

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ

FLAVIA MANENTE DA SILVA

**DEGRADAÇÃO DO CORANTE AZO ACID BLACK 210 Na POR MEIO DE
ELETRO-OXIDAÇÃO COM ELETRODOS DE GRAFITE**

MEDIANEIRA

2022

FLAVIA MANENTE DA SILVA

**DEGRADAÇÃO DO CORANTE AZO ACID BLACK 210 Na POR MEIO DE
ELETRO-OXIDAÇÃO COM ELETRODOS DE GRAFITE**

**DEGRADATION OF ACID BLACK 210 Na AZO DYE THROUGH
ELECTROOXIDATION WITH GRAPHITE ELECTRODES**

Dissertação apresentado como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Tecnologias Ambientais, da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR).

Discente: Flavia Manente da Silva
Orientador: Dr. Fábio Orssatto
Coorientador: Dr. Oldair Donizeti Leite

MEDIANEIRA

2022



[4.0 International](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/)

Esta licença permite remixe, adaptação e criação a partir do trabalho, para fins não comerciais, desde que sejam atribuídos créditos ao(s) autor(es) e que licenciem as novas criações sob termos idênticos. Conteúdos elaborados por terceiros, citados e referenciados nesta obra não são cobertos pela licença.



**Ministério da Educação
Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Campus Medianeira**



FLAVIA MANENTE DA SILVA

**DEGRADAÇÃO DE CORANTE AZO ACID BLACK 210 NA POR MEIO DE ELETRO-OXIDAÇÃO COM
ELETRODOS DE GRAFITE**

Trabalho de pesquisa de mestrado apresentado como requisito para obtenção do título de Mestre Em Tecnologias Ambientais da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR). Área de concentração: Tecnologias Ambientais.

Data de aprovação: 11 de Fevereiro de 2022

Prof Fabio Orssatto, Doutorado - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Prof Laercio Mantovani Frare, Doutorado - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Prof Ralpho Rinaldo Dos Reis, Doutorado - Universidade Estadual do Oeste do Paraná (Unioeste)

Documento gerado pelo Sistema Acadêmico da UTFPR a partir dos dados da Ata de Defesa em 11/02/2022.

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer a todos que contribuíram de alguma forma para que eu chegasse até aqui. Família e amigos que sempre estiveram presentes me apoiando de alguma forma.

Agradeço aos membros da banca, professor Laercio Mantovani Frare e professor Ralpho Rinaldo Reis, pela disponibilidade em contribuir com o trabalho.

Agradeço ao meu coorientador, professor Oldair, por toda a ajuda durante a execução da pesquisa e aos professores Paulo, Eduardo e Cristhiane que contribuíram com as metodologias utilizadas e à Mariana que auxiliou na execução do trabalho.

Agradeço especialmente ao meu orientador, professor Fábio, pelos 10 anos de orientação e de amizade. Sua contribuição foi muito importante para chegar até aqui.

Agradeço a CAPES pela concessão da bolsa, processo número 88887.601330/2021-00.

Muito obrigada!

RESUMO

A presença de compostos recalcitrantes, como corantes sintéticos, no ambiente consiste em um risco devido às características tóxicas de alguns compostos e dos subprodutos originados na degradação incompleta destes. A classe de corantes azo é uma das mais utilizadas em indústrias têxteis e curtumes, no entanto esse tipo de corante tem potencial tóxico, além de apresentar resistência a degradação por métodos convencionais de tratamento, como por exemplo os processos biológicos. Sendo assim, avaliou-se a eficiência da eletro-oxidação com eletrodos de grafite na degradação do corante azo Acid Black 210 Na em presença de cloreto de sódio. Os ensaios seguiram um delineamento inteiramente casualizado, sendo testados 4 tratamentos (A, B, C e D) com 4 repetições em cada, com densidades de corrente elétrica distintas (4, 12, 20 e 30 mA.cm⁻²). O tratamento com melhor desempenho, evidenciado por meio de análises estatísticas (ANOVA e teste de comparação de médias), foi utilizado para o ajuste da cinética de degradação. A eficiência de degradação foi avaliada por meio de espectroscopia de absorvância molecular, nos comprimentos de onda de 459 e 609 nm e a cinética foi ajustada para o comprimento de onda de 319 nm. Por meio da análise estatística o tratamento realizado com 20 mA.cm⁻² demonstrou-se como a melhor opção para o tratamento, com percentuais de degradação de 79,69% e 91,90% nos comprimentos de onda de 459 e 609 nm, respectivamente, com residual de cloro livre de 5,03 ppm e pH de 5,33. O custo do tratamento C foi de 117,12 R\$.m⁻³, em torno de 52% inferior ao tratamento D. A cinética de degradação foi ajustada seguindo o modelo de segunda ordem, com R² de 0,978 e constante de velocidade de 0,561 L.g⁻¹min⁻¹. A análise de toxicidade evidenciou que após o tratamento as amostras apresentaram maior toxicidade para *Daphnia magna* e *Lactuca sativa*, provavelmente devido a presença de cloro, evidenciada pela concentração de cloro livre e por meio dos espectros de absorção na região do infravermelho. Como não se verificou a formação de subprodutos aromáticos, conclui-se que técnica de eletro-oxidação é eficiente para degradar o corante azo Acid Black 210 Na, sendo necessário realizar ajustes operacionais para evitar a formação de compostos clorados que conferem toxicidade as amostras tratadas.

Palavras-chave: custo operacional; oxidação anódica; processo oxidativo avançado; tratamento eletroquímico; toxicidade.

ABSTRACT

The presence of refractory compounds, like synthetic dyes, in the environment implies in a risk due to the toxic characteristics of some compounds and by-products originated by the incomplete degradation of them. The azo dye class is one of the most used in the textile industry and tannery, nonetheless, these dyes have a toxic potential and they are resistant to the conventional treatment degradation methods. Therefore, the efficiency of electrooxidation using graphite electrodes in the sodium chloride presence was analyzed for the azo dye Acid Black 210 Na degradation. The tests were performed following a completely randomized design, being tested 4 treatments (A, B, C and D) with 4 repetitions in each treatment, with different electric current densities (4, 12, 20 and 30 mA.cm⁻²). The treatment with the best performance, evidenced by the statistical analysis (ANOVA and mean comparison test) was used for the degradation kinetic modeling. The degradation efficiency was evaluated by molecular absorbance spectroscopy in the wavelengths of 459 and 609 nm and the kinetic degradation was adjusted for the wavelength of 319 nm. Through the statistical analysis, the treatment C proved to be the best option, with percentage degradation of 79.69% and 91.90% in the wavelengths of 459 and 609 nm, respectively, with free chlorine residual of 5,03 ppm and pH of 5,33, the treatment was done using 20 mA.cm⁻². The treatment C operational cost was 20.80 USD.m⁻³, around 52% lower than treatment D. The degradation kinetic was adjusted according to a second-order model, with R² of 0,978 and a rate constant of 0,561 L.g⁻¹min⁻¹. The toxicity analysis indicated that toxicity for *Daphnia magna* and *Lactuca sativa* increases after electrooxidation, due to the presence of free chlorine concentration and the presence of chlorate compounds demonstrate by the infrared spectrum. The formation of aromatics byproducts wasn't observed, so concludes that electrooxidation is efficient in the azo dye Acid Black 210 Na degradation, however, operational adjust is necessary for inhibiting chlorate compounds formation that increases the toxicity.

Keywords: advanced oxidation process; anodic oxidation; electrochemical treatment; operational cost; toxicity.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	8
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	9
2.1	CORANTES	9
2.1.1	Corante Azo	9
2.2	TÉCNICAS PARA DEGRADAÇÃO DO CORANTE	12
2.2.1	Processos Oxidativos Avançados.....	13
2.2.1.1	Eletro-oxidação.....	14
3	OBJETIVO GERAL	18
3.1	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	18
4	MATERIAIS E MÉTODOS	19
4.1	TESTES PRELIMINARES.....	19
4.2	PREPARO DA SOLUÇÃO SINTÉTICA	19
4.3	SISTEMA DE ELETRO-OXIDAÇÃO	19
4.4	DELINEAMENTO EXPERIMENTAL	20
4.4.1	Análise estatística	20
4.5	ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS	20
4.6	CINÉTICA DE DEGRADAÇÃO	21
4.7	ANÁLISE DE TOXICIDADE	21
4.7.1	Análise de Ecotoxicidade com <i>Daphnia magna</i>	22
4.7.2	Análise de Fitotoxicidade com <i>Lactuca sativa</i> (alface).....	22
4.8	CUSTO OPERACIONAL.....	23
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	24
5.1	CARACTERIZAÇÃO DA SOLUÇÃO DE CORANTE	24
5.2	DEGRADAÇÃO DO CORANTE	25
5.3	ANÁLISE ESTATÍSTICA	27
5.4	VARIAÇÃO DE PH E RESIDUAL DE CLORO.....	31
5.5	CINÉTICA DE DEGRADAÇÃO	32
5.6	TOXICIDADE	34
5.6.1	Ecotoxicidade – Teste com <i>Daphnia magna</i>	35
5.6.2	Fitotoxicidade – Teste com <i>Lactuca sativa</i>	36
5.7	ESPECTROS DE ABSORÇÃO NO INFRAVERMELHO	41
5.8	CUSTO OPERACIONAL	44

6	CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	46
	REFERÊNCIAS.....	47
	APÊNDICE I – CURVAS DE CALIBRAÇÃO UTILIZADAS.....	52
	ANEXO I – LAUDOS DAS ANÁLISES DE ECOTOXICIDADE	54
	ANEXO II – TABELA DE VALORES DE ABSORÇÃO NO INFRAVERMELHO PARA COMPOSTOS ORGÂNICOS	55

1 INTRODUÇÃO

Devido a expansão das atividades antrópicas, diversos compostos sintéticos e xenobióticos estão presentes no ambiente, provindos das mais distintas fontes industriais ou domésticas. A presença destes compostos pode impactar negativamente o equilíbrio dos ecossistemas.

Muitos poluentes amplamente lançados no ambiente são resistentes aos processos de tratamento de água e esgoto normalmente utilizados, de maneira que eliminar a presença destes tornou-se um desafio. Além disso, em muitos casos o potencial tóxico dos compostos é subestimado ou não é avaliado de maneira abrangente.

Um exemplo desses compostos são os corantes, que embora pareçam substâncias inofensivas, alguns são reportados como altamente tóxicos e cancerígenos. Atualmente a maioria dos corantes utilizados são sintéticos, sendo que os corantes azo, amplamente empregados em diversas indústrias, podem gerar compostos cancerígenos caso a degradação da molécula não seja completa.

Os corantes azo apresentam baixa biodegradabilidade, normalmente se dissolvem facilmente em água, dificultando ainda mais sua remoção por métodos convencionais de tratamento, como os processos de coagulação e floculação. Uma alternativa para degradar tais corantes é a utilização de processos oxidativos avançados, como a eletro-oxidação.

Durante a eletro-oxidação ocorrem diversas reações, como a formação de radicais hidroxila ou outros agentes oxidantes, que reagem com a molécula do corante, levando a sua degradação. Como é possível controlar as condições operacionais com rigor, a formação de intermediários tóxicos pode ser controlada.

A eletro-oxidação apresenta vantagens como a não geração de lodo, já que é uma técnica que degrada o contaminante ao invés de apenas transferi-lo de fase, é de fácil operação e compacta. Na presença de compostos específicos, como cloretos, podem ser formados agentes oxidantes que auxiliam na degradação do contaminante.

Frente a isso, o principal objetivo deste trabalho foi avaliar a eficiência da eletro-oxidação empregando eletrodos de grafite na degradação do corante azo Acid Black 210 Na. Pretendeu-se avaliar a degradação como um todo da molécula, visando minimizar a geração de intermediários tóxicos, que consiste em uma necessidade devido a ampla utilização destes corantes.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 CORANTES

Corantes são substâncias que estão presentes em inúmeras atividades e itens comerciais. Inicialmente eram obtidos de fontes naturais como plantas, líquens e insetos, porém após a descoberta do primeiro corante sintético em 1865 iniciou-se a produção em larga escala destes compostos. No entanto, a contaminação causada por esses corantes muitas vezes é subestimada (TKACZYK et al., 2020).

Devido as características químicas alguns corantes sintéticos são não-biodegradáveis, ou apresentam lenta biodegradabilidade, dificultando uma remoção eficiente com a utilização de métodos convencionais de tratamento. Além disso, alguns corantes apresentam características carcinogênica, alérgica e mutagênica, sendo que os subprodutos de degradação podem ser ainda mais tóxicos (TKACZYK et al., 2020).

A comissão da União Europeia para o meio ambiente (EU Ecolabel) elenca alguns corantes que podem gerar aminas aromáticas carcinogênicas, como o disperse Orange 60, basic red 114, direct black 4, dentre outros (EU ECOLABEL, 2015). Já o corante caramelo III, utilizado em confeitaria, cervejas e outros produtos alimentícios, apresenta características mutagênicas (LEE et al., 2013).

A molécula de corante é formada por dois grupos distintos, o cromóforo que é responsável por conferir a cor e o auxocromo, que atua auxiliando na fixação da molécula na fibra (SAMSAMI et al., 2020). Os corantes podem ser classificados de acordo com o cromóforo, onde tem-se as classes: antraquinona, azo, índigo, nitroso, dentre outras, ou pela forma de aplicação, sendo estas: ácida, básica, direta, reativa, entre outras (TKACZYK et al., 2020).

Os corantes são expressivamente utilizados nas indústrias têxteis, curtumes, papel e celulose, produção de cosméticos, além de diversas outras que são responsáveis pela liberação desses compostos no ambiente. Dentre todas as classes, os corantes azo são os mais utilizados, por apresentarem baixo custo, alta estabilidade e a capacidade de produzir várias cores, a maioria dos corantes sintéticos são do tipo azo (SAMSAMI et al., 2020).

2.1.1 Corante Azo

Os corantes azo caracterizam-se por apresentarem um ou mais grupos $-N = N -$ no cromóforo, normalmente ligados a estruturas aromáticas, tais como benzeno ou naftaleno, estruturas cíclicas ou alguma outra cadeia carbônica, como é

demonstrado na Figura 1. É considerada a classe mais antiga de corantes sintéticos, sendo amplamente utilizado para tingir fibras celulósicas, proteicas e sintéticas (SELVARAJ et al., 2021; SHAH, 2019).

Figura 1 - Estrutura genérica de um corante azo com a representação dos principais grupos químicos

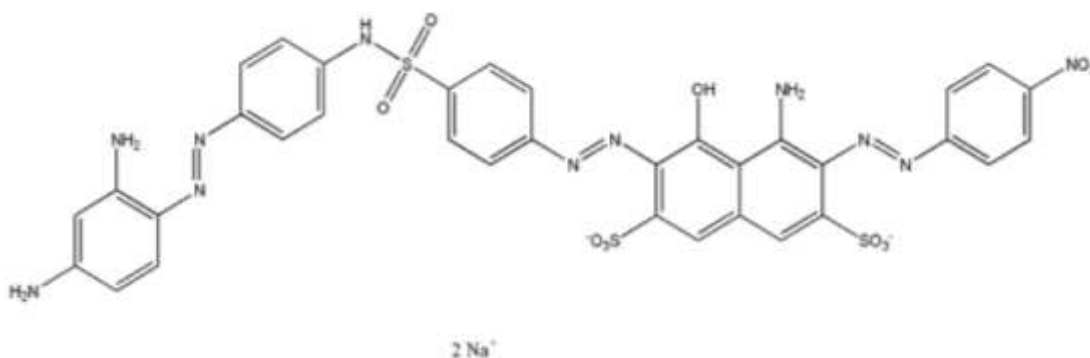


Fonte: autoria própria (2022)

Muitos corantes azo são reportados como tóxicos, cancerígenos e inibidores da síntese de DNA, RNA e proteínas (SELVARAJ et al., 2021). Durante o processo de degradação dos corantes azo podem ser gerados compostos como aminas aromáticas, como a anilina que é considerada potencialmente tóxica, carcinogênica e mutagênica (ZHANG et al., 2021).

Um exemplo de corante azo é o Acid Black 210 que contém em sua estrutura química grupos sulfonil, amino e 3 grupos azo, como pode ser visualizado na Figura 2, possuindo caráter aniônico. Dependendo do composto utilizado para salinificação do corante (NaOH ou KOH), poderá ser produzido o corante Acid Black 210 Na ou Acid Black 210 K (ECHA, 2016; ROCHA et al., 2017).

Figura 2 - Fórmula estrutural do corante Acid Black 210 Na



Fonte: ECHA (2016)

O corante Acid Black 210 Na é utilizado para tingir couros e tecidos de algodão, de lã, dentre outros, sendo de interesse de tais indústrias a pesquisa por tecnologias para degradar o corante. De acordo com Brüscheiler et al. (2014), devido a degradação incompleta este corante pode formar os compostos 4-nitroanilina, que pode causar câncer e o ácido sulfanílico, que pode causar irritação na pele.

Os corantes azo são sintetizados para serem recalcitrantes quando expostos a luz, oxidantes, sabões, dentre outros, apresentando características xenobióticas e, portanto, baixa biodegradabilidade (ZHANG et al., 2021). O corante Acid Black 210 Na é considerado não biodegradável e classificado como crônico para organismos aquáticos com efeitos duradouro, estimando-se que a concentração que apresenta toxicidade em água doce ou salgada seja maior ou igual a 0,01 mg.L⁻¹, além de causar sérios danos aos olhos (ECHA, 2016). No Quadro 1 é possível encontrar algumas propriedades físico-químicas do corante.

Quadro 1 - Propriedades físico-químicas do corante Acid Black 210 Na

Propriedade	Valor
Número CAS	201792-73-6
Fórmula molecular	C ₃₄ H ₂₅ N ₁₁ Na ₂ O ₁₁ S ₃
Peso molecular	905,8 g.mol ⁻¹
Estado físico a 20°C e 1 atm	Sólido preto inodoro
Ponto de fusão	>200°C
Densidade relativa	1,43
Solubilidade em água a 25°C	Muito solúvel (270 g.L ⁻¹)
Coeficiente de partição (octanol/água) a 25°C	-3,1

Fonte: ECHA (2016)

Como são compostos recalcitrantes, os corantes azo são estáveis aos processos de degradação e persistentes no ambiente, com isso podem contribuir para o efeito de bioacumulação na cadeia alimentar (SELVARAJ et al., 2021). Devido a tais características, a degradação dos corantes azo requer atenção, já que os compostos apresentam baixa biodegradabilidade, além disso, há a possibilidade de ocorrer a formação de subprodutos ainda mais tóxicos (LI, R. et al., 2022).

2.2 TÉCNICAS PARA DEGRADAÇÃO DO CORANTE

O lançamento de efluentes contendo corantes pode causar inúmeros efeitos adversos no ecossistema aquático, já que além do efeito visual, os corantes podem alterar o pH da água, aumentar a salinidade e influenciar na fotossíntese, uma vez que dificulta a passagem de luz (MITTERSTEINER et al., 2020). Existem inúmeros métodos que podem ser aplicados na degradação dos corantes, que de maneira geral, podem ser divididos em 3 grupos: químicos, físicos e biológicos (SAMSAMI et al., 2020).

Muitas vezes o uso de métodos convencionais de tratamento, como coagulação/floculação e processos biológicos não é suficiente para remover efetivamente os corantes, além disso, durante a coagulação/floculação ocorre a formação de lodo (MITTERSTEINER et al., 2020). O corante e os subprodutos de sua degradação são transferidos para o lodo, que deve receber disposição adequada, sendo que seu uso como fertilizante pode acarretar em contaminação, já que alguns corantes podem permear o solo e ser absorvidos por culturas vegetais (TKACZYK et al., 2020).

Com relação aos processos biológicos, Mohan et al. (2007) avaliaram a degradação do corante Acid Black 210 por meio do processo anóxico-aeróbio-anóxico, embora tenham encontrado resultados favoráveis, não foi avaliada a formação de aminas aromáticas. Durante o processo anóxico ou anaeróbio podem ser formadas aminas, que tem a possibilidade de serem degradadas na fase aeróbia, no entanto, é necessário avaliar se houve tal degradação (Shah, 2019). Zahrim et al. (2010) utilizaram processos de coagulação/floculação e embora alcançaram remoções consideráveis do corante, concluem ser necessário utilizar outra técnica para remover o remanescente de cor.

Considerando as características tóxicas dos corantes e dos subprodutos que podem ser gerados, o tratamento deve se basear na degradação ou mineralização das moléculas, não apenas na remoção da cor (SHAH, 2018). Entre os métodos que possuem grande relevância no tratamento de efluentes contendo corantes estão os processos oxidativos avançados (POA), adsorção, tratamento eletroquímico, filtração por membrana e processos biológicos (SAMSAMI et al., 2020).

Em comparação com os métodos biológicos, o tratamento eletroquímico é mais compacto e requer menor tempo de detenção (WU et al., 2021). Dentre os métodos citados os POA merecem destaque, já que possuem a capacidade de tratar

compostos recalcitrantes, como pesticidas, moléculas aromáticas e corantes sintéticos (TKACZYK et al., 2020), ressaltando que os métodos de adsorção e filtração por membrana apenas transferem o contaminante de fase, não realizando sua degradação.

Li M et al. (2008) utilizaram processo sonoquímico para degradar o corante Acid Black 210, no entanto a remoção só foi considerável com pH ajustado para 1. Carvalho et al. (2018) aplicaram ozonização combinada com radiação ultravioleta para degradar o corante, no entanto visualizam a necessidade de ajuste do pH para valores básicos.

2.2.1 Processos Oxidativos Avançados

A maioria dos processos utilizados para tratamento de efluentes contendo corantes baseiam-se em métodos de separação de fase, que geram lodo ou uma solução concentrada do corante, que necessita de disposição final adequada. O uso dos POA possibilitam a mineralização das moléculas, sendo possível obter como produto final dióxido de carbono, água e sais inorgânicos, caso a mineralização seja completa (NIDHEESH et al., 2018).

Os POA podem ser definidos como métodos de tratamento em que se utilizam agente oxidantes, principalmente radicais hidroxila (HO^\bullet) ou outros como compostos clorados ou sulfatos (MIKLOS et al., 2018). Assim que os radicais hidroxila são formados, eles reagem com as moléculas de maneira não seletiva e com alta taxa de reação, levando a degradação do composto (KRISHNAN et al., 2017).

Os radicais hidroxila podem atuar por mecanismos distintos, iniciando a degradação do composto e dando origem a reações em cadeia devido a formação de radicais orgânicos e compostos intermediários, até a degradação completa do composto original. Existem basicamente três diferentes mecanismos de atuação dos radicais hidroxila, sendo eles (NIDHEESH et al., 2018):

- Transferência de elétrons (equação 1) onde o radical abstrai um elétron do composto orgânico (RX), formando um íon hidroxila e um radical orgânico ($\text{RX}^{+\bullet}$). Este mecanismo é mais comum em composto halogenados;



- Abstração de hidrogênio (equação 2), quando o radical hidroxila subtrai um hidrogênio do composto (RH), formando água e um radical orgânico (R^\bullet);



- Adição eletrofílica (equação 3), que ocorre em composto insaturados, como anéis aromáticos (Ph), onde o radical hidroxila rompe uma ligação dupla, se ligando ao composto orgânico e originando um radical orgânico.



Em condições apropriadas a degradação dos compostos originará intermediários biodegradáveis menos tóxicos ou resultará na mineralização completa (JAIN et al., 2021). No entanto, a degradação incompleta do composto poderá originar subprodutos mais tóxicos, de maneira que o desaparecimento do composto avaliado nem sempre representa sua mineralização completa, bem como não significa que houve redução do potencial tóxico (TUFAIL et al., 2020; WANG; WANG, 2021).

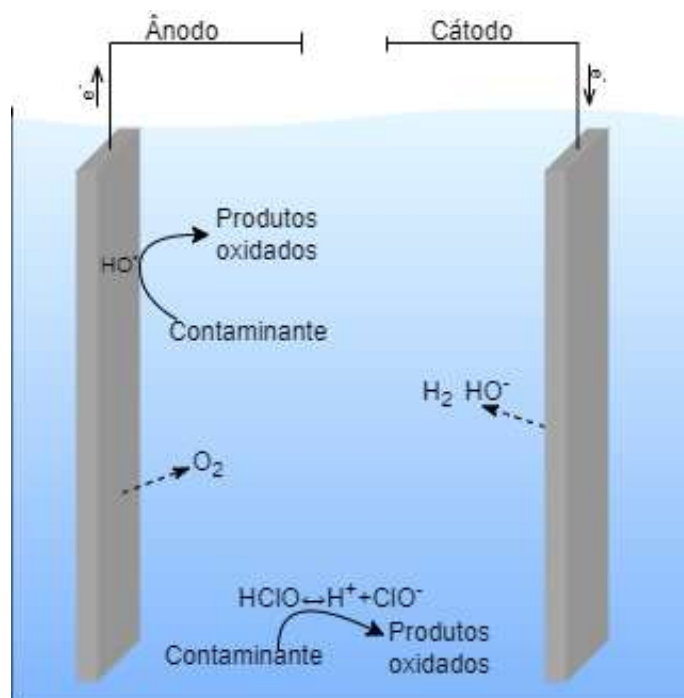
Embora os POA apresentem a desvantagem da possibilidade de geração de subprodutos tóxicos, sua maior vantagem, em comparação aos métodos convencionais de tratamento, está na possibilidade de degradar compostos recalcitrantes. Existem inúmeros processos que podem ser classificados como POA, entre eles tem-se o processo de Fenton, ozonização, ultrassom e processos eletroquímicos, como a eletro-oxidação (DEWIL et al., 2017).

2.2.1.1 Eletro-oxidação

A eletro-oxidação é um processo eletrolítico realizado com eletrodos inertes que se baseia no uso de elétrons como principal reagente, mas requer que o efluente ou solução a ser tratada apresente condutividade elétrica, caso contrário será necessário utilizar um eletrólito de suporte. Neste processo os poluentes são degradados por meio de oxidação direta ou indireta (KUMAR et al., 2021).

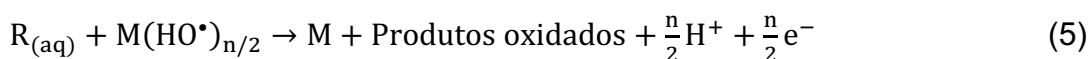
Na oxidação direta os poluentes são adsorvidos na superfície do ânodo e oxidados devido a transferência direta de elétrons, enquanto que na oxidação indireta ocorre a formação de agentes oxidantes (compostos clorados, H_2O_2 , HO^\bullet) que oxidam os poluentes no meio líquido ou podem permanecer adsorvidos na superfície dos eletrodos. Reações anódicas e catódicas estão envolvidas neste processo e são afetadas por inúmeros fatores, como a natureza do eletrodo, estrutura do poluente, pH, temperatura, dentre outros (MARTÍNEZ-HUITLE et al., 2015; KUMAR et al., 2021). As principais reações que ocorrem na oxidação direta e indireta estão representadas na Figura 3 e descritas na sequência.

Figura 3 - Representação das principais reações que ocorrem na oxidação direta e indireta

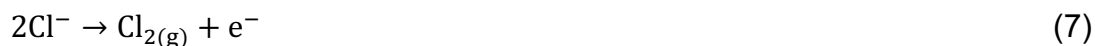


Fonte: autoria própria (2022)

A geração de radicais hidroxila ocorre devido a oxidação da água na superfície do anodo (equação 4), sendo que esses radicais podem ser adsorvidos no eletrodo, onde irão oxidar os poluentes (equação 5). O processo de oxidação compete com a formação de oxigênio (equação 6), diminuindo a eficiência de degradação dos poluentes (SÄRKKÄ; SILLANPÄÄ, 2020). Nas equações, M representa o anodo e $R_{(aq)}$ indica o poluente, sendo que este processo pode ser denominado como oxidação anódica.



Na presença de cloro, que pode ser usado como eletrólito de suporte, podem ocorrer reações que irão originar oxidantes clorados no meio líquido. Inicialmente ocorre a oxidação dos cloretos (equação 7) gerando gás cloro, que por sua vez reage formando ácido hipocloroso (equação 8), que existe em equilíbrio com íons hipoclorito (equação 9) (ASFAHA et al., 2021; MONTEIRO et al., 2021).





Além das reações que ocorrem no anodo, há a produção de hidroxilas e gás hidrogênio no cátodo (equação 10), devido a redução da molécula de água. Esta reação auxilia na neutralização do pH devido a formação de hidroxilas, já que as demais reações têm como produto os íons hidrogênio, que tendem a acidificar o meio (LI, W. et al., 2022).



O material do eletrodo exerce influência nas reações que ocorrem no meio líquido. Anodos ativos, como é o caso do grafite, possuem baixo potencial de evolução de oxigênio, com isso a reação de produção de oxigênio (equação 6) é favorecida, diminuindo a degradação do poluente por meio de oxidação anódica (JIANG et al., 2021).

Anodos ativos tendem a promover a degradação parcial dos poluentes, de maneira que podem ser formados novas espécies refratárias, que dependendo das condições operacionais, poderão ser degradadas ou não (JIANG et al., 2021). Zhang et al. (2021) reportam que utilizando eletrodos de grafite para degradar corante houve a formação de intermediários tóxicos, como a anilina, que posteriormente foi degradada em compostos voláteis de baixo peso molecular.

O processo de oxidação anódica apresenta algumas vantagens como a rápida degradação do poluente, elevada eficiência e rápida operação, além de ser viável em uma ampla faixa de pH, embora a produção de radicais hidroxila seja favorecida em pH ácido. A combinação da oxidação anódica com o uso de outros oxidantes fortes, tornam o uso da eletro-oxidação ainda mais potente (NIDHEESH et al., 2018).

Abdel-Aziz et al. (2018) aplicaram a oxidação anódica na remoção de corantes utilizando anodo de grafite e cátodo de aço inoxidável na presença de cloreto de sódio (NaCl). Como conclusões verificaram que o aumento da densidade de corrente elétrica e da concentração de NaCl e a diminuição do pH favorecem a remoção da cor.

Medrano-Rodríguez et al. (2020) testaram as técnicas de eletro-oxidação, eletro-fenton e fotoeletro-fenton para descoloração de corantes azo. Os pesquisadores concluíram que a eletro-oxidação apresenta a menor eficiência, enquanto que a fotoeletro-fenton apresenta o melhor desempenho. Resultado semelhante havia sido encontrado por Alcocer et al. (2018), em ambos os estudos a

eficiência ficou em torno de 80% após 20 minutos de tratamento de fotoeletro-fenton, na melhor condição.

Costa et al. (2009) avaliaram a degradação do corante Acid Black 210 por meio de eletro-oxidação utilizando eletrodos de diamante dopado com boro e visualizaram que o melhor resultado é obtido com pH básico. Cruz et al. (2021) utilizaram eletro-oxidação empregando cátodo de difusão de gás com tela de carbono-politetrafluoretileno e ânodo de diamante dopado com boro revestido com substrato de nióbio obtendo mineralização considerável do corante.

Embora a degradação do corante Acid Black 210 já tenha sido estudada, é interessante encontrar técnicas que simplifiquem o processo de degradação, diminuindo a adição de produtos químicos e, no caso da eletro-oxidação, buscando eletrodos mais acessíveis, como o grafite. De acordo com Carvalho et al. (2018) este é um dos corantes mais utilizados em curtumes, justificando a necessidade de estudos mais detalhados sobre sua degradação.

3 OBJETIVO GERAL

O presente trabalho teve como principal objetivo avaliar a eficiência da eletro-oxidação na degradação do corante azo Acid Black 210 Na utilizando eletrodos inertes de grafite.

3.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Avaliar a degradação da molécula do corante em solução sintética;
- Analisar a influência da variação da densidade de corrente elétrica aplicada na degradação do corante;
- Encontrar as condições operacionais que favorecem a degradação do corante e seus intermediários por meio de validação estatística;
- Avaliar o modelo cinético que representa a degradação do corante e analisar o tempo necessário para a degradação completa;
- Verificar o efeito tóxico do corante e das amostras tratadas por meio de análises de ecotoxicidade e fitotoxicidade;
- Analisar os possíveis compostos formados por meio de análises do espectro infravermelho das amostras.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 TESTES PRELIMINARES

Com o intuito de definir as condições experimentais dos tratamentos a serem estudados, foram realizados ensaios preliminares. A concentração da solução de corante foi definida com base em relatos de um curtume que utiliza tal corante, sendo assim, adotou-se a concentração de $0,015 \text{ g.L}^{-1}$.

Os testes preliminares consistiram em utilizar diferentes concentrações de eletrólito e avaliar a corrente elétrica máxima atingida, buscando encontrar uma concentração que possibilitasse a definição de uma faixa de estudo consistente para avaliar o efeito da corrente elétrica. Além disso, analisou-se o tempo de eletrólise, buscando encontrar o mínimo valor que proporcionasse a remoção da cor, visto que o tempo de degradação foi investigado por meio da cinética. Sendo assim, adotou-se a concentração de $2,5 \text{ g.L}^{-1}$ de eletrólito e tempo de eletrólise de 10 minutos.

4.2 PREPARO DA SOLUÇÃO SINTÉTICA

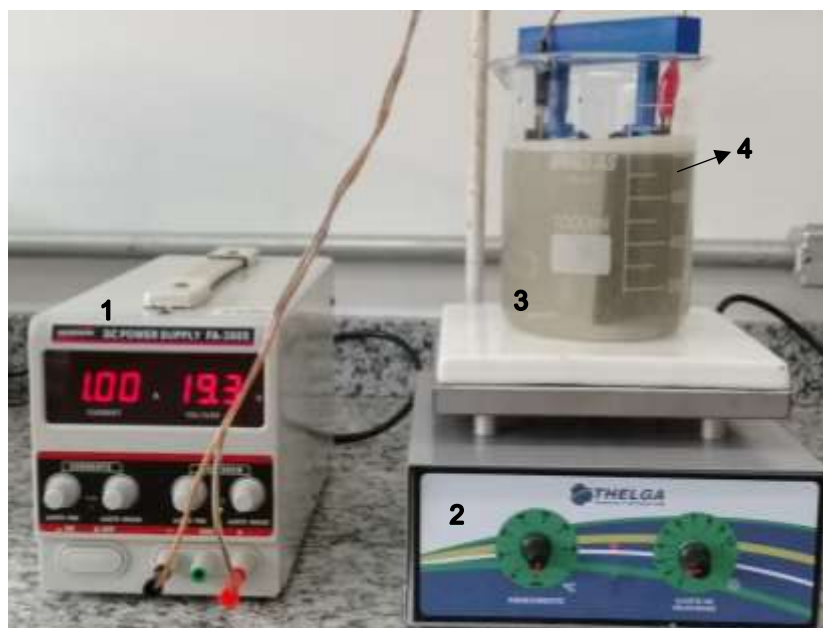
Para avaliar a degradação do corante preparou-se uma solução na concentração de $0,015 \text{ g.L}^{-1}$ utilizando água ultrapura, para ser utilizada em todos os testes. Realizou-se a adição de $2,5 \text{ g.L}^{-1}$ de cloreto de sódio na solução de corante, para conferir condutividade elétrica à solução e para fornecer íons cloreto, que formam agentes oxidantes.

4.3 SISTEMA DE ELETRO-OXIDAÇÃO

Os testes de eletro-oxidação foram realizados em um sistema que operava em batelada em escala de bancada, que pode ser visualizado na Figura 4. Foram utilizados eletrodos inertes de grafite com dimensões de 10 cm de altura e 5 cm de largura, espaçados em 6 cm entre si. Estes eletrodos foram conectados a uma fonte de corrente contínua da marca Instrutherm, modelo FA 3003.

Em cada teste foram utilizados 0,75 L da solução sintética de corante que permaneceu sob constante agitação, sendo que os eletrodos estavam completamente imersos na solução. Em todos os ensaios o tempo de eletrólise foi igual a 10 minutos.

Figura 4 - Sistema de eletro-oxidação em batelada.



Legenda:

- 1: Fonte de corrente contínua
- 2: Agitador magnético
- 3: Bêquer com a solução
- 4: Eletrodos imersos

Fonte: autoria própria (2022)

4.4 DELINEAMENTO EXPERIMENTAL

Para avaliar a eficiência na degradação do corante em diferentes condições experimentais montou-se um delineamento inteiramente casualizado, com variação da densidade de corrente elétrica aplicada. Foram realizados 4 tratamentos (A, B, C e D) com as respectivas densidades de corrente: 4, 12, 20 e 30 mA.cm⁻² com 4 repetições em cada tratamento, totalizando 16 ensaios.

4.4.1 Análise estatística

Os resultados de degradação do corante foram analisados estatisticamente por meio da ANOVA em um intervalo de confiança de 95%. Aplicou-se o teste de Shapiro-Wilk para avaliar a normalidade dos resultados de degradação e dos resíduos, para o teste de homoscedasticidade utilizaram-se as metodologias de Bartlett e Levene, sendo que para a comparação de médias utilizou-se o teste de Duncan. A análise estatística foi realizada nos softwares Excel e R.

4.5 ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS

A degradação do corante foi avaliada por meio dos espectros de absorção molecular. Para isso, alíquotas foram coletadas após a realização dos ensaios e foram analisadas em um espectrofotômetro (marca PerkinElmer, modelo Lambda XLS). Por meio de uma curva de calibração (Apêndice I), foi calculada a concentração de corante remanescente para cada teste nos comprimentos de onda de 459 e 609 nm, que

correspondem as bandas de máxima absorção na região do espectro visível, com isso calculou-se o percentual de degradação em comparação a concentração inicial.

Foram realizadas análises de pH (APHA 4500-H⁺ B) na solução inicial e após os testes de eletro-oxidação e a condutividade (APHA 2510 B) foi aferida na solução inicial. Foi realizada a aferição do cloro livre após os testes, para isso utilizou-se um analisador portátil de cloro (marca Hanna, modelo HI 701), que utiliza uma adaptação do método APHA 4500-Cl G (APHA, 2013).

Buscando obter informações sobre os compostos formados, bem como avaliar a possível formação dos intermediários aromáticos após a eletro-oxidação, procedeu-se uma análise no infravermelho (FT-IR) (marca PerkinElmer, modelo Frontier) na região de 4000 a 600 cm⁻¹. Como as amostras eram líquidas, a água poderia influenciar na absorção do infravermelho, dessa forma realizou-se a secagem de 50 mL das amostras em estufa com circulação de ar à 105°C por 24 horas.

Para as amostras tratadas utilizou-se o resíduo oriundo da secagem, sendo que se coletou uma pequena massa para a análise no equipamento. O espectro infravermelho que corresponde a solução sintética inicial foi realizado com o corante sólido, antes de realizar a diluição.

4.6 CINÉTICA DE DEGRADAÇÃO

Para determinar a cinética de degradação do corante adotou-se a melhor condição experimental, obtida por meio da análise estatística dos resultados do delineamento inteiramente casualizado. Adotou-se o tempo de eletrólise de 120 minutos, sendo que alíquotas de aproximadamente 5 mL foram coletadas a cada 3 minutos. Procedeu-se a leitura no espectrofotômetro e rapidamente retornou-se a alíquota para o reator de eletro-oxidação.

Foram testados os ajustes de ordem zero, primeira ordem e segunda ordem por meio da análise de regressão linear. A cinética foi ajustada para o comprimento de onda de 319 nm, que corresponde a banda de maior absorção na região do espectro ultravioleta.

4.7 ANÁLISE DE TOXICIDADE

A análise de ecotoxicidade aguda foi avaliada utilizando *Daphnia magna* e a fitotoxicidade foi avaliada por meio da germinação e crescimento da radícula de *Lactuca sativa* (alface). Foram avaliadas amostras da solução sintética inicial, do tratamento com melhor desempenho obtido por meio da análise estatística e do tratamento submetido ao teste de ajuste da cinética.

4.7.1 Análise de Ecotoxicidade com *Daphnia magna*

A análise de ecotoxicidade foi realizada em laboratório terceirizado, seguindo os procedimentos descritos na NBR 12713. Os resultados foram expressos em fator de toxicidade.

4.7.2 Análise de Fitotoxicidade com *Lactuca sativa* (alface)

As sementes de alface foram adquiridas em um comércio local apresentando percentual de germinação de 98% segundo análises do fornecedor. Os materiais utilizados para o teste de germinação (papel filtro, algodão, água ultrapura) foram previamente esterilizados em autoclave, visando evitar contaminações externas.

Foram avaliadas as concentrações de 20, 40, 60, 80 e 100% para as 3 amostras submetidas ao teste, com duplicatas para cada concentração. O teste de controle negativo foi realizado utilizando água ultrapura esterilizada, em duplicata, nas mesmas condições dos demais testes.

Para cada teste de germinação foram utilizadas 10 sementes de alface alocada sobre papel filtro que foi acomodado no fundo de caixas gerbox com dimensões de 11 cm de largura, 11 cm de comprimento e 3,2 cm de profundidade, previamente esterilizadas com álcool 70%. Adicionaram-se 2 mL de amostra em cada caixa, umedecendo completamente o papel filtro, além disso um algodão embebido na amostra foi colocado na caixa para garantir a presença de umidade.

Na sequência, as caixas foram seladas com plástico filme e mantidas em uma incubadora a 24°C por um período de 5 dias. Diariamente realizou-se a contagem das sementes germinadas e após o período indicado mediu-se o comprimento das radículas.

O comprimento da radícula foi avaliado seguindo a metodologia utilizada por Young et al. (2012) onde calcula-se o índice de crescimento relativo (ICR) por meio da equação 11. As variáveis R_a e R_c correspondem ao comprimento médio das radículas na amostra e no controle, respectivamente.

$$ICR = \frac{R_a}{R_c} \quad (11)$$

O índice de crescimento relativo pode ser classificado em 3 categorias:

- $0 < ICR < 0,8$: inibição do crescimento da radícula;
- $0,8 \leq ICR \leq 1,2$: não há efeito significativo no crescimento da radícula;
- $1,2 < ICR$: estimulação do crescimento da radícula.

Seguindo a metodologia de Cesaro et al. (2015) calculou-se o índice de germinação (IG), por meio da equação 12. As variáveis G_a e G_c representam o número de sementes germinadas após 5 dias na amostra e no controle, respectivamente, e as variáveis R_a e R_c correspondem ao comprimento médio das radículas na amostra e no controle, respectivamente.

$$IG (\%) = \frac{G_a \times R_a}{G_c \times R_c} \times 100 \quad (12)$$

O índice de germinação pode ser classificado da seguinte maneira:

- $0 < IG < 40\%$: inibição severa do desenvolvimento da planta;
- $40\% < IG < 80\%$: inibição leve;
- $80\% < IG < 120\%$: sem efeitos inibidores significativos;
- $120\% < IG$: estimulação do desenvolvimento.

4.8 CUSTO OPERACIONAL

O custo operacional consiste, majoritariamente, no consumo de eletricidade em cada tratamento, visto que o grafite atua como eletrodo inerte e, portanto, não há perda de massa que torne necessária a substituição frequente do eletrodo. Há apenas o custo de aquisição dos eletrodos, no entanto a sua vida útil não foi avaliada para estimar a necessidade de substituição.

O consumo da energia elétrica é calculado com base na potência elétrica referente a cada tratamento, sendo esta calculada com base na corrente elétrica aplicada e na tensão obtida. Para o custo com a energia elétrica deve-se levar em conta o tempo de operação do sistema, o volume tratado e a tarifa de energia elétrica aplicada. O cálculo do custo está descrito na equação 13.

$$C = \left(\frac{i \times T \times U}{1000 \times V} \right) \times a \quad (13)$$

Onde:

C: corresponde ao custo operacional do tratamento em R\$.m⁻³;

i: é a corrente elétrica referente a cada tratamento, em amperes;

T: é o tempo de cada tratamento, em horas;

U: é a tensão média para cada tratamento, em volts;

V: é o volume de solução sintética utilizada em cada tratamento, em m³;

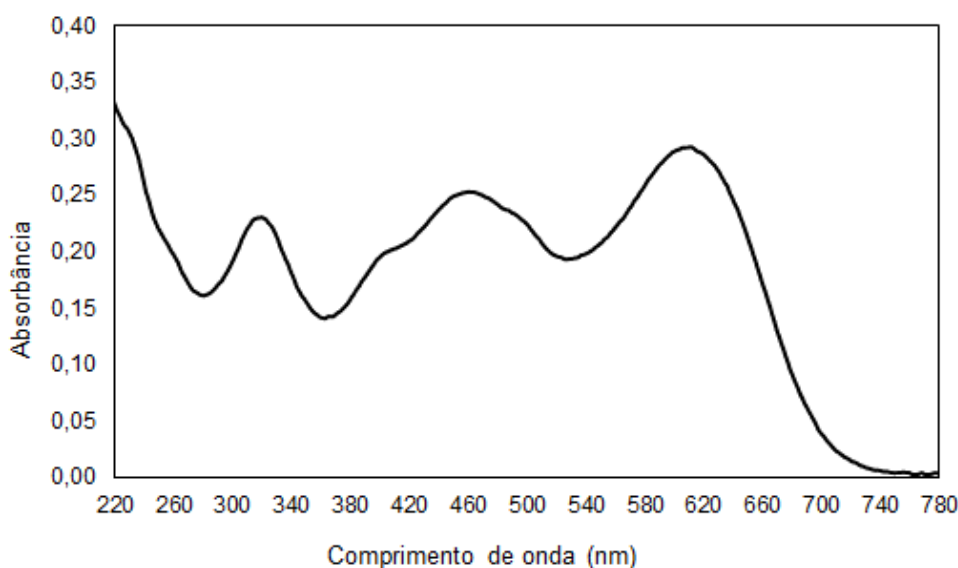
a: é a tarifa de energia elétrica definida pela concessionária de energia, em R\$.kWh⁻¹.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CARACTERIZAÇÃO DA SOLUÇÃO DE CORANTE

A solução de corante utilizada nos testes apresentou condutividade elétrica de $548,9 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ e pH de 6,63. No Gráfico 1 encontra-se o espectro de absorção molecular para o corante, onde visualizam-se 3 bandas de maior absorção localizadas nos comprimentos de onda de 319, 459 e 609 nm.

Gráfico 1 - Espectro de absorção molecular para a solução de corante utilizada nos ensaios



Fonte: autoria própria (2022)

É difícil atribuir as bandas de absorção a compostos específicos, no entanto sabe-se que o grupo azo ($-\text{N} = \text{N}-$) apresenta o máximo de absorção na região de 339 nm, sendo que a posição do máximo pode ser alterada devido a características do solvente e da própria estrutura molecular (SKOOG et al., 2002). Sendo assim a banda visualizada no comprimento de onda de 319 nm pode estar associada aos grupos azo presentes na molécula do corante.

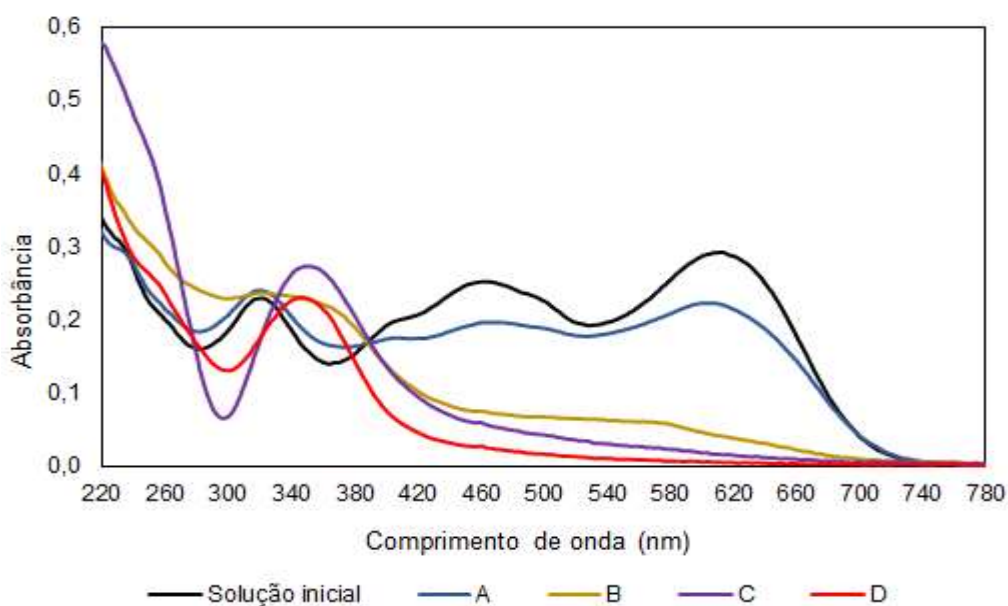
As bandas na região de 459 e 609 nm podem estar relacionadas ao efeito conjugado dos anéis aromáticos presentes no auxocromo, que tem como intuito intensificar a cor do cromóforo (COSTA et al., 2009). Dessa maneira, a completa degradação da molécula do corante é indicada pela diminuição da absorbância em 319 nm.

5.2 DEGRADAÇÃO DO CORANTE

No Gráfico 2 visualizam-se os espectros de absorbância para os tratamentos A, B, C e D, bem como o espectro da solução inicial utilizada. Percebe-se que houve redução das bandas localizadas na região do espectro visível (380 a 800 nm), principalmente aquelas localizadas em 459 e 609 nm, que correspondem aos máximos de absorção para o corante.

Com relação a banda localizada em 319 nm, nota-se que houve um deslocamento para comprimentos de onda maiores. Costa et al. (2009) argumentam que durante a eletro-oxidação pode ocorrer a formação de intermediários, sejam eles associados a molécula do corante ou as alterações no solvente e no eletrólito devido a eletrólise, que absorvem na região do ultravioleta e, portanto, podem ter ocasionado o deslocamento da banda.

Gráfico 2 - Espectros de absorbância para os tratamentos em comparação com a solução inicial



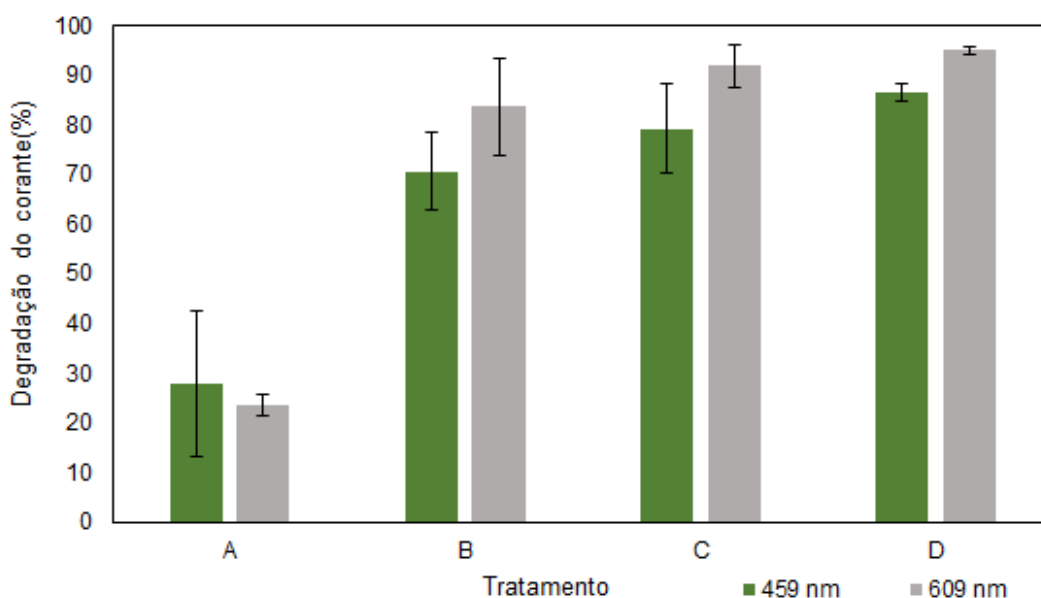
Fonte: autoria própria (2022)

No Gráfico 3 visualiza-se o percentual de degradação do corante, com o respectivo desvio padrão para cada tratamento, obtida com base na diminuição da concentração nos comprimentos de onda de 459 e 609 nm. Verifica-se que o tratamento D obteve os maiores percentuais de degradação de 86,48% e 94,98% nos comprimentos de onda de 459 e 609 nm, respectivamente.

O tratamento A obteve os menores percentuais, de 27,83% e 23,56% para os comprimentos de onda de 459 e 609 nm, respectivamente. Os espectros de absorvância (Gráfico 2) estão de acordo com percentuais de degradação (Gráfico 3) na região do visível (380 a 800 nm), demonstrando que no tratamento D houve degradação mais significativa do corante, conseqüentemente removendo a cor.

Não é possível afirmar que houve degradação no comprimento de onda de 319 nm, uma vez que observando os espectros de absorção (Gráfico 2) nota-se que não houve diminuição da banda. Sendo assim, não se avaliou a degradação neste comprimento de onda.

Gráfico 3 - Percentual de degradação do corante para cada tratamento, com desvio padrão



Fonte: autoria própria (2022)

Costa et al. (2009) estudaram a degradação do corante Acid Black 210 por meio de eletro-oxidação com eletrodos de diamante dopado com boro, na presença de fosfato, encontrando que com densidade de corrente elétrica de 25 mA.cm⁻², pH de 11,7 após 2 horas a absorvância aproximou-se de zero em 460 nm, já em 320 nm o tempo foi de 4 horas. Em comparação aos resultados encontrados neste estudo, com 10 minutos de eletrólise foi possível obter degradações significativas em 459 e 609 nm, operando com densidade de corrente elétrica de 20 mA.cm⁻².

Carvalho et al. (2018) avaliaram a degradação do corante Acid Black 210 por meio de ozonização, encontrando degradação de 100% e mineralização de 55% após

30 minutos de tratamento em pH 11. Embora a eficiência seja superior se comparada aos resultados encontrados na eletro-oxidação, Carvalho et al. (2018) avaliaram apenas os efeitos visualizados no comprimento de onda de 463 nm, não sendo possível inferir a possibilidade de degradação da molécula completa.

Cruz et al. (2021) analisaram a degradação do corante Acid Black 210 por meio de oxidação anódica com geração de H_2O_2 e eletro-fenton utilizando catalizador magnético nanoestruturado, encontrando degradação de 88,3% para o processo de eletro-fenton com 30 minutos de tratamento com densidade de corrente elétrica de $28,2 \text{ mA.cm}^{-2}$, argumentando que a eficiência da oxidação anódica foi inferior. Os pesquisadores avaliaram apenas a degradação em 464 nm, que foi muito semelhante a encontrada neste trabalho.

5.3 ANÁLISE ESTATÍSTICA

Tendo em vista que não é possível afirmar que houve degradação no comprimento de onda de 319 nm, a análise estatística foi realizada apenas para as remoções obtidas nos comprimentos de onda de 459 e 609 nm.

Para ser submetido ao teste de variância (ANOVA) é necessário que os dados sigam a distribuição normal de probabilidade. Na Tabela 1 visualiza-se o p-valor para cada tratamento calculado por meio do teste de Shapiro-Wilk, para os percentuais de degradação nos comprimentos de onda de 459 e 609 nm.

Tabela 1 – Teste de Shapiro-Wilk para as degradações em 459 nm e 609 nm

Tratamento	459 nm	609 nm
A	0,915	0,168
B	0,554	0,474
C	0,379	0,463
D	0,049	0,518

Fonte: autoria própria (2022)

Percebe-se que para as remoções em 459 nm os tratamentos A, B e C possuem p-valor superior a 0,05, indicando a normalidade dos dados, já o tratamento D apresentou p-valor ligeiramente inferior a 0,05, no entanto como o valor está no limiar da aceitação, optou-se por considerar que ele segue a distribuição normal de probabilidade. Com relações as remoções em 609 nm, todos os tratamentos seguiram a distribuição normal de probabilidade.

Além da normalidade dos dados, é necessário que os resíduos relacionados aos tratamentos atendam 3 pressuposições básicas para a aplicação da ANOVA, sendo estas: normalidade, variância constante (homocedasticidade) e independência. O teste de Shapiro-Wilk evidenciou que os resíduos possuem distribuição normal, já que o p-valor foi superior a 0,05 para a degradação em 459 nm (0,982) e 609 nm (0,071).

Com relação a homocedasticidade, na Tabela 2 visualizam-se os resultados para os testes de Bartlett e Levene. Percebe-se que para a remoção em 459 nm o teste de Bartlett resultou em um p-valor ligeiramente superior a 0,05, enquanto que no teste de Levene o p-valor é inferior a 0,05.

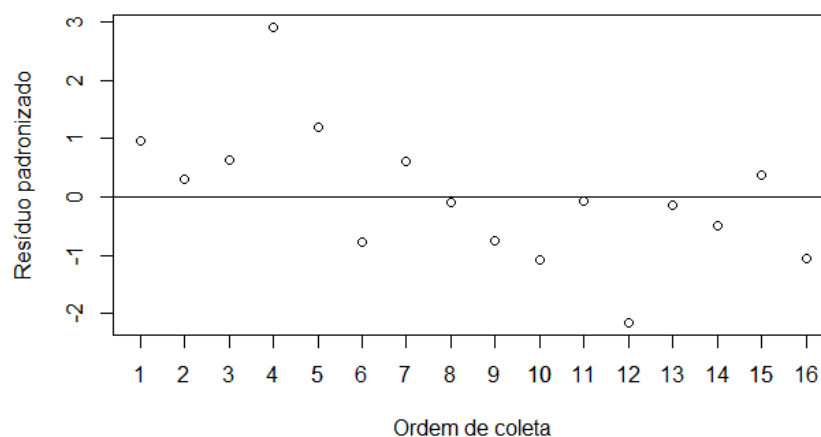
Para a remoção em 609 nm ocorreu o oposto, o teste de Levene obteve p-valor superior a 0,05, enquanto o p-valor para o teste de Bartlett foi inferior a 0,05. No entanto, como para cada comprimento de onda um dos testes apresentou p-valor superior a 0,05 optou-se por considera-los homocedásticos.

Tabela 2 - Teste de homocedasticidade para os erros em 459 nm e 609 nm

Método	459 nm	609 nm
Bartlett	0,052	0,004
Levene	0,037	0,053

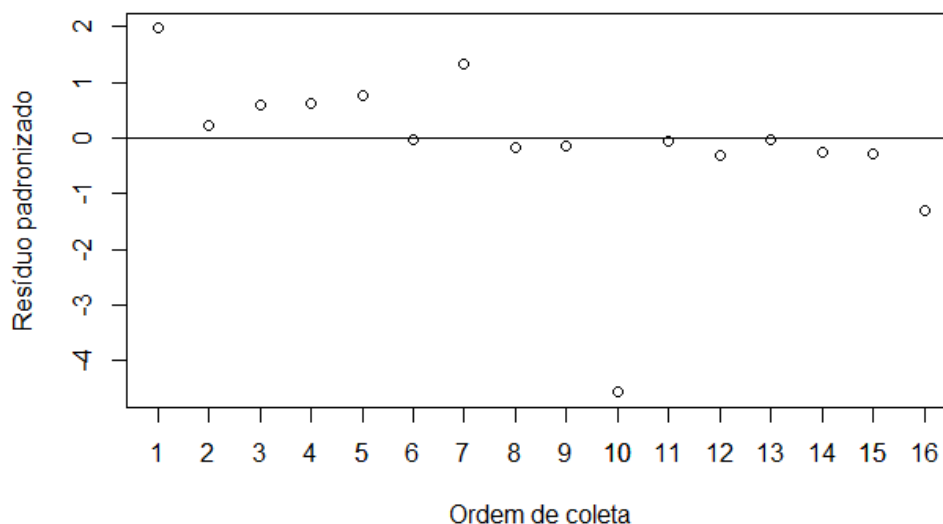
Fonte: autoria própria (2022)

A independência dos resíduos é evidenciada por meio da análise dos resíduos padronizados obtidos de acordo com a ordem de coleta dos dados, sendo que os resíduos devem se distribuir aleatoriamente em torno da linha central. No Gráfico 4 visualizam-se os resíduos padronizados de acordo com a ordem de obtenção para a degradação em 459 nm, sendo possível perceber que houve comportamento aleatório dos dados.

Gráfico 4 - Independência dos resíduos padronizados para a remoção em 459 nm

Fonte: autoria própria (2022)

Referente a degradação em 609 nm, analisando o Gráfico 5 é possível perceber que em alguns momentos os resíduos permaneceram próximos a linha central, entretanto, ainda houve evidência de um comportamento aleatório em alguns pontos. Sendo assim, optou-se por proceder a análise de variância.

Gráfico 5 - Independência dos resíduos padronizados para as remoções em 609 nm

Fonte: autoria própria (2022)

Como as 3 pressuposições básicas foram atendidas para os percentuais de degradação em ambos os comprimentos de onda, prosseguiu-se com a análise de variância. Na Tabela 3 é possível visualizar a ANOVA para a degradação em 459 nm e na Tabela 4 visualiza-se a ANOVA para 609 nm.

Tabela 3 - Análise de variância para a degradação em 459 nm

Fator	Graus de liberdade	Soma dos quadrados	Quadrado médio	F _{calculado}	F _{tabelado}	p-valor
Tratamento	3	8359	2786,40	31,03	3,49	6,18 x 10 ⁻⁶
Resíduo	12	1078	89,40			
Total	15	9437				

Fonte: autoria própria (2022)

Tabela 4 - Análise de variância para a degradação em 609 nm

Fator	Graus de liberdade	Soma dos quadrados	Quadrado médio	F _{calculado}	F _{tabelado}	p-valor
Tratamento	3	13583	4528	153,40	3,490	7,82 x 10 ⁻¹⁰
Resíduo	12	354	30			
Total	15	13937				

Fonte: autoria própria (2022)

Com relação a remoção em 459 nm o p-valor foi 6,18 x 10⁻⁶, já para a remoção em 609 nm o p-valor foi 7,82 x 10⁻¹⁰. Como ambos foram inferiores a 0,05 verifica-se que houve diferença estatística significativa entre os tratamentos nos respectivos comprimentos de onda.

Na Tabela 5 encontra-se o resultado do teste de Duncan para a comparação de médias. Verifica-se que, em ambos os comprimentos de onda, o tratamento D que obteve a maior remoção média foi estatisticamente semelhante ao tratamento C, que obteve remoções médias de 79,69% e 91,90% em 459 e 609 nm, respectivamente. O tratamento A obteve a menor remoção média, sendo estatisticamente diferente dos demais.

Tabela 5 - Teste de Duncan para comparação de médias para a remoção em 459 nm

Tratamento	Remoção média em 459 nm (%)	Remoção média em 609 nm (%)
D	86,78 (± 1,82) ^a	94,98 (± 0,79) ^a
C	79,69 (± 8,87) ^{ab}	91,90 (± 4,36) ^{ab}
B	71,04 (± 7,88) ^b	83,62 (± 9,70) ^b
A	27,98 (± 14,67) ^c	23,56 (± 2,10) ^c

Obs.: letras iguais indicam médias estatisticamente semelhantes

Fonte: autoria própria (2022)

Comparando os resultados obtidos para as remoções em ambos os comprimentos de onda (459 e 609 nm), percebe-se que o comportamento foi semelhante. Em ambos o tratamento D, realizado com densidade de corrente de 30

$\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, obteve a maior remoção, mas foi estatisticamente semelhante ao tratamento C, realizado com densidade de corrente de $20 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$.

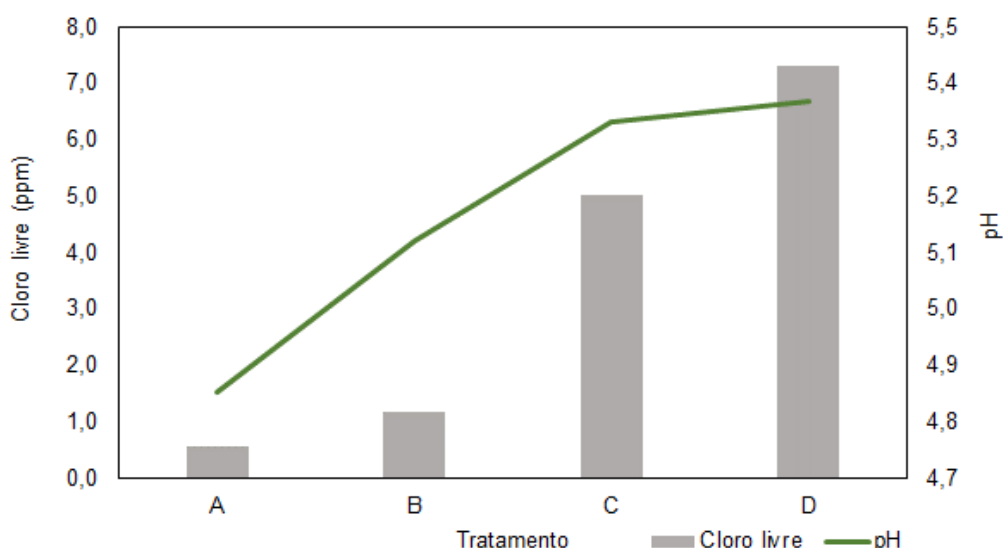
Com isso, pode-se inferir que o tratamento C é o mais indicado para a realizar a degradação do corante, já que resulta em menor custo operacional. Como a corrente aplicada será inferior, conseqüentemente, o consumo de energia elétrica será inferior, impactando no custo final do tratamento.

5.4 VARIAÇÃO DE pH E RESIDUAL DE CLORO

A variação do pH e a concentração de cloro livre nos tratamentos podem ser visualizadas no Gráfico 6. Percebe-se que o pH sofreu uma redução se comparada a solução inicial, que possuía pH de 6,63, isso se deve as reações eletrolíticas que ocorrem no meio líquido, como a oxidação da água ($2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$) e a oxidação do corante ($\text{C}_{(\text{aq})} + \text{M}(\text{HO}^*)_{\text{n}/2} \rightarrow \text{M} + \text{Produtos oxidados} + \frac{1}{2}\text{H}^+ + \frac{\text{n}}{2}\text{e}^-$), que geram íons H^+ responsáveis por diminuir o pH.

Houve um aumento gradativo do pH do tratamento A para o D. A característica mais ácida visualizada no tratamento A sugere que houve menor produção de gás hidrogênio e hidroxilas no cátodo ($2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_{2(\text{g})} + 2\text{HO}^-$), que atuariam na neutralização dos íons H^+ , equilibrando o pH.

Gráfico 6 - Residual de cloro livre e variação de pH para os tratamentos



Fonte: autoria própria (2022)

A oxidação dos íons cloreto para formar cloro gasoso ($2\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_{2(\text{g})} + 2\text{e}^-$) não sofre influência do pH, já a formação do ácido hipocloroso ($\text{Cl}_{2(\text{g})} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HOCl} +$

$H^+ + Cl^-$) contribui para a acidificação do meio. O ácido hipocloroso existe em equilíbrio com hipoclorito ($HOCl \leftrightarrow H^+ + OCl^-$), sendo que em meio ácido o equilíbrio é deslocado no sentido dos reagentes, resultando na presença maior de ácido hipocloroso do que hipoclorito (SÄRKKÄ; SILLANPÄÄ; 2020).

Como os tratamentos apresentaram caráter ácido, pode-se inferir que houve maior presença de ácido hipocloroso, que possui um potencial de oxidação de 1,49 V, já o hipoclorito apresenta potencial de oxidação de 0,94 V (SÄRKKÄ; SILLANPÄÄ; 2020). Com isso, é possível deduzir que a aplicação de eletro-oxidação na presença de cloro favoreceu a oxidação do corante, já que as reações eletrolíticas acidificaram o meio líquido viabilizando a maior presença de ácido hipocloroso, que possui elevado potencial de oxidação.

Verifica-se ainda, que houve aumento gradativo na concentração de cloro livre, sendo que o tratamento D apresentou a maior concentração média (7,33 ppm), que pode ser explicado pelo aumento da densidade de corrente elétrica. A aplicação de uma corrente elétrica mais elevada tende a induzir ao aumento da oxidação do cloreto, conseqüentemente espera-se uma maior concentração de cloro livre no meio líquido.

5.5 CINÉTICA DE DEGRADAÇÃO

Como verificou-se, por meio do Gráfico 2, que não houve diminuição significativa da banda localizada em 319, realizou-se o ajuste da cinética para a degradação neste comprimento de onda. Além disso, este comprimento pode estar associado ao grupo azo, sendo de interesse avaliar sua velocidade de degradação.

Foram testados os ajustes de cinética para ordem zero, primeira e segunda ordem e os respectivos valores de R^2 e p-valor obtidos por meio da análise de regressão linear podem ser visualizados na Tabela 6. Percebe-se que todos os ajustes foram válidos em um intervalo de confiança de 95%, já que os p-valores foram inferiores a 0,05, no entanto, o ajuste para segunda ordem obteve R^2 superior aos demais, evidenciando melhor ajuste.

Tabela 6 - Regressão linear para o ajuste da cinética de ordem zero, primeira e segunda ordem

Ordem	R^2	p-valor	K	Unidade
Zero	0,893	$5,145 \times 10^{-20}$	$-7,388 \times 10^{-5}$	$g.L^{-1}min^{-1}$
Primeira	0,948	$5,043 \times 10^{-26}$	0,006	min^{-1}
Segunda	0,978	$5,127 \times 10^{-33}$	0,561	$L.g^{-1}min^{-1}$

Fonte: autoria própria (2022)

A cinética de segunda ordem é descrita pela equação 14, em que K corresponde a constante de velocidade ($L.g^{-1}.min^{-1}$), t representa o tempo de reação (min), C_0 é a concentração inicial ($g.L^{-1}$) e C é a concentração final ($g.L^{-1}$). Para o ajuste da cinética, realizou-se a regressão linear dos dados onde o intercepto representa o termo $1/C_0$ e o coeficiente angular corresponde a K. Na Tabela 7 encontram-se os coeficientes do modelo linear ajustado.

$$1/C = 1/C_0 + Kt \quad (14)$$

Tabela 7 – Coeficientes do modelo linear para o ajuste de segunda ordem

Parâmetro	Coeficientes	Erro padrão
Intercepto	58,425	0,969
Coeficiente angular	0,561	0,014

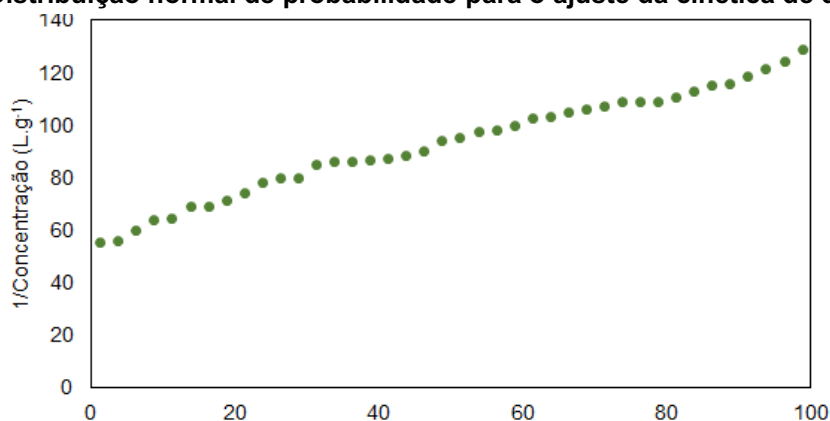
Fonte: autoria própria (2022)

Dessa maneira, a cinética de segunda ordem para a degradação do corante no comprimento de onda de 319 nm é descrita pela equação 15. Percebe-se que K possui um valor baixo, indicando que a degradação ocorre lentamente, para degradar 90% da concentração inicial, ou seja, para atingir a concentração final (C) de 0,0015 $g.L^{-1}$ seriam necessárias em torno de 18 horas de eletrólise.

$$1/C = 58,425 + 0,561t \quad (15)$$

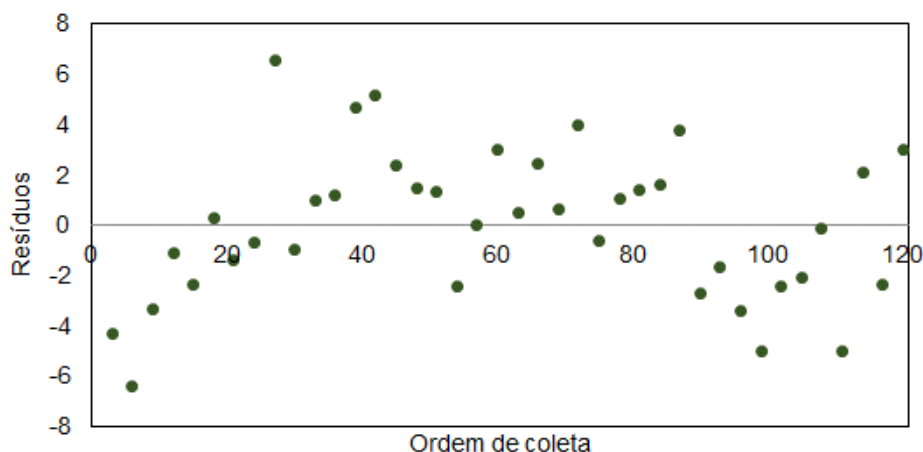
Nos Gráficos 7 e 8 visualizam-se a análise de distribuição normal de probabilidade e a análise de independência dos resíduos, respectivamente. Percebe-se que os dados seguem a distribuição normal de probabilidade, bem como os resíduos possuem comportamento aleatório, evidenciando a validade da análise de regressão.

Gráfico 7 - Distribuição normal de probabilidade para o ajuste da cinética de degradação



Fonte: autoria própria (2022)

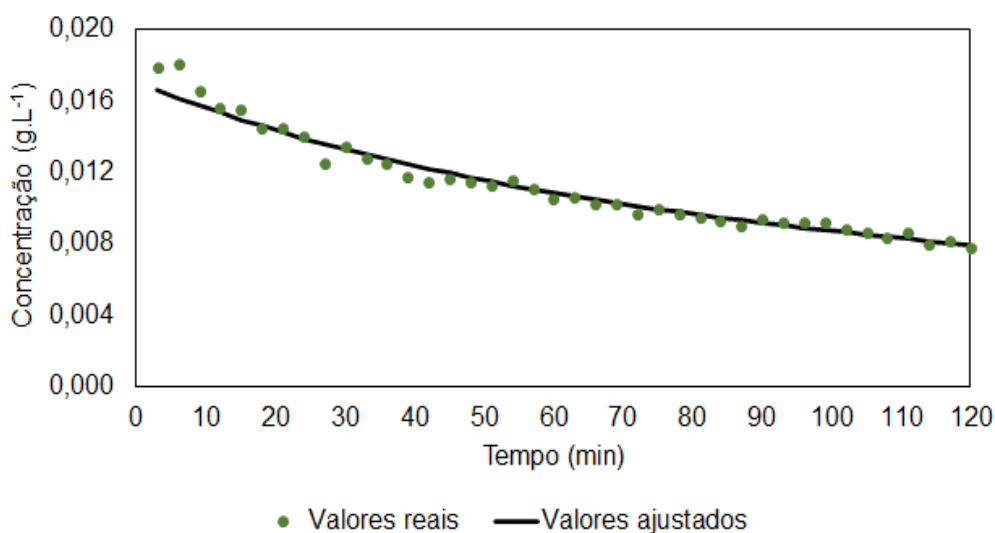
Gráfico 8 - Análise da independência dos resíduos



Fonte: autoria própria (2022)

No Gráfico 9 encontra-se a comparação entre os valores reais obtidos para a concentração e os valores preditos pelo modelo linear. É visível que os valores são próximos, corroborando com o valor de R^2 , indicando que o modelo é válido para explicar a cinética de degradação do corante.

Gráfico 9 - Comparação dos valores reais obtidos com os valores preditos pelo modelo



Fonte: autoria própria (2022)

5.6 TOXICIDADE

Por meio da análise estatística para a degradação em ambos os comprimentos de onda (459 e 609 nm), percebeu-se que o tratamento C obteve o melhor desempenho. Sendo assim os testes de toxicidade foram realizados com a amostra da solução sintética inicial (amostra 1), do tratamento C (amostra 2) realizado

com densidade de corrente elétrica de 20 mA.cm⁻² durante 10 minutos e do teste da cinética (amostra 3) realizado com densidade de corrente elétrica de 20 mA.cm⁻² durante 120 minutos, sendo que a caracterização das amostras pode ser encontrada na Tabela 8.

Tabela 8 - Caracterização das amostras utilizadas para os testes de toxicidade

Amostra	pH	Cloro livre (ppm)
Amostra 1	6,58	-
Amostra 2	6,00	3,5
Amostra 3	6,12	11,4

Fonte: autoria própria (2022)

5.6.1 Ecotoxicidade – Teste com *Daphnia magna*

Os resultados do teste de ecotoxicidade foram realizados em laboratório externo, sendo que os laudos podem ser encontrados no Anexo I. Na Tabela 9 visualiza-se um resumo dos resultados.

Tabela 9 - Toxicidade das amostras para *Daphnia magna*

Amostra	Fator de toxicidade – FT
Amostra 1	2
Amostra 2	64
Amostra 3	128

Fonte: autoria própria (2022)

O fator de toxicidade (FT) representa a menor diluição na qual não há efeitos deletérios agudos aos organismos testes. Sendo assim, quanto maior o FT maior será a diluição em que não há efeitos adversos, conseqüentemente mais tóxicos será a amostra.

Percebe-se que houve um significativo aumento da toxicidade após o tratamento por eletro-oxidação, sendo que a amostra da cinética se apresentou como a mais tóxica. O aumento da toxicidade pode estar ligado a concentração de cloro livre, ou até mesmo a formação de algum subproduto tóxico.

O hipoclorito e ácido hipocloroso (cloro livre), são compostos com propriedades desinfectantes e largamente utilizados para esta finalidade. Sendo assim, é possível que a presença desses compostos tenha impactado na sobrevivência dos neonatos de *Daphnia magna*.

Lumbaue et al. (2016) usaram processos redutivos e fenton para degradar corante reativo, encontrando um aumento na toxicidade após a realização do

processo redutivo e uma significativa redução após a aplicação de fenton. Os autores atribuíram esse aumento da toxicidade a formação de subprodutos tóxicos, como compostos fenólicos ou aromáticos.

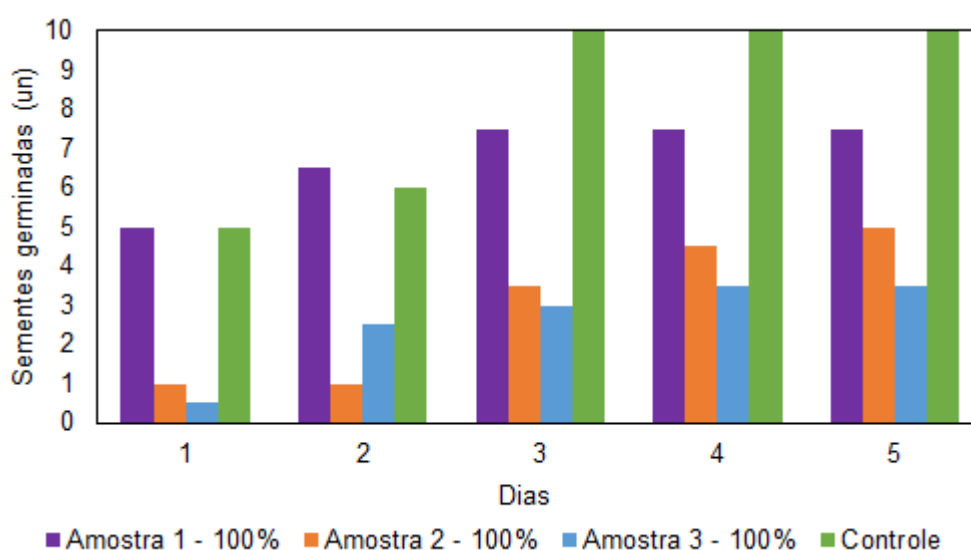
Benguit et al. (2022) trataram lixiviado utilizando eletrocoagulação e eletro-oxidação e visualizaram a formação de cloratos, que apresentam alta toxicidade. Shin et al. (2022) utilizaram eletro-oxidação para remoção matéria orgânica de águas com alta salinidade, sendo que houve a formação de cloratos e percloratos, que foram removidos com a técnica de deionização capacitiva com eletrodos de fluxo.

A formação de subprodutos clorados depende do material do ânodo, sendo que os ativos, como é o caso do grafite, tendem a formar cloro residual, porém, esta forma de cloro pode reagir com compostos orgânicos, formando organoclorados. Este processo depende da densidade de corrente elétrica aplicada e da presença de compostos iônicos e orgânicos (Benguit et al., 2022).

5.6.2 Fitotoxicidade – Teste com *Lactuca sativa*

No Gráfico 10 é possível visualizar a germinação média diária para as amostras da solução inicial (amostra 1), do tratamento C (amostra 2) e do teste da cinética (amostra 3), todas na concentração de 100%. Comparadas ao controle, percebe-se que houve inibição da germinação nas amostras, sendo que esta inibição foi mais severa na amostra do teste da cinética e menos severa na solução inicial.

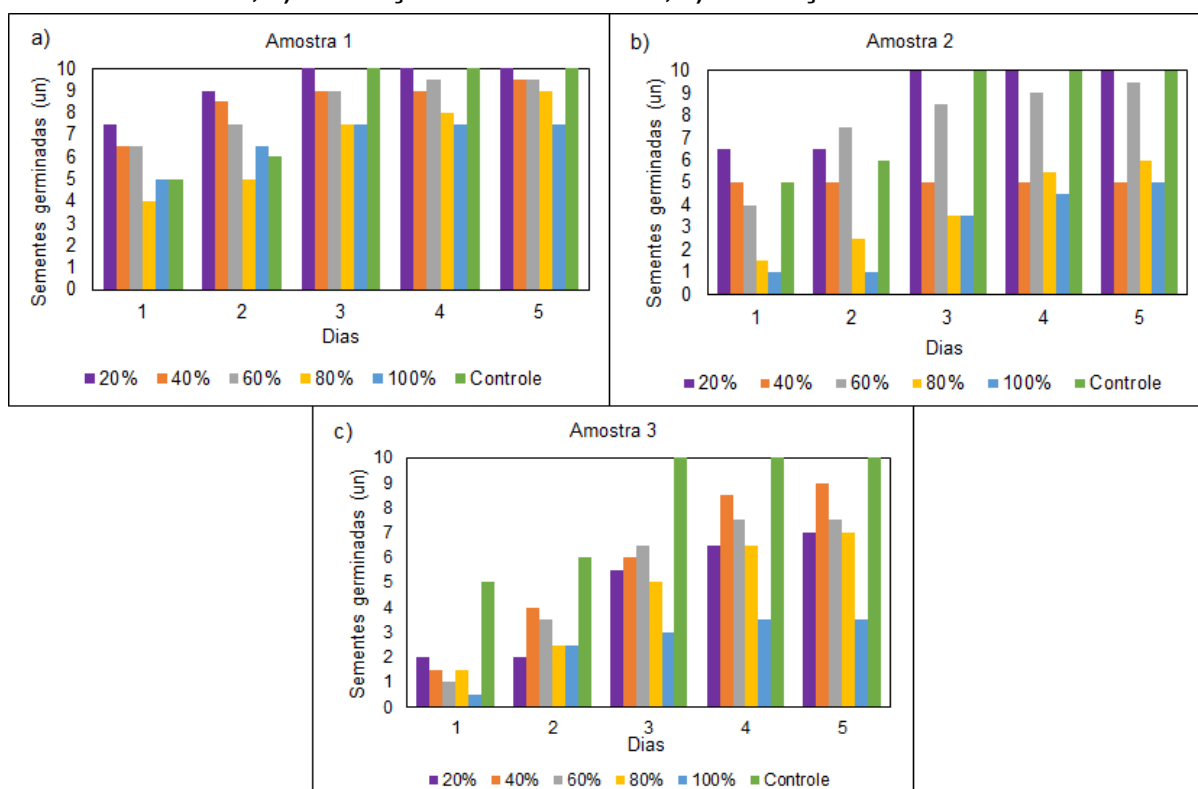
Gráfico 10 - Comparação do tempo de germinação do controle com as amostras concentradas



Fonte: autoria própria (2022)

Com relação à germinação das diluições da solução inicial (Figura 5-a), tratamento C (Figura 5-b) e teste da cinética (Figura 5-c), percebe-se uma tendência geral de diminuição da germinação com o aumento da concentração da diluição. Comparando com a germinação do controle, percebe-se que houve uma diminuição na germinação das amostras avaliadas, apenas na concentração de 20% para a solução inicial e tratamento C houve germinação de todas as sementes.

Figura 5 - Comparação do tempo de germinação do controle com: a) as diluições da solução inicial sintética; b) as diluições do tratamento C; c) as diluições do teste da cinética



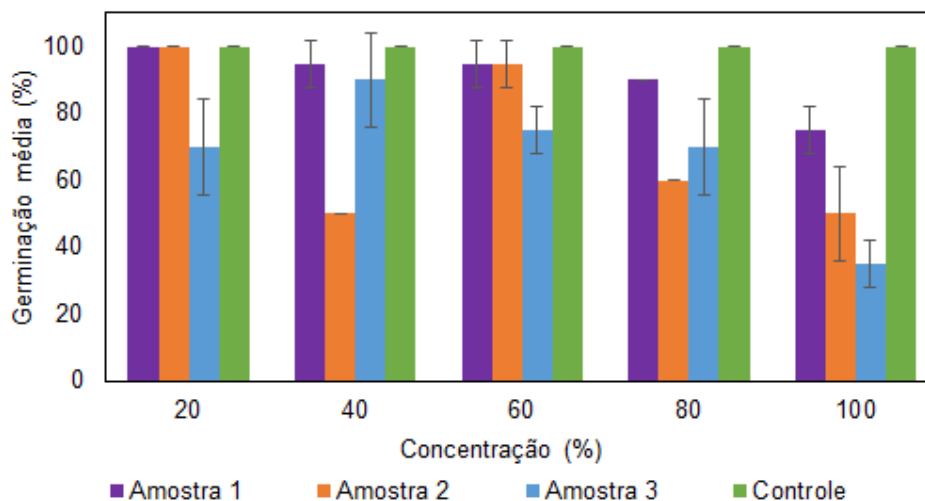
Fonte: autoria própria (2022)

No Gráfico 11 é possível visualizar a germinação média e o desvio padrão para cada amostra nas diferentes diluições testadas após 5 dias em comparação ao controle. Uma das duplicatas da concentração de 40% da amostra do tratamento C (amostra 2) sofreu avarias e não foi possível utilizá-la na análise, sendo assim nesta amostra não foi possível calcular o desvio padrão.

Nota-se que a amostra do teste da cinética apresentou maior variabilidade, já que obteve os maiores desvios padrão. Além disso, na concentração de 20% as amostras da solução inicial e do tratamento C (amostra 2) obtiveram 100% de

germinação, já o teste da cinética (amostra 3) obteve 70%, indicando que há inibição da germinação mesmo em baixa concentração.

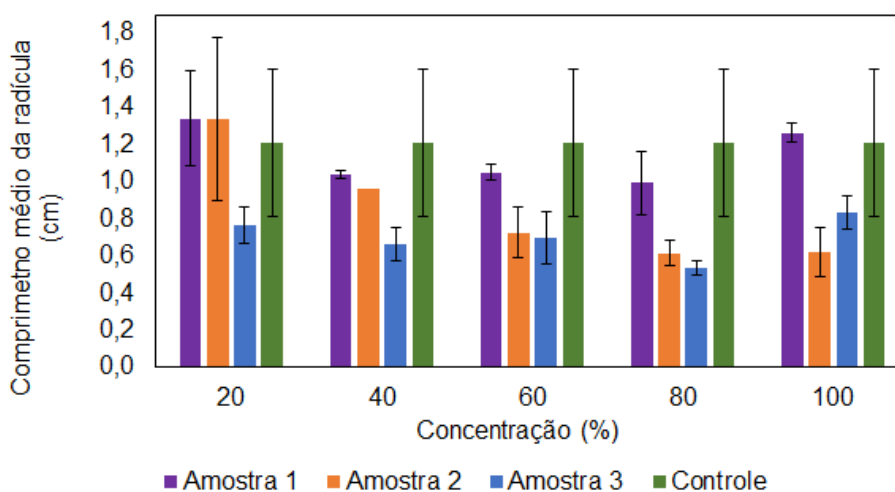
Gráfico 11 - Germinação média e desvio padrão para as diluições avaliadas de cada amostra comparadas ao controle



Fonte: autoria própria (2022)

O comprimento médio das radículas com o respectivo desvio padrão, mensurado para as sementes germinadas em cada amostra, pode ser visualizado no Gráfico 12. Para a solução inicial o comprimento médio variou entre 1,3 e 1,0 cm, para o tratamento C entre 1,3 a 0,6 cm e para o teste da cinética entre 0,8 e 0,5 cm, o comprimento médio do controle foi de 1,2 cm.

Gráfico 12 - Comprimento médio das radículas com desvio padrão para cada concentração das amostras testadas comparadas ao controle



Fonte: autoria própria (2022)

Percebe-se que houve certa diminuição no comprimento médio das radículas nas amostras, sendo que o teste da cinética (amostra 3) obteve os menores comprimentos. A amostra de solução inicial apresentou os comprimentos médios próximo ao controle, para todas as concentrações avaliadas.

O desvio padrão da amostra controle foi superior aos valores obtidos para as amostras avaliadas, com ressalva para a concentração de 20% das amostras da solução inicial (amostra 1) e do tratamento C (amostra 2), que foram muito semelhantes. O comprimento da radícula nessas amostras também foi muito semelhante, isso pode ser um indicativo de inibição do crescimento nas demais amostras.

Como o comprimento médio da radícula e os desvios padrão para as demais concentrações foram inferiores, é provável que houve inibição no ritmo de crescimento, fazendo com todas as sementes apresentassem crescimento lento. No controle houve grande variação nos comprimentos, indicando que cada semente apresentou ritmo de crescimento distinto.

Com os dados de crescimento médio da radícula das amostras e do controle calculou-se o índice de crescimento relativo (ICR) por meio da Equação 11. Na Tabela 10 é possível encontrar os valores ICR para cada amostra e sua respectiva concentração.

Tabela 10 - Valores do índice de crescimento relativo (ICR) para as amostras avaliadas

Concentração	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3
20%	1,11 ^{NA}	1,11 ^{NA}	0,63 ^I
40%	0,86 ^{NA}	0,79 ^I	0,55 ^I
60%	0,87 ^{NA}	0,60 ^I	0,58 ^I
80%	0,82 ^{NA}	0,51 ^I	0,45 ^I
100%	1,04 ^{NA}	0,51 ^I	0,69 ^I

Obs.: NA – não há efeito significativo no crescimento da radícula; I – inibição do crescimento da radícula

Fonte: autoria própria (2022)

Para a solução inicial (amostra 1) fica claro que não houve inibição em nenhuma das concentrações avaliadas, bem como para a concentração de 20% do tratamento C (amostra 2). Isso reforça a hipótese da influência no crescimento da radícula formulada tendo como base os desvios padrão observados.

Assim como o teste da cinética (amostra 3) demonstrou inibir a germinação das sementes, verifica-se que houve inibição do crescimento da radícula. Verifica-se

ainda, que para o tratamento C (amostra 1) apenas a menor concentração não apresentou efeito significativo no crescimento, nas demais houve inibição.

O índice de germinação, que leva em consideração o comprimento médio da radícula e o número de sementes germinadas, foi calculado por meio da Equação 12 e os resultados podem ser observados na Tabela 11. O IG permite uma análise acurada do desenvolvimento da planta, já que leva em conta a germinação e o crescimento da radícula.

Tabela 11 - Valores do índice de germinação (IG) em percentual para as amostras avaliadas

Concentração	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3
20%	110,74 ^{NA}	110,74 ^{NA}	44,35 ^{IL}
40%	81,57 ^{NA}	39,67 ^{IS}	49,46 ^{IL}
60%	82,53 ^{NA}	57,14 ^{IL}	43,39 ^{IL}
80%	73,86 ^{IL}	30,58 ^{IS}	31,22 ^{IS}
100%	78,36 ^{IL}	25,65 ^{IS}	24,23 ^{IS}

Obs.: NA – não há efeito significativo no desenvolvimento; IL – inibição leve; IS – inibição severa do desenvolvimento

Fonte: autoria própria (2022)

Analisando a Tabela 11 percebe-se que apenas as concentrações de 20, 40 e 60% da solução inicial e a concentração de 20% do tratamento C não apresentaram efeito inibidores no desenvolvimento. No teste da cinética todas as concentrações apresentaram algum efeito inibidor.

Destacam-se as concentrações de 80 e 100% da solução inicial que apresentaram percentual de germinação e crescimento médio da radícula superior as demais amostras, e por vezes próximas ao controle, que apresentam inibição leve do desenvolvimento da planta. Isso demonstra que não é ideal avaliar a germinação e o crescimento da radícula de maneira isolada, já que poderia acarretar em resultados equivocados.

Em síntese, percebe-se que a solução inicial apresentou menor fitotoxicidade, seguido pela amostra do tratamento C e por fim o teste da cinética, que se apresentou com maior fitotoxicidade para a *Lactuca sativa*. Esse aumento pode estar associado a presença de hipoclorito e ácido hipocloroso (cloro livre) e a concentração de sais.

Dória et al. (2020) encontrou resultados semelhantes avaliando a oxidação eletroquímica de corante, onde houve aumento da toxicidade após o tratamento, sendo atribuído a presença de compostos orgânicos e de sais. Os autores testaram

diferentes eletrólitos, encontrando que com a utilização de Na_2SO_4 os índices ICR e IG foram melhorados com o aumento da densidade de corrente elétrica.

Analisando os resultados de ecotoxicidade para *Daphnia magna* e fitotoxicidade para *Lactuca sativa* fica evidente que houve um aumento na toxicidade, que pode ter sido provocado pela presença de compostos clorados. Alternativas para minimizar essa toxicidade baseiam-se em substituir o eletrólito por um composto sem cloro, como o sulfato de sódio utilizado por Dória et al. (2020) ou utilizando a técnica de remoção de íons estuada por Shin et al. (2022).

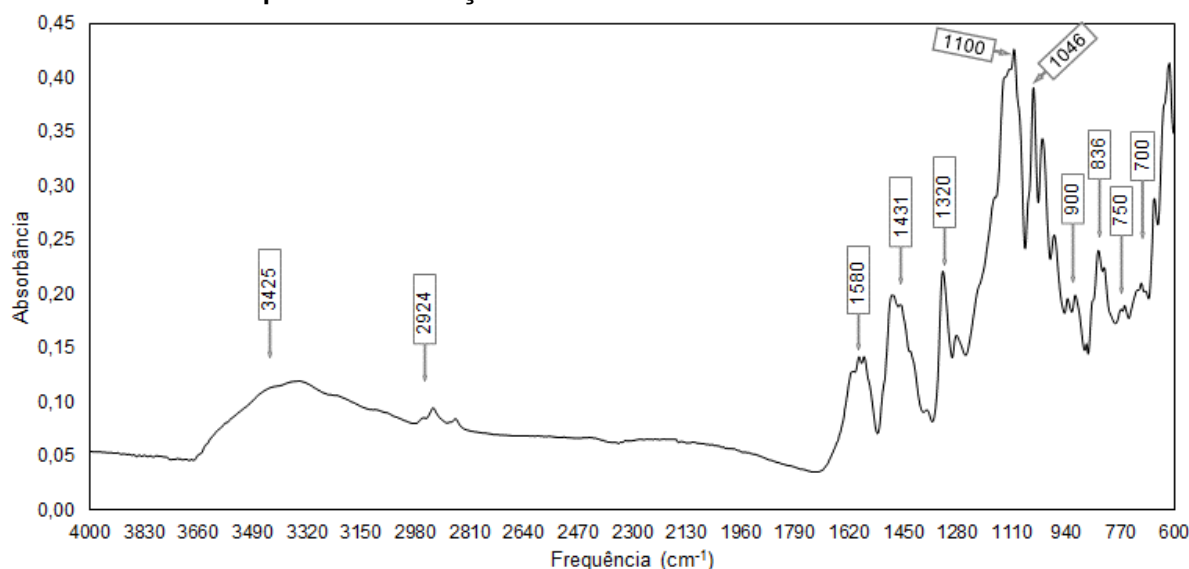
Os resultados da análise de fitotoxicidade coincidiram com os de ecotoxicidade, onde as amostras submetidas a eletro-oxidação apresentaram-se mais tóxicas do que a solução inicial, no entanto, vale ressaltar que essas análises avaliaram apenas os efeitos agudos. Os efeitos a longo prazo devem ser levados em conta, visto que não é possível descartar a ausência de efeito crônico, principalmente da solução inicial, de maneira que é errôneo deduzir que não há necessidade em realizar a degradação e o tratamento adequado do corante antes de descartá-lo no ambiente.

Além da toxicidade, a solução inicial apresenta coloração, que pode interferir no equilíbrio do ecossistema aquático. A presença de cor na água interfere na fotossíntese realizada pelas algas, que são a base da cadeia alimentar aquática, já que impede a passagem da luz.

5.7 ESPECTROS DE ABSORÇÃO NO INFRAVERMELHO

Buscando caracterizar com mais precisão o corante utilizado realizou-se uma análise de absorção na região do infravermelho, sendo que no Gráfico 13 é possível visualizar o espectro resultante. Certos grupos funcionais apresentam bandas de absorção características na região do infravermelho, permitindo sua identificação.

Ali et al. (2022) avaliou o espectro infravermelho do corante azo Acid Orange 7 e identificou alguns grupos funcionais, que embora sejam de outro corante, se aplicam ao Acid Black 210 Na. Os autores atribuíram a banda em 3425 cm^{-1} a presença de N-H de aminas e O-H de álcoois, a banda em 2924 cm^{-1} pode ser atribuída a vibração de O-H, o grupo azo pode ser representado pela banda em 1431 cm^{-1} e a banda em 1046 cm^{-1} indica a presença de S=O na molécula.

Gráfico 13 - Espectro de absorção no infravermelho do corante Acid Black 210 Na

Fonte: autoria própria (2022)

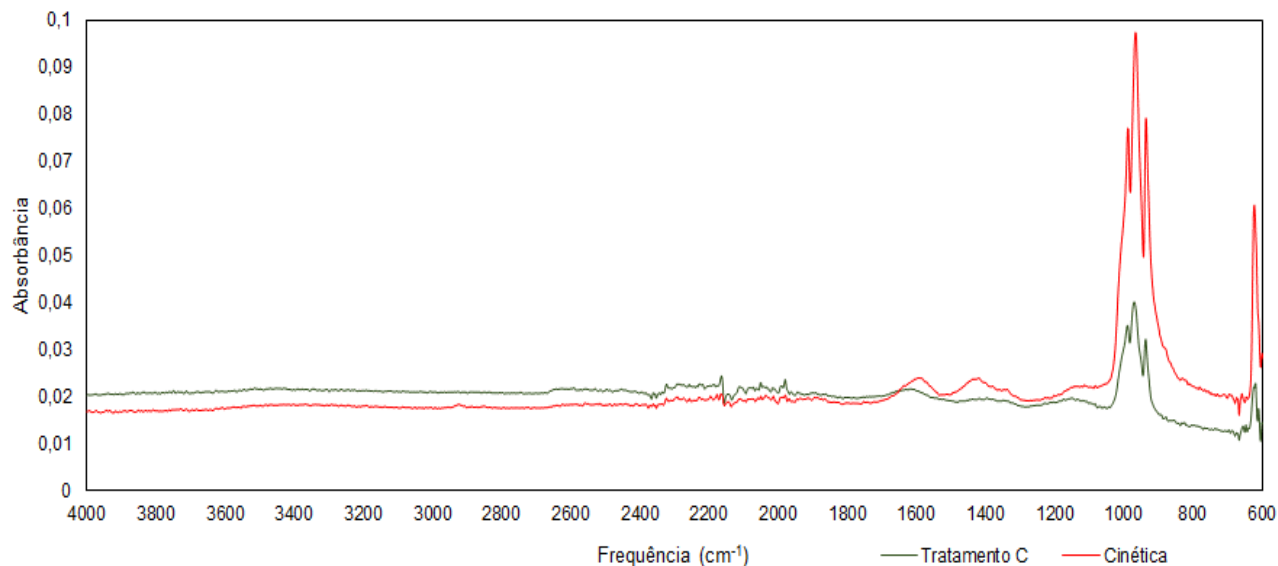
Por meio de tabelas específicas para identificação de compostos (Anexo II) foi possível identificar outras bandas visualizadas. Em 1580 cm^{-1} visualiza-se uma banda que pode estar relacionada a presença de C=C de compostos aromáticos, além de ser a mesma região de absorção do grupo amino ($-\text{NH}_2$), a banda existente em 1320 cm^{-1} pode ser atribuída a ligação C-N de aromáticos, em 1100 cm^{-1} há uma banda que está relacionada a ligação C-O de álcoois ou fenóis, por fim, as bandas localizadas na região de $900\text{ a }700\text{ cm}^{-1}$ estão associadas aos anéis aromáticos.

Com o intuito de identificar o composto formado após a eletro-oxidação, realizou-se a análise do espectro infravermelho para a amostra do tratamento C e do teste da cinética, que podem ser visualizados no Gráfico 14. Percebe-se que houve uma considerável alteração se comparados ao espectro do corante, além disso, os espectros encontrados de ambas as amostras apresentam bandas idênticas, indicam a formação do mesmo composto, em maior concentração na amostra do teste da cinética, já que as bandas possuem mais intensidade.

Por meio da tabela de identificação de compostos orgânicos verifica-se que a banda na região de 600 cm^{-1} indica a presença de cloro, já as bandas na região de 900 cm^{-1} podem indicar a presença de cadeias com dupla ligação entre carbonos. Por outro lado, comparando os espectros obtidos com o espectro do composto clorato de

sódio disponível em bases de dados como o visualizado na Figura 6, percebe-se grande semelhança entre eles.

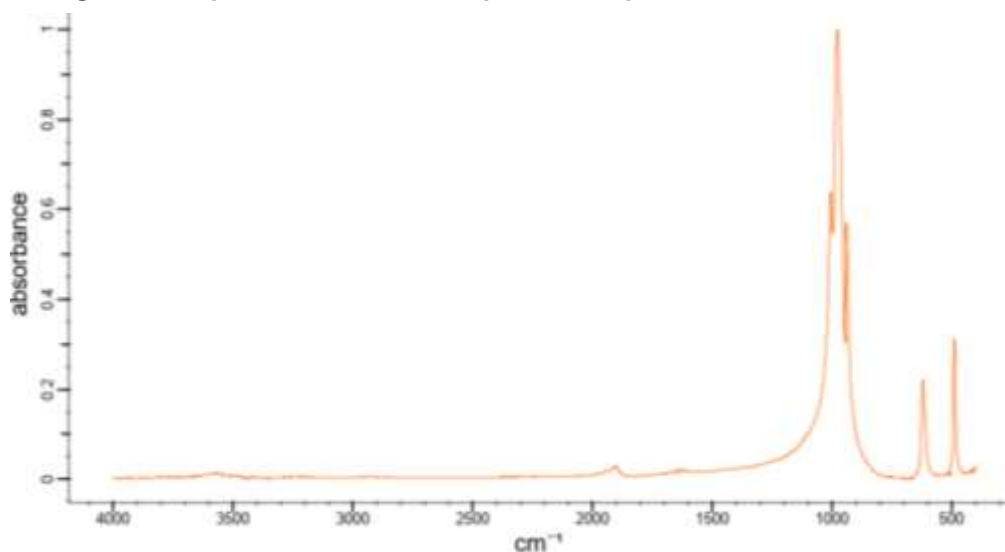
Gráfico 14 - Espectros das amostras após a aplicação da eletro-oxidação



Fonte: autoria própria (2022)

A existência de bandas de pequena intensidade visualizadas na região entre 1200 e 1600 cm^{-1} nos espectros das amostras, que não são visualizadas no espectro do clorato de sódio, podem estar relacionadas a presença de compostos secundários formados, porém em pequenas concentrações. Benguit et al. (2022) e Shin et al. (2022) reportaram a formação de cloratos durante processos eletroquímicos, sendo mais uma evidência da formação deste composto.

Figura 6 - Espectro infravermelho para o composto clorato de sódio



Fonte: SpectraBase (2022)

É importante ressaltar que para identificar com maior precisão o composto formado, devem-se realizar análises mais específicas, como a cromatografia. No entanto, a presença de cloro pode ter conferido a característica tóxica após a eletro-oxidação, além disso o clorato de sódio é utilizado como herbicida e pode estar relacionado a toxicidade das amostras.

Analisando os espectros infravermelho das amostras após o tratamento, verifica-se que não houve formação de subprodutos aromáticos característicos do corante, como a 4-nitroanilina e ácido 4-aminobenzeno sulfônico (Rocha et al., 2017). Isso confirma a capacidade da eletro-oxidação em degradar o corante, de maneira que a formação de compostos clorados pode ser evitada utilizando eletrólitos que não possuem cloro em sua composição.

5.8 CUSTO OPERACIONAL

O custo operacional devido ao consumo de energia elétrica foi calculado por meio da Equação 13, sendo que se utilizou a média entre a tensão inicial e final de cada tratamento. Na Tabela 12 visualiza-se o custo médio das repetições para cada tratamento com o respectivo desvio padrão.

Tabela 12 - Custo operacional devido ao consumo de energia elétrica para cada tratamento

Tratamento	Custo médio (R\$.m ⁻³)
A	7,46 ± 0,13
B	47,58 ± 0,69
C	117,12 ± 1,28
D	243,42 ± 2,21

Fonte: autoria própria (2022)

Considerou-se a tarifa de energia elétrica de 25,40 R\$.kWh⁻¹, que é aplicada para indústrias (COPEL, 2022). Como já era esperado, houve um aumento gradativo no custo com energia elétrica do tratamento A para o D que está relacionado com o aumento da densidade de corrente elétrica aplicada.

Como já foi mencionado, o tratamento C é o mais indicado já que foi estatisticamente semelhante ao D e resultaria em menor consumo de energia elétrica, impactando no custo operacional. Percebe-se que o custo do tratamento C foi cerca de 52% inferior ao do tratamento D, sendo que para minimizar ainda mais o custo com energia elétrica é possível optar pela utilização de fontes alternativas, como a energia solar.

Com relação ao custo do eletrodo de grafite, o preço médio de aquisição de cada peça, nas dimensões de 10 cm de altura e 5 cm de largura com espessura de 3 mm, é R\$ 53,00, totalizando R\$ 106,00 para o cátodo e o ânodo. No entanto, por se tratar de eletrodos inertes e como não foi avaliada a vida útil destes, optou-se por não incluir o valor no custo operacional.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Analisando-se os resultados percebe-se que a eletro-oxidação é capaz de degradar o corante Acid Black 210 Na, uma vez que foi possível obter degradações em torno de 86% e 95% nos comprimentos de onda de 459 e 609 nm, respectivamente, no tratamento D.

Por meio da análise estatística, concluiu-se que o tratamento C é o mais indicado para o tratamento, já que obteve degradações de 79,69% e 91,90% para os comprimentos de onda de 459 e 609 nm, respectivamente, e é estatisticamente semelhante ao tratamento D. Este tratamento foi realizado com densidade de corrente elétrica de 20 mA.cm^{-2} , resultando em um custo operacional em torno de 52% menor do que o tratamento D, que foi realizado com 30 mA.cm^{-2} .

A concentração de cloro livre nos tratamentos variou entre 0,57 e 7,33 ppm, enquanto que o pH permaneceu na faixa de 4,85 e 5,37. Concluiu-se que em meio ácido o potencial de oxidação do cloro é favorecido, devido à presença majoritária de ácido hipocloroso. O tratamento C obteve concentração de cloro livre de 5,03 ppm e pH de 5,33.

Por meio do ajuste da cinética evidenciou-se que a degradação no comprimento de onda de 319 nm segue o modelo de segunda ordem e ocorre lentamente. Com isso, é possível pressupor que remoção de cor representada pela degradação das bandas de 459 e 609 nm não é suficiente para evidenciar a degradação completa do corante, uma vez que ainda se verifica a presença de absorção no comprimento de onda de 319 nm.

Por meio das análises de toxicidade, percebeu-se que houve aumento da ecotoxicidade e da fitotoxicidade após a realização da eletro-oxidação, devida provavelmente a presença de compostos clorados. Porém, isso não deve ser utilizado como argumento para não realizar a degradação e o tratamento adequado do corante, visto que não se avaliou a toxicidade crônica do composto.

Embora tenha ocorrido aumento da toxicidade, percebe-se que a eletro-oxidação foi eficiente para realizar a degradação do corante, já que não se verificou a formação de subprodutos aromáticos. No entanto, ainda são necessários ajustes operacionais, como a substituição do eletrólito para evitar a formação de compostos clorados tóxicos.

REFERÊNCIAS

- ABDEL-AZIZ, M. H.; BASSYOUNI, M.; ZOROMBA, M. S.; ALSHEHRI, A. A. Removal of Dyes from Waste Solutions by Anodic Oxidation on an Array of Horizontal Graphite Rods Anodes. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 58, n. 2, p. 1004–1018, 2018. American Chemical Society. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acs.iecr.8b05291>>. Acesso em: 27/7/2021.
- ALCOCER, S.; PICOS, A.; URIBE, A. R.; PÉREZ, T.; PERALTA-HERNÁNDEZ, J. M. Comparative study for degradation of industrial dyes by electrochemical advanced oxidation processes with BDD anode in a laboratory stirred tank reactor. **Chemosphere**, v. 205, p. 682–689, 2018. Pergamon. Disponível em: <doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2018.04.155>. Acesso em: 4/11/2021.
- ALI, S. S.; AL-TOHAMY, R.; SUN, J. Performance of *Meyerozyma caribbica* as a novel manganese peroxidase-producing yeast inhabiting wood-feeding termite gut symbionts for azo dye decolorization and detoxification. **Science of The Total Environment**, v. 806, p. 150665, 2022. Elsevier. Disponível em: <doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2021.150665>. Acesso em: 10/1/2022.
- AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION; AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION; WATER ENVIRONMENT FEDERATION. **Standard Methods**. 2013.
- ASFAHA, Y. G.; TEKILE, A. K.; ZEWGE, F. Hybrid process of electrocoagulation and electrooxidation system for wastewater treatment: A review. **Cleaner Engineering and Technology**, v. 4, p. 100261, 2021. Elsevier. Disponível em: <doi.org/10.1016/J.CLET.2021.100261>. Acesso em: 20/10/2021.
- BENGUIT, A.; TIWARI, B.; DROGUI, P.; LANDRY, D. Tertiary treatment of a mixture of composting and landfill leachates using electrochemical processes. **Chemosphere**, v. 292, p. 133379, 2022. Pergamon. Disponível em: <doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2021.133379>. Acesso em: 4/1/2022.
- BRÜSCHWEILER, B. J.; KÜNG, S.; BÜRGI, D.; MURALT, L.; NYFELER, E. Identification of non-regulated aromatic amines of toxicological concern which can be cleaved from azo dyes used in clothing textiles. **Regulatory Toxicology and Pharmacology**, v. 69, n. 2, p. 263–272, 2014. Academic Press. Disponível em: <doi.org/10.1016/J.YRTPH.2014.04.011>. Acesso em: 31/8/2021.
- CARVALHO, C. B. DE; FRANCO, M. E. DE; SOUZA, F. S.; FÉRIS, L. A. Degradation of Acid Black 210 by advanced oxidative processes: O₃ and O₃/UV. **Ozone: Science and Engineering**, v. 40, n. 5, p. 372–376, 2018. Taylor and Francis Inc. Disponível em: <<https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/01919512.2018.1435258>>. Acesso em: 13/4/2021.
- CESARO, A.; BELGIORNO, V.; GUIDA, M. Compost from organic solid waste: Quality assessment and European regulations for its sustainable use. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 94, p. 72–79, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.resconrec.2014.11.003>>. Acesso em: 24/1/2022.

COPEL, C. P. DE E. Taxas e Tarifas. Disponível em: <<https://www.copel.com/hpcweb/copel-distribuicao/taxas-tarifas/?menu2>>. Acesso em: 4/1/2022.

COSTA, C. R.; MONTILLA, F.; MORALLÓN, E.; OLIVI, P. Electrochemical oxidation of acid black 210 dye on the boron-doped diamond electrode in the presence of phosphate ions: Effect of current density, pH, and chloride ions. **Electrochimica Acta**, p. 7048–7055, 2009. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2009.07.027>>. Acesso em: 13/4/2021.

CRUZ, D. R. S.; JESUS, G. K. DE; SANTOS, C. A.; et al. Magnetic nanostructured material as heterogeneous catalyst for degradation of AB210 dye in tannery wastewater by electro-Fenton process. **Chemosphere**, v. 280, p. 130675, 2021. Pergamon. Disponível em: <doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2021.130675>. Acesso em: 11/11/2021.

DEWIL, R.; MANTZAVINOS, D.; POULIOS, I.; RODRIGO, M. A. New perspectives for Advanced Oxidation Processes. **Journal of Environmental Management**, v. 195, p. 93–99, 2017. Academic Press. Disponível em: <doi.org/10.1016/J.JENVMAN.2017.04.010>. Acesso em: 2/11/2021.

DÓRIA, A. R.; PUPO, M.; SANTOS, G. DE O. S.; et al. Electrochemical oxidation of indanthrene blue dye in a filter-press flow reactor and toxicity analyses with *Raphidocelis subcapitata* and *Lactuca sativa*. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 198, p. 110659, 2020. Academic Press. Disponível em: <doi.org/10.1016/J.ECOENV.2020.110659>. Acesso em: 29/12/2021.

ECHA, E. C. A. **Proposal for Harmonised Classification and Labelling - Acid Black 210 Na**. Roma, 2016. Disponível em: <<https://echa.europa.eu/documents/10162/9b667654-c39d-6199-ca91-a7a408ba6352>>. Acesso em 08/09/2021

EU ECOLABEL. **TEXTILE PRODUCTS USER MANUAL**. 2015 Disponível em: <https://ec.europa.eu/environment/ecolabel/documents/User_manual_textile.pdf>. Acesso em 25/08/2021.

JAIN, P.; RAGHAV, S.; KUMAR, D. Advanced Oxidation Technologies for the Treatment of Wastewater. **Applied Water Science**. v. 2, p.469–484, 2021. John Wiley & Sons, Ltd. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/9781119725282.ch14>>. Acesso em: 4/11/2021.

JIANG, Y.; ZHAO, H.; LIANG, J.; et al. Anodic oxidation for the degradation of organic pollutants: Anode materials, operating conditions and mechanisms. A mini review. **Electrochemistry Communications**, 1. fev. 2021. Elsevier Inc. Disponível em: <doi.org/10.1016/j.elecom.2020.106912>. Acesso em: 10/7/2021.

KRISHNAN, S.; RAWINDRAN, H.; SINNATHAMBI, C. M.; LIM, J. W. Comparison of various advanced oxidation processes used in remediation of industrial wastewater laden with recalcitrant pollutants. IOP Conference Series: Materials Science and

Engineering. **Anais...** . v. 206, p.012089, 2017. Disponível em: <<https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1757-899X/206/1/012089>>. Acesso em: 24/1/2022.

KUMAR, V.; SINGH, K.; SHAH, M. P. Advanced oxidation processes for complex wastewater treatment. **Advanced Oxidation Processes for Effluent Treatment Plants**. p.1–31, 2021. Elsevier. Disponível em: <doi.org/10.1016/b978-0-12-821011-6.00001-3>. Acesso em: 10/7/2021.

LEE, K. G.; JANG, H.; SHIBAMOTO, T. Formation of carcinogenic 4(5)-methylimidazole in caramel model systems: A role of sulphite. **Food Chemistry**, v. 136, n. 3–4, p. 1165–1168, 2013. Elsevier. Disponível em: <doi.org/10.1016/J.FOODCHEM.2012.09.025>. Acesso em: 14/2/2022.

LI, M.; LI, J.-T.; SUN, H.-W. Sonochemical decolorization of acid black 210 in the presence of exfoliated graphite. **Ultrasonics Sonochemistry**, p. 37–42, 2008. Disponível em: <doi.org/10.1016/j.ultsonch.2007.01.004>. Acesso em: 13/4/2021.

LI, R.; LI, T.; WAN, Y.; et al. Efficient decolorization of azo dye wastewater with polyaniline/graphene modified anode in microbial electrochemical systems. **Journal of Hazardous Materials**, v. 421, p. 126740, 2022. Elsevier. Disponível em: <doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2021.126740>. Acesso em: 27/10/2021.

LI, W.; SHIH, Y. J.; CARRETERO, D. S.; HUANG, C. P. The electrochemical oxidation of chloride on Pt-Ni-Co-G electrodes and its application in in-situ disinfection of water. **Chemical Engineering Journal**, v. 428, p. 132069, 2022. Elsevier. Disponível em: <doi.org/10.1016/J.CEJ.2021.132069>. Acesso em: 18/10/2021.

LUMBAQUE, E. C.; GOMES, M. F.; CARVALHO, V. DA S.; FREITAS, A. M. DE; TIBURTIUS, E. R. L. Degradation and ecotoxicity of dye Reactive Black 5 after reductive-oxidative process. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 24, n. 7, p. 6126–6134, 2016. Springer. Disponível em: <[doi.org/doi.org/10.1016/J.ECOENV.2011.09.019](https://doi.org/10.1016/J.ECOENV.2011.09.019)>. Acesso em: 29/12/2021.

MARTÍNEZ-HUITLE, C. A.; RODRIGO, M. A.; SIRÉS, I.; SCIALDONE, O. Single and Coupled Electrochemical Processes and Reactors for the Abatement of Organic Water Pollutants: A Critical Review. **Chemical Reviews**, v. 115, n. 24, p. 13362–13407, 2015. Disponível em: <doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00361>. Acesso em: 12/11/2021.

MEDRANO-RODRÍGUEZ, F.; PICOS-BENÍTEZ, A.; BRILLAS, E.; et al. Electrochemical advanced oxidation discoloration and removal of three brown diazo dyes used in the tannery industry. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 873, p. 114360, 2020. Elsevier B.V. Disponível em: <doi.org/10.1016/j.jelechem.2020.114360>. Acesso em: 8/7/2021.

MIKLOS, D. B.; REMY, C.; JEKEL, M.; et al. Evaluation of advanced oxidation processes for water and wastewater treatment – A critical review. **Water Research**, v. 139, p. 118–131, 2018. Pergamon. Disponível em: <doi.org/10.1016/J.WATRES.2018.03.042>. Acesso em: 2/11/2021.

MITTERSTEINER, M.; BARBIERI, M. R.; COLZANI, J.; SCHARF, D. R.; DE JESUS, P. C. Relationship between structure and catalyst effect in the degradation kinetics of reactive dyes with hydrogen peroxide: UV-light versus sodium hydroxide. **Journal of Molecular Liquids**, v. 299, p. 112171, 2020. Elsevier. Disponível em: <doi.org/10.1016/J.MOLLIQ.2019.112171>. Acesso em: 17/8/2021.

MOHAN, S. V.; RAO, N. C.; SARMA, P. N. Simulated acid azo dye (Acid black 210) wastewater treatment by periodic discontinuous batch mode operation under anoxic–aerobic–anoxic microenvironment conditions. **Ecological Engineering**, v. 31, n. 4, p. 242–250, 2007. Elsevier. Disponível em: <doi.org/10.1016/J.ECOLENG.2007.07.003>. Acesso em: 15/2/2022.

MONTEIRO, M. K. S.; MONTEIRO, M. M. S.; HENRIQUE, A. M. DE M.; et al. A review on the electrochemical production of chlorine dioxide from chlorates and hydrogen peroxide. **Current Opinion in Electrochemistry**, 1. jun. 2021. Elsevier B.V. Disponível em: <doi.org/10.1016/j.coelec.2020.100685>. Acesso em: 12/7/2021.

NIDHEESH, P. V.; ZHOU, M.; OTURAN, M. A. An overview on the removal of synthetic dyes from water by electrochemical advanced oxidation processes. **Chemosphere**, v. 197, p. 210–227, 2018. Pergamon. Disponível em: <doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2017.12.195>. Acesso em: 4/11/2021.

ROCHA, O. P.; CESILA, C. A.; CHRISTOVAM, E. M.; et al. Ecotoxicological risk assessment of the “Acid Black 210” dye. **Toxicology**, v. 376, p. 113–119, 2017. Elsevier Ireland Ltd. Disponível em: <doi.org/10.1016/j.tox.2016.04.002>. Acesso em: 8/4/2021.

SAMSAMI, S.; MOHAMADI, M.; SARRAFZADEH, M. H.; RENE, E. R.; FIROOZBAHR, M. Recent advances in the treatment of dye-containing wastewater from textile industries: Overview and perspectives. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 143, p. 138–163, 2020. Elsevier. Disponível em: <doi.org/10.1016/J.PSEP.2020.05.034>. Acesso em: 12/8/2021.

SÄRKKÄ, H.; SILLANPÄÄ, M. Electrooxidation treatment of pulp and paper mill circulating waters and wastewaters. **Advanced Water Treatment: Electrochemical Methods**. p.311–362, 2020. Elsevier Inc. Disponível em: <doi.org/10.1016/B978-0-12-819227-6.00005-X>. Acesso em: 12/11/2021.

SELVARAJ, V.; SWARNA KARTHIKA, T.; MANSIYA, C.; ALAGAR, M. An over review on recently developed techniques, mechanisms and intermediate involved in the advanced azo dye degradation for industrial applications. **Journal of Molecular Structure**, v. 1224, p. 129195, 2021. Elsevier B.V. Disponível em: <doi.org/10.1016/j.molstruc.2020.129195>. Acesso em: 25/2/2021.

SHAH, M. P. Azo dye removal technologies. (M. Kuddus, Org.) **Austin Journal of Biotechnology & Bioengineering**, v. 5, n. 1, 2018. New York: Nova Science Publishers, Inc. Disponível em: <https://austinpublishinggroup.com/biotechnology-bioengineering/fulltext/ajbtbe-v5-id1090.php>. Acesso em: 1/11/2021.

SHAH, M. P. Bioremediation of azo dye. **Microbial Wastewater Treatment**. p.103–

126, 2019. Elsevier. Disponível em: <doi.org/10.1016/B978-0-12-816809-7.00006-3>. Acesso em: 12/11/2021.

SHIN, Y.-U.; LIM, J.; HONG, S. Integrating electrochemical oxidation and flow-electrode capacitive deionization for enhanced organic degradation and perchlorate removal in high salinity waters. **Separation and Purification Technology**, v. 285, p. 120335, 2022. Elsevier. Disponível em: <doi.org/10.1016/J.SEPPUR.2021.120335>. Acesso em: 4/1/2022.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. **Princípios de análise instrumental**. 5º ed. Porto Alegre: Bookman, 2002.

SPECTRABASE. Sodium chlorate - FTIR - Spectrum . Disponível em: <<https://spectrabase.com/spectrum/6LcfHvq92r6>>. Acesso em: 11/1/2022.

TKACZYK, A.; MITROWSKA, K.; POSYNIAK, A. Synthetic organic dyes as contaminants of the aquatic environment and their implications for ecosystems: A review. **Science of the Total Environment**, 15. maio 2020. Elsevier B.V. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.137222>>. Acesso em: 1/3/2021.

TUFAIL, A.; PRICE, W. E.; HAI, F. I. A critical review on advanced oxidation processes for the removal of trace organic contaminants: A voyage from individual to integrated processes. **Chemosphere**, v. 260, p. 127460, 2020. Pergamon. Disponível em: <doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2020.127460>. Acesso em: 4/11/2021.

WANG, J.; WANG, S. Toxicity changes of wastewater during various advanced oxidation processes treatment: An overview. **Journal of Cleaner Production**, v. 315, p. 128202, 2021. Elsevier. Disponível em: <doi.org/10.1016/J.JCLEPRO.2021.128202>. Acesso em: 4/11/2021.

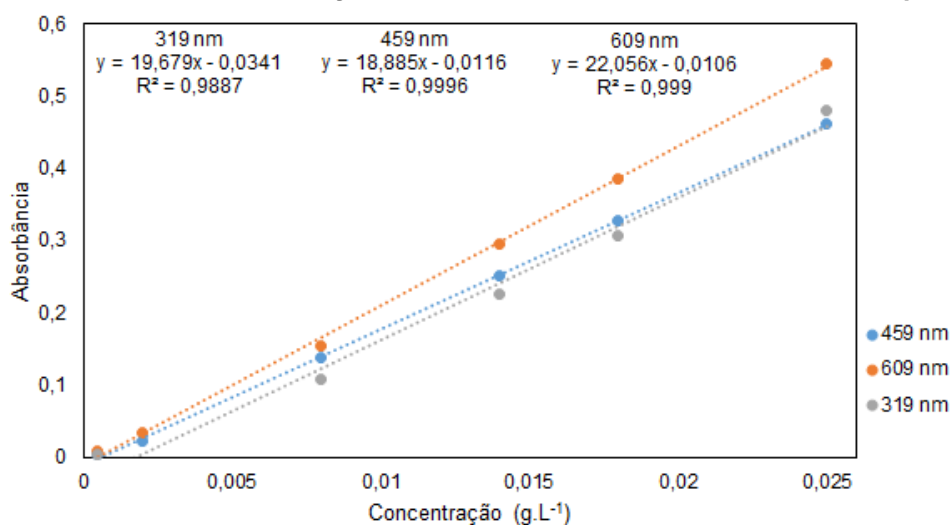
WU, Z.; DONG, J.; YAO, Y.; YANG, Y.; WEI, F. Continuous flowing electrocoagulation reactor for efficient removal of azo dyes: Kinetic and isotherm studies of adsorption. **Environmental Technology & Innovation**, v. 22, p. 101448, 2021. Elsevier. Disponível em: <doi.org/10.1016/J.ETI.2021.101448>. Acesso em: 10/8/2021.

YOUNG, B. J.; RIERA, N. I.; BEILY, M. E.; et al. Toxicity of the effluent from an anaerobic bioreactor treating cereal residues on *Lactuca sativa*. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 76, n. 1, p. 182–186, 2012. Academic Press. Disponível em: <doi.org/10.1016/J.ECOENV.2011.09.019>. Acesso em: 29/12/2021.

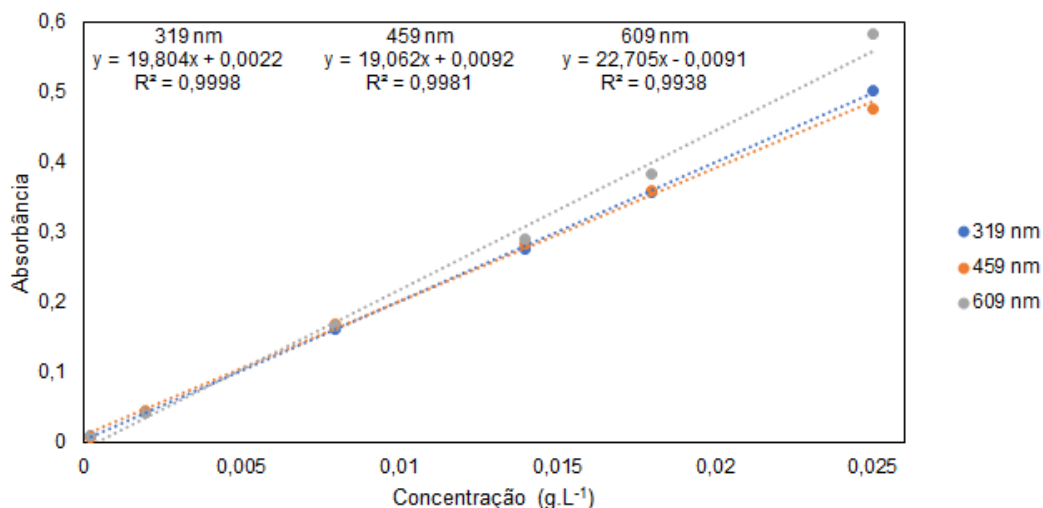
ZHRIM, A. Y.; TIZAOU, C.; HILAL, N. Evaluation of several commercial synthetic polymers as flocculant aids for removal of highly concentrated C.I. Acid Black 210 dye. **Journal of Hazardous Materials**, v. 182, n. 1–3, p. 624–630, 2010. Elsevier. Disponível em: <doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2010.06.077>. Acesso em: 14/2/2022.

ZHANG, C.; CHEN, H.; XUE, G.; et al. A critical review of the aniline transformation fate in azo dye wastewater treatment. **Journal of Cleaner Production**, v. 321, p. 128971, 2021. Elsevier. Disponível em: <doi.org/10.1016/J.JCLEPRO.2021.128971>. Acesso em: 18/10/2021.

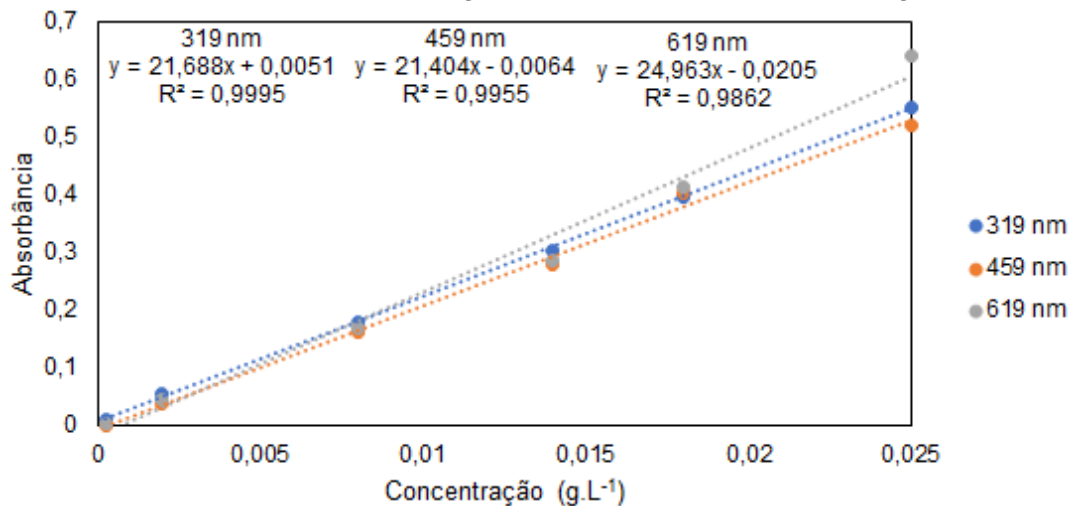
APÊNDICE I – CURVAS DE CALIBRAÇÃO UTILIZADAS

Gráfico 15 - Curvas de calibração utilizadas nos testes do delineamento experimental

Fonte: autoria própria (2022)

Gráfico 16- Curvas de calibração utilizadas nos ensaios da avaliação da cinética

Fonte: autoria própria (2022)

Gráfico 17- Curvas de calibração utilizadas nos testes de validação

Fonte: autoria própria (2022)

ANEXO I – LAUDOS DAS ANÁLISES DE ECOTOXICIDADE

Data de Publicação: 06/12/2021 15:37

Identificação Conta	
Cliente: Flávia Manente da Silva	CNPJ/CPF:
Endereço:	Telefone:

ID: 351495 - Nº da Amostra: 51875-1/2021.0 - Amostra corante 01	
Tipo de Amostra: Produto	
Data Coleta: 19/11/2021 00:00	Data Recebimento: 24/11/2021 08:59

Resultados Analíticos						
Análise	Resultado	LD	LQ	Incerteza	Referência	Data Análise
Ecotoxicidade Aguda com Daphnia magna - FT	2	-	-	-	ABNT NBR 12713	01/12/21

Opiniões e Interpretações
As opiniões e interpretações não fazem parte do escopo de acreditação deste laboratório.

Características: Ensaio Ecotoxicológicos
Características: Transparente, verde escuro e com partículas pH: 6,5 Salinidade: 1‰ Estocagem: Congelada

Interpretações

Notas

Legenda:

SMEWW: Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 23ª edição: 2017

EPA: Environmental Protection Agency

WHO: Guidelines for Environmental Surveillance of Poliovirus Circulation

ISO: International Organization for Standardization

CETESB: Companhia Ambiental do Estado de São Paulo

ABNT: Associação Brasileira de Normas Técnicas

AOAC: Association of Analytical Communities

OECD: Guideline for Testing of Chemicals

LD: Limite de Detecção

LQ: Limite de Quantificação

- O Laboratório Beckhauser & Barros mantém rigorosos registros e controles de qualidade analítica e poderá disponibilizar tais informações sob consulta;
- Os resultados referem-se tão somente às características das respectivas amostras analisadas e não substituem ou invalidam resultados de amostras coletadas anteriormente;
- É expressamente proibida a reprodução parcial deste documento;
- As opiniões e interpretações não fazem parte do escopo de acreditação deste laboratório;
- LABORATÓRIO RECONHECIDO PELO IMA - CERTIDÃO DE RECONHECIMENTO DE LABORATÓRIO N° 3757/2020
- Coleta realizada pelo Contratante. Os dados fornecidos pelo contratante podem afetar a validade dos resultados de ensaio;
- Regra de decisão: A(s) Incerteza(s) expressada(s) nos relatórios, não são consideradas na conclusão/declaração da conformidade a uma especificação ou norma, ficando a critério do cliente e/ou parte interessada a aplicabilidade, ou não das incertezas informadas.

Bruna Lombardi
Bruna Lombardi
Química - Supervisora Técnica
CRQ - 13.101.032
Laboratório Beckhauser e Barros

Almiria Beckhauser
Almiria Beckhauser
MSc. Eng^a Química
CRQ - 133.008.60

Chave de Validação: 000359812a904e048f5285864a1dcd7

Data de Publicação: 30/12/2021 11:13

Identificação Conta	
Cliente: Flávia Manente da Silva	CNPJ/CPF:
Endereço:	Telefone:

ID: 357694 - Nº da Amostra: 56197-1/2021.0 - Amostra corante 02	
Tipo de Amostra: Produto	
Data Coleta: 15/12/2021 00:00	Data Recebimento: 16/12/2021 09:04

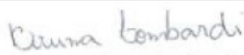
Resultados Analíticos						
Análise	Resultado	LD	LQ	Incerteza	Referência	Data Análise
Ecotoxicidade Aguda com Daphnia magna - FT	64	-	-	-	ABNT NBR 12713	28/12/21


Opiniões e Interpretações
As opiniões e interpretações não fazem parte do escopo de acreditação deste laboratório.

Características: Ensaio Ecotoxicológicos
Características: Transparente, amarela, com partículas e com odor de cloro pH: 6,0 Salinidade: 3‰ Estocagem da amostra: Congelada

Interpretações

Notas
<p>Legenda:</p> <p>SMEWW: Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 23ª edição: 2017 EPA: Environmental Protection Agency WHO: Guidelines for Environmental Surveillance of Poliovirus Circulation ISO: International Organization for Standardization CETESB: Companhia Ambiental do Estado de São Paulo ABNT: Associação Brasileira de Normas Técnicas AOAC: Association of Analytical Communities OECD: Guideline for Testing of Chemicals LD: Limite de Detecção LQ: Limite de Quantificação</p> <ul style="list-style-type: none">• O Laboratório Beckhauser & Barros mantém rigorosos registros e controles de qualidade analítica e poderá disponibilizar tais informações sob consulta;• Os resultados referem-se tão somente às características das respectivas amostras analisadas e não substituem ou invalidam resultados de amostras coletadas anteriormente;• É expressamente proibida a reprodução parcial deste documento;• As opiniões e interpretações não fazem parte do escopo de acreditação deste laboratório;• LABORATÓRIO RECONHECIDO PELO IMA - CERTIDÃO DE RECONHECIMENTO DE LABORATÓRIO N° 3757/2020• Coleta realizada pelo Contratante. Os dados fornecidos pelo contratante podem afetar a validade dos resultados de ensaio;• Regra de decisão: A(s) Incerteza(s) expressada(s) nos relatórios, não são consideradas na conclusão/declaração da conformidade a uma especificação ou norma, ficando a critério do cliente e/ou parte interessada a aplicabilidade, ou não das incertezas informadas.


Bruna Lombardi
Química - Supervisora Técnica
CRQ - 13.101.032
Laboratório Beckhauser e Barros


Almiria Beckhauser
MSc. Eng^a Química
CRQ - 133.008.60

Chave de Validação: 1e1956cc64064f94864aabe69378a062

Data de Publicação: 06/12/2021 15:37

Identificação Conta	
Cliente: Flávia Manente da Silva	CNPJ/CPF:
Endereço:	Telefone:

ID: 351496 - Nº da Amostra: 51874-1/2021.0 - Amostra corante 03	
Tipo de Amostra: Produto	
Data Coleta: 19/11/2021 00:00	Data Recebimento: 24/11/2021 08:59

Resultados Analíticos						
Análise	Resultado	LD	LQ	Incerteza	Referência	Data Análise
Ecotoxicidade Aguda com Daphnia magna - FT	128	-	-	-	ABNT NBR 12713	01/12/21

Opiniões e Interpretações
As opiniões e interpretações não fazem parte do escopo de acreditação deste laboratório.

Características: Ensaio Ecotoxicológicos
Características: Transparente, levemente amarela, com partículas pH: 6,0 Salinidade: 2‰ Estocagem: Refrigerada

Interpretações

Notas

Legenda:

SMEWW: Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 23ª edição: 2017

EPA: Environmental Protection Agency

WHO: Guidelines for Environmental Surveillance of Poliovirus Circulation

ISO: International Organization for Standardization

CETESB: Companhia Ambiental do Estado de São Paulo

ABNT: Associação Brasileira de Normas Técnicas

AOAC: Association of Analytical Communities

OECD: Guideline for Testing of Chemicals

LD: Limite de Detecção

LQ: Limite de Quantificação

- O Laboratório Beckhauser & Barros mantém rigorosos registros e controles de qualidade analítica e poderá disponibilizar tais informações sob consulta;
- Os resultados referem-se tão somente às características das respectivas amostras analisadas e não substituem ou invalidam resultados de amostras coletadas anteriormente;
- É expressamente proibida a reprodução parcial deste documento;
- As opiniões e interpretações não fazem parte do escopo de acreditação deste laboratório;
- LABORATÓRIO RECONHECIDO PELO IMA - CERTIDÃO DE RECONHECIMENTO DE LABORATÓRIO N° 3757/2020
- Coleta realizada pelo Contratante. Os dados fornecidos pelo contratante podem afetar a validade dos resultados de ensaio;
- Regra de decisão: A(s) Incerteza(s) expressada(s) nos relatórios, não são consideradas na conclusão/declaração da conformidade a uma especificação ou norma, ficando a critério do cliente e/ou parte interessada a aplicabilidade, ou não das incertezas informadas.

Bruna Lombardi
Bruna Lombardi
Química - Supervisora Técnica
CRQ - 13.101.032
Laboratório Beckhauser e Barros

Almiria Beckhauser
Almiria Beckhauser
MSc. Eng^a Química
CRQ - 133.008.60

Chave de Validação: a3fac2245ba64009837461705cf47338

**ANEXO II – TABELA DE VALORES DE ABSORÇÃO NO INFRAVERMELHO
PARA COMPOSTOS ORGÂNICOS**

TABELA DE VALORES DE ABSORÇÃO NO INFRAVERMELHO PARA COMPOSTOS ORGÂNICOS

1) 3.600 - 2.700 cm^{-1}

A absorção nesta região é associada às vibrações de deformação axial nos átomos de hidrogênio ligados a carbono, oxigênio e nitrogênio (C-H, O-H e N-H). Cuidados devem ser tomados quanto à interpretação de bandas de fraca intensidade, uma vez que estas podem ser harmônicas (2 vezes a frequência de bandas fortes na região de 1.900 - 1550 cm^{-1}).

Número de onda (cm^{-1})	Grupo funcional	Comentários
3.640 - 3.610	O-H (livre)	Banda fina, mais forte quando medida em solução diluída.
3.600 - 3.200	O-H (associado)	3.600 - 3.500: Banda fina resultante de ligações diméricas. 3.400 - 3.200: Banda forte, larga, resultante da associação polimérica. A intensidade da banda depende da concentração.
3.200 - 2.500	O-H (quelato)	Ligação de hidrogênio intramolecular com C=O, NO ₂ : Banda larga, de intensidade normalmente fraca e a frequência é inversamente proporcional à força da ligação.
3.500 - 3.070	N-H	a) NH ₂ livre em aminas primárias - aminas primárias alifáticas: ~ 3.500 - aminas aromáticas: ~ 3.400 b) NH ₂ livre em amidas: 3.500 - 3.400 c) NH ₂ associado em aminas primárias - aminas alifáticas e aromáticas: 3.400 - 3.100 d) NH ₂ associado em amidas: 3.350 - 3.100 e) NH livre em aminas secundárias: - aminas primárias alifáticas: 3.350 - 3.300 - aminas aromáticas: ~ 3.450 - pirróis, indóis: ~ 3.490 f) NH livre em amidas: 3.460 - 3.420 g) NH associado em aminas secundárias: 3.400 - 3.100 h) NH associado em amidas: 3.320 - 3.070
~ 3.300	C-H de alcinos	Confirmado pela presença de uma banda de 2.260 - 2.100 (C≡C).
3.080 - 3.020	C-H de alcenos	

~ 3.030	C-H de aromáticos	Muitas vezes obscurecida.
2.960 - 2.850	C-H alifáticos	CH ₃ , CH ₂ (carbonos prim. e sec.): 2.960 - 2.850 CH (carbono terc.): 2.890 - 2.880
2.820 e 2.720	C-H de aldeídos	

2) 2.300 - 1.900 cm⁻¹

A absorção nesta região é associada às vibrações de deformação axial de triplas ligações e duplas acumuladas.

Número de onda (cm ⁻¹)	Grupo funcional	Comentários
2.275 - 2.250	N=C=O (isocianatos)	Banda de forte intensidade.
2.260 - 2.200	C ≡ N (nitrilas)	a) Nitrilas conjugadas: 2.235 - 2.210 b) Nitrilas não conjugadas: 2.260 - 2.240
2.260 - 2.100	C ≡ C	Pode estar ausente em acetilenos simétricos.
~ 2.260	N ≡ N (sais de diazônio)	
2.175 - 2.140	SC ≡ N (tiocianatos)	
2.160 - 2.120	-N=N=N (azidas)	
~ 2.150	C=C=O (cetenas)	
2.140 - 1.990	N=C=S (isotiocianatos)	Banda larga e intensa.
~ 1950	C=C=C (alenos)	Duas bandas para alenos terminais ou ligados a grupos de efeito -I.

3) 2.300 - 1.900 cm^{-1}

A absorção nesta região é associada às vibrações de deformação axial de duplas ligações (não acumuladas) e deformações angulares de N-H e -NH₂. Na maioria dos casos, a posição da banda pode ser alterada por efeitos de conjugação ou efeito indutivo dos grupos substituintes.

Número de onda (cm^{-1})	Grupo funcional	Comentários
1.820 e 1.760	C=O de anidridos	Aparecem duas bandas, correspondentes aos dois grupos C=O.
1.815 - 1.790	C=O de cloreto de acila	Conjugação desloca a banda cerca de 20 cm^{-1} para frequência mais baixa.
1.760 e 1.710	C=O de ác. carboxílicos	O monômero tem banda de ~ 1.760 e o dímero, ~ 1.710. Às vezes não se observa essa banda em solventes polares.
1.750 - 1.740	C=O de ésteres	Absorção sujeita a efeitos de conjugação e de efeito indutivo.
1.740 - 1.720	C=O de aldeídos	Absorção sujeita a efeitos de conjugação e de efeito indutivo.
1.720 - 1.700	C=O de cetonas	Somente para cetonas acíclicas (dialquil-cetonas).
1.700 - 1.630	C=O de amidas	<p>a) Amidas não substituídas</p> <ul style="list-style-type: none"> - livres: ~ 1.690 - associadas: ~ 1.650 <p>Efeito de conjugação ou efeitos indutivos causam deslocamento de cerca de 15 cm^{-1} para frequência mais alta. Em amidas cíclicas a frequência é aumentada de cerca de 40 cm^{-1} por unidade de decréscimo do tamanho do anel.</p> <p>b) Amidas N-substituídas: 1.700 - 1.630</p> <p>c) Amidas N,N-substituídas: 1.670 - 1.630</p> <p>Apresentam uma única banda.</p>

1.675 - 1.645	C=C	Intensidade usualmente de fraca a média. As bandas estão ausentes em alcenos simétricos. A presença de uma ou duas bandas adicionais de 1.650 - 1.600 ocorre em alcenos conjugados.
1.600, 1.580, 1.500 e 1.450	C=C de aromáticos	Vibrações de núcleos aromáticos. A banda de 1.580 é intensa quando o grupo fenila é conjugado com insaturações ou mesmo ligado a átomos com pares de elétrons livres. A banda de 1.450 geralmente é obscurecida e a banda de 1.500 é normalmente mais forte.
1.590 - 1.550	NH ₂	Banda média a forte, correspondente à deformação angular simétrica no plano.
1.560 e 1.350	NO ₂	Bandas fortes de deformação axial assimétrica e simétrica, respectivamente. Ambas estão sujeitas a efeitos de conjugação. (a banda cai -30cm ⁻¹).
1.580 - 1495	N-H	Banda fraca de deformação angular, muitas vezes obscurecida pela banda de 1.560 de aromáticos. Esta banda também é usada para caracterizar aminas e amidas secundárias.

4) 1.500 - 600 cm⁻¹

A absorção nesta região é associada a diversos tipos de vibração: deformações axiais e angulares de ligações C-O, C-N, C-C e C-X.

Número de onda (cm ⁻¹)	Grupo funcional	Comentários
1.470 - 1.430	CH ₂	Deformação angular de -(CH ₂) _n - sendo que para n > 3 a banda aparece na região por volta de 720 (deformação angular de cadeia).
~ 1.420	CH ₂ adjacente a carbonila	Deformação angular.
1.390 - 1.370	CH ₃	Deformação angular. Em caso de dimetil geminal, a banda aparecerá como um duplete.
1.400 - 500	C-X (X = halogênio)	a) C-F: 1.400-1.000 b) C-Cl: 800-600 c) C-Br: 750-500 d) C-I: ~ 500
1.350 - 1.310 e 1.140 - 1.200	SO ₂ (sulfona)	Bandas intensas de deformação axial assimétrica e simétrica, respectivamente.
1.420 e 1.300 - 1.200	C-O de ác. carboxílicos	Aparecem duas bandas de deformação axial, devido ao acoplamento da deformação angular no plano da ligação O-H e a deformação axial de C-O.
1.300 - 1.050	C-O de ésteres	a) Ésteres saturados: 1.300 - 1.050 b) Ésteres insaturados e aromáticos: 2 bandas (1.300 - 1.250 e 1.200 - 1.050)
1.275 - 1.020	C-O de éteres	a) Éteres alifáticos: 1.070 - 1.150 b) Éteres aromáticos e vinílicos: 2 bandas (1.200 - 1.275 e 1.020 - 1.075)
1.200 - 1.050	C-O de álcoois e fenóis	a) Álcool prim: ~ 1.050 b) Álcool sec: ~ 1.100 a) Álcool terc: ~ 1.150 a) Fenóis: ~ 1.200
1.340 - 1250	C-N de aromáticos	
1.280 - 1.180	C-N de alifáticos	

1.060 - 1.040	S=O (sulfóxido)	Esta banda é deslocada de 10 a 20 cm^{-1} para frequência mais baixa por efeito de conjugação. Grupos metileno na posição alfa dão origem a uma banda de ~ 1.415 .
990 e 910	RCH=CH ₂	Deformação angular fora do plano.
970 - 960	-CH=CH-	
~ 920	O-H	Banda larga (deformação angular) de média intensidade, devido à deformação angular fora do plano da C=O de ác. carboxílicos.
895 - 885	R ₂ C=CH ₂	
840 - 790	R ₂ C=CHR	C-H fora do plano.
730 - 675	-CH=CH-	C-H fora do plano.
770 - 730 e 710 - 690	Anel aromático	Deformação angular de 5 H adjacentes (anéis monossustituídos).
770 - 735	Anel aromático	Deformação angular de 4 H adjacentes (anéis orto-sustituídos). Outros exemplos: piridina orto-sustituída, naftalenos não substituídos em um dos anéis.
810 - 750 e 710 - 690	Anel aromático	Deformação angular de 3 H adjacentes (anéis meta-sustituídos e 1,2,3-trissustituídos). Outros exemplos: naftalenos monossustituídos na posição alfa.
860 - 800	Anel aromático	2 H adjacentes (anéis para-sustituídos e 1,2,3,4-tetrassustituídos).
900 - 860	Anel aromático	H isolado: pode estar presente no benzeno meta-dissustituído, além de outros aromáticos. A banda tem intensidade fraca.
790 - 730	Grupos etila e propila	Deformação angular ("rocking"). a) Etila: 790 - 720 b) Propila: 745 - 730
~ 720	-(CH ₂) _n - (para n > 3)	Deformação angular de cadeia ("rocking").