produto na clivagem da ligação $-N=N-$. A natureza carcinogênica desta amina formada pela ação da enzima reductase, está relacionada à formação de produtos finais compostos como: benzidina, o-dianisidina, o-toluidina, etc (GUARATINI E ZANONI, 2000).

Um outro grupo de corantes que merece destaque são os corantes reativos e/ou grupos cromóforos di-azo portadores de grupos sulfonados. Embora a alta solubilidade deste tipo de corante minimize a absorção no organismo, esses corantes são elaborados para reagirem eficientemente com substâncias portadoras de grupos aminas e hidroxila, presentes nas fibras naturais, mas também presente nos organismos vivos (proteínas, enzimas, etc (GUARATINI E ZANONI, 2000). Uma vez que os azo-corantes representam cerca de 70% dos corantes atualmente utilizados no mundo, a necessidade de novas tecnologias de tratamento é absolutamente essencial (GAO et al., 2006).

2.9. Tratamentos de efluentes têxteis

Devido à extrema complexidade e diversidade dos compostos que podem ser encontrados nos efluentes é que surge uma preocupação constante em desenvolver processos direcionados a uma aplicação de tratamentos mais

adequada. Em função deste fato, é que muitas alternativas têm sido estudadas. Os métodos convencionais empregados para o tratamento de efluentes líquidos podem ser divididos em três categorias: químicos, físicos e biológicos (ZAMORA et al., 2002).

Os químicos são baseados na reação do corante com alguma substância que o converta em uma substância menos prejudicial ambientalmente. Os físicos procuram a remoção do corante por meio de retenção deste em algum meio adsorvente ou filtrante. Por último, os biológicos utilizam oxidação através de bactérias em condições aeróbias ou anaeróbias (FREITAS, 2002).

A Tabela 3 mostra diferentes formas de remoção de corantes utilizados na indústria têxtil, apontando suas principais vantagens e desvantagens. A redução do volume de efluentes, através de recirculação e recuperação de produtos químicos e subprodutos sem o comprometimento da qualidade do produto acabado, constitui o maior desafio enfrentado pela indústria têxtil (FREITAS, 2002).

Entre os processos destrutivos, os sistemas biológicos são os mais utilizados, em função, especialmente, do custo mais acessível e da facilidade de implantação. Em indústrias têxteis de médio e grande porte os processos de tratamento são normalmente baseados em sistemas físico-químicos, seguidos de tratamento biológico por lodos ativados. Este tipo de sistema apresenta eficiências altas, permitindo a remoção de aproximadamente 80% da carga de corantes (BRAILE & CAVALCANTI, 1993).

Infelizmente, o problema relacionado com o acúmulo de lodo torna-se crítico, uma vez que o teor de corantes adsorvido é bastante elevado, impedindo reaproveitamento do lodo (SOTTORIVA, 2002).

Entretanto alguns tipos de corantes, especialmente os da classe azo, não são degradados aerobicamente. Outros inconvenientes limitam sua aplicabilidade, dos quais destaca-se a sensibilidade do sistema à composição do efluente, pois em contato com cargas choque o sistema pode perder eficiência ou mesmo sofrer inativação. Os sistemas mais utilizados apresentam ainda a desvantagem da geração do lodo. O lodo é gerado com teores de

corantes, que são adsorvidos aos flocos biológicos. Além dos corantes propriamente ditos, a presença de metais pesados e sulfetos torna inviável o reaproveitamento do lodo na agricultura (VALDEVIVERE et al, 1998).

Todos os processos citados acima guardam uma similaridade no que se refere ao destino do corante ou pigmento contido no efluente: essas substâncias são apenas separadas da fase líquida e permanecem no lodo físico-químico ou no lodo biológico, ou adsorvidas no carvão. Este fato exige um cuidado na disposição ou tratamento posterior desses resíduos (KUNZ et al., 2002).

Durante as últimas décadas, os custos para o tratamento de correntes de águas residuárias tem tido um aumento constante devido às regulamentações mais rigorosas e às vantagens econômicas. As indústrias tendem a investir cada vez mais tempo e dinheiro no reuso, recuperação e reciclagem de efluentes têxteis. Estes fatos desencadearam o desenvolvimento de processos integrados que ajudam a minimizar sistematicamente, sobretudo, a taxa de fluxo de águas residuárias de várias plantas que usam água em suas atividades (JÖDICKE et al., 2001).

Adotando-se uma visão prevencionista, o tratamento efetivo do resíduo contendo corantes ou pigmentos só se faz quando houver a destruição da espécie colorida, e este objetivo é alcançado através dos processos de oxidação avançada (AL-DEGS et al., 2000).

Tabela 3. Vantagens e desvantagens dos métodos utilizados para remoção de corantes do efluente industrial.

Métodos	Vantagens	Desvantagens
Reagentes Fentons	Efetivo na descolorização de corantes solúveis e insolúveis	Geração de lodo
Ozonização	Aplicado em estado gasoso: não há alteração de volume	Tempo meia vida rápido (20 min.)
Fotoquímico	Não há produção de lodo	Formação de sub-produto

NaOCl	Início e aceleração da quebra ligação azo	Libera aminas aromáticas
Cucurbituril	Boa capacidade sorção para vários corantes	Alto custo
Destruição eletroquímica	Análise dos compostos são não-perigosos	Alto custo de eletricidade
Carbônio ativado	Boa remoção de uma ampla variedade de corantes	Muito caro
Turfa	Bom adsorvente devido a estrutura celular	Área da superfície específica de adsorção do carbono ativado é baixa
Pedaços de Madeira	Boa capacidade de sorção para corantes ácidos	Requer longo tempo de retenção
Silica gel	Efetivo para remoção de corantes básicos	Reações laterais impedem aplicação comercial
Filtração por membrana	Remove todos os tipos de corantes	Produção de lodo concentrados
Troca iônica	Regeneração: não há perda de adsorvente	Não é efetivo para todos os corantes
Irradiação	Oxidação efetiva para escala laboratorial	Requer muito O ₂ dissolvido
Coagulação Eletrocinética	Viável economicamente	Alta produção de lodo

Fonte: JÖDICKE et al., 2001.

2.9.1. Métodos de tratamento físico

Os processos físicos são caracterizados pela separação de fases (sedimentação, decantação, filtração, centrifugação e flotação), transição de fases (extração por solventes e adsorção), além de separação molecular, que utiliza membranas seletivas (hiperfiltração, ultrafiltração, osmose reversa e diálise) (BARRETO, 2001).

Os métodos físicos têm grande aplicabilidade no tratamento de efluentes têxteis, principalmente através da utilização de carvão ativado como adsorvente e no tratamento com membranas (ROBINSON et al., 2001).

Em geral, o tratamento físico permite uma depuração dos efluentes. No entanto, as substâncias contaminantes não são degradadas ou eliminadas, mas apenas transferidas para uma nova fase. E nesta nova fase, embora o volume seja drasticamente reduzido, continua persistindo o problema, pois os poluentes encontram-se concentrados, sem serem efetivamente degradados (FREIRE et al., 2000).

2.9.1.1. Adsorção

A técnica de adsorção recentemente tem ganhado um certo favoritismo com relação aos métodos convencionais devido à sua eficiência na remoção de poluentes estáveis. A adsorção produz um efluente de alta qualidade, e é um processo economicamente viável. A descoloração pode ser um resultado de dois mecanismos: adsorção e troca iônica, e é influenciado por muitos fatores físico-químicos, tais como, interação corante/sorvente, área da superfície do sorvente, tamanho da partícula, temperatura, pH, e tempo de contato (NIGAM et al., 2001).

2.9.1.2. Carvão ativado

É um método usado pela adsorção para a remoção de corantes, sendo muito efetivo para adsorvente catiônico, corante mordente e ácido, e possui uma menor efetividade para corantes dispersos, diretos, vat e reativos. O desempenho do método depende do tipo de carvão usado e a característica do efluente. A taxa de remoção pode ser melhorada usando grande quantidade de carbono, embora a regeneração ou reutilização resulte em uma diminuição do desempenho e a eficiência na remoção do corante torna-se imprevisível e dependente da quantidade de carbono utilizada (NIGAM et al., 2001).

O carvão ativado, assim como outros métodos de remoção de corantes, pode ser um método apropriado para um tipo de efluente e ineficiente para

outro. O carvão ativado deve ser reativado ou a disposição do material concentrado deve ser providenciada. A reativação resulta na perda de 10 a 15% do adsorvente (ROBINSON, 2001).

2.9.1.3. Cucurbituril

O cucurbituril é um polímero cíclico de glicoluril formaldeído. O cucurbituril apresenta uma boa capacidade de sorção para vários tipos de corantes têxteis. Sua estrutura é complexa, na forma de compostos aromáticos. Além da adsorção outro mecanismo é proposto baseado em interações hidrofóbicas ou a formação de agregados cucurbituril-corante-cátion. Para ser viável industrialmente, o cucurbituril necessita ser incorporado em um leito fixo de sorção. Como muitos outros métodos químicos, o custo é a principal desvantagem (NIGAM et al., 2001).

2.9.1.4. Turfa

A turfa é um material de origem vegetal, parcialmente decomposto, encontrado em camadas, geralmente em regiões pantanosas e também sobre montanhas (turfa de altitude). A turfa possui habilidade para adsorver metais de transição e compostos orgânicos polares de efluentes contendo corante. Pode ser vista como um adsorvente viável em países como a Irlanda e Reino Unido, onde existe material disponível em grande quantidade. A turfa não requer ativação, diferente do carvão ativado, e alia custo muito menor (NIGAM et al., 2001).

2.9.1.5. Madeira e resíduos celulósicos

A madeira possui boa capacidade de adsorção para corantes ácidos, mas devido à sua dureza não é um adsorvente tão bom como outros sorventes disponíveis e além disso requerem um longo tempo de contato (SUN & XIANGJING, 1995).

Os adsorventes derivados da madeira e resíduos celulósicos tem a vantagem de serem baratos e portanto, a regeneração não seria necessária,

sendo o adsorvente saturado, queimado para geração de energia. Entretanto, apresentam o problema da hidrólise e/ou solubilização da celulose, o que acabaria por aumentar a DQO do efluente (SUN & XIANGJING, 1995).

2.9.1.6. Mistura de cinzas suspensas e carvão

Uma alta concentração de cinzas suspensas aumenta a taxa de adsorção da mistura devido ao aumento da área superficial disponível para adsorção (DEJOHN & HUTCHINS, 1975).

A mistura de cinzas e carvão em diferentes proporções mostram boa capacidade de adsorção de corantes catiônicos. Estudos comparativos da capacidade de adsorção e custos do carvão ativado, cinzas e mistura cinza + carvão na proporção 1:1, mostraram que a mistura cinza + carvão pode ser utilizada em substituição ao carvão (DEJOHN & HUTCHINS, 1975).

2.9.1.7. Filtração com membrana

Este método tem a capacidade de clarificar, concentrar e o mais importante separar o corante do efluente. Este método tem alguns aspectos especiais que não compete com outros métodos: resistência à temperatura e condições químicas e biológicas adversas. O resíduo concentrado obtido após a separação é um problema; mais o alto investimento inicial, a possibilidade de obstrução e a necessidade de reposição da membrana são as principais desvantagens (NIGAM et al., 2001).

Este método de filtração é adequado para a recirculação da água dentro de uma planta industrial se o efluente contém baixas concentrações de corantes, mas é incapaz de reduzir a quantidade de sólido dissolvido, o que faz a reutilização da água uma tarefa difícil (NIGAM et al., 2001).

2.9.1.8. Troca iônica

A troca iônica não tem sido amplamente utilizada para o tratamento de efluentes contendo corantes, principalmente devido à impossibilidade dos trocadores de remover uma grande variedade de corantes. A água residuária é passada através da resina trocadora de íons até que os *sites* de troca estejam saturados. Corantes catiônicos e aniônicos podem ser removidos desta forma. As vantagens deste método incluem a manutenção da resina na regeneração, a recuperação do solvente após o uso e a remoção de corantes solúveis. A maior desvantagem é o custo. Solventes orgânicos são caros, e o método de troca iônica não é efetivo para corantes dispersas (NIGAM et al., 2001).

2.9.1.9. Coagulação eletrocinética

Este é um método envolve a adição de sulfato ferroso ou cloreto férrico, permitindo a excelente remoção de corantes diretos de efluentes. Infelizmente resultados ruins com corantes ácidos e o alto custo de sulfato ferroso e cloreto férrico fazem com que esse método não seja muito utilizado. A concentração ótima do coagulante é dependente da carga estática do corante na solução. A remoção do lodo formado, como parte da coagulação, é um problema. Ocorre a produção de grandes quantidades de lodo e isto acarreta altos custos de disposição (NIGAM et al., 2001).

2.9.1.10. Radiação UV

Quantidades suficientes de oxigênio dissolvido são necessárias para que substâncias orgânicas sejam degradadas eficientemente por radiação. O oxigênio dissolvido é consumido muito rapidamente, portanto um fornecimento constante e adequado é necessário. Isto tem efeito no custo. Efluentes contendo corantes podem ser tratados num reator borbulhador de tubo duplo. A eficiência do tratamento só foi comprovada em escala laboratorial (ROBINSON, 2001).

2.9.1.11. Outros materiais

O uso de outros substratos, tais como sílica gel (corantes básicos), argilas , casca de arroz, etc., para a remoção de corante pode ser muito vantajoso por serem materiais disponíveis e econômicos. Eles são economicamente atrativos para remoção de corante, comparados com carvão ativado. Esses materiais são baratos e a regeneração não se faz necessária (NIGAN et al., 2001).

2.9.2. Métodos de tratamento biológico

Os processos biológicos são, sem dúvida, os mais utilizados pelas indústrias, pela sua eficiência e a possibilidade de remediar grandes quantidades de efluentes e são processos baseados na nutrição de microorganismos os quais proliferam na presença de resíduos utilizando-os como fonte de carbono e nitrogênio. Devido a sua versatilidade, podem ser usados em uma ampla classe de compostos orgânicos poluentes (FREIRE et al., 2000).

Em rotinas de tratamento existem os processos de oxidação biológica aeróbia (lagoas de estabilização, sistemas de lodos ativados), anaeróbia (reatores anaeróbios), mista (fossas sépticas e digestão de lodo) (BRAILE & CAVALCANTI, 1993).

Sendo assim, uma das preocupações relacionadas a este tipo de tratamento oxidativo convencional, está associado ao tipo de efluente o qual é de difícil degradação. Em virtude da presença de corantes, pigmentos, surfactantes entre outros, que comprometem a viabilidade da implantação deste tipo de tratamento por não serem biodegradáveis, as espécies contaminantes podem ficar adsorvidas no lodo gerado, fazendo com que o mesmo não possa ser reaproveitado (ZAMORA et al., 2002).

2.9.2.1. Descoloração por fungos de decomposição branca ou white-rot fungi

Fungos de decomposição branca ou white-rot fungi são aqueles organismos capazes de degradar a lignina, o polímero estrutural encontrado em plantas lenhosas. Os fungos de decomposição branca mais estudados em termos de degradação xenobiótica, são os *Phanerochaete chrysosporium*. Este fungo é capaz de degradar toxinas, PCBs (bifenilas policloradas) e outros organoclorados. Estudos demonstram que o *P. chrysosporium* pode descolorir efluentes de têxteis em até 99% em 7 dias (ROBINSON et al., 2001).

Fungos de decomposição branca são capazes de degradar corantes usando enzimas, tais como as ligninas peroxidases (LiP), peroxidases manganês dependentes (MnP). Outras enzimas usadas para este propósito incluem enzimas produtoras de H_2O_2 , tais como glicose-1-oxidase e glicose-2-oxidase, junto com lacase e uma enzima fenoxidase. Estas são as mesmas enzimas usadas para a degradação da lignina (NIGAM et al., 2001).

Azocorantes, a maior classe de corantes produzidos comercialmente, não são prontamente degradados por microrganismos, mas podem ser degradados pelo *Phanerochaete chrysosporium*. Outros fungos, como *Hirschioporus larincinus*, *Inonotus hispidus*, *Phlebia tremellosa* e *Coriolus versicolor* também descoram efluentes contendo corantes (ROBINSON et al., 2001).

Apesar dos fungos de decomposição branca terem provado remover a cor de fermentações líquidas, a produção de enzimas também demonstrou ser pouco confiável. Isto se deve principalmente ao ambiente pouco familiar das fermentações líquidas. A habilidade de utilizar estes fungos em seu ambiente natural significa que eles são mais eficazes em fermentação em estado sólido (ROBINSON et al., 2001).

2.9.2.2. Adsorção por biomassa microbiana viva ou morta

A acumulação de substâncias químicas por biomassa microbiana é chamada de bioacumulação. Bactérias mortas e fungos foram usados com o

propósito de remover cor de efluentes contaminados com corantes. Corantes têxteis variam grandemente em suas composições e, portanto suas interações com os microrganismos dependem da composição de um corante em particular e da composição específica de uma certa biomassa. Pode-se dizer que certos corantes têm especial afinidade por certas espécies de microrganismos (ROBINSON et al., 2001).

2.9.2.3. Outras culturas microbianas

Culturas bacterianas mistas de uma grande variedade de *habitats* também podem descorar o cromóforo diazo das moléculas de corantes em 15 dias. Os corantes são descoloridos por bactérias anaeróbicas em 24-30 horas, usando células livres crescentes ou na forma de biofilmes em vários materiais suportados. Estes microrganismos têm a limitação de requererem um processo de fermentação, e, portanto são incapazes de tratar volumes maiores de efluentes têxteis (NIGAM et al., 2001).

A habilidade de bactérias de metabolizar corantes azo tem sido investigada por um grande número de grupos de estudo. Sob condições aeróbias azocorantes não são metabolizados prontamente. Entretanto, os produtos intermediários formados por este processo de degradação resultaram em ruptura dos caminhos metabólicos e os corantes não foram realmente mineralizados. Sob condições anaeróbias, como em sedimentos anóxicos, muitas bactérias reduzem azocorantes pela ação de reductases citoplasmáticas solúveis não específicas, conhecidas como azo reductases. Estas enzimas resultam na produção de aminas aromáticas não coloridas, as quais podem ser tóxicas, mutagênicas e possivelmente carcinogênicas para animais (ROBINSON et al., 2001).

Evidências sugerem que processos adicionais podem ser envolvidos na redução de azo corantes. Muitas bactérias reduzem uma variedade de azocorantes sulfonados e não-sulfonados sob condições anaeróbias sem muita significância (ROBINSON et al., 2001).

2.9.2.4. Anaeróbio

A biorremediação anaeróbica ajuda na descoloração de corantes azos e outros corantes solúveis em água. Esta descoloração envolve uma reação de redução-oxidação com hidrogênio em vez de oxigênio molecular livre em sistemas anaeróbicos. Tipicamente a degradação anaeróbica produz metano, CO₂ e sulfeto de hidrogênio. A degradação anaeróbica de corantes têxteis produz apenas a redução azo, sendo que a mineralização efetiva do mesmo não ocorre (NIGAM et al., 2001).

2.9.3. Métodos de tratamento químico

O método de tratamento químico geralmente é utilizado associado a um outro tipo de tratamento, seja ele físico ou biológico (KARRER et al., 1997). Esse tipo de tratamento é utilizado, por exemplo, no tratamento de água destinada ao consumo humano (CAMEL & BERMOND, 1998).

Dentre os processos químicos de tratamento podemos citar a incineração e a precipitação, que são bem discutíveis, visto que a precipitação, assim como os métodos físicos, promovem somente uma mudança de fase do composto, não eliminando completamente o problema ambiental. Já a incineração, além de ser cara, pode levar a formação de compostos mais tóxicos que o próprio efluente (FREIRE et al., 2000).

2.9.3.1. Reagente fenton (H₂O₂-Fe(II))

O reagente Fenton é uma alternativa de tratamento químico para efluentes resistentes ao tratamento biológico ou que sejam tóxicos à biomassa. A separação química utiliza a ação de sorção ou ligação para remover corantes dissolvidos do efluente e é efetivo na remoção de corantes solúveis e insolúveis. A maior desvantagem deste método é a geração de lodo pela floculação do reagente e das moléculas do corante. O lodo, que contém as impurezas concentradas, ainda requer disposição final. Pode ser incinerado, pois apresenta poder calorífico, mas são necessários controles para evitar poluição ambiental. A performance da remoção de cor depende da formação do

floco e de sua capacidade de sedimentação, entretanto corantes catiônicos não coagulam. Corantes ácidos, diretos, vat, mordentes e reativos normalmente coagulam, mas o floco resultante é de baixa qualidade e não sedimenta bem, dando resultados insatisfatórios (ROBINSON, 2001).

2.9.3.2. Ozonização

O ozônio começou a ser utilizado em meados da década de 70, e é um agente oxidante muito bom devido à alta instabilidade, com potencial de oxidação de 2,07 eV, comparado com o cloro que possui um potencial de 1,36 eV e com o H_2O_2 que possui um potencial de 1,77 eV. A oxidação por ozônio é capaz de degradar hidrocarbonetos clorados, fenóis, pesticidas e hidrocarbonetos aromáticos. Este método mostra melhores resultados na oxidação de moléculas de corantes com dupla ligação. Uma grande vantagem do ozônio é que ele pode ser aplicado em estado gasoso e não aumenta o volume do efluente e lodo (BALCIOGLU & ARSLAN, 1997).

Os grupos cromóforos nos corantes são geralmente compostos orgânicos formados com dupla ligação que podem ser quebradas formando moléculas menores, resultando na redução da coloração. Essas pequenas moléculas podem ter propriedades tóxicas ou carcinogênicas e assim a ozonização usada em conjunto com um processo físico pode resolver o problema (BALCIOGLU & ARSLAN, 1997).

Um pré-tratamento da água com ozônio como um passo intermediário de tratamentos contínuos tem sido proposto nos últimos anos como uma alternativa em potencial para a descolorização e parcial mineralização do efluente têxtil. Contudo, a instabilidade química do ozônio necessita da sua geração no local do tratamento o que pode requerer um significativo gasto de capital (BALCIOGLU & ARSLAN, 1997).

2.9.3.3. Hipoclorito de sódio (NaOCl)

Este método consiste no ataque aos grupos amina da molécula do corante através do Cl^* , que é adicionado e provoca a quebra da ligação azo,

sendo impróprio para corantes dispersos. Aumentando a concentração de cloro, aumenta-se a descoloração. O uso de cloro para remoção de corante é menos freqüente devido ao efeito negativo de formação de aminas aromáticas que são cancerígenos ou outras moléculas tóxicas (NIGAM et al., 2001).

2.9.3.4. Processos oxidativos avançados (POA)

Vários métodos são propostos para a geração de espécies oxidantes, principalmente o radical hidroxil ($\text{OH}\bullet$) pelo seu alto poder de oxidação como podemos verificar na Tabela 4 (CAREY, 1992).

Tabela 4. Potencial de oxidação (E^0) de algumas espécies químicas.

Oxidante	E^0 / V
Radical Hidroxila	2,80
Oxigênio Atômico	2,42
Ozônio	2,07
Peróxido de Hidrogênio	1,77
Permanganato	1,67
Cloro	1,36
Dióxido de Cloro	1,50

Fonte: CAREY, 1992

Os processos de oxidação avançada são caracterizados pela produção de radicais hidroxila ($\text{OH}\bullet$). Estes radicais são extremamente reativos ($E^0 = 2,8 V$), de vida curta e não seletivos. O tempo de vida médio de um radical hidroxila depende do meio reacional, sendo estimado da ordem dos $10 \mu s$ na presença de material orgânico dissolvido, bicarbonato e carbonato (OPPENLÄNDER, 2003).

Os processos oxidativos avançados podem ser empregados isoladamente ou em combinação com tratamentos físico-químicos ou biológicos, podendo ser realizado como pré ou pós-tratamento, conforme o objetivo a ser alcançado. Caso sejam empregados de forma isolada, é

necessário realizar uma oxidação completa das substâncias, de forma a torná-las inofensivas do ponto de vista ambiental. Combinando-se os processos avançados com um tratamento prévio ou posterior, pretende-se, em geral, apenas a transformação dos compostos tóxicos e/ou recalcitrantes em substâncias biodegradáveis ou em substâncias facilmente elimináveis por processos físico-químicos (GOGATE & PANDIT, 2004).

2.9.3.4.1. Processo eletroquímico

A eletroquímica é uma técnica que oferece opções viáveis para eliminar compostos tóxicos contidos em efluentes aquosos. Mostra-se bastante eficiente quando usada na recuperação de metais pesados por meio de reações de redução catódica, além da oxidação de diversos compostos orgânicos presentes em efluentes industriais (BOUDENNE & CERCLIER, 1999).

Esta técnica apresenta-se como um “processo limpo”, ou seja, sem geração de lodos, onde o principal reagente é o elétron. É um método aplicado para o tratamento de efluentes por ser versátil, seguro e ter um custo efetivo, facilidade de automação, compatibilidade ambiental (BOUDENNE & CERCLIER, 1999).

A oxidação eletroquímica consiste na eletrólise do efluente, onde ocorre a transferência de elétrons entre o composto poluente e o eletrodo, e através desta transferência ocorrem reações do tipo redox que transformam o poluente em produtos menos prejudiciais à saúde e pouco agressivos ao meio ambiente. A oxidação pode ocorrer através da eletro-geração de um agente oxidante como o peróxido de hidrogênio, ozônio, oxigênio; ou através da oxidação sobre uma superfície catalítica (ALVEREZ-GALLEGOS & PLETCHER, 1999).

Nos últimos 30 anos, o processo de despoluição eletroquímico tem sofrido um grande avanço e tem mostrado uma boa alternativa para a eliminação de compostos orgânicos tóxicos contidos em vários tipos de efluentes aquosos (SIMOND & COMNINELLIS, 1997).

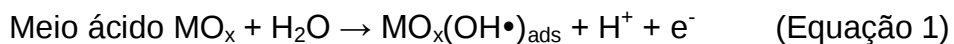
Poluentes orgânicos recalcitrantes, como EDTA e lignina, presentes em efluentes industriais, foram tratados por oxidação eletroquímica, resultando na

eficiente remoção da cor e na redução da demanda química de oxigênio (SIMOND & COMNINELLIS, 1997).

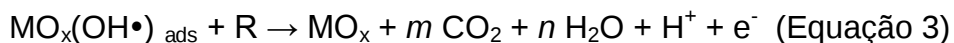
Estudos da degradação de fenol também se destacam por esse composto ser bastante tóxico e estar presente em uma variedade de efluentes industriais, além de servir como modelo para estudos na degradação de compostos afins, pois apresenta uma estrutura semelhante a uma série de outros compostos orgânicos (GAO et al., 2003; GAO et al., 2004; PU et al., 2005).

Muitos pesquisadores realizaram estudos com a aplicação do processo eletroquímico para a degradação de fenol, com a utilização de diferentes tipos de materiais de eletrodo, como a platina, grafite, dióxido de chumbo. Em alguns destes estudos, foram apresentados mecanismos de oxidação eletroquímica deste composto orgânico, que se transforma em benzoquinona e hidroquinona, os quais são os principais intermediários aromáticos e podem oxidar-se a ácidos alifáticos, como o ácido oxálico, malêico, entre outros, e possivelmente até sua completa mineralização (GARBELLINI et al., 2008).

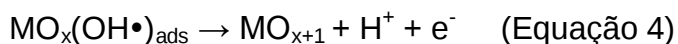
Durante a descarga da água ocorre a formação de radicais hidroxilas que ficam adsorvidos na superfície do ânodo (representado por MO_x), tanto em meio ácido (Equação 1) como em meio alcalino (Equação 2) (COMNINELLIS & DE BATISTI, 1996; FOTI et al., 1997; SAVALL, 1995; SIMOND & COMNINELLIS, 1997).



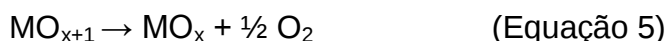
Porém, na presença do composto orgânico, o radical hidroxila adsorvido fisicamente pode promover a mineralização do composto orgânico (R), conforme a equação 3, onde m e n dependem da composição do orgânico a ser oxidado.



Ou então, o radical hidroxila dá origem ao chamado superóxido ou óxido superior, representado por MO_{x+1} , como mostra a Equação 4.



Na ausência do composto orgânico, este superóxido também se decompõe liberando oxigênio, conforme a Equação 5.



Mas, na presença do composto orgânico R, o MO_{x+1} promove a reação de oxidação deste composto, conforme a Equação 6.



Existe uma competição entre a reação de oxidação de orgânicos (Equação 6) e a de evolução de oxigênio (Equação 5). Portanto, conclui-se que o material do eletrodo é fundamental no desenvolvimento e na aplicação dos processos eletroquímicos para o tratamento dos poluentes presentes em meios aquosos.

2.9.3.4.2. Processo fotoquímico

Este método degrada moléculas de corantes gerando CO_2 e H_2O , pelo uso de radiação UV na presença de H_2O_2 . A degradação é causada pela produção de alta concentração de radicais hidroxila (BARREIROS et al., 2006).

A radiação UV é usada para ativar o H_2O_2 , e a taxa de remoção do corante é influenciada pela intensidade da radiação UV, pH, estrutura do corante e a composição do banho do corante. Dependendo dos materiais presentes na solução no início da reação e do alcance do tratamento da descoloração, alguns subprodutos podem ser formados, tais como, metais, ácidos inorgânicos, ácidos orgânicos e aldeídos orgânicos. As grandes

vantagens do tratamento fotoquímico do efluente contendo corante é a não produção de resíduo e o mau cheiro é reduzido (BARREIROS et al., 2006).

O princípio por trás dos efeitos benéficos observados utilizando radiação ultravioleta em combinação com peróxido de hidrogênio, se comparados à aplicação isolada, está no fato de que a taxa de geração de radicais livres é significativamente aumentada no caso da presença de radiação. No processo UV/H₂O₂, o efluente a ser tratado primeiramente é misturado com H₂O₂ e, em seguida, exposto à radiação ultravioleta (BARREIROS et al., 2006).

A radiação ultravioleta promove a ruptura homolítica do peróxido de hidrogênio em radicais hidroxila OH•. As taxas de formação de radicais são significativamente aumentadas sob o efeito de radiação, de acordo com a Equação 7 (BARREIROS et al., 2006).



2.9.3.4.3. Fotocatálise

O termo fotocatalise foi introduzido na literatura científica em 1930. Desde então representa a divisão da química que estuda as reações catalíticas que acontecem sob o efeito da luz, ou seja, fenômeno que relaciona a fotoquímica e a catálise. Não existe uma definição única do termo fotocatalise. É possível definir como catálise de reações da fotoquímica, fotoativação de catalisadores, ativação fotoquímica de processos catalíticos, etc. A IUPAC (União Internacional da Química Pura) define o termo fotocatalise como uma reação catalítica que envolve absorção da luz por um catalisador ou um substrato (PARMON, 1997).

Nesse caso, o catalisador envolvido é definido como uma substância que pode produzir, por absorção de um quantum de luz, as transformações químicas dos participantes da reação. Conseqüentemente, fotocatalise é “uma mudança na taxa de reações químicas gerada sob ação da luz na presença de substâncias (fotocatalisadores) que absorvem um quantum de luz e são envolvidos nas transformações químicas dos participantes da reação, entram

repetidamente com eles em interações intermediárias e regeneram sua composição química depois de cada ciclo de tais interações”. A fotocatalise tem sido aplicada com sucesso na destruição de várias classes de compostos orgânicos e inorgânicos. (PARMON, 1997).

2.9.3.4.4. Processo fotoeletroquímico

O processo fotoeletroquímico consiste na combinação dos processos eletroquímico e fotocatalítico, ou seja, a aplicação de uma corrente ou potencial juntamente com a iluminação de uma superfície semicondutora.

Esta tecnologia tem sido estudada por alguns pesquisadores na degradação de poluentes orgânicos, utilizando-se os eletrodos do tipo ânodos dimensionalmente estáveis - ADE. Na fotoeletrólise, os únicos reagentes envolvidos são os fótons e os elétrons e tem-se revelado bastante eficiente na geração de radicais hidroxilas ($\text{OH}\bullet$), os quais oxidam compostos orgânicos presentes nos efluentes aquosos. Essa tecnologia apresenta algumas vantagens em relação aos tratamentos convencionais, pois não requer a adição de produtos químicos, não há geração de lodo e nem subprodutos tóxicos, além de promover a despoluição em curto espaço de tempo (BERTAZZOLI & PELEGRINI, 2002; DENARO, 1975; PELEGRINI et al., 1999; PELEGRINI et al., 2001).

Estudos realizados com a utilização do processo fotoeletroquímico. mostraram a eficiência desta tecnologia ao tratar efluentes que apresentam colorações intensas, como a de uma indústria papaleira e têxtil, e a de chorume de lixo doméstico (BERTAZZOLI & PELEGRINI, 2002).

A combinação dos processos eletroquímico e fotocatalítico possibilita a geração de mais radicais hidroxilas ($\text{OH}\bullet$), os quais ficam adsorvidos na superfície do eletrodo. Essa combinação de processos tem mostrado um efeito sinérgico, onde as velocidades de degradação são até uma ordem de grandeza maior, quando comparadas com a soma daquelas resultantes da aplicação dos processos individuais (PELEGRINI et al., 2001).

O emprego da combinação dos processos eletroquímico e fotocatalítico, conjugado ao biológico, pode contribuir de maneira acentuada para a biodegradabilidade dos compostos recalcitrante presentes nos efluentes aquosos, além da remoção da cor em efluentes provenientes da indústria têxtil. Portanto, o processo fotoeletroquímico para o tratamento de poluentes químicos representa uma nova concepção em tratamento de rejeitos aquosos (PELEGRINI et al., 2001).

O monitoramento da eficiência de tratamentos, quando se trata de redução de cor, geralmente utiliza-se análise de espectro da absorção de luz no visível da amostra pesquisada. Quando um material interage com a radiação eletromagnética, uma série de processos pode ocorrer como dispersão, absorção, fluorescência, fosforescência e reações fotoquímicas (PELEGRINI et al., 1999).

Geralmente, quando se utiliza radiação na faixa do UV-Visível (190-750 nm) monitora-se a absorção da radiação pelas moléculas do composto químico. A redução da cor em efluentes após processos de tratamento pode ser determinada pela comparação da absorção da amostra não tratada com a amostra tratada, essa comparação pode ser relacionada à área de absorção espectral ou absorção em comprimentos de onda pré-estabelecidos (GONÇALVES et al., 1999).

2.10. Plasma

O plasma, frequentemente considerado como quarto estado da matéria, apesar de raro na superfície do nosso planeta, é a substância mais freqüente no universo. Pode-se defini-lo como um gás ionizado constituído de elétrons livres, íons positivos, íons negativos e átomos neutros. A matéria no estado gasoso e ionizado (plasma) está representada na Figura 2 (ALVES, 2001).

Plasmas produzidos por descargas elétricas podem ser divididos em duas categorias. A primeira é o plasma térmico ou plasma de equilíbrio, que é caracterizado por apresentar alta densidade de energia e igualdade de temperaturas entre as partículas pesadas (T_h) e os elétrons (T_e), isto é, o

estado termodinâmico do plasma aproxima-se do equilíbrio, ou mais precisamente, equilíbrio térmico local (local thermal equilibrium, LTE). Esse termo implica que a temperatura de todas as espécies do plasma é a mesma em áreas localizadas no plasma. Exemplos típicos de plasma térmico são aqueles produzidos por arcos transferidos dc, tochas a plasma ou rádio frequência (RF) induzido por descargas duplas (ALVES, 2001).

O segundo tipo de plasma é o plasma frio ou plasma de não-equilíbrio. Estes são caracterizados por baixa densidade de energia comparada com o plasma térmico e por grande diferença entre as temperaturas dos elétrons e das partículas pesadas (íons, átomos e moléculas, $T_e \gg T_h$). São produzidos por descargas luminosas, descargas RF em baixa pressão e descargas corona, que é uma descarga elétrica produzida pela ionização de um fluido nas redondezas de um condutor, a qual ocorre quando o gradiente elétrico excede um certo valor, mas as condições são insuficientes para causar um arco elétrico (ALVES, 2001).

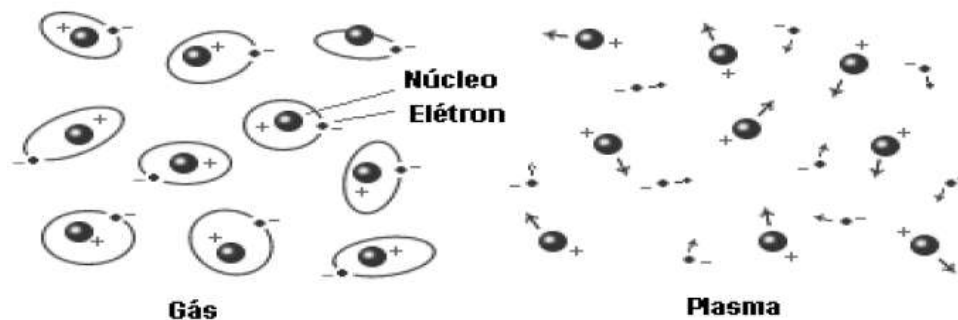


Figura 2. Matéria no estado gasoso e no estado de plasma

Cada uma das categorias de plasma citada acima possui propriedades distintas e dão origem a condições diferentes de processo. Processos de plasma térmico são caracterizados relativamente por alta densidade de elétrons, ou partículas, da ordem de $10^{23} - 10^{28} \text{ m}^{-3}$ com baixa energia, 1 – 2 eV (1 eV corresponde a partículas com temperaturas de cerca de 8000 K). Já os plasmas de não-equilíbrio apresentam baixa densidade de elétrons ou

partículas, menor que 10^{20} m^{-3} , e elevadas temperatura, da ordem de poucos elétrons volts (BOULOS, 1991).

No seu conjunto o plasma é neutro, já que contém uma quantidade igual de partículas carregadas positiva e negativamente. O plasma possui todas as propriedades dinâmicas de um fluido, como turbulência, por exemplo. Como são formados de partículas carregadas livres, plasmas conduzem eletricidade, eles tanto geram como sofrem a ação de campos eletromagnéticos, levando ao que se chama de efeito coletivo. Isto significa que o movimento de cada uma das partículas carregadas é influenciado pelo movimento de todas as demais (BOULOS, 1991).

2.10.1. Aplicações do plasma

Plasma térmico tem sido utilizado no mundo inteiro nos últimos 20 anos em diversos processos industriais, incluindo desde metalurgia (lingotamento contínuo, produção de ferroligas e outros), produção de novos materiais (como zircônia, sílica ultrapura, compósitos) e mais recentemente para o tratamento de resíduos potencialmente perigosos (decomposição de organoclorados, refusão de cinzas de incineração, tratamento de solos contaminados, tratamento de lixo hospitalar) (BUDTZ-JORGENSEN et al., 2000).

Plasmas frios produzidos por descargas elétricas (DC ou RF) são amplamente utilizados em indústria para processamento de uma variedade de superfícies e técnicas como deposição química a vapor de plasma assistido (PACVD) e limpeza de superfícies. Plasma facilita a criação de espécies reativas, diminuindo a temperatura de processo quando comparado com métodos convencionais. Isto é, requerido em muitas aplicações (BUDTZ-JORGENSEN et al., 2000).

O plasma também apresenta utilização no corte de materiais como aço inoxidável, alumínio e cobre. A grande vantagem do plasma é a maior velocidade de corte, esta característica e o fato dos equipamentos de corte a plasma estarem atualmente muito mais baratos, levou o processo plasma a ser também economicamente viável para o corte dos aços carbono e baixa liga.

Desta forma, o corte plasma passou a ser uma importante alternativa ao método convencional, o oxicorte. Os gases usualmente utilizados para corte plasma são ar, argônio, hidrogênio, nitrogênio e oxigênio, assim como misturas destes gases (UENO et al., 2000; GENTILE, 1987).

Processos a plasma possuem também aplicações industriais em meio ambiente no tratamento de solos contaminado por petróleo, óleo, gasolina, PCB, benzeno, tolueno, compostos organoclorados. Sendo processos competitivos economicamente, não causam problemas ambientais (como os métodos tradicionais na qual podemos citar: centrífugas, incineração, cimenteiras, que apresentam grandes restrições ambientais e custos elevados), são processos limpos, os solos tratados são completamente recuperados (GENTILE, 1987).

Tocha de plasma tem sido aplicada em fornos siderúrgicos com o objetivo de reduzir o consumo de coque metalúrgico, um agente redutor obtido de carvões minerais que estão com reservas cada vez mais limitadas. Para isso então, desenvolveram um processo de superaquecer o vento via tocha de plasma colocadas na ventaneira do forno. Tal processo possibilitou uma economia de coque da ordem de 260 Kg/t de aço, com eficiência de conversão de energia de 80% (GENTILE, 1987).

2.10.2. Reações no plasma

A maioria das reações no plasma ocorre na região luminescente. Estas reações são responsáveis pela formação de espécies ativas do gás, as quais são de grande importância nos tratamentos por plasma. Dentre as reações podemos citar: ionização, excitação, relaxação, dissociação e recombinação, explicadas de acordo com CHAPMAN (1980).

A ionização é produzida, principalmente, por colisões inelásticas de elétrons energéticos e átomos ou moléculas do gás do reator. Ao colidirem, provocam a remoção de um elétron do átomo, resultando na formação de um íon e dois elétrons, conforme o esquema:



onde, “X” representa um íon ou uma molécula e “e⁻” um elétron.

Caso a ionização ocorra na baihna catódica, os dois elétrons produzidos pela ionização podem ser acelerados pelo campo elétrico, podendo produzir ionizações subseqüentes. Existe a possibilidade de um elétron provocar a remoção de um número maior de elétrons do átomo ou molécula. No caso da remoção de dois elétrons simultaneamente, tem-se a dupla ionização, produzindo três elétrons e um íon com carga igual a duas vezes a carga de um elétron. Porém, a probabilidade de ocorrência da dupla ionização é relativamente baixa. A ionização está relacionada a uma energia de ativação, associada ao *Potencial de Ionização*, sendo que sua intensidade é da ordem de uma dezena de elétron-volt (eV).

A excitação ocorre através da colisão entre elétrons e átomos ou moléculas. Neste caso a energia transferida é inferior àquela necessária à ionização. Devido à absorção de energia o elétron de um átomo do gás pode migrar para um nível de energia superior. Como na ionização a excitação requer uma energia de ativação, associada ao parâmetro *Potencial de Excitação*.



Como o estado de excitação dos átomos ou moléculas (X*) é instável, este tende a retornar à condição de equilíbrio. Assim, o elétron migra de um nível de energia superior para o nível de energia de equilíbrio fazendo com que o átomo libere a quantidade de energia associada à ΔE entre os níveis energéticos. Esta energia é liberada em forma de emissão de ondas eletromagnética (fótons). Geralmente parte destes fótons se encontram na faixa luz visível, sendo responsáveis pela luminescência da descarga.



Onde, “ $h\nu$ ” representa a emissão de um fóton.

O processo de dissociação está relacionado com a quebra da ligação dos átomos de uma molécula devido à colisão elétron-molécula. A energia de ativação associada a esta reação está relacionada com a energia de ligação entre os átomos da molécula.



A recombinação é o processo inverso à ionização. Esta reação necessita, geralmente, de um terceiro corpo para ocorrer. A maioria destas reações ocorre nas paredes do *reator*.



2.11. Efeito da descarga elétrica em soluções aquosas

Os estudos dos processos iniciados pela descarga na água são focalizados na produção de peróxido de hidrogênio e da radiação ultravioleta. Muitas variáveis podem influenciar no rendimento desses produtos (LUKES, 2001; DENARO, 1975).

No geral, as descargas de alta tensão na água geram o plasma que iniciam a variedade de efeitos físicos e químicos como o campo elétrico elevado, a radiação ultravioleta intensa, as ondas de choque e, especialmente, a formação de várias espécies químicas reativas, como radicais ($\text{OH}\bullet$, $\text{H}\bullet$, $\text{O}\bullet$, $\text{HO}_2\bullet$) e espécies moleculares (H_2O_2 , H_2 , O_2), os radicais hidroxil e o peróxido de hidrogênio são os mais importantes para os processos da oxidação. Estes efeitos têm vários papéis importantes e o valor de suas contribuições depende fortemente da energia da descarga (DENARO, 1975; AMANO & TEZUKA, 2006; GAO et al., 2006).

Nas descargas de alta tensão uma grande parte da energia é consumida na formação de uma camada de alta temperatura do plasma, que emite uma intensa radiação, podendo causar o efeito da fotodecomposição, conduzindo a

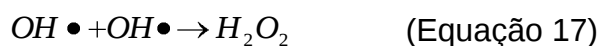
dissociação de moléculas de água e à formação de radicais hidroxil (LUKES, 2001; BERTAZZOLI & PELEGRINI, 2002).

As descargas geradas por uma diferença de potencial formam um campo elétrico elevado no ânodo e assim produzem elétrons de energia elevada, que alcança valores além da energia de dissociação e da energia de ionização da água (LUKES, 2001). Conseqüentemente, o efeito químico preliminar da descarga na água é produzir radicais hidroxil e de hidrogênio a partir da dissociação ou ionização de moléculas de água pelos elétrons de energia elevada (DENARO, 1975; LU et al., 2006).

Desde que o processo envolve a excitação, a dissociação e a ionização da água, o mecanismo da reação pode ser similar àqueles nos processos radiolíticos tais como aqueles provocados por radiação gama. Nestes sistemas o mecanismo de formação dos radicais OH• e do H• é conforme o proposto nas equações abaixo (LUKES, 2001):



Estes radicais dependendo da distribuição da energia dos elétrons na extremidade do ânodo podem reagir entre si formando outras moléculas como H₂, H₂O₂ ou retornar a água (BERTAZZOLI & PELEGRINI, 2002; ALVES, 2001). O sistema é tratado conseqüentemente como se duas reações separadas estivessem ocorrendo ao mesmo tempo, como se pode observar abaixo (ALVES, 2001).

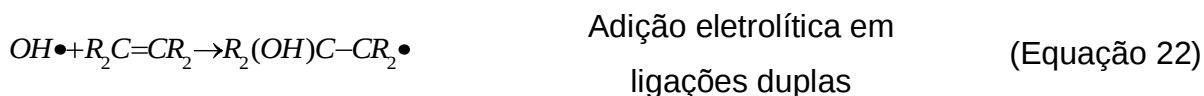
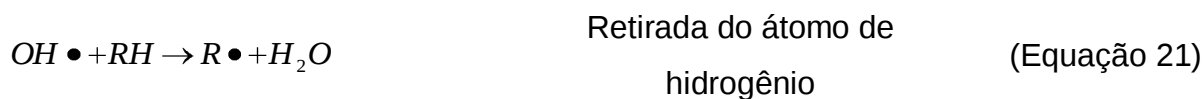




As equações 19 e 20 representam as possíveis reações iniciadas pela descarga na água, onde o $k_{(OH)}$ e $k_{(H_2O_2)}$ são as constantes da taxa da reação, respectivamente.

2.12. Radical OH•

O radical OH• é o oxidante que controla a maioria de processos avançados da oxidação aplicado atualmente na tecnologia do tratamento de água. Reage com compostos orgânicos e muitos inorgânicos. As reações de radicais hidroxilas com os compostos inorgânicos ou orgânicos podem ser diferenciadas por seus mecanismos em três classes diferentes (LUKES, 2001):



O radical hidroxila reagirá primeiramente com o hidrogênio retirando da molécula RH, podendo ser um hidrocarboneto alifático saturado ou um álcool, formando como produto água e um radical orgânico ($R \bullet$) (Equação 21) (LUKES, 2001).

Por outro lado no caso de olefinas e hidrocarbonetos aromáticos o radical hidroxila será adicionado a dupla ligação do composto orgânico para obter como produto um radical sec onde o grupo hidroxila se encontra no carbono alfa (Equação 22) (LUKES, 2001).

A redução de radicais hidroxila por um substrato orgânico é de interesse quando a eliminação do hidrogênio ou a reação eletrofílica podem ser

desfavorecidas por múltiplas substituição de halogênios ou bloqueio estérico (LUKES, 2001; GAO et al., 2003).

A reação entre o radical OH• e uma molécula M, independe do radical OH•, de acordo com o esquema abaixo (LUKES, 2001):



Todas as reações de radical OH• são de primeira ordem, dependendo da concentração de OH• e do substrato da molécula. A taxa de reatividade do radical varia de acordo com a Equação 25 (LUKES, 2001; BERTAZZOLI & PELEGRINI, 2002; ALVES, 2001; PU et al., 2005).

$$\frac{-dc_M}{dt} = k_{OH,M} c_{OH} c_M \quad (\text{Equação 25})$$

Assumindo-se que a concentração do substrato seja muito maior que a do radical hidroxil ($c_M \gg c_{OH}$), não variando significativamente a taxa de velocidade, tem-se que:

$$\frac{-dc_M}{dt} = k_O c_M, \text{ onde } k_O = k_{OH,M} c_{OH} \quad (\text{Equação 26})$$

Integrando;

$$\int_0^t \frac{-dc_M}{c_M} = \int_0^t k_O dt \quad (\text{Equação 27})$$

$$-\ln \frac{C_{M,t}}{C_{M,0}} = k_O t \quad (\text{Equação 28})$$

$$C_{M,t} = C_{M,0} \exp(-k_O t) \quad (\text{Equação 29})$$

Nas equações acima pode-se verificar que $C_{M,t}$ é a concentração do substrato num intervalo de tempo de 0 a t, k_o é a constante da reação de primeira ordem.

Para confirmar se a equação é de primeira ordem, faz-se o gráfico de $-\ln C_{M,t} / C_{M,0}$ contra o tempo e ajusta-se uma reta. Se uma reta é obtida, pode-se afirmar que a reação obedece a lei da velocidade de primeira ordem, portanto a inclinação da reta é igual a constante da reação de primeira ordem (k_o) (AMANO, 2006; ATKINS & PAULA, 2002).

2.13. Velocidade de uma reação e reação de primeira ordem

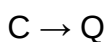
De acordo com ALVES (2008), velocidade de uma reação química pode ser entendida com a variação da composição de uma determinada espécie em um intervalo de tempo. Essa mudança de composição pode ser em fase sólida, líquida ou gasosa. Assim, reações que se processam em uma única fase são conhecidas como homogêneas e as que ocorrem em mais de uma fase são ditas heterogêneas.

Normalmente, uma reação química envolve a formação de um ou mais intermediários e ocorrer em mais de uma etapa. Esses passos ou etapas são conhecidos como reações elementares. Em uma reação elementar, os produtos são formados diretamente sem a formação de intermediários.

A velocidade de uma reação pode depender da concentração de um ou mais reagente e a relação da velocidade com a concentração das espécies química num determinado tempo é chamada de lei de velocidade, que são baseadas em medidas experimentais e, em geral, não podem ser deduzidas de reações químicas balanceadas.

Reações de primeira ordem são aquelas nas quais a velocidade da reação química é proporcional à concentração de um reagente.

Para uma reação geral:



a lei da velocidade de primeira ordem é escrita pela equação:

$$-d[C]/dt = k[C].$$

Esta equação pode ser rearranjada para:

$$d[C]/[C] = -kdt$$

a qual por integração de ambos os lados fornece:

$$\ln[C] = -kt + \text{constante}.$$

Uma vez que a concentração original $[C]_0$ estava presente no início da reação onde $t = 0$, então a constante de integração $= \ln [C]_0$. A lei da velocidade integrada para a reação de primeira ordem será então:

$$\ln[C] = -kt + \ln[C]_0$$

ou:

$$\ln([C]/[C]_0) = -kt$$

2.14. Energia de ativação

A velocidade de uma reação depende da temperatura em que ela ocorre. À medida que a temperatura aumenta, as moléculas movem-se mais rápido e, portanto colidem mais freqüentemente. As moléculas também transportam mais energia cinética. Assim, a proporção de colisões que podem superar a energia de ativação da reação aumenta com a temperatura (SILVA, 1999).

A ocorrência de uma reação química está obrigatoriamente relacionada com o contato entre as moléculas reagentes e a uma energia mínima necessária. Esta energia mínima para a ocorrência da reação é chamada de energia de ativação. A formação dos produtos a partir dos reagentes é um processo gradual em que as ligações dos reagentes são quebradas em paralelo com a formação das ligações dos produtos. Este estado intermediário em que algumas ligações estão semi-quebradas e outras semi-formadas é conhecido como complexo ativado (SILVA, 1999).

Parte Experimental

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1. Montagem do Sistema

Foi montado um sistema, de acordo com GRIEP (2007), com uma cela contendo dois eletrodos (Figura 3) e uma fonte de alimentação de alta tensão e baixa corrente. Para a construção da cela, foram utilizados dois béqueres (500 mL e 1000 mL) acoplados um ao outro através de uma borracha, formando assim um recipiente com parede dupla, possibilitando a circulação de água com temperatura controlada, para a termostatização da solução.

A parte interna, composta pelo béquer menor, forma a cela de reação. Essa cela possui tampa de acrílico com cinco furos, sendo um para cada eletrodo e três furos menores, um para o termômetro, outro para tirar amostra através de uma bomba peristáltica e o terceiro para adição de algum reagente quando necessário (Figura 4). Foram utilizados dois eletrodos para obter o plasma, o cátodo de grafite espectroscópico de 6,0 mm de diâmetro e 2,8 cm de comprimento e o ânodo de platina de 0,5 mm de diâmetro selado em um tudo de vidro com a exposição de 5,0 mm da platina para contato com a solução (Figura 5).

Os eletrodos foram ligados a uma fonte de alimentação de alta tensão Power Supply, Model 500 BRL, de corrente contínua, que fornece uma diferença de potencial de até 600 volts e corrente da ordem de 500 miliampères. Os detalhes da construção da tampa da cela reacional e dos eletrodos podem ser visualizados nas figuras 4 e 5. Detalhes da cela real podem ser visualizados na Figura 6 e do sistema completo na Figura 7.

Um banho termostatizado marca Frigomix B foi utilizado para controle da temperatura reacional. A retirada de alíquotas de amostras da cela reacional foi realizada por capilares de polietileno com o auxílio de uma bomba peristáltica Minipuls 3, modelo três MP com 8 canais e tubos de bombeamento de tygon®. Um agitador magnético da marca Fanem, modelo 257 foi empregado para a homogeneização do meio reacional.

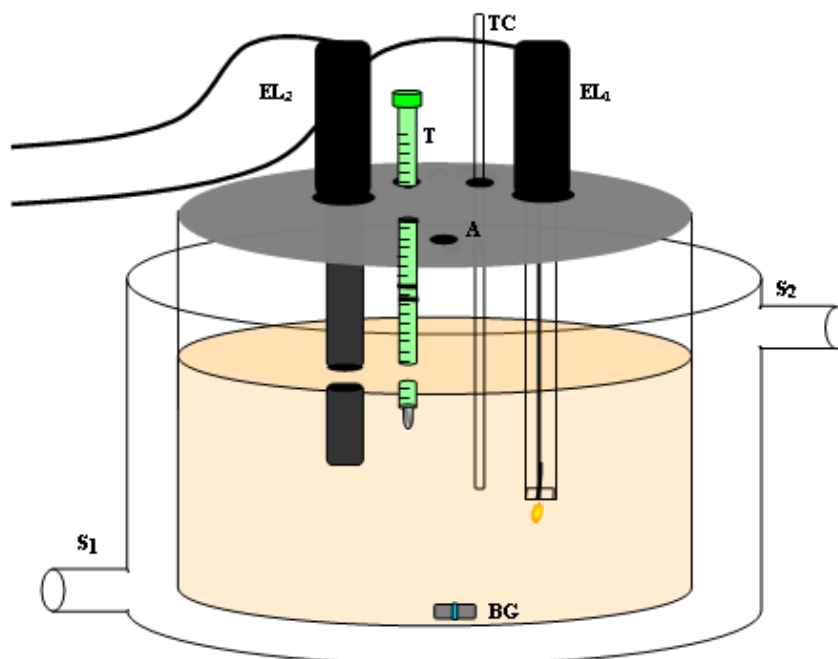


Figura 3. Esquema da cela reacional: EL₁ - eletrodo de platina; EL₂ - eletrodo de grafite; A - um orifício; TC - tubo capilar para retirar a alíquota; T - termômetro; S₁ e S₂ - entrada e saída de água, respectivamente; BG - barra magnética.

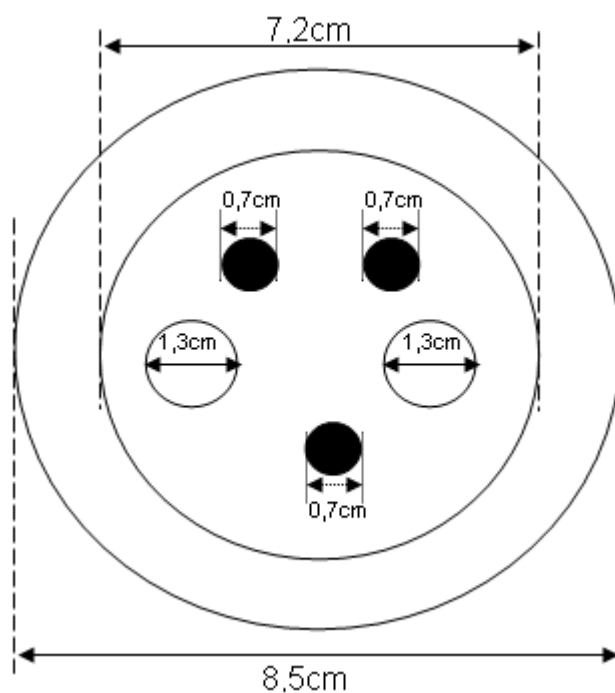


Figura 4. Detalhes da construção da tampa da cela reacional.

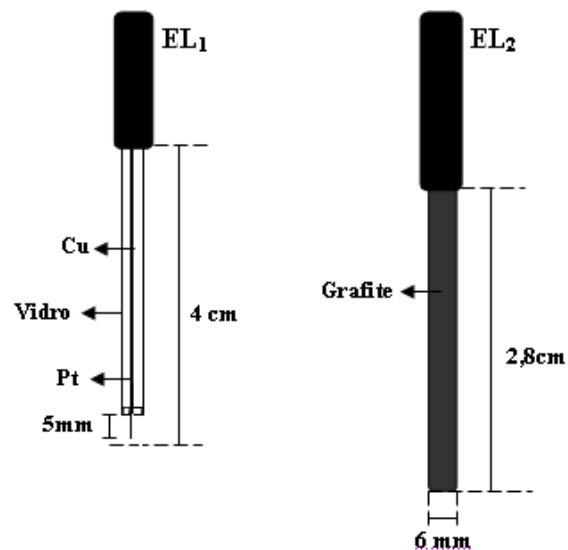


Figura 5. Detalhes da construção dos eletrodos, EL₁, eletrodo de platina e EL₂, eletrodo de grafite espectroscópico.



Figura 6. Cella utilizada para a degradação sob plasma.



Figura 7. Sistema empregado para a degradação do Vermelho Congo. A - fonte de alta tensão; B - cela reacional; C - agitador magnético; D - bomba peristáltica; E - banho termostático.

3.2. Medidas Espectrofotométricas

O acompanhamento da degradação do corante VC foi realizado através de varredura espectral na faixa de 600 a 400 nm, em alíquotas retiradas de cada amostra, utilizando-se de um espectrofotômetro Hitachi, marca U-2000, e cela de quartzo de 10,0 mm de trajeto ótico.

3.3. Determinação do pH

As medidas de pH foram realizadas no aparelho Sentix 41/WTW. Foi utilizado um eletrodo combinado de pH.

3.4. Medidas de Voltagem e Corrente

As medidas de voltagem e corrente foram monitoradas pelos medidores da própria fonte de alta tensão.

3.5. Medidas de Temperatura

As medidas de temperatura foram feitas através de um termômetro de mercúrio, disposto diretamente na solução sob descarga.

3.6. Preparo de Soluções

Todos os reagentes utilizados na realização deste trabalho foram de grau analítico, não tendo sido submetidos a qualquer tratamento adicional. As soluções foram preparadas com água deionizada. Toda a vidraria foi devidamente limpa com detergente, água, água destilada e água deionizada.

3.6.1. Solução de sulfato de sódio $0,01400 \text{ mol L}^{-1}$

Foram pesados 1,9886 g de Na_2SO_4 (Merck) que foi dissolvido em água deionizada. Em seguida, a solução foi quantitativamente transferida para um balão volumétrico de 1000 mL e aferida com água deionizada. A solução de sulfato de sódio foi usada como eletrólito para manter a força iônica do meio reacional.

3.6.2. Solução de Vermelho Congo $1,00 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$

Foram pesados 0,0697 g de $\text{C}_{32}\text{H}_{22}\text{N}_6\text{Na}_2\text{O}_6\text{S}_2$ (Merck), que foi dissolvido em solução de sulfato de sódio $0,01400 \text{ mol L}^{-1}$. Em seguida, a solução foi quantitativamente transferida para um balão volumétrico de 1000 mL e completada com solução de sulfato de sódio $0,01400 \text{ mol L}^{-1}$.

3.6.3. Soluções de Vermelho Congo para a curva analítica

Foram preparadas 6 soluções de VC ($1,00 \times 10^{-5}$; $2,00 \times 10^{-5}$; $3,00 \times 10^{-5}$; $4,00 \times 10^{-5}$; $5,00 \times 10^{-5}$ e $6,00 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) pela diluição da solução de VC

$1,00 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$. Todas as soluções foram preparadas em balão de 100 mL e completadas com solução de sulfato de sódio $0,01400 \text{ mol L}^{-1}$.

3.6.4. Solução de ácido sulfúrico $0,05 \text{ mol L}^{-1}$

Foi medido 0,3 mL de solução de H_2SO_4 (Vetec) e adicionou-se cuidadosamente em água deionizada. Após resfriamento da solução, transferiu-se para um balão volumétrico de 100,0 mL e completou-se o volume com água deionizada.

3.6.5. Solução de hidróxido de sódio $0,05 \text{ mol L}^{-1}$

Foi pesado 0,2 g de NaOH (Vetec) que foi dissolvido em uma água deionizada, em seguida, a solução foi quantitativamente transferida para um balão volumétrico de 100,0 mL e aferida com água deionizada.

As soluções de ácido sulfúrico e de hidróxido de sódio foram usadas para ajuste de pH.

3.7. Amostras

As amostras a serem analisadas foram soluções puras de VC $2,19 \times 10^{-5}$; $4,22 \times 10^{-5}$ e $6,00 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, todas preparadas por diluição da solução de VC $1,00 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ e completadas com sulfato de sódio.

3.8 . Curva característica da corrente *versus* ptencial

Para determinar a curva característica de corrente (A) *versus* voltagem (V), foram observadas as medidas de corrente e voltagem ao logo do processo de ligação da fonte de alta tensão, sendo que a voltagem foi elevada até aproximadamente 600 V e 20 pontos amostrais foram determinados.

O aspecto da solução também foi monitorado para a obtenção da faixa correspondente ao intervalo de obtenção do plasma.

3.9. Estudo da variação do pH inicial na degradação do Vermelho Congo

Para determinar se o valor de pH inicial interfere na taxa de degradação do VC, pH inicial de três amostras de solução de VC $4,00 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ foi ajustado para valores de pH iguais a 5, 6 e 8.

Realizou-se o processo de degradação por 60 minutos e a cada 10 minutos de contato com o plasma, foram obtidos os dados de absorção e foram feitos os cálculos de concentração através de curvas analíticas feitas para cada valor de pH.

4.0. Procedimento Geral

O sistema mostrado na Figura 7 foi empregado para a degradação do VC. Os eletrodos foram fixados na tampa da cela e ligados à fonte de alimentação de alta tensão. Esta fonte foi alimentada com uma tensão alternada de 110 V e o sistema monitorado continuamente através da própria fonte de alta tensão.

Um volume de 250 mL de solução de VC, na concentração e valor de pH desejado foi medido através de um balão volumétrico e transferido para cela reacional. Depois de tampada a cela, a solução entrou em contato com os eletrodos, e encaixou-se um termômetro de mercúrio num dos orifícios da tampa e um tubo capilar de polietileno em outro orifício, para que as alíquotas fossem retiradas através de uma bomba peristáltica.

Após o sistema montado a fonte de alta tensão era ligada e gerava aproximadamente 580 volts e com uma corrente máxima de aproximadamente 190 miliampères. Com a agitação magnética constante a descarga elétrica era mantida por 60 minutos, e a cada dez minutos de degradação era recolhida uma pequena alíquota, na própria cela de quartzo do espectrofotômetro, através da bomba peristáltica. Esta alíquota era encaminhada ao espectrofotômetro e feita então a varredura espectral de 600 a 400 nm. Foram realizadas três repetições de cada amostra para esta etapa do experimento.

Durante os experimentos, a temperatura do banho termostatzado era mantida em torno de 15 °C para evitar aquecimento da cela reacional, enquanto que a temperatura do cela reacional era de aproximadamente 38° C.

Para os experimentos com diferentes valores de pH, foram utilizadas três soluções de mesma concentração inicial para a obtenção do melhor valor de pH para a degradação.

Para o cálculo da energia de ativação da reação, foi utilizado o melhor valor de pH obtido no experimento anterior.

Resultados e Discussão

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Característica da curva de Voltagem versus Corrente

Afim de entender completamente o processo de formação do plasma, foi feito um estudo de voltagem vs corrente da solução de VC. Uma solução de VC foi submetida à eletrólise e ao se aumentar a voltagem, foi observado a evolução da corrente.

Na Figura 8 é apresentada a curva característica obtida para a variação da corrente em função da tensão aplicada aos eletrodos na cela reacional utilizando como eletrólito sulfato de sódio na concentração de $0,01400 \text{ mol L}^{-1}$.

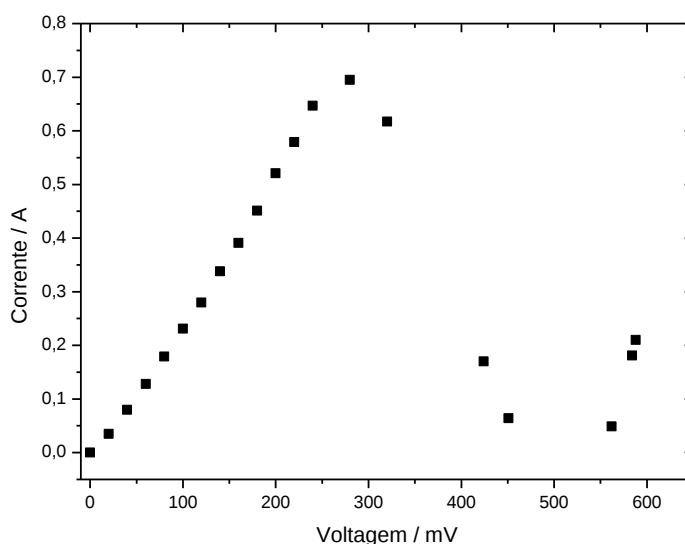


Figura 8. Curva característica da corrente (A) versus potencial (V).

Como pode ser observado na Figura 8, o comportamento da corrente muda de acordo com o aumento da voltagem.

De acordo com GAO (2006), GAO et al. (2003), GAO et al. (2004), GAO et al. (2006), GAO et al. (2006), GAO et al. (2006), GAO et al. (2008), GAI et al. (2006) e LU et al. (2005), até aproximadamente 260 V, a corrente aumentou linearmente com o aumento da voltagem, obedecendo às leis de Ohm e Faraday onde está acontecendo o processo eletroquímico, ou seja, oxidação e

redução da água – $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2$, o que é comprovado pela liberação de bolhas no ânodo de platina (formação de oxigênio).

A partir de 260 V, até mais ou menos 450 V, acontece o processo eletroquímico e vaporização da água. Com o aumento da voltagem, a corrente diminui abruptamente e uma grande quantidade de calor é produzida ao redor do ânodo de platina, vaporizando a água em volta dele, o que dificulta o aumento da corrente porque o vapor d'água é dielétrico (mal condutor de eletricidade). Porém, mesmo assim a corrente não chega a zero, uma vez que a eletrólise normal ainda é observada.

Na faixa compreendida entre 450 a 560 V, a corrente é estável, e uma luz uniforme e clara aparece na ponta do ânodo (eletrodo de platina).

A partir de 560 V, são observadas faíscas próximas ao ânodo, o que se torna em um plasma estável, onde acontece a vaporização e a ionização da água, juntamente com os processos de decomposição do material em solução. A intensidade do plasma aumenta com a voltagem, assim como a corrente.

A partir de 600 V, ocorre a degradação do ânodo. Optou-se então trabalhar na faixa de 580 V.

4.2. Determinação da Concentração de Vermelho Congo

4.2.1. Curva Analítica

Para a construção da curva analítica, foram utilizadas soluções de VC em diferentes concentrações e o valor de pH de todas as soluções foi ajustado para 6, pois a faixa de viragem do corante está abaixo de 5 e com isso evita-se o problema da viragem. Fez-se então as varreduras espectrais das soluções na faixa de 600 a 400 nm para a determinação do comprimento de onda de máxima absorção para o VC, utilizando-se como branco a solução de sulfato de sódio (Na_2SO_4) $0,01400 \text{ mol L}^{-1}$, também em pH 6.

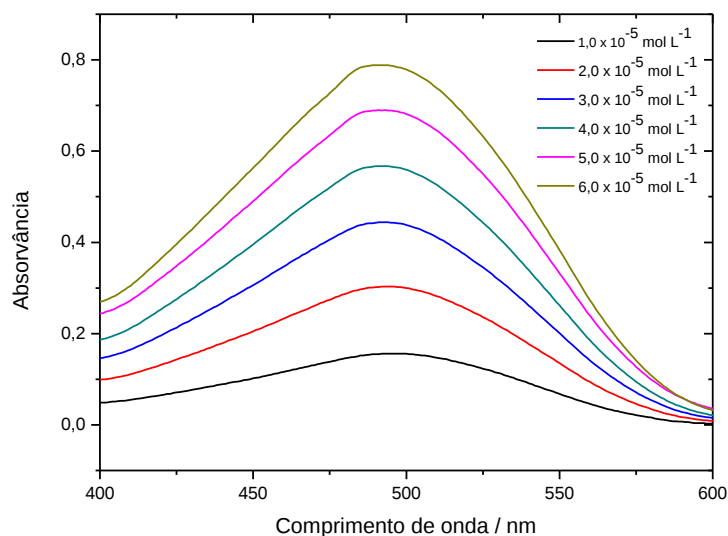


Figura 9. Espectros de absorvância do Vermelho Congo em diferentes concentrações.

A Figura 9 mostra os espectros de absorvância do VC nas diferentes concentrações. Tem-se pela figura e pelos dados obtidos pelo espectrofotômetro, que o comprimento de onda de maior absorção para o VC foi de 494 nm. Tomando-se os valores de absorvância para cada concentração de VC no comprimento de onda de 494 nm, foi obtida uma curva analítica e a equação para a determinação de VC nos vários tempos de degradação. O gráfico é mostrado na Figura 10.

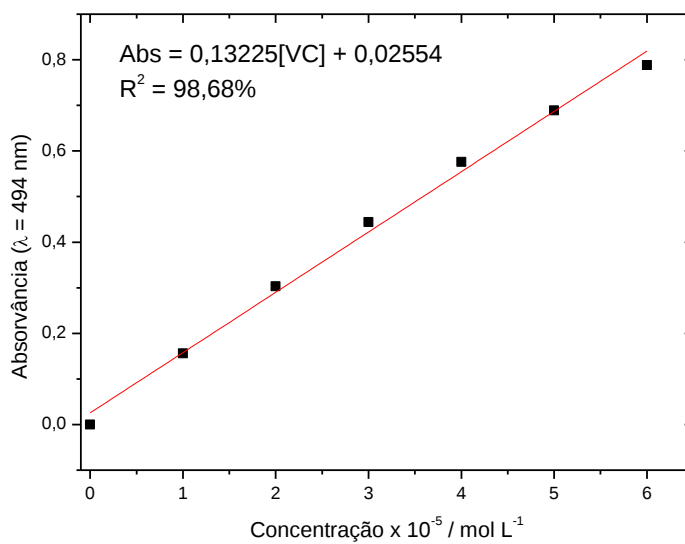


Figura 10. Curva analítica para a determinação de Vermelho Congo.

4.3. Degradação de Vermelho Congo

Realizou-se, durante 60 minutos, a degradação de uma solução de VC $4,22 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, cujo pH inicial foi ajustado para 6. A cada 10 minutos de degradação, uma alíquota de solução era retirada do meio reacional através da bomba peristáltica. Esta alíquota, que era retirada diretamente para a cubeta do espectrofotômetro, era então submetida à varredura espectral na faixa de 600 a 400 nm, utilizando-se como branco solução de sulfato de sódio (Na_2SO_4), também em pH 6. Este experimento foi realizado em triplicata.

A Figura 11 mostra os espectros de absorção na faixa de 600 a 400 nm para uma solução de VC $4,22 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$. Vê-se que a absorvância de cada alíquota reduz-se gradualmente com o tempo de degradação, comprovando a diminuição da concentração da solução de VC, o que também foi observado visualmente pela diminuição da cor da solução.

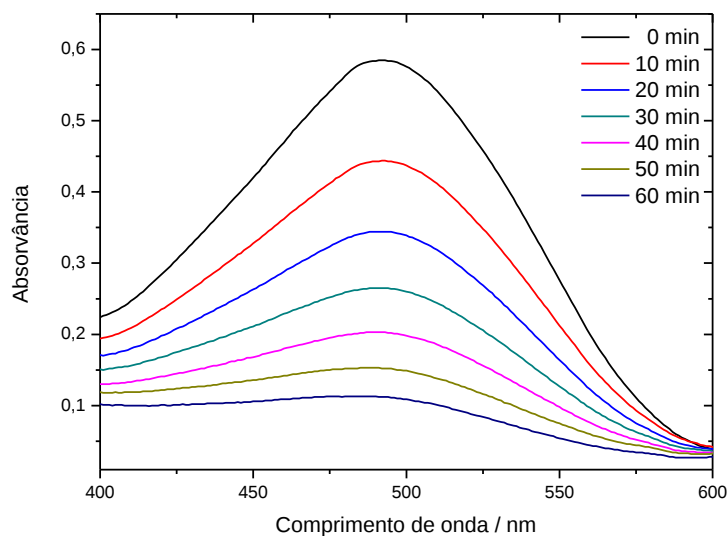


Figura 11. Espectros das soluções de Vermelho Congo, com concentração inicial de $4,22 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ e pH 6, obtidos em intervalos de 10 minutos num tempo total de 60 minutos.

A partir dos dados de absorção no comprimento de onda de 494 nm obtidos da Figura 11 e juntamente com a equação da curva analítica, foram obtidos os valores de concentração nos diferentes tempos de degradação da solução de VC. Foi construído um gráfico da média de variação da concentração das três repetições em função do tempo de degradação, mostrado na Figura 12.

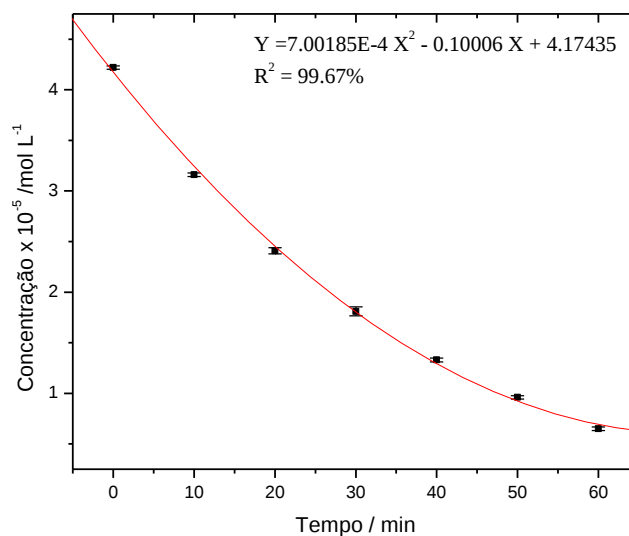


Figura 12. Variação da concentração da solução de Vermelho Congo em função do tempo de degradação.

Usando a equação 25 pode-se calcular a taxa de degradação do VC em cada intervalo de tempo (GAO et al., 2003).

$$\text{Taxa de degradação} = \frac{A_0 - A_t}{A_0} \times 100 \quad (\text{Equação 25})$$

Sendo que A_0 é a absorvância da amostra sem ter tido nem um contato com o plasma, e A_t é a absorvância da amostras em diferentes tempos de contato com o plasma.

Com os valores de degradação, em porcentagem, foi obtido o gráfico da Figura 13, onde tem-se a taxa de degradação pelo tempo de exposição da solução ao plasma. Como pode ser observado, a solução de VC atingiu uma taxa de degradação de aproximadamente 80%, em 60 minutos de degradação.

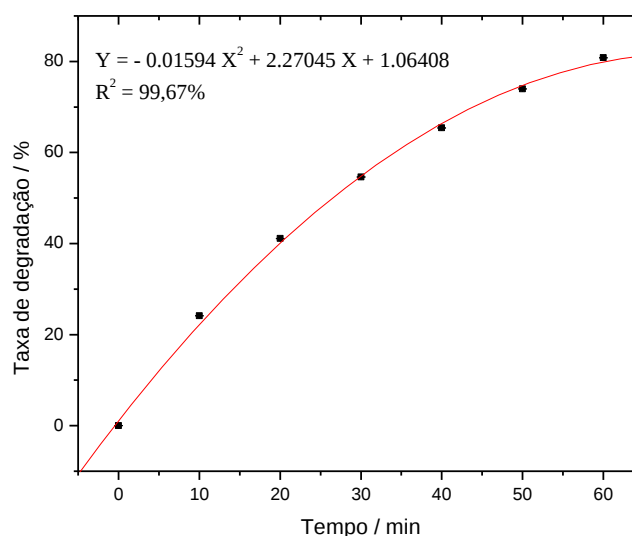
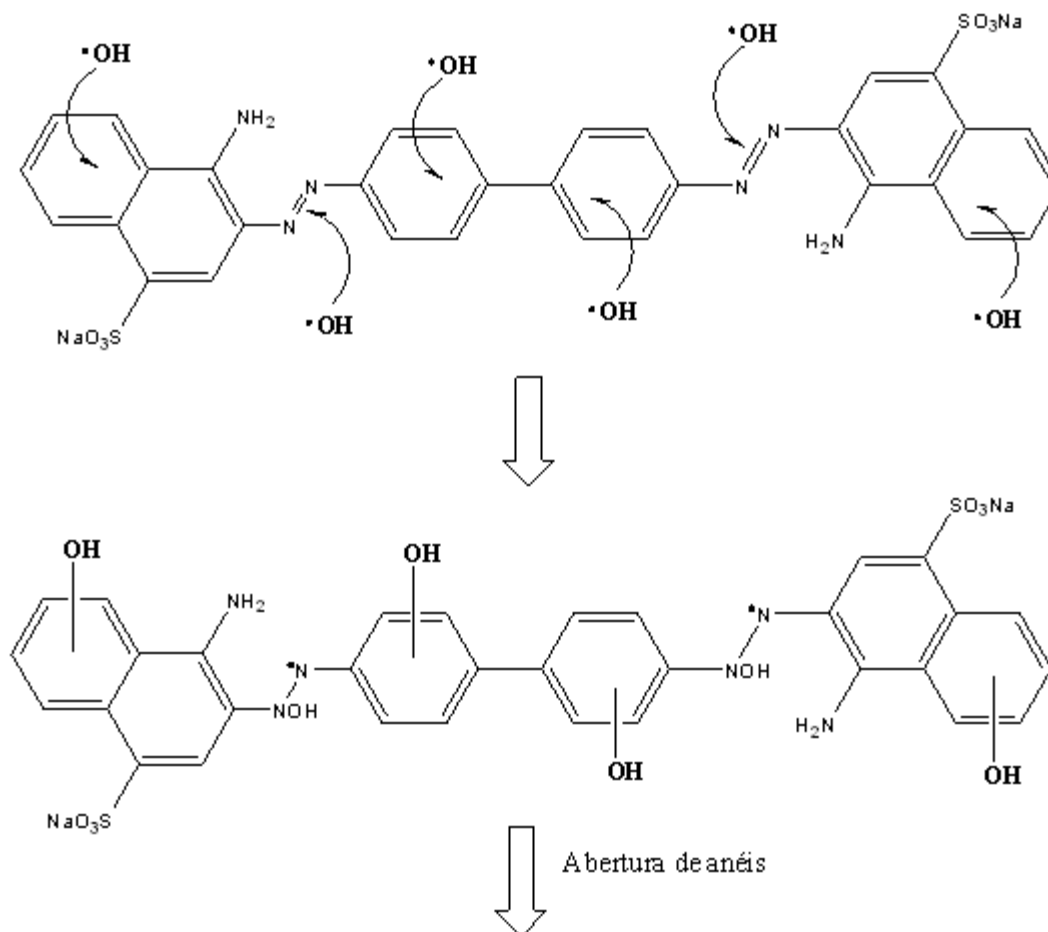


Figura 13. Variação da taxa de degradação da solução de Vermelho Congo durante 60 minutos de degradação.

Essa degradação pode ser explicada pelas descargas de alta tensão na água que geram o plasma que iniciam a formação de um campo elétrico elevado, da radiação ultravioleta intensa, das ondas de choque e, especialmente, das espécies química reativas, como radicais ($\text{OH}\bullet$, $\text{H}\bullet$, $\text{O}\bullet$, $\text{HO}_2\bullet$) e das espécies moleculares (H_2O_2 , H_2 , O_2); os radicais hidroxil e o peróxido de hidrogênio são os mais importantes para processos da oxidação. Estes efeitos têm vários papéis importantes em regiões diferentes da aplicação no líquido e o valor de suas contribuições depende fortemente da energia da descarga (AMANO & TEZUKA, 2006; GAO et al., 2006; HU et al., 2001).

O radical $\text{OH}\bullet$ é o oxidante que controla o processo de oxidação do VC. MA et al. (2007) propuseram o mecanismo da degradação do VC pelo radical $\text{OH}\bullet$, conforme mecanismo ilustrado na Figura 14.



Produtos finais

Figura 14. Mecanismo de degradação do Vermelho Congo pelo radical $\text{OH}^\bullet$.

4.4. Variação do pH durante a degradação do Vermelho Congo

No decorrer da reação de degradação da solução de VC, com pH inicial 6, verificou-se que o pH da solução foi diminuindo durante o tempo de degradação, o que pode ser verificado pelo gráfico da Figura 15.

A diminuição do pH pode ter sua origem na formação de ácidos orgânicos das espécies ácidas provenientes da degradação, de acordo com LACHHEB et al. (2002), que são: CO_2 , NO_3^- , SO_4^{2-} e H^+ . Portanto, a espécie SO_4^{2-} não pode ser responsável pelo abaixamento do pH, uma vez que o mesmo tem os números de ox iguais na molécula de VC e fora dela,

mostrando que não houve oxidação do mesmo. Então, o abaixamento do valor de pH se dá pela oxidação dos compostos em meio aquoso.

De acordo com LU et al. (2005) e LU et al. (2006), o abaixamento do valor do pH é devido ao fato de que com o tempo de reação, alguns ácidos carboxílicos, de baixo peso molecular, são formados.

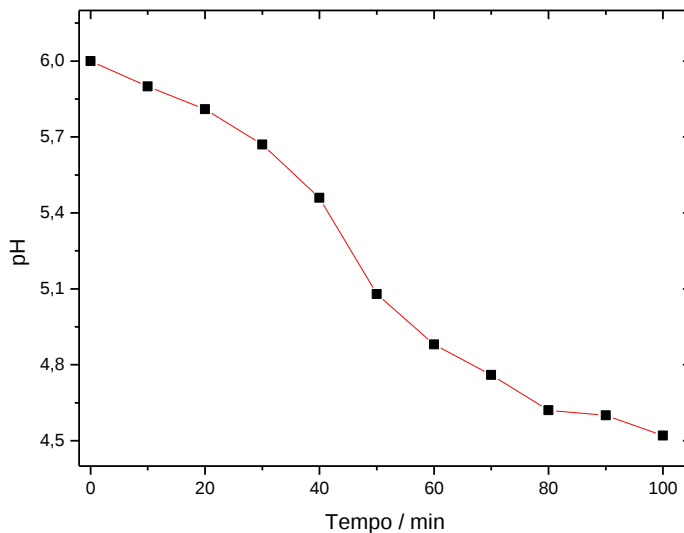


Figura 15. Variação do pH durante a degradação do Vermelho Congo.

O tempo de contato da solução com o plasma neste caso foi de 100 minutos devido ao fato que na maioria dos corantes, o valor de pH começa a cair, depois volta a aumentar, como é relatado por GAO et al. (2006), GAO et al. (2006) e GAI (2007). Com um tempo maior, pode-se comprovar que realmente o valor de pH tem somente a tendência a abaixar.

4.5. Características Cinéticas

A degradação da solução de VC, em pH 6, foi observada em função do tempo. Foi obtido um gráfico de $-\ln(C_t/C_0)$ versus tempo, onde C_t indica a concentração de VC no tempo t e C_0 indica a concentração inicial de VC.

Na Figura 16, tem-se um comportamento linear característico de uma reação de primeira ordem. Reações de primeira ordem são aquelas nas quais a velocidade da reação química é proporcional à concentração de um reagente.

Portanto, observa-se que a dinâmica da reação de degradação do VC segue a lei de velocidade da primeira ordem, com isso determina-se a constante de velocidade (k_0), que é igual ao coeficiente angular. As características da curva da constante de velocidade da reação de primeira ordem estão dispostas gráfico.

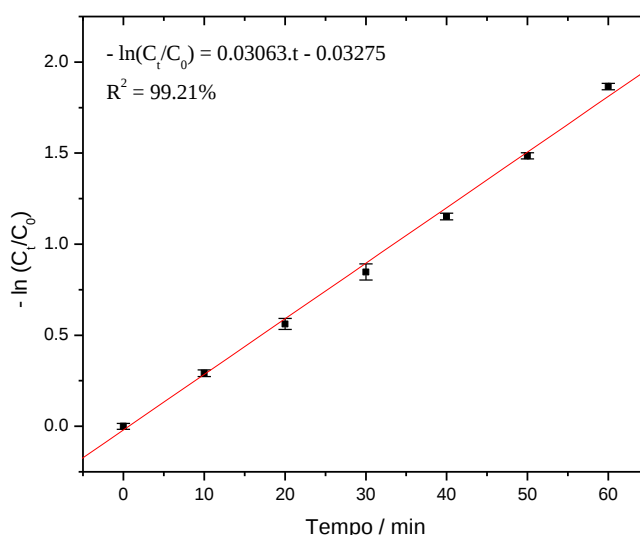


Figura 16. Determinação da constante de velocidade da reação de primeira ordem, da degradação da solução de Vermelho Congo.

De acordo com a lei da velocidade de primeira ordem a constante de velocidade é igual ao coeficiente angular da reta, portanto, k_0 é igual a $0,03063 \text{ min}^{-1}$. Essa constante de velocidade é uma constante de proporcionalidade que relaciona velocidade e concentração. Tem valor constante a uma temperatura e varia com a temperatura.

4.6. Estudos Paralelos

Para comprovar o comportamento da solução de VC durante a degradação, foram feitos estudos, onde soluções de diferentes concentrações iniciais de VC foram submetidas a todo o processo de degradação, durante 60 minutos. As concentrações iniciais foram de $2,19 \times 10^{-5}$ e $6,00 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ e o valor de pH de cada solução foi ajustado para 6. Os dados da degradação das soluções, juntamente com os dados da degradação da solução de concentração $4,22 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ foram utilizados para a obtenção dos gráficos onde foram comprovados o comportamento da solução de VC em diferentes concentrações iniciais.

4.6.1. Concentração versus tempo

Foram feitas leituras nos espectrofotômetro no intervalo de 600 a 400 nm para os diferentes tempos de degradação (intervalo de 10 minutos) para as diferentes concentrações iniciais para se estudar o comportamento das soluções frente ao mesmo tratamento. A partir dos gráficos de degradação obtidos, utilizando os dados de absorção no comprimento de onda 494 nm (comprimento de onda de máxima absorção para o VC) e usando-se a equação da curva analítica, foram obtidos os valores de concentração em cada tempo de degradação e para cada valor inicial de concentração. A Figura 17 mostra o gráfico da variação da concentração da solução de VC em função do tempo de degradação.

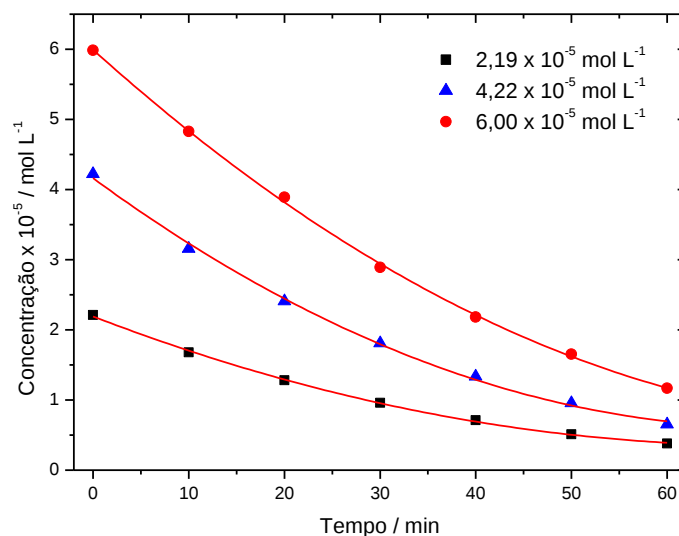


Figura 17. Variação da concentração para diferentes concentrações iniciais de Vermelho Congo em função do tempo de degradação.

Observa-se pelo gráfico, que a diminuição da concentração é independente da concentração inicial e que quanto mais concentrado, maior é essa diminuição.

4.6.2. Taxa de degradação versus tempo

Com os dados de concentração obtidos da Figura 17 e utilizando a equação 25 para a obtenção do valor de degradação, também foi calculada a porcentagem de degradação para as diferentes concentrações iniciais de VC. O gráfico da Figura 18 mostra a taxa de degradação para as diferentes concentrações iniciais e observa-se que a porcentagem de degradação para as três concentrações iniciais varia entre 75 e 80%, mostrando que a taxa de degradação tende a ser a mesma independente da concentração inicial da solução de VC.

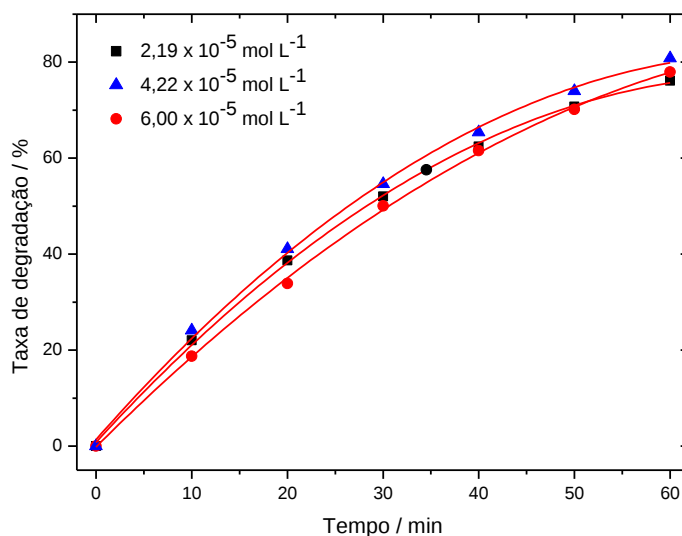


Figura 18. Variação da taxa de degradação para diferentes concentrações iniciais de Vermelho Congo durante 60 minutos de degradação.

4.6.3. Característica Cinéticas

Analogamente à análise de característica cinética feita anteriormente para a solução de VC $4,22 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, foi feita a análise para as outras duas concentrações ($2,19 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ e $6,00 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$), em pH 6, e pelo gráfico da Figura 19, onde mostra $-\ln(C_t/C_0)$ versus tempo, tem-se que a degradação para as diferentes concentrações iniciais de VC, incluindo os dados para a solução de concentração $4,22 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, tem um comportamento linear e obedece à uma dinâmica de equação de 1ª ordem e para cada concentração, obteve-se uma constante de velocidade (k_0), como mostrado na Tabela 6.

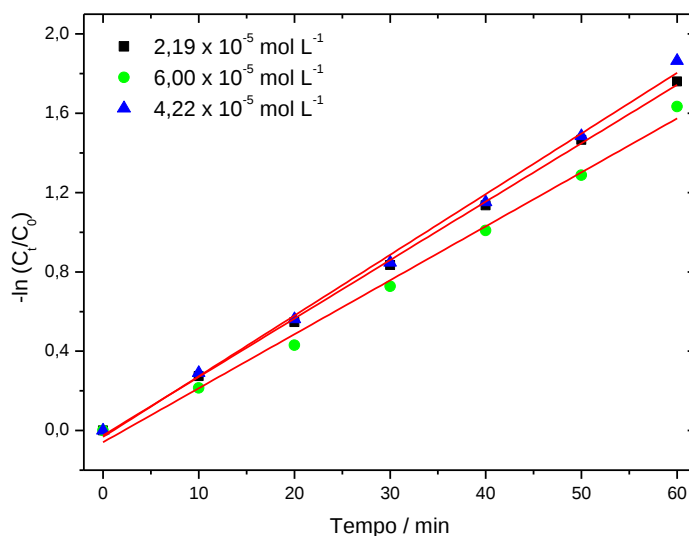


Figura 19. Determinação da constante de velocidade da reação de primeira ordem, para a degradação de diferentes concentrações iniciais de Vermelho Congo.

Tabela 6. Características das curvas de determinação da constante de velocidade de reação de primeira ordem para as soluções de Vermelho Congo.

Concentração inicial	Equação da curva	$-\ln(C_t/C_0) = b + m \cdot t$
$2,19 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$	Coefficiente Linear	-0,02500
	Coefficiente Angular	0,02947
	Coefficiente de determinação r (%)	99,75
$4,22 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$	Coefficiente Linear	-0,03275
	Coefficiente Angular	0,03063
	Coefficiente de determinação r (%)	99,21
$6,00 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$	Coefficiente Linear	-0,05937
	Coefficiente Angular	0,02723
	Coefficiente de determinação r (%)	98,67

De acordo com a lei de velocidade de primeira ordem a constante de velocidade é igual ao coeficiente angular da reta, portanto, k_o é igual a 0,02947, 0,03063 e 0,02723 min^{-1} para as concentrações iniciais $2,19 \times 10^{-5}$; $4,22 \times 10^{-5}$ e $6,00 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, respectivamente, mostrando que a constante não depende da concentração inicial, e a diferença de valores pode ser devido a uma pequena mudança de temperatura no cela reacional, e a constante de velocidade de reação muda com a temperatura.

4.7. Efeito da variação do pH inicial na degradação do Vermelho Congo

Foi feito um estudo para verificar se a taxa de degradação do VC é influenciada pelo valor inicial de pH. O pH inicial de três amostras de solução de VC $4,00 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ foi ajustado para valores de pH iguais a 5, 6 e 8. Após 60 minutos de degradação, pode-se observar, pelos resultados obtidos (Figura 20) que o pH inicial é uma variável que interfere na velocidade de degradação do VC. Para o valores de pH inicial 5, 6 e 8, vê-se que a degradação foi de aproximadamente 75%, 80% e 90%, respectivamente. Isto se deve ao fato de que o peróxido de hidrogênio produz radicais hidroxilas mais facilmente em valores de pH alto, sendo este mais reativo do que o peróxido de hidrogênio e degrada mais. Com a diminuição do pH, a produção de radical hidroxila é reduzida.

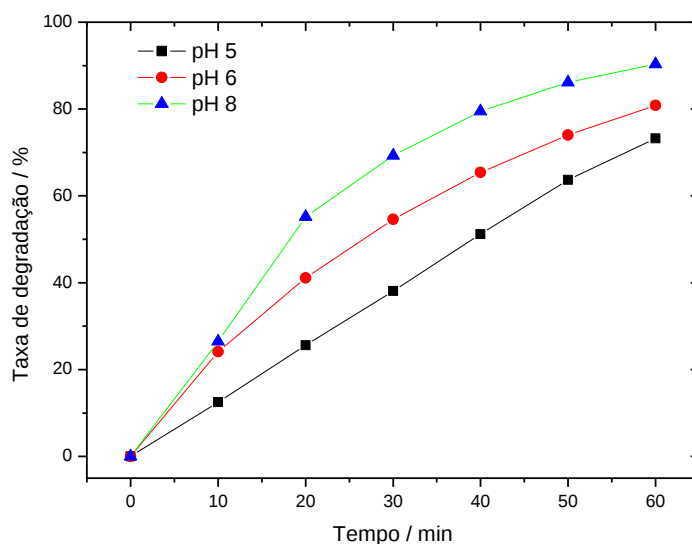


Figura 20. Taxa de degradação do Vermelho Congo em diferentes valores de pH.

4.8. Energia de ativação

Para a determinação da energia de ativação, inicialmente foi construída uma curva analítica, para a determinação de VC nos vários estágios da degradação, onde foram utilizadas soluções de VC em várias concentrações. O valor de pH de todas as soluções foi ajustado para 8. Tomaram-se os valores de absorvância para cada concentração de VC no comprimento de onda de 494 nm, utilizando-se como branco a solução de sulfato de sódio (Na_2SO_4) $0,01400 \text{ mol L}^{-1}$, também em pH 8. O gráfico é mostrado na Figura 21.

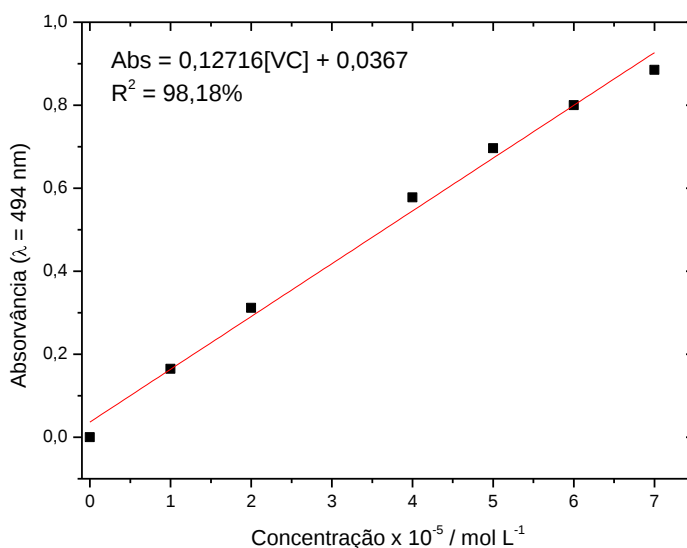


Figura 21. Curva analítica para a determinação de Vermelho Congo

Para o cálculo da energia de ativação E_a do sistema, foram feitos 3 experimentos, em diferentes temperaturas, onde foram usadas soluções de VC de concentração $4,00 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, todas com o valor de pH ajustado para 8.

Para cada experimento, o banho termostatizado era ligado e ajustado para atingir determinadas temperaturas (20, 25 e 30 °C). O processo de degradação só era iniciado quando a temperatura da solução de VC, na cela reacional e sob agitação, atingisse o valor pré-determinado.

O processo de degradação era iniciado e a cada 5 minutos, o valor da temperatura era anotado, até completar os 60 minutos do processo.

A cada 10 minutos de degradação, alíquotas das soluções eram retiradas do meio reacional através da bomba peristáltica e então estas alíquotas eram submetidas à varredura espectral na faixa de 600 a 400 nm, utilizando-se como branco solução de sulfato de sódio (Na_2SO_4) em pH 8.

A partir dos dados de absorção no comprimento de onda de 494 nm e juntamente com a equação da curva analítica, foram obtidos valores de concentração nos diferentes tempos de degradação das soluções de VC nas diferentes temperaturas.

Com os dados das concentrações das soluções de VC nos diferentes estágios da degradação, foram construídos gráficos de $-\ln (C_t/C_0)$ versus tempo, onde C_t indica a concentração de VC no tempo t e C_0 indica a concentração inicial de VC. Foram anotadas também as temperaturas médias atingidas em cada processo de degradação.

Nas figura 22 a 24, tem-se um comportamento linear característico de reação de primeira ordem para todas as temperaturas e tem-se também, as características da curva da constante de velocidade da reação de primeira ordem para todas as temperaturas.

Observa-se que a dinâmica da reação de degradação do VC segue a lei de velocidade da primeira ordem, com isso determina-se a constante de velocidade (k_0).

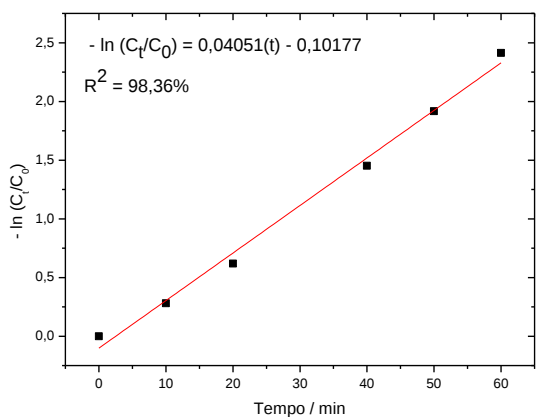


Figura 22. Determinação da constante de velocidade da solução de Vermelho Congo para a temperatura do banho igual a 20 °C.

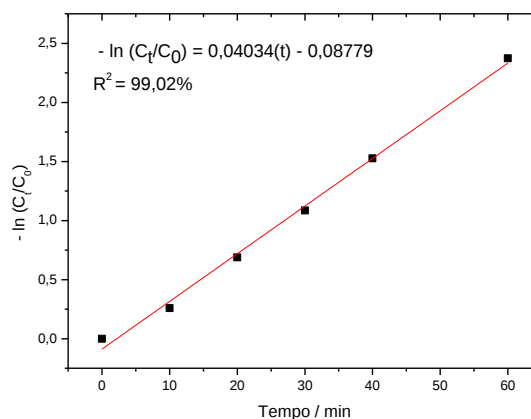


Figura 23. Determinação da constante de velocidade da solução de Vermelho Congo para a temperatura do banho igual a 25 °C.

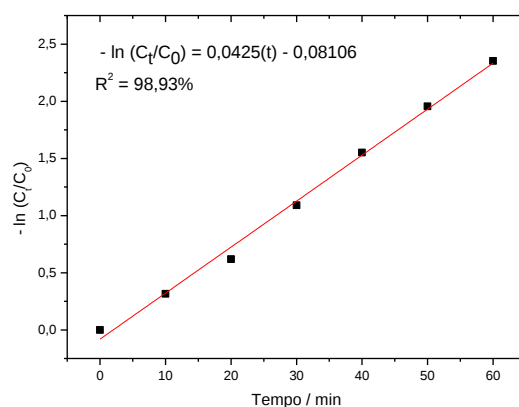


Figura 24. Determinação da constante de velocidade da solução de Vermelho Congo para a temperatura do banho igual a 30 °C.

De acordo com a lei de velocidade de primeira ordem a constante de velocidade é igual ao coeficiente angular da reta, portanto, k_0 é igual a 0,04051; 0,04034 e 0,04025 min^{-1} para as temperaturas de 20, 25 e 30 °C, respectivamente.

Segundo Arrhenius, a relação entre a temperatura e a constante de velocidade de uma reação obedece a seguinte equação.

$$k = Ze^{-E_a/RT} \quad (\text{Equação 26})$$

Nesta equação, k é a constante de velocidade da reação, Z é uma constante de proporcionalidade que varia de uma reação para a outra, E_a é a energia de ativação da reação, R é a constante de gás ideal em $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$, e T é a temperatura em Kelvin. A equação de Arrhenius foi usada então para determinar a energia de ativação da reação, determinada a partir do gráfico do logaritmo natural das constantes de velocidade versus o recíproco da temperatura absoluta (K), mostrado no Figura 25. As temperaturas absolutas médias, na cela reacional, dos experimentos foram 318,70; 321,88 e 325,33 K, respectivamente para os experimentos ocorridos a 20, 25 e 30 °C.

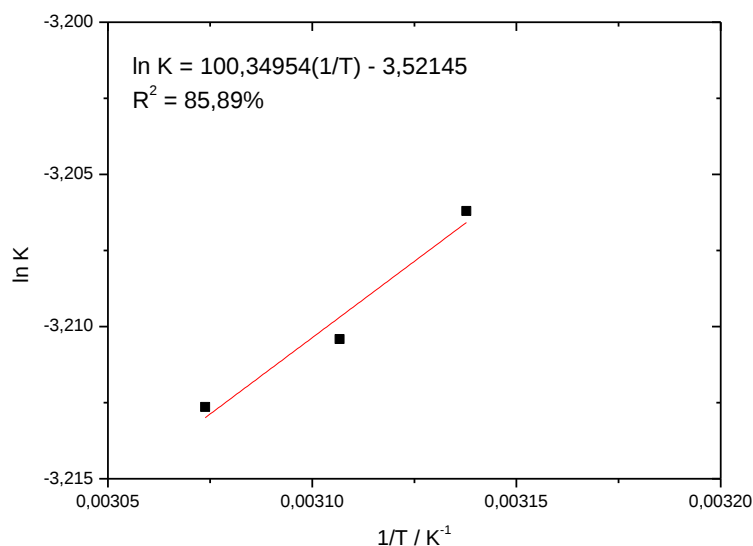


Figura 25. Gráfico do logaritmo natural das constantes de velocidade da reação em diferentes temperaturas versus o recíproco da temperatura em Kelvin.

De acordo com esta equação e mostrado na Figura 25, o gráfico do $\ln k$ versus $1/T$ produz uma linha reta com uma inclinação de $-E_a/R$.

De acordo com a equação de Arrhenius, a inclinação desta linha é igual a $-E_a/R$, portanto:

$$100,34954 \text{ K} = E_a / 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$E_a = 834,31 \text{ J mol}^{-1}$$

Desta forma, o valor encontrado para a energia de ativação (E_a) da reação de degradação do corante VC foi de $E_a = 834,31 \text{ J mol}^{-1}$, ou seja, a energia mínima que o plasma deve fornecer para que a reação aconteça é de $834,31 \text{ J mol}^{-1}$. GAO et al (2008) encontrou o valor da energia de ativação para o corante eosina pela mesma técnica, este valor foi de $14.110 \text{ kJ mol}^{-1}$, valor muito diferente do encontrado para o Vermelho Congo.

Conclusão

5. CONCLUSÃO

Neste trabalho foi realizado o estudo da degradação do corante Vermelho Congo, em diversas condições, por meio de eletrólise de alta voltagem e baixa corrente.

A partir destes estudos, para a solução $4,22 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, obteve-se aproximadamente 80% de taxa de degradação do VC em 60 minutos de contato com o plasma, em uma diferença de potencial de aproximadamente 580 volts e uma corrente máxima de 230 miliampères.

A constante de velocidade (K_o) para esta concentração foi calculada, sendo que esta reação obedece a lei de velocidade de primeira ordem, e cujo valor foi $0,03063 \text{ min}^{-1}$.

Variando-se a concentração inicial de três soluções de VC, foram obtidos valores de degradação entre 75 e 80%, mostrando que a taxa de degradação independe da concentração inicial da solução. Também foram obtidas as características cinéticas para os três valores de concentração inicial, mostrando uma similaridade entre os resultados.

O valor do pH inicial interfere na degradação do composto. Com o pH inicial de 5, 6 e 8, obteve-se uma taxa de degradação de 75, 80 e 90%, respectivamente. Portanto, a concentração inicial da solução não interfere na taxa de degradação da solução, porém, o valor do pH inicial interfere.

A energia de ativação da reação (E_a) vale $834,31 \text{ J mol}^{-1}$, valor este bem menor do que o encontrado para o corante eosina pelo mesmo método.

A eletrólise por descarga elétrica é uma técnica útil para a degradação de compostos orgânicos, minimizando assim problemas ambientais, principalmente na degradação de corantes.

Referências Bibliográficas

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALATON, A.I; AKMEHMET, B.I; BAHNEMANN, D.W. **Advanced oxidation of a reactive dyebath effluent: comparison of O₃, H₂O₂/UV-C and TiO₂/UV-A process**. Water Research. V.36, p.1143-1154, 2002.

AL-DEGS, Y; KHRAISHEH, M.A.M; ALLEN, S.J; AHMAD, M.N. **Effect of carbon surface chemistry on the removal of reactive dyes from textile effluent**. Water Research. V.34, n.3, p.927-935, 2000.

ALVEREZ-GALLEGOS, A; PLETCHER, D. **The removal of low level organics via hydrogen peroxide formed in a reticulated vitreous carbon cathode cell. Part 2: the removal of phenols and compounds from aqueous effluents**. Electrochimica Acta. V.44, n.14, p.2483-2492, 1999.

ALVES, C.J. **Nitreção a plasma - fundamentos e aplicações**. EdUFRN, 2001.

ALVES, T.V. **Estudo teórico da reação do radical metila com nitrogênio atômico (4S): aspectos estruturais, energéticos, espectroscópicos e cinéticos**. Dissertação de Mestrado. USP. São Paulo, 2008.

AMANO, R; TEZUKA, M. **Mineralization of alkylbenzenesulfonates in Water by means of contact glow discharge electrolysis**. Water Research. V.40, p.1857-1863, 2006.

APHA – **Standart Methods for the examination of water and wastewater**. 19^a ed. p.5220, 1995.

ARAÚJO, M; CASTRO, E.M.M. **Manual de engenharia têxtil – volume I**. Fundação Calouste Gulbenkian. 694 p, Lisboa, 1984.

ATKIS, P; PAULA, J. **Físico-química**. V.3, 7^o ed, 2002.

AWWA. **Standard methods for the examination of water and wastewater.** 1995.

AXELSON, G.K; GIORGADZE, T; YOUNGBERG, G.A. **Evaluation of the use of Congo red staining in the differential diagnosis of Candida vs. various other yeast-form fungal organisms.** Journal of Cutaneous Pathology. V.35, p.27-30, 2008

BALCIOGLU I.A; ARSLAN I. **Treatment of textile wastewater by heterogeneous photocatalytic oxidation processes.** Environmental Technology, V.18, p.1053-1059, 1997.

BARCELLOS, I. O. **Química Têxtil II.** 183 p. Blumenau, 2004.

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. V.29, n.1, São Paulo, 2006.

BARRETO, M. **Degradação de espécies de relevância ambiental por processos oxidativos avançados.** Dissertação de Mestrado. UFPR, Curitiba, 2001.

BERTAZZOLI, R., PELEGRINI, R.T. **Descoloração e degradação de poluentes orgânicos em soluções aquosas através do processo fotoeletroquímico.** Química Nova. V.25, n.3, p.477-482, 2002.

BOUDENNE. J.L; CERCLIER. O.O. **Performance of carbon black-slurry electrodes for 4-chlorophenol oxidation.** Water Research. V.33, p.494-504, 1999.

BOULOS, M.I. **Thermal plasma processing.** IEEE Transactions on plasma science. V.19, n.6, p.1078-1089, 1991.

BRAILE, P.M; CAVALCANTI, J.E.W.A. **Manual de tratamento de águas residuárias industriais.** São Paulo: CETESB, 1993.

BUDTZ-JORGENSEN, C.V; BOTTIGER, J; KRINGHOI, P. **Energy spectra of particles bombarding the cathode in glow discharges**. Vacuum. 2000.

CAMEL, V; BERMOND, A. **The use of ozone and associated oxidation processes in drinking water treatment**. Water Research. V.32, p.3208-3222, 1998.

CAREY, J.H. **An introduction to advanced oxidation processes (AOP) for destruction of organics in wastewater**. Water Pollut. Res. J. Can. V. 27, p.1-21, 1992.

CHAPMAN, B. **Glow discharge process: sputtering and plasma etching**. New York: J. Wiley & Sons, 406 p, 1980.

CISNEROS, R. L; ESPINOZA, A.G; LITTER, M.I. **Photodegradation of an azo dye of the textile industry**. Chemosphere. V.48, p.393-399, 2002.

COMNINELLIS, C.H; DE BATISTI, A. **Electrocatalysis in anodic oxidation of organics with simultaneous oxygen evolution**. Journal de Chimie Physique et de Physico-ChemieBiologique. V.93, p.673-679, 1996.

DEJOHN, P.B; HUTCHINS, R.A. **Treatment of dye wastes with granular activated carbon**. AATCC Book of Paper. National Technical Conference. P.327-333, 1975.

DENARO, A.R. **A model for glow discharge electrolysis**. Electrochemical Acta. V.20, p.669-673, 1975.

DURÁN N; MORAIS S.G; FREIRE R.S. **Degradation and toxicity reduction of textile effluent by combined photocatalytic and ozonation processes**. Chemosphere. V.40, p.369-373, 2000.

EDWARDS, J.C. **Investigation of color removal by chemical oxidation for three reactive textile dyes and spent textile dye wastewater**. Dissertação (Master in Environmental Science and Engineering) -

Department of Civil and Environmental Engineering, Virginia Polytechnic Institute and State University. Blackburg, 2000.

FÓTI, G; GANDINI, D; COMNINELLIS, C.H. **Anodic oxidation of organics on thermally prepared oxide electrodes.** Current Topics in Electrochemistry. V.5, p.71-91, 1997.

FREIRE, R.S; PELEGRINI, R; KUBOTA, L.T; DURAN, N; PERALTA-ZAMORA, P. **Novas tendências para o tratamento de resíduos industriais contendo espécies organocloradas.** Química Nova. V.23, p.504-511, 2000.

FREITAS, K.R. **Caracterização e reuso de efluentes do processo de beneficiamento da indústria têxtil.** Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Santa Catarina, 2002.

GAI, K. **Plasma-induced degradation of diphenylamine in aqueous solution.** Journal of Hazardous Materials. V.146. p.249–254, 2007.

GAO, J. **A novel technique for wastewater treatment by contact glow-discharge electrolysis.** Pakistan Journal of Biological Sciences. V.9, p.323-329, 2006.

GAO, J; LI, Y; YANG, W; BO, L; YU, J; PU, L. **Application of the multi-eletrode in the degradation of alizarin red induced by glow discharge plasma.** Plasma Science & Technology. V.8, n.2, p.198-201, 2006.

GAO, J; LIU, Y; YANG, W; PU, L; YU, J; LU, Q. **Oxidative degradation of phenol in aqueous eletrolyte Induced by plasma from a direct glow discharge.** Plasma Sources Science And Technology, Plasma Sci Technol. V.12, p.533-538, 2003.

GAO, J; WANG, X; HU, Z; DENG, H; HOU, J; LU, X; KANG, J. **Plasma degradation of dyes in water with contact glow discharge electrolysis.** Water Research. V.37, p.267-272, 2003.

GAO, J; YU, J; LI, Y; HE, X; BO, L; PU, L; YANG, W; LU, Q; YANG, Z. **Decoloration of aqueous brilliant green by using glow discharge electrolysis.** Journal of Hazardous Materials. V.137, p.431-436, 2006.

GAO, J; YU, J; LU, Q; YANG, W; LI, Y; PU, L. **Plasma degradation of 1-naphthylamine by glow-discharge electrolysis.** Pakistan Journal of Biological Sciences. V.7, p.1715-1720, 2004.

GAO, J; MA, D; GUO, X; WANG, A; FU, Y; WU, J; YANG, W. **Degradation of anionic dye eosin by glow discharge electrolysis plasma.** Plasma Science and Technology. V.10, n.4, 2008

GAO, J; WANG, A; FU, Y; WU, J; MA, D; GUO, X; LI, Y; YANG, W. **Analysis of energetic species caused by contact glow discharge electrolysis in aqueous solution.** Plasma Science and Technology. V.10, n.1, 2008.

GAO, J; YU, J; LU, Q; HE, X; YANG, W; LI, Y; PU, L; YANG, Z. **Decoloration of alizarin red S in aqueous solution by glow discharge electrolysis.** Dyes and Pigments. P.1-6, 2006.

GARBELLINI, G,S; Salazar-Banda, G,R; AVACA, L.A. **Aplicação do ultrassom em sistemas eletroquímicos: considerações teóricas e experimentais.** Química Nova. V.31, n.1, 2008

GENTILE, F.E. **Tecnologia do plasma aplicado a processos siderúrgicos.** 42º Congresso anual da ABM. 1987.

GERGIOU, D; MELIDIS, P; AIVASIDIS, A; GIMOUHOPOULOS, K. **Degradation of azoreactive dyes by ultraviolet radiation in the presence of hydrogen peroxide.** Dyes Pigments. V.52, p.69-78, 2002.

GOGATE, P.R; PANDIT, A.B. **A review of imperative technologies for wastewater treatment II: hybrid methods**. Advances in Environmental Research. V.8, p.553-597, 2004.

GONÇALVES, M.S.T; PINTO, A.M.F; PLASÊNCIA, E.M.M.S; QUEIROZ, P.M.S. **Photochemical treatment of solutions of azo dyes containing TiO₂**. Chemosphere. V.39, n.5, p.781-786, 1999.

GRIEP, V.N. **Degradação de alisarina em solução aquosa, sob plasma obtido por eletrólise de alta tensão e baixa corrente**. Dissertação de mestrado. Universidade Federal de Viçosa. 2007.

GUARATINI, C.C.I; ZANONI, M.V. **Corantes têxteis**. Química Nova. V.23, p.71-75, 2000.

HALLIDAY, D; RESNICK, R. **Fundamentos da Física**. Rio de Janeiro: LTC – Livros Técnicos e Científicos, 1993.

HERRMANN, J. M; VAUTIER, M; GUILLARD, C. **Photocatalytic degradation of dyes in water: case study of indigo and of indigo carmine**. Journal of Catalysis. V.201, p.46-59, 2001.

HU, Z; WANG, X; GAO, J; DENG, H; LU, X; KANG, J. **A study on water treatment induced by plasma with contact glow discharge electrolysis**. Plasma Science & Technology. V.3, n.5, p.927-932, 2001.

JÖDICKE, G; FISCHER, U; HUNGERBÜHLER, R. **Wasterwater reuse: a new approach to screen for designs with minimal total costs**. Computers and Chemical Engineering. V.25, p.203-215, 2001.

KAMMRADT, P.B. **Remoção de cor de efluente de tinturarias industriais através de processo de oxidação avançada**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Paraná. 2004.

KAO, C.M; CHOU, M.S; FANG, W.L; LIU, B.W; HUANG, B.R. **Regulating colored textile wastewaters by 3/31 wavelength ADMI methods in Taiwan.** Chemosphere. V.44, p.1055-1063, 2001.

KARRER, N.J; RYHINER, G; HEINZLE, E. **Applicability test for combined biological-chemical treatment of wastewaters containing biorefractory compounds.** Water Research. V.31, p.1013-1020, 1997.

KUNZ, A; PERALTA-ZAMORA, P.G. **Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis.** Química Nova. V.25, n.1, p.78-82, 2002.

LACHHEB, H; PUZENAT, E; HOUAS, A; KSIBI, M; ELALOUI, E; GUILLARD, C; HERRMANN, J-M. **Photocatalytic degradation of various types of dyes (Alizarin S, Crocein Orange G, Methyl Red, Congo Red, Methylene Blue) in water by UV-irradiated titania.** Applied Catalysis B: Environmental. V.39. p.75–90, 2002.

LEDAKOWICZ, S; SOLECKA, M; ZYLLA, R. **Biodegradation, decolourisation and detoxication of textile wastewater enhanced by advanced oxidation processes.** Journal of Biotechnology. V.89, p.175-184, 2001.

LU, Q; YU, J; GAO, J. **Degradation of 2,4-dichlorophenol by using glow discharge electrolysis.** Journal of Hazardous Materials B. V.136, p.526-531, 2006.

LU, Q; YU, J; GAO, J. **Glow discharge induced hydroxyl radical degradation of 2-Naphthylamine.** Plasma Science & Technology. V.7, n.3, p.2856-2859, 2005.

LUKES, P. **Water treatment by pulsed streamer corona discharge.** Ph.D. Thesis, Prague, 2001.

MA, H; WANG, M; YANG, R; WANG, W; ZHAO, J; SHEN, Z; YAO, S. **Radiation degradation of Congo Red in aqueous solution.** Chemosphere. V.68, n.6, p.1098-1104, 2007.

MARMAGNE, O; COSTE, C. **Color removal from textile plant effluents.** American Dyestuff Reporter. P.15-21, 1996.

MARTINS, G.B.H. **Práticas limpas aplicadas às indústrias têxteis de Santa Catarina.** Disponível em <<http://www.eps.ufsc.br/disserta97/geruza/cap3.htm>>. Acesso em 01/2009.

MELGHIT, K; AL-RUBAEI, M.S; AL-AMRI, I. **Photodegradation enhancement of Congo red aqueous solution using a mixture of $\text{SnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ gel/ZnO powder.** Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. V.181, n.2-3, p.137-141, 2006.

MENZEL, U; BOCK, D. **Tratamento de efluentes industriais.** Apostila do curso ministrado pela Universität Stuttgart. Curitiba: 2003.

NIGAM, P; ROBINSON, T; MCMULLAN, G; MARCHANT R. **Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative.** Bioresource Technology. V.77, p.247-255, 2001.

OPPENLÄNDER, T. **Photochemical purification of water and air.** Weinheim: Wiley-Vch Verlag, 2003.

PARMON, V.N. **Photocatalysis as a phenomenon: Aspects of terminology.** Catalysis Today. V.39:3, p.137-144, 1997.

PELEGRINI, R.T; ZAMORA, P.P; ANDRADE, A.R; REYES, J; DURAN, N. **Electrochemically assisted photocatalytic degradation of reactive dyes.** Applied Catalysis B: Environmental. V.22, p.83-90, 1999.

PELEGRINI, R.T; FREIRE, R.S; DURAN, N; BERTAZZOLI, R. **Photoassisted electrochemical degradation of organic pollutants on a DAS type oxide electrode: process test for a phenol synthetic solution and its application for the E1 bleach Kraft Mill Effluent.** Environmental Science & Technology. V.35, n.13, p.2849-2853, 2001.

PERES, C.S; ABRAHÃO, A.J. **Características e sistemas de tratamento de águas residuais das indústrias têxteis.** Tecnologia do Meio Ambiente. 1999.

PINHEIRO, H.M; TOURAUD, E; THOMAS, O. **Aromatic amines from azo dye reduction: status review with emphasis on direct UV spectrophotometric detection in textile industry wastewaters.** Dyes and Pigments. V.61, p.121-139, 2004.

POULIOS, I; AETOPOULOU, I. **Photocatalytic degradation of the textile dye reactive orange 16 in the presence of TiO₂ suspensions.** Environmental Technology. V.20. p.479-487, 1999.

PU, L; GAO, J; YANG, W; LI, Y; YU, J; HUANG, D. **Oxidative degradation of 4-chlorophenol in aqueous induced by plasma with submersed glow discharge electrolysis.** Plasma Science & Technology. V.7, n.5, p.3048-3050, 2005.

ROBINSON, T; McMULLAN, G; MARCHANT, R; NIGAM, P. **Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative.** Bioresource Technology, V.77, p.247-255, 2001.

RUDYK, H; VASILJEVIC, S; HENNION, R.M; BIRKETT, C.R; HOPE, J; GILBERT, I.H. **Screening Congo Red and its analogues for their ability to prevent the formation of PrP-res in scrapie-infected cells.** Journal of General Virology. V.81, p.1155-1164, 2000.

SAUER, T. **Degradação fotocatalítica de corante e efluente têxtil.** Dissertação de mestrado. Universidade Federal de Santa Catarina. 2002.

SAUER, T; CESCONETO, G.N; JOSÉ J, MOREIRA R.F.P.M. **Kinetics of photocatalytic degradation of reactive dyes in a TiO₂ slurry reactor.** Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. V.149, n.1-3, p.147-154, 2002.

SAVALL, A. **Electrochemical treatment of industrial organic effluents.** Chimia. V.49, p.23-27, 1995.

SCHRANK, S.G. **Tratamento anaeróbio de águas residuárias da indústria têxtil.** Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de São Carlos. 2000.

SILVA, A.M. **Estudo Teórico da Reação de Decomposição Térmica do 1,1-difluoroetileno.** Dissertação de Mestrado. UFRJ. 1999.

SIMOND, O.; COMNINELLIS, C. H. **Anodic oxidation of organics on Ti/IrO₂ anodes using nafion® as electrolyte.** Electrochimica Acta. V.42, n.13-14, p.2013-2018, 1997.

SISTLA, S; CHINTALAPATI, S. **Sonochemical degradation of Congo Red.** International Journal of Environment and Waste Management. V.2, n.3, p.309-319, 2008.

SOTTORIVA, P.R.S. **Degradação de corantes reativos utilizando-se processos oxidativos avançados.** Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Paraná. 2002.

SOUZA, C.R.L. **Degradação de Corantes Reativos e Remediações de Efluentes Têxteis por Processos Avançados envolvendo Ferro Metálico.** Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Paraná. 2006.

SUN, G; XIANGJING, X.U. **Sunflower stalks as adsorbent for color removal from textile wastewater.** Ind. Engineering Reserch. V.36, p.808-812, 1997.

TANAKA K; PADERMPOLE, K; HISANAGA, T. **Photocatalytic degradation of commercial azo dyes.** Water Research. V.34, n.1, p,237-333, 2000.

TANG W.Z; AN, H. UV/TiO₂ **Photocatalytic oxidation of commercial dyes in aqueous solutions.** Chemosphere. V.31, n.9, p.4157-4170, 1995.

TAPALAD, T; NERAMITTAGAPONG, A; NERAMITTAGAPONG S; BOONMEE, M. **Degradation of Congo Red dye by ozonation.** Chiang Mai J. Sci. V.35, p.63-68, 2008.

TORRADES, F; MONTAÑO, J.C; HORTAL, J.A.C; DOMENÈCH, X; PERAL, J. **Decolorization and mineralization of commercial reactive dyes under solar light assisted photo-Fenton conditions.** Solar Energy. V.77, p.573-581, 2004.

TWARDOKUS, R.G; SOUZA, A.A. U; SOUZA, S.M.A.G.U. **Reuso de água no processo de tingimento da indústria têxtil.** Revista Química Têxtil. N.79, p.32, 2005.

UENO, M; URRUCHI, W.M.I; JORGE, A.O.C; OTANI, C; MACIEL, H.S. **Esterilização de limas endodônticas com plasma de oxigênio.** Pesqui. Odontol. Brás. V.14, n.3, p.205-208, 2000.

VALDEVIVERE, P.C; BIANCHI, R; VESTRAETE, W. **Treatment and reuse of wastewater from the textile wet-processing indutry: review of emerging technologies.** Journal of Chemical Techonogy and Biotechnology. V.72, p.289-302, 1998.

WANG, J; JIANG, Y; ZHANG, Z; ZHAO, G; ZHANG, G; MA, T; SUN, W. **Investigation on the sonocatalytic degradation of congo red catalyzed**

by nanometer rutile TiO₂ powder and various influencing factors. Desalination. V.216, p.196–208, 2007.

WOO, S.W; CHO, J,S; HUR, B,Ki; SHIN, D,H; RYU, K,G; KIM, E,K. **Hydrogen peroxide, its measurement and effect during enzymatic decoloring of Congo red.** Journal of microbiology and biotechnology. V.13, n.5, p.773-777, 2003.

ZAMORA, P; KUNZ, A.P; MORAES, S.G; DURAN, N. **Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis.** Química Nova. V.25, p.78-82, 2002.

ZANONI, M.V; CARNEIRO, P.A. **O descarte dos corantes têxteis.** Ciência Hoje. V.29, p.61-64, 2001.

ZHANG, Z; SHAN, Y; WANG, J; LING, H; ZANG, S; GAO, W; ZHAO, Z; ZHANG, H. **Investigation on the rapid degradation of congo red catalyzed by activated carbon powder under microwave irradiation.** Journal of Hazard Mater. V.147, p.325-33, 2007.

ZHU, C; WANG, L; KONG, L; YANG, X; WANG, L; ZHENG, S; CHEN, F; MAIZHI, F; ZONG, H. **Photocatalytic degradation of AZO dyes by supported TiO₂ + UV in aqueous solution.** Chemosphere. V.41, p.303-309, 2000.