UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Programa de Pós-Graduação em Química

Aplicação da tecnologia eletroquímica como alternativa para a remoção de corantes têxteis em efluentes sintéticos e reais utilizando anodos de platina e diamante

Aline Maria Sales Solano

Dissertação de Mestrado
Natal/RN, julho de 2011

Aline Maria Sales Solano

APLICAÇÃO DA TECNOLOGIA ELETROQUÍMICA COMO ALTERNATIVA PARA A REMOÇÃO DE CORANTES TÊXTEIS EM EFLUENTES SINTÉTICOS E REAIS UTILIZANDO ANODOS DE PLATINA E DIAMANTE.

Dissertação submetida ao Programa de Pós Graduação em Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte como parte dos requisitos para a obtenção do grau de Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. Carlos Alberto Martínez Huitle

Co-orientadora: Profa. Dra. Nedja Suely Fernandes

NATAL - RN

2011

Divisão de Serviços Técnicos

Catalogação da Publicação na Fonte. UFRN / Biblioteca Setorial de Química

Solano, Aline Maria Sales.

Aplicação da tecnologia eletroquímica como alternativa para a remoção de corantes têxteis em efluentes sintéticos e reais utilizando anodos de platina e diamante. / Aline Maria Sales. Natal, RN, 2011.
87 f

Orientador: Carlos Alberto Martinez Huitle
Co-Orientadora: Nedja Suely Fernandes.
.

Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Centro de Ciências Exatas e da Terra. Programa de Pós-Graduação em Química.

1. Oxidação eletroquímica - Dissertação. 2. Efluentes têxteis - Dissertação. 3. Materiais eletrocatalíticos - Dissertação. 4. Demanda Química de Oxigênio – Dissertação. 5. Corantes sintéticos – Dissertação. I. Huitle, Carlos Alberto Martinez. II. Nedja Suely Fernandes. III Universidade Federal do Rio Grande do Norte. IV. Título.

RN/UFRN/BSE- Química CDU 544.653.2 (043)

ALINE MARIA SALES SOLANO

APLICAÇÃO DA TECNOLOGIA ELETROQUÍMICA COMO ALTERNATIVA PARA A REMOÇÃO DE CORANTES TÊXTEIS EM EFLUENTES SINTÉTICOS E REAIS UTILIZANDO ANODOS DE PLATINA E DIAMANTE

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, em cumprimento às exigências para obtenção do título de Mestre em Química.

Aprovada em: 14 de julho de 2011.

Comissão Examinadora:

Dr. Carlos Alberto Martinez Huitle – UFRN (orientador)

Dr. Djalma Ribeiro da Silva – UFRN

Dr. Jailson Vieira de Melo – UFRN

Dr. Pedro de Lima Neto – UFCE

Dedico esta dissertação aos meus pais, Francisco Heguiberto Barros Solano e Raimunda Josineide Sales Costa, e a minha avó Rita Cesário de Sales (*in memória*), que sempre me estimularam a dar este grande passo. Estas três pessoas com muita sabedoria, paciência e dedicação estiveram ao meu lado me encorajando nas horas difíceis e me aplaudindo nos momentos de glória. Obrigada por tudo!

AGRADECIMENTOS

A Deus, por me dar força e determinação, iluminando meus passos durante todos os momentos.

Ao Professor Dr. Carlos Alberto Martinez-Huitle, que acreditou em mim, e mais que orientador, foi amigo, me encorajando e incentivando para que pudesse realizar este trabalho e melhorar os meus conhecimentos. Esteve sempre presente em todos os momentos da pesquisa, sempre justo, compreensível e determinado.

À Professora Drª. Nedja Suely Fernandes, co-orientadora desta dissertação, pelo seu auxilio e empenho.

À toda minha família por confiarem em mim.

Aos meus irmãos, Adyson e Alane.

Aos meus amigos do Laboratório de Química Analítica e Meio Ambiente, Daniel, Danyelle, Gustavo, Elisama, Eliane, Edivânia, Loilde, Maésia, Sheila, Elaine e em especial a Jéssica pela amizade sincera que sempre me dedicou, além da confiança, cooperação e irmandade.

Aos meus amigos de curso, Cleonilson Mafra, Damiana Sinézio, Lucicleide Mota, Ana Paula Gonçalo, Diego Platiny e André Jadson, que sempre me incentivaram muito.

Aos laboratórios NUPER (Núcleo de Pesquisa Estudos em Petróleo e Energias Renováveis) NUPPRAR (Núcleo de Processamento Primário e Reuso de Água) que contribuiu na realização de algumas análises.

À Comissão de Apoio Pessoal do Ensino Superior CAPES pelo suporte financeiro ao FINEP, CNPQ e PETROBRAS pelo suporte instrumental.

A todas as pessoas, em especial Nathália Karoline, Wanessa Morais, Isabella Barros, Geórgia Texeira, Monnalyza Maia, Gustavo Frankly, Luana Persília e as demais que, direta ou indiretamente, contribuíram para o desempenho deste trabalho.

Muito Obrigada.

“É melhor tentar e falhar,que preocupar-se e ver a vida passar, é melhor tentar, ainda que em vão,que sentar-se fazendo nada até o final.
Eu prefiro na chuva caminhar, que em dias tristes em casa me esconder. Prefiro ser feliz, embora louco, que em conformidade viver...”.

Martin Luther King

RESUMO

Neste trabalho, a tecnologia eletroquímica foi utilizada no tratamento de efluentes sintéticos, contendo Vermelho de Metila (VM) e Azul de Novacron (AN), através da oxidação anódica utilizando ânodos de Ti recoberto com platina (Ti/Pt). Após isso, a fim de verificar a aplicabilidade do tratamento eletroquímico, amostras reais de efluentes têxteis utilizando ânodos de DDB e platina (Ti/Pt) foram tratadas eletroquimicamente visando a eliminação completa dos corantes dissolvidos. A remoção da cor a partir da eletrólise galvanostática dos efluentes sintéticos de VM e AN, e da amostra real tem sido observada em diferentes condições operacionais (diferentes densidades de corrente e variação da temperatura). A investigação destes parâmetros foi realizada com o objetivo de estabelecer as melhores condições para remoção da cor e da Demanda Química de Oxigênio (DQO). De acordo com os resultados obtidos na realização deste trabalho, o processo de oxidação eletroquímica é adequado para o processo de eliminação da cor e da redução da DQO em efluentes que contenham esses corantes têxteis, graças as propriedades eletrocatalíticas dos ânodos de DDB e Pt. O consumo de energia durante a oxidação eletroquímica das soluções sintéticas contendo VM e AN e da amostra real depende principalmente das condições experimentais usadas, por exemplo, para a amostra sintética de VM, o consumo energético passou de 42,00 $kWhm^{-3}$ em 40 $mAcm^{-2}$ e 25°C para 17,50 $kWhm^{-3}$ em 40 $mAcm^{-2}$ e 40°C; no entanto, o consumo de energia na eletrólise do AN passou de 17,83 $kWhm^{-3}$ em 40 $mAcm^{-2}$ e 25°C para 14,04 $kWhm^{-3}$ em 40 $mAcm^{-2}$ e 40°C (dados estimados por volume de efluente tratado). Estes resultados indicam claramente a aplicabilidade de tal método na remoção de corantes dissolvidos em efluentes sintéticos ou reais.

Palavras chave: Oxidação eletroquímica. Efluentes têxteis. Materiais eletrocatalíticos. Demanda Química de Oxigênio. Corantes sintéticos.

ABSTRACT

In this work, electrochemical technology was used to treat synthetic wastewater containing Methyl Red (MR) and Blue Novacron (BN) by anodic oxidation using anodes platinum (Pt) and real samples of textile effluents using DDB anodes and platinum (Pt). The removal of color from the galvanostatic electrolysis of synthetic wastewater MR and BN, and the actual sample has been observed under different conditions (different current densities and temperature variation). The investigation of these parameters was performed in order to establish the best conditions for removal of color and chemical oxygen demand (BOD). According to the results obtained in this study, the electrochemical oxidation processes suitable for the degradation process of color and COD in wastewater containing such textile dyes, because the electrocatalytic properties of Pt and BDD anodes consumption energy during the electrochemical oxidation of synthetic solutions AN and MR and real sample, mainly depend on the operating parameters of operation, for example, the synthetic sample of MR, energy consumption rose from 42,00kWhm^{-3} in 40 mAcm^{-2} and 25 C to 17,50 kWhm^{-3} in 40mAcm^{-2} and 40 C, from the BN went 17,83 kWhm^{-3} in 40mAcm and 40°C to 14,04 kWhm^{-3} in 40mAcm^{-2} and 40 C (data estimated by the volume of treated effluent). These results clearly indicate the applicability of electrochemical treatment for removing dyes from synthetic solutions and real industrial effluents.

Keywords: Electrochemical oxidation. Textile effluents. Electrocatalytic materials. Chemical Oxygen Demand. Synthetic dyes.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 Variedades dos corantes sintéticos..... **20**

Figura 2 Estrutura química de alguns corantes AZO..... **21**

Figura 3 Descarte de Efluentes Têxteis diretamente ao meio ambiente..... **27**

Figura 4 Representação esquemática da oxidação eletroquímica de orgânicos sobre ânodos de óxidos metálicos (MO_x), formando superóxidos (MO_{x+1}), (1) eletrólise de H_2O; (2) formação do superóxido; (3) oxidação do composto orgânico e (4) desprendimento de O_2..... **35**

Figura 5 Imagem do ânodo de Ti/Pt..... **37**

Figura 6 Imagem do ânodo de DDB..... **39**

Figura 7 Célula eletroquímica de um compartimento composta por um: contra-eletrodo (C), um eletrodo de trabalho (W) e um eletrodo de referência (R), ponto para coleta do eletrólito (S), barra magnética (m)..... **44**

Figura 8 Galvanostato MINIPA MPL – 3505..... **45**

Figura 9 Galvanostato/potenciostato VersaSTAT3 de marca AMETEK®..... **45**

Figura 10 Espectrofotômetro UV 1800 Shimadzu®..... **47**

Figura 11 Termo-reator HANNA instruments® HI 839800..... **48**

Figura 12 Fotômetro de mesa para medição de DQO, HANNA instrumentes ® HI 83099..... **48**

Figura 13 Diminuição da cor com o tempo (segundos) da banda de absorção com o tempo para A) VM e B) NA durante o processo de oxidação anódica. Condições experimentais: Eletrólito: H_2SO_4 para o VM e Na_2SO_4 e para o AN, j = 40 mA cm^{-2}, Temperatura = 25 ° C. Ânodo Ti/Pt..... **51**

Figura 14 Influência da densidade de corrente aplicada na remoção da cor em função do tempo durante a oxidação anódica para A) VM e B) AN. Condições operacionais: $[AN]_0$=190 $mg.L^{-1}$ e $[VM]_0$=100 $mg.L^{-1}$, Eletrólito: 0,25 $mol.L^{-1}$ H_2SO_4 e Na_2SO_4, Temperatura =25 °C, agitação: 20% (400 rpm). Ânodo de Ti/Pt..... **53**

Figura 15 Influência da temperatura na remoção da cor durante a oxidação anódica do A) VM e B) AN. Condições operacionais: $[VM]_0$=100 mg L^{-1} e $[AN]_0$=190 mg L^{-1}, Eletrólito: 0,25 $mol.L^{-1}$ H_2SO_4 e Na_2SO_4, j=40

mA cm^{-2}, Temperaturas=25, 40 e 60 °C, Velocidade de agitação: 400 rpm. Ânodo de Ti/Pt..... **55**

Figura 16 Influência da concentração de NaCl presente em solução para remoção da cor do VM em função do tempo. Condições experimentais: [VM]: 100 $mg.L^{-1}$, eletrólito 0,25 $mol.L^{-1}$ H_2SO_4, j = 40 $mA.cm^{-2}$, T = 25°C. Ânodo de Ti/Pt..... **57**

Figura 17 Tratamento eletroquímico para amostra real proveniente da indústria têxtil, utilizando diferentes eletrólitos. Figura reproduzida com permissão do PPGQ da UFRN da dissertação de Bezerra-Rocha (2011). **62**

Figura 18 Remoção da cor em função do tempo durante a oxidação anódica da amostra real de efluente têxtil. A) DDB e B) Ti/Pt. Condições de funcionamento: Eletrólito: Na_2SO_4, j = 40 $mAcm^{-2}$, Temperatura = 25° C, Velocidade de agitação 20% rpm..... **64**

Figura 19 Influência da densidade de corrente aplicada em função do tempo na remoção da cor durante a oxidação anódica do Efluente Real: A) DDB e B) Ti/Pt. Condições operacionais: Eletrólito: 0.2 $molL^{-1}$ Na_2SO_4, temperatura=25 °C, Taxa de agitação: 400 rpm..... **66**

Figura 20A Influência da densidade de corrente aplicada em função do tempo no decaimento da DQO durante a oxidação anódica do Efluente Real: Anodo de DDB. Condições operacionais: Eletrólito: 0.2 $molL^{-1}$ Na_2SO_4, temperatura = 25 °C, taxa de agitação: 400 rpm..... **68**

Figura 20B Influência da densidade de corrente aplicada em função do tempo no decaimento da DQO durante a oxidação anódica do Efluente Real: Anodo Ti/Pt. Condições operacionais: Eletrólito: 0.2 $molL^{-1}$ Na_2SO_4, temperatura=25 °C, taxa de agitação: 400 rpm..... **69**

Figura 21 Influência da temperatura em função do tempo na remoção da cor durante a oxidação anódica do Efluente Real: A) DDB e B) Ti/Pt. Condições operacionais: Eletrólito: 0.2 $molL^{-1}$ Na_2SO_4, J = 40 $mAcm^{-2}$, taxa de agitação: 400 rpm..... **70**

Figura 22 Influência da variação da temperatura em função do tempo no decaimento da DQO durante a oxidação anódica do Efluente Real: A) DDB e B) Ti/Pt. Condições operacionais: Eletrólito: 0.2 $molL^{-1}$ Na_2SO_4, j=40 $mAcm^{-2}$, temperatura=25°C, Taxa de agitação: 400 rpm **72**

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 Classificação dos corantes Têxteis, adaptada GUARATINI, et. al (1999)..... **23**

Tabela 2 Padrões do SITEL para lançamentos de efluentes..... **25**

Tabela 3 Consumo de energia calculado a partir da Eq. 6, por volume de efluente tratado durante a oxidação anódica do VM para diferentes densidades de corrente. Condições experimentais: $[VM]_0$ = 100 mgL^{-1}, eletrólito: H_2SO_4 0,5 $molL^{-1}$..... **59**

Tabela 4 Consumo de energia calculado a partir da Eq. 6, por volume de efluente tratado durante a oxidação anódica do VM para diferentes temperaturas. Condições experimentais: $[VM]_0$ = 100 mgL^{-1}, eletrólito: H_2SO_4 0,5 $molL^{-1}$, j = 40 $mAcm^{-2}$..... **59**

Tabela 5 Consumo de energia calculado a partir da Eq. 6, por volume de efluente tratado durante a oxidação anódica do VM para diferentes concentrações de NaCl. Condições experimentais: $[VM]_0$ = 100 mgL^{-1}, eletrólito: H_2SO_4 0,5 $molL^{-1}$, j = 40 $mAcm^{-2}$, 25°C..... **59**

Tabela 6 Consumo de energia calculado a partir da Eq. 6, por volume de efluente tratado durante a oxidação anódica do AN para diferentes correntes. Condições experimentais: $[AN]_0$ = 190 mgL^{-1}, eletrólito: Na_2SO_4 0,25 $molL^{-1}$..... **60**

Tabela 7 Consumo de energia calculado a partir da Eq. 6, por volume de efluente tratado durante a oxidação anódica do AN para diferentes temperaturas. Condições experimentais: $[AN]_0$ = 190 mgL^{-1}, eletrólito: Na_2SO_4 0,25 $molL^{-1}$. J = 40 $mAcm^{-2}$..... **60**

Tabela 8 Parâmetros de eficiência para a oxidação eletroquímica da amostra real no eletrodo de DDB. Consumo de Energia (kWh/m^3 do efluente tratado), calculado para 75% de eliminação da cor na solução utilizando diferentes densidades de corrente. Condições experimentais: eletrólito: Na_2SO_4 0,2 $molL^{-1}$, T = 25°C..... **74**

Tabela 9 Parâmetros de eficiência para a oxidação eletroquímica da amostra real no eletrodo de Ti/Pt. Consumo de Energia (kWh/m^3 do efluente tratado),

calculado para 75% de eliminação da cor na solução utilizando diferentes densidades de corrente. Condições experimentais: eletrólito: Na_2SO_4 0,2 $molL^{-1}$, T = 25°C..... **74**

Tabela 10 Parâmetros de eficiência para a oxidação eletroquímica da amostra real no eletrodo de DDB. Consumo de Energia (kWh/m3 do efluente tratado), calculado para 75% de eliminação da cor na solução utilizando diferentes temperaturas. Condições experimentais: eletrólito: Na_2SO_4 0,2 $molL^{-1}$, J =40 $mAcm^{-2}$..... **74**

Tabela 11 Parâmetros de eficiência para a oxidação eletroquímica da amostra real no eletrodo de Ti/Pt. Consumo de Energia (kWh/m3 do efluente tratado), calculado para 75% de eliminação da cor na solução utilizando diferentes temperaturas. Condições experimentais: eletrólito: Na_2SO_4 0,2 $molL^{-1}$, J =40 $mAcm^{-2}$..... **75**

LISTA DE ABREVIATURAS SIGLAS E SÍMBOLOS

A h cm^{-2}	Ampère hora por centímetro quadrado
Abs	Absorbância
ANEEL	Agência Nacional de Energia Elétrica
Cl^-	Íons cloretos
CAERN	Companhia de Águas e Esgotos do Rio Grande do Norte
CETESB	Companhia de Tecnologia e Saneamento Básico
CI	Color índex
CONAMA	Conselho Nacional de Meio Ambiente
DDB	Diamante Dopado com Boro
dm^3 h^{-1}	Decímetro cúbico por hora
DQO	Demanda Química de Oxigênio
ETE	Estação de tratamento de efluente
IDEMA	Instituto de Desenvolvimento sustentável e Meio Ambiente
IN	Instrução Normativa
J	Densidade de corrente
kW h	Kilowatt hora
kW h m^{-3}	Kilowatt hora por metro cúbico
mA cm^{-2}	Miliampère por centímetro quadrado
mg dm^{-3}	Miligrama por decímetro cúbico
mg L^{-1}	Miligrama por litro
Min	Minuto
NA	Azul de Novacron
OE	Oxidação Eletroquímica
pH	Potencial Hidrogeniônico
POA’s	Processos Oxidativos Avançados
SITEL	Sistema de Tratamento de Efluentes Líquidos
Ti/Pt	Platina suportada em Titânio
UV-Vis	Ultravioleta e visível

VM	Vermelho de Metila

SUMÁRIO

1	**INTRODUÇÃO……..…….. 16**	
1.1	OBJETIVOS……...……	**18**
1.1.1	**Objetivos gerais……..…..…… 18**	
1.1.2	**Objetivos específicos ……..…… 18**	
2	**FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA…….. 19**	
2.1	CORANTES TÊXTEIS…….……	**19**
2.2	CLASSIFICAÇÃO DOS CORANTES SINTÉTICOS.....	**20**
2.3	RESOLUÇÃO AMBIENTAL	**24**
2.4	A INDÚSTRIA TÊXTIL E OS PROCESSOS DE TINGIMENTO.....	**26**
2.5	REMOÇÃO DA COR E PROCESSOS DE TRATAMENTO DOS RESÍDUOS GERADOS PELAS INDÚSTRIAS TÊXTEIS	**27**
2.5.1	**Métodos físicos.....**	**29**
2.5.1.1	Adsorção.....	**29**
2.5.1.2	Coagulação.....	**30**
2.5.2	**Fotocatálise e oxidação.....**	**31**
2.5.2.1	Oxidação com H_2O_2 e ozonização.....	**31**
2.5.3	**Tratamento Biológicos.....**	**32**
2.5.4	**Métodos Eletroquímicos.....**	**32**
2.5.4.1	Oxidação eletroquímica direta e indireta.....	**33**
2.6	INFLUÊNCIA DO MATERIAL ANÓDICO.....	**35**
2.6.1	**Ânodos de Platina.....**	**36**
2.6.2	**Ânodos de Diamante Dopado com Boro (DDB).....**	**39**
3	**MATERIAIS E MÉTODOS.....**	**43**
3.1	PREPARAÇÃO DA SOLUÇÃO.....	**43**
3.2	SISTEMA ELETROQUÍMICO.....	**43**
3.3	MÉTODOS ANALÍTICOS.....	**46**
3.3.1	**Determinação da remoção da cor.....**	**46**
3.3.2	**Demanda Química de Oxigênio.....**	**47**
4	**RESULTADOS E DISCUSSÃO.....**	**50**
4.1	REMOÇÃO DA COR EM EFLUENTES SINTÉTICOS.....	**50**

4.2 INFLUÊNCIA DA DENSIDADE DE CORRENTE..... **51**
4.3 EFEITO DA TEMPERATURA..... **54**
4.4 ESTUDO DA OXIDAÇÃO MEDIADA NA ELIMINAÇÃO DA COR DO VERMELHO DE METILA..... **56**
4.5 CONSUMO DE ENERGIA..... **58**
5 COMPARAÇÃO DO MATERIAL ELETROCATALÍTICO DDB E Ti/Pt NA OXIDAÇÃO ELETROQUÍMICA DE EFLUENTES TÊXTEIS REAIS..... 61
5.1 CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE TÊXTIL..... **61**
5.2 REMOÇÃO DA COR **63**
5.3 INFLUÊNCIA DA DENSIDADE DE CORRENTE APLICADA NA REMOÇÃO DA COR..... **64**
5.4 INFLUÊNCIA DA DENSIDADE DE CORRENTE NA REMOÇÃO DA DQO..... **67**
5.5 EFEITO DA TEMPERATURA NA REMOÇÃO DA COR..... **69**
5.6 INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA NA REMOÇÃO DA DQO..... **70**
5.7 CONSUMO DE ENERGIA..... **72**
6 CONCLUSÕES..... 76
7 PERSPECTIVAS..... 77
REFERÊNCIAS..... 79

1 INTRODUÇÃO

A utilização da água de forma indevida pelo homem tem chamado bastante a atenção, uma vez que esse bem tem se tornado escasso. Sua disponibilidade é um dos fatores que mais vem preocupando tanto o âmbito industrial quanto o acadêmico. O planeta Terra apresenta aproximadamente 75% de sua superfície recoberta por água, 97,5% desse percentual está presente nos oceanos e mares, dos 2,5% restantes apenas aproximadamente 1% é própria para o consumo humano (GASSI, 2001).

O desenvolvimento desenfreado das grandes cidades sem que haja um planejamento ambiental rigoroso tem propiciado um aumento na contaminação dos solos e lençóis freáticos. Esse crescimento populacional associado ao aumento da demanda industrial provoca uma situação caótica, uma vez que as águas residuais produzidas atingem grandes volumes. O tratamento desses efluentes contendo compostos orgânicos de difícil degradação requer a utilização de tecnologias adequadas a fim de apropriar os resíduos e minimizar os impactos ambientais por eles gerados.

Os processos de tratamento que devem ser adotados para o controle da poluição por efluentes líquidos industriais e os materiais a serem empregados devem levar em consideração fatores como: a redução de perdas nos processos, a utilização de processos mais modernos considerando-se a economia e a viabilidade da técnica, a redução do consumo de energia e da água, a legislação ambiental regional; o clima; a quantidade e a qualidade de resíduo gerado na estação de tratamento desses efluentes industriais; a qualidade do efluente tratado; a segurança operacional relativa aos vazamentos de produtos químicos utilizados ou dos efluentes; explosões e geração de odor (GIORDANO, 1999).

Um dos problemas ambientais mais relevantes é a utilização de corantes sintéticos em diversos ramos da tecnologia de ponta, como por exemplo, nas indústrias têxteis, de curtumes, produção de papel, tecnologia de alimentos, pesquisa agropecuária, fotocélulas eletroquímicas e em tintas de cabelo. Devido à produção em grande escala e a aplicação extensiva, esses corantes sintéticos podem causar considerável poluição ambiental e sérios fatores de riscos a saúde humana (MARTÍNEZ-HUITLE; BRILLAS, 2009).

Os corantes têxteis são classificados através da maneira pela qual são fixados à fibra têxtil (por exemplo, direto, ácido, reativo) ou pela sua estrutura química (por exemplo, azo, antraquinona indigóide). Na indústria têxtil, 60% dos corantes utilizados são do tipo azo, cujo grupo -N=N- é ligado a um anel aromático. Os corantes reativos são amplamente utilizados devido à sua estabilidade e fácil aplicação no processo de tingimento. A indústria têxtil

produz grandes quantidades de águas residuais durante o processo de lavagem e tingimento que contêm grandes quantidades de corantes que não são fixados na superfície de fibras e, conseqüentemente são eliminados sob a forma de efluentes têxteis e descartados em cursos d'água, afetando a sua transparência, solubilidade do gás (O_2) e podendo apresentar propriedades carcinogênicas e mutagênicas (FORGACS et al., 2004; MARTÍNEZ-HUITLE; BRILLAS, 2009).

Na indústria têxtil, a geração de resíduos é inevitável, destacando a quantidade de águas residuais geradas em todas as etapas do processo de produção. Estima-se que atualmente sejam produzidos no mundo cerca de 40 milhões de metros cúbicos por dia de águas residuais. No estado do Rio Grande do Norte, calcula-se que sejam descartados diariamente 40.000 m^3 de água contendo corantes têxteis. O seu tratamento tem sido um desafio em função da complexidade, da quantidade do resíduo gerado e do impacto ambiental causado através da quantidade de água produzida devido a sua composição química. O tratamento deste efluente além de ser complexo, requer um alto custo.

Dentre os métodos de tratamento utilizados para decompor compostos orgânicos, destacam-se os Processos Oxidativos Avançados (POA's). Estes processos baseiam-se na utilização de agentes bastante reativos, como os radicais •OH, os quais são responsáveis por um forte processo oxidativo. Em alguns casos, a ação de agentes intermediários, como o hipoclorito ou •OH, representa a única maneira de se degradar o poluente orgânico e mineralizá-lo. Dependendo da composição química, níveis de concentração e força iônica da água residual, POA's, como a oxidação Fenton, oxidação fotoquímica ou eletro-oxidação indireta, através de •OH produzido pela decomposição da água (PANIZZA; CERISOLA, 2001, MARTÍNEZ-HUITLE et al., 2006, 2009), podem ser usados com sucesso para a remoção de poluentes orgânicos (POLCARO et al., 2000)

O tratamento empregando até hoje, processo biológico ou químico, é freqüentemente eficiente no que tange ao cumprimento da legislação pertinente. Mas, atualmente, este requisito não é mais suficiente, uma vez que considerações ambientais estão permanentemente na pauta. Por um lado, a tecnologia convencional para o tratamento químico de águas residuais demanda transporte, estocagem e manuseio de produtos químicos perigosos, além de proporcionar a geração de lamas tóxicas. De outro lado, os processos biológicos são lentos e demandam grandes áreas físicas, além de gerar produtos biodegradáveis solúveis e resíduos celulares. Adicionalmente, compostos orgânicos com alto peso molecular, presentes em alguns tipos de efluentes industriais aquosos, tendem a ser resistentes à biodegradação. Diante deste quadro, a pesquisa e desenvolvimento de novas

tecnologias de tratamento de efluentes que sejam ambientalmente orientadas são cada vez mais estimulados. Neste contexto, a Tecnologia Eletroquímica, surge como uma alternativa viável por ser considerada uma "tecnologia limpa" e fazer uso somente do elétron como reagente para o tratamento de efluentes contendo compostos orgânicos via eletroxidação na superfície do ânodo (PELEGRINO et al., 2002; MARTÍNEZ-HUITLE et al., 2006, 2009)

O principal desafio para um emprego efetivo da tecnologia eletroquímica na eletroxidação de poluentes orgânicos consiste na redução da carga orgânica nos efluentes e consumo energético do processo de maneira a diminuir seu custo operacional para torná-lo competitivo com o tratamento biológico atualmente usado. Por isso, o objetivo deste trabalho visa avaliar a remoção dos corantes têxteis dissolvidos em águas e amostras reais de efluentes industriais têxteis mediante o uso de oxidação eletroquímica direta ou indireta.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivos gerais:

Avaliar a remoção dos corantes têxteis (Azul de Novacron e Vermelho de Metila) dissolvidos em água e amostra real de indústria têxtil mediante o uso de oxidação eletroquímica direta ou indireta.

1.1.2 Objetivos específicos:

Investigar o efeito do tipo de material anódico usado para cada experimento (Ti/Pt ou BDD);

1) Avaliar o efeito das variáveis experimentais: densidade de corrente elétrica, temperatura e a concentração de sais em solução (NaCl);
2) Otimizar as variáveis operacionais de maneira a obter-se alta taxa de reação, alta eficiência de corrente e baixo consumo energético;
3) Comparar a eficiência de remoção entre os materiais eletrocatalíticos usados e desenvolvidos sob as mesmas condições experimentais (oxidação eletroquímica direta ou indireta) para avaliar se há vantagens reais na utilização do tipo de eletrodo;
4) Avaliar a eliminação dos compostos estudados mediante o uso de técnicas analíticas de análise [UV-Visível e Demanda Química de Oxigênio (DQO)];
5) Estudar a eficiência do processo eletroquímico usando amostras reais de efluentes têxteis para verificar a remoção da cor e carga orgânica.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 CORANTES TÊXTEIS

A origem dos corantes têxteis sintéticos é incerta, mas, existem indicações da sua utilização desde os tempos das civilizações primordiais. Até meados do século XIX só existiam pigmentos naturais provenientes de vegetais, insetos, moluscos e minerais, porém, sua formulação e aplicação eram secretas. A grande revolução na história desses compostos ocorreu quando o químico inglês William H. Perkin (1838-1907) descobriu, em 1856, o primeiro corante sintético (malva), derivado do coque. Esse foi o primeiro passo para a produção de corantes orgânicos sintéticos em grande escala.

Desde sua descoberta os corantes passaram por uma série de aperfeiçoamentos, ganhando cores mais vibrantes e estruturas mais complexas. Calcula-se atualmente que existe uma variedade de mais de 8 mil tipos de corantes orgânicos sintéticos utilizados na indústria têxtil. Essa grande variedade é explicada devido ao sucesso da comercialização dos produtos têxteis.

Apesar do investimento em tecnologias para o desenvolvimento de corantes mais econômicos e que apresentem boa fixação, com propriedades específicas destinadas a oferecer uma boa resistência aos fatores que propiciem o desbotamento do tecido, as indústrias ainda não conseguiram produzir um corante capaz de garantir, que além das qualidades do processo, possam ser considerados ecologicamente corretos. A produção mundial de corantes e pigmentos são estimados entre 750.000 e 800.000 tonelada por ano (t/ano) sendo que cerca de 26.500 t/ano são consumidas no Brasil. Desta quantidade produzida, aproximadamente 12% dos corantes orgânicos (Figura 1) são perdidos durante as etapas de produção e processamento (CATANHO et al., 2006).

Catanho et al (2006), consideram que essa perda é relativamente pequena quando comparada com outros poluentes, como por exemplo, os pesticidas, solventes e detergentes; entretanto, é importante enfatizar que a aplicação desses materiais geralmente envolve diluição, gerando um grande volume de efluente líquido.

Figura 1 - Variedades de corantes sintéticos.

FONTE: http://www.imperialquimica.com.br/

Os corantes sintetizados apresentam uma gama de estruturas químicas e sua classificação detalhada feita no Color Index (C.I.), divide-se em 25 classes estruturais, entre as quais se destacam as classes de corantes azo. Estes corantes por ser facilmente sintetizados, apresentarem boas características de fixação e baixo custo. Por isso, 95% dos corantes sintéticos reativos são do tipo azo (EDWARDS, 2000).

2.2 CLASSIFICAÇÃO DOS CORANTES SINTÉTICOS

Os corantes podem ser classificados a partir do tipo de fibra a serem fixados (Tabela 1), tais como corantes para nylon, algodão, poliéster, dentre outros; pelos métodos de aplicação no substrato, ou seja, pela maneira que eles são fixados à fibra têxtil (corantes diretos, reativos, à cuba, etc), e de acordo com a sua estrutura química, como por exemplo: azo, antraquinona, indigóides, etc (CATANHO et al., 2006).

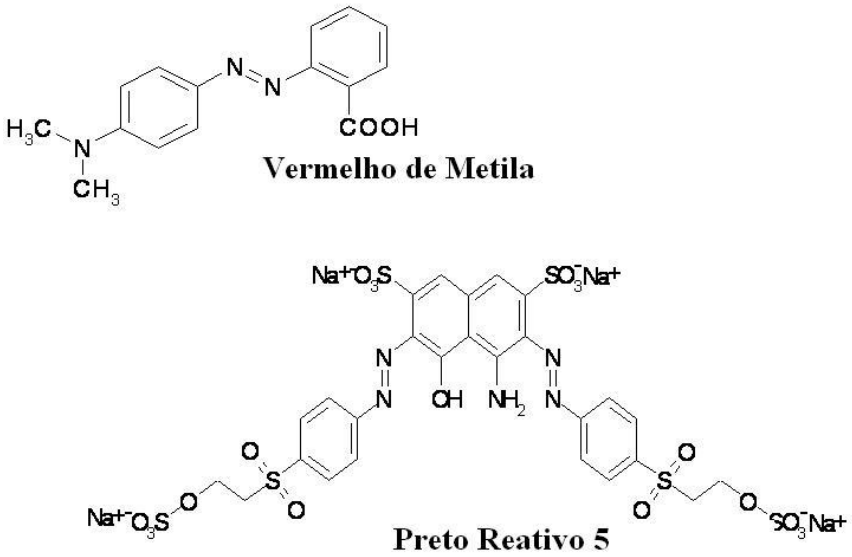
Corantes são materiais normalmente aplicados em solução e se fixam a um substrato, que pode ser um tecido, papel, cabelo, couro ou outros materiais. Estes devem ser estáveis à luz, aos processos de lavagem e ainda apresentar fixação uniforme com as fibras em todo o substrato, e de difícil degradação.

Já os pigmentos são sólidos inorgânicos ou orgânicos insolúveis divididos em suspensão num meio (aglutinante) com o qual não reagem quimicamente. Ao contrário do que acontece com os corantes que por serem solúveis no substrato perdendo as próprias características estruturais e cristalinas; os pigmentos fornecem a cor através da simples dispersão mecânica no meio a ser colorido. Os pigmentos orgânicos se diferenciam dos inorgânicos principalmente pela vasta gama de cores e pelo alto poder de coloração. Por outro

lado, os pigmentos inorgânicos apresentam uma excelente estabilidade química e térmica e também, em geral, uma menor toxicidade para o homem e para o meio ambiente. Em geral estes materiais são óxidos, carbonatos ou sulfetos de alguns metais de transição tais como cobre, ferro, cromo e cobalto, ou de outros metais como chumbo e cálcio.

Os corantes azo (Figura 2) são classificados como reativos, e como o maior grupo entre os corantes sintéticos (60-70%). Seu sistema de cromóforos consiste em grupos azo (-N=N-) associados a sistemas aromáticos e auxocromos (•OH, $-SO_3$, etc.). Calcula-se que aproximadamente 50.000 t/ano desses corantes são descarregadas a partir de indústrias de tingimento e coloração, a cada ano. Atualmente, as indústrias têxteis estão sob considerável pressão para reduzir a cor de efluentes gerados (FERNANDES et al., 2004). Indubitavelmente os corantes azo constituem a classe mais importante de substâncias que promovem cor. A versatilidade desta classe deve-se grandemente à facilidade com que os compostos azo podem ser sintetizados e ao fato de apresentarem boas características de fixação e custo acessível (MARTINEZ-HUITLE et al., 2009).

Figura 2 - Estrutura química de alguns corantes azo.



Os corantes dispersos são compostos aromáticos não iônicos. A maioria contêm grupos azo como cromóforos são pouco solúveis em água e bastante utilizado no processo de tingimento das fibras sintéticas, bem como poliéster, triacetato de celulose e poliamidas. A adição de agentes dispersantes durante o tingimento, sob elevada temperatura (80ºC), é uma das maiores responsáveis pela condução do corante à fibra hidrofóbica; por este motivo, esses corantes têm sido apontados como prováveis poluentes das águas superficiais. Esses poluentes

acumulam sedimentos nos solos e conseqüentemente contaminam a água potável oriunda de estações de tratamento de água. A preocupação com rejeitos contendo essa classe de corantes tem crescido, devido as suas comprovadas propriedades mutagênicas (GUARATINI; ZANONI, 2000).

Tabela 1- Classificação dos corantes têxteis, adaptada de Guaratini, et. al., (2000).

Tipos de Corantes	Características	Utilização
Ácidos	Compreende um grande grupo de corantes aniônicos que apresentam de um a três grupos sulfônicos, são solúveis em água e apresentam estruturas químicas baseadas em compostos azo, antraquinona, nitro e nitroso que fornece uma ampla faixa de coloração.	Nylon, seda, couro, lã
Básicos	São corantes do tipo aniônicos	Papel, fibras acrílicas.
Diretos	Esse grupo é constituído principalmente por corantes do tipo azo, são solúveis em água, capazes de tingir fibras de celulose através de interações de Van der Waals e a sua afinidade pode ser aumentada devido ao uso de eletrólitos.	Algodão, viscose, etc.
Dispersos	Esse grupo sofre hidrólise durante o processo de tingimento, são insolúveis em água e é lentamente precipitado na forma dispersa dobre o acetato de celulose.	Acetato celulose, nylon, poliéster
Reativos	Os corantes deste grupo apresentam um grupo eletrofílico (reativo), capaz de formar ligações covalentes com as fibras celulósicas, apresentam alta solubilidade em água.	Algodão, lã, celulose
A cuba	São insolúveis em água e durante o processo de tingimento são reduzidos, em solução alcalina, tornando-se solúveis.	Nylon, rayon, linho
Sulfurosos	São altamente insolúveis em água, apresentam resíduos tóxicos, com boas propriedades de fixação e baixo custo	Fibras celulósicas.
Branqueadores	Apresentam uma aparência amarelada, absorvem luz de baixo comprimento de onda, apresentam grupos carboxílicos, azometino ou etilenicos.	Algodão, poliamida, papel e lã.

Fonte: Próprio autor

2.3 RESOLUÇÃO AMBIENTAL

A busca por tecnologias capazes de degradar um grande número de resíduos industriais tem aumentado consideravelmente. Assim o estudo dos efluentes provenientes da indústria têxtil é de grande relevância, uma vez que estes geram grandes volumes de águas residuais, as quais contêm uma variedade de poluentes responsáveis por causar um impacto ambiental, considerável ao que se diz respeito à ambientes aquáticos e contaminação de lençóis freáticos, além dos danos causados à saúde humana. O alto grau de toxicidade desses compostos orgânicos faz com que os limites de concentração para emissão dos mesmos em mananciais e redes de esgotos, estabelecidos pela Companhia de Tecnologia de Saneamento Básico - CETESB (BRASIL, 1979) sejam de 0,5 ppm e 1,0 ppm, respectivamente.

Mesmo não tendo uma legislação que restrinja a concentração deste tipo de corante nos efluentes, segundo a resolução do CONAMA nº 357/2005, à descarga desse tipo de resíduo não pode provocar a coloração do corpo receptor. O não cumprimento da legislação ambiental pode incorrer em multas pesadas, também não será permitida a presença de corantes provenientes de fontes antrópicas que não sejam removíveis por processo de coagulação, sedimentação e filtração convencionais. A Tabela 2 apresenta os valores máximos permitidos (VPM) pelo CONAMA 357/2005 de acordo com os padrões de qualidade da classe 3 (água doce). Os valores máximos permitidos para o padrão de cor em cada classe de corpo hídrico, medido em miligramas de platina-cobalto por litro não deverão ser ultrapassados após o lançamento. Contudo, a inexistência desses valores numéricos para os parâmetros de lançamento, entretanto, pode causar dificuldades em classificar um efluente como próprio para o descarte, exclusivamente em função das características do efluente.

Os padrões de qualidade para o lançamento de efluentes têxteis estabelecidos pela Instrução Normativa (IN) n° 1 de 03/11/2004 do Instituto de Defesa do Meio Ambiente (IDEMA) produzidos por indústrias têxteis no Sistema de Tratamento de Efluentes Líquidos (SITEL), operado pela Companhia de Águas e Esgotos do Rio Grande do Norte (CAERN), a fim de classificar esses resíduos líquidos (FERNANDES et al., 2004). Essa lei determina as quantidades e limites de lançamento de volume de efluentes ou carga orgânica que causem interferências no equilíbrio hidráulico ou biológico da Estação de Tratamento de Esgotos (ETE).

Nas indústrias têxteis o processo de tratamento de efluentes é mais dificultado devido à adição de outras substancias, bem como amido, surfactantes, conservantes e uma grande

variedade de corantes sintéticos, a fim de melhorar a fixação da cor e o desperdício de matéria prima, sendo esse tão grande no processo de tingimento. Assim, para a viabilização de um tratamento adequado para esses corantes é necessário conhecer suas possíveis estruturas, as quais se organizam de acordo com o seu grupo cromóforo.

Tabela 2 - Padrões do CONAMA para lançamentos de efluentes (Classe 3), resolução 357/2005

PARÂMETROS	UNIDADE	VPM
Amônia	mg/L N	50
Arsênio	mg/L As	0,033
Cádmio	mg/L Cd	0,01
Chumbo	mg/L Pb	0,033
Cor Verdadeira	mgPt/L	75
Cobalto	mg/L Co	0,2
Cromo Total	mg/L Cr	0,05
DBO_5	mg/L O_2	≤ 5
DQO	mg/L O_2	10
Fenóis totais (substâncias que reagem com 4-aminoatipirina)	mg/L C_6H_5OH	0,01
Ferro dissolvido	mg/L Fe	5
Mercúrio	mg/L Hg	0,002
Níquel total	mg/L Ni	0,05
pH	-	6,0-9,0
Óleos e Graxas	mg/L	Virtualmente ausentes
Prata	mg/L Ag	0,05
Selênio	mg/L Se	0,05
Sólidos T Dissolvidos	mg/L	500
Sólidos T Suspensos	mg/L	300
Sólidos Sedimentáveis	mg/L.h	5
Sulfato total	mg/L SO_4^{-2}	250
Sulfeto (como H_2S não dissocaido)	mg/L S	0,3
Turbidez	UNT	100
Vanádio total	mg/L Vn	0,1
Zinco total	mg/L Zn	5

2.4 A INDÚSTRIA TÊXTIL E OS PROCESSOS DE TINGIMENTO

Segundo a Associação Brasileira da Indústria Têxtil e confecção (ABIT, 2010), o Brasil está entre os 5 principais mercados mundiais da indústria têxtil. O país é o segundo principal fornecedor de índigo e o terceiro de malha. Além disso, o Brasil está entre os cinco principais países produtores de confecção, e é hoje um dos oito grandes mercados de fios, filamentos e tecidos.

O desenvolvimento da indústria de corantes sintéticos resultou em um aumento de efluentes contendo corantes tóxicos e poluentes orgânicos não biodegradáveis descartados no meio ambiente. Por esta razão, é necessária a aplicação de métodos de oxidação fortes para ser aplicado a fim de garantir a completa descoloração e degradação desses corantes e seus metabólitos presentes nos banhos de tingimento.

As técnicas de tingimento atualmente são divididas em etapas, as quais são escolhidas de acordo com a natureza da fibra do tecido, das características estruturais, classificação de disponibilidade do corante que venha a ser utilizado. Tendo em vista que, além dessas propriedades também é necessário observar se a fixação do corante é compatível com o material a ser tingido, a uniformidade da coloração, a resistência aos agentes que propiciam o desbotamento, e a existência de condições economicamente viáveis para sua utilização (BRAILE; CAVALCANTI, 1979). Segundo Guaratini e Zanoni (2000) durante o processo de tingimento três etapas são consideradas importantes: a montagem, a fixação e o tratamento final.

A fixação do corante à fibra do tecido é realizada mediante reações químicas, procedentes da difícil solubilização do corante ou da possível geração de derivados gerados, usualmente, em diferentes etapas durante as fases de montagem e fixação. Porém, em todo o processo de tingimento pelo menos uma lavagem é realizada como operação final em banhos correntes para a remoção do excesso de corante original hidrolisado que não se fixaram à fibra do tecido nas etapas de tingimento (GUARATINI; ZANONI, 2000).

Ainda nas indústrias têxteis o tingimento pode ser obtido através de processos conhecidos como: contínuos ou descontínuos. Durante o processo contínuo o tecido, depois de impregnado em um banho preparado a partir de corantes sintéticos, é espremido entre dois rolos e passa por uma secagem. Já durante o processo descontínuo, o tecido é submetido a um movimento de vaivém, enrolando-se e desenrolando-se entre dois cilindros, ao mesmo tempo em que passa por um tanque contendo as tintas e produtos auxiliares que promovem o ajuste da cor.

2.5 REMOÇÃO DA COR E OS PROCESSOS DE TRATAMENTO DOS RESÍDUOS GERADOS PELAS INDÚSTRIAS TÊXTEIS

A indústria têxtil é responsável pela geração de uma quantidade significativa de águas residuais descartadas diariamente no ambiente (Figura 3), uma vez que cerca de 15% dos corantes são perdidos durante a etapa de tingimento e lavagem, devido não fixação completa dos corantes no decorrer do processo de coloração, causando um sério problema de poluição ambiental (GUARATINI; ZANONI, 2000). A presença desses poluentes em mananciais pode alterar sua aparência, já que, a presença de 1 mg dm^{-3} de corantes em água é capaz de alterar sua coloração (MARTÍNEZ-HUITLE et al., 2006 e 2009), e esses resíduos gerados são de difícil degradação.

Figura 3 - Descarte de efluentes têxteis diretamente no meio ambiente.

FONTE: http://oglobo.globo.com/rio/mat/2010/09/16/fabrica-deixa-rio-com-agua-rosa-em-nova-iguacu-917653933.asp

Como a cor é um dos indicadores mais evidentes da poluição causada por efluentes têxteis, o seu descarte é bastante prejudicial, principalmente ao que se diz respeito aos organismos presentes nos ambientes aquáticos receptores dessas águas coloridas devido aos corantes não bem fixados e à presença de vários produtos químicos auxiliares como: surfactantes, agentes de fixação, agentes clareadores, etc. Os corantes reativos e azo são geralmente encontrados em elevadas concentrações nas águas residuais, devido à sua baixa fixação especialmente nas fibras como as de algodão e viscose (CHATZISYMEON et al., 2006).

A grande preocupação do tratamento desses efluentes têxteis não está relacionada apenas na remoção de corantes, apesar de que esse é o maior indicador; mas sim na diminuição da Demanda Química de Oxigênio (DQO) e, partículas em suspensão de baixa biodegradabilidade, que são fortes indicadores de poluição.

Visando encontrar uma solução para remoção de corantes orgânicos em efluentes têxteis, uma grande variedade de métodos tem sido desenvolvidos a fim de diminuir seu impacto sobre o meio ambiente. Essas tecnologias envolvem adsorção em matrizes orgânicas ou inorgânicas, descoloração por fotocatálise, e/ou por processos de oxidação, decomposição microbiológica ou enzimática, dentre outras. Estudos compararam a eficácia dos vários métodos de remoção de corante, tais como precipitação química, oxidação química, adsorção, juntamente com seus efeitos sobre o posterior tratamento biológico. Por outro lado, a oxidação eletroquímica apresentou resultados significativos no que diz respeito ao tratamento preliminar de efluentes têxteis, indicando a nova técnica como uma alternativa bastante atrativa.

O controle de poluição das águas tem chamado bastante a atenção nos últimos anos, já que a mesma é um bem tão precioso, e que vem se tornando escassa. O descarte não adequado das águas industriais vem sendo fiscalizado, objetivando o tratamento adequado para a reutilização desses efluentes.

Robinson et al (2001) estudaram que a contaminação de lençóis freáticos por compostos orgânicos não biodegradáveis é a maior causa da poluição ambiental. As indústrias têxteis são as maiores responsáveis por este tipo de contaminação, já que os corantes sintéticos são visíveis mesmo em pequenas quantidades, basta apenas a concentração de 1 ppm. Além do mais, ainda são utilizados alguns produtos químicos durante o processo de tingimento que ajudam a manter as características estáveis dos corantes, dificultando ainda mais o processo de descoloração e decomposição dos compostos de difícil degradação.

Segundo Slokar e Marechal (1998), existem diversas maneiras pelas quais, os corantes podem causar problemas nas águas, destacando-se o tempo de exposição e a concentração do corante. Por outro lado, a visibilidade desses corantes em ambientes aquáticos, a poluição estética e o impedimento da absorção e reflexão da luz em ambientes aquáticos, interfere no desenvolvimento de bactérias capazes de degradar as impurezas da água.

O tratamento adotado para remoção de corantes sintéticos deve levar em conta o controle da poluição ambiental, considerando a diminuição das perdas durante todo o processo, a economia da técnica utilizada, a redução do consumo de água, a minimização da

geração de insumos, o tratamento dos resíduos gerados e, por ultimo a reutilização do efluente tratado, que deve estar em boa qualidade e própria para o reuso. A remoção da coloração ocorre gradativamente, quando são rompidas as ligações –C=C– e o grupo cromóforo –N=N–, responsável pela absorção da luz em moléculas que estão associadas à transição do visível para região do ultravioleta ou infravermelho do espectro eletromagnético (SLOKAR; MARECHAL, 1998).

A diminuição de absorbância indica a formação de novos compostos ou uma quebra das moléculas dos corantes em outras moléculas de estrutura mais simples, e de mais fácil degradação que contêm em sua estrutura química, o percentual de oxigênio na forma de carboxilas, hidroxila, aldeído, ou outros grupos funcionais (SOUZA et al., 2010).

Assim, para diminuir os danos ambientais causados pelos corantes orgânicos, vários métodos de tratamento são utilizados objetivando a remoção da cor e a diminuição da DQO em efluentes têxteis. Os mais conhecidos são: os físicos (que incluem coagulação, adsorção), os biológicos, os químicos e processos avançados de oxidação.

2.5.1 Métodos físicos

Os métodos físicos de tratamento apresentam uma eficiência significativa na remoção de materiais específicos presentes na indústria têxtil de acordo com o tipo de técnica a ser utilizada, - adsorção ou coagulação, por exemplo - favorecendo o reuso do efluente tratado. Os principais métodos de tratamento físico são descritos a seguir, segundo Robinson et al (2001):

2.5.1.1 Adsorção

As técnicas de adsorção chamam bastante a atenção no que diz respeito à remoção de poluentes, sendo responsáveis por um produto de alta qualidade; além de serem processos economicamente viáveis. As características de adsorção podem ser utilizadas em uma grande variedade de compostos inorgânicos e orgânicos, devido a sua capacidade de remover corantes sintéticos, como uma alternativa simples e de baixo custo. A descoloração é resultado de dois mecanismos: adsorção e troca iônica. É influenciada por muitos fatores físico-químicos, tais como, interação corante/adsorvente, área superficial de adsorvente, tamanho da partícula, temperatura, pH e tempo de contato (ROBINSON et al., 2001).

O carvão ativado é o material mais comum de remoção de cor por adsorção, pois, é bastante efetivo na remoção de corantes catiônicos e ácidos e em menor extensão de corantes dispersos, diretos e reativos. A eficiência de descoloração depende do tipo de carvão utilizado e das características da água residual. O carvão ativado, assim como outros métodos de remoção de corantes, pode ser um método apropriado para um tipo de efluente e ineficiente para outro. O carvão ativado deve ser reativado ou a disposição do material concentrado deve ser providenciada. A reativação resulta na perda de 10-15% do adsorvente.

A utilização de membranas no processo de adsorção também é muito utilizado, devido a técnica concentrar e separar continuamente o corante do efluente. As vantagens que tornam especialmente interessante a utilização da técnica são: resistência à temperatura e condições químicas e biológicas adversas. O resíduo concentrado pode apresentar problemas de disposição. Isto, mais o alto investimento inicial, a possibilidade de obstrução e a necessidade de reposição da membrana são as principais desvantagens. É um método apropriado para reciclagem de água dentro da unidade industrial se o efluente contém baixas concentrações de corantes, mas não consegue reduzir o teor de sólidos dissolvidos, o que torna o reuso da água difícil (ROBINSON et al., 2001).

A troca iônica não tem sido amplamente utilizada no tratamento de efluentes contendo corantes sintéticos, devido à impossibilidade dos trocadores removerem uma grande variedade de corantes. Neste método a água residual é passada através da resina trocadora de íons até que os sítios de troca estejam saturados. Corantes catiônicos e aniônicos podem ser removidos desta forma. Suas vantagens incluem a manutenção da resina na regeneração, a recuperação do solvente após o uso e a remoção de corantes solúveis. E a maior desvantagem é o alto custo de solventes orgânicos e o método de troca iônica não é efetivo para corantes dispersos (ROBINSON et al., 2001).

2.5.1.2 Coagulação

A coagulação consiste na adição de coagulante, orgânico ou inorgânico (sais de alumínio e de ferro), em efluentes que produzem íons em solução por meio da hidrolização e polimerização em meio alcalino, onde a reação ocorre rapidamente. É utilizada em diversas etapas de tratamento. O principal objetivo da coagulação química consiste na diminuição da carga de substâncias, como os sulfetos, a fim de removê-los e, em seguida o efluente ausente dessa carga possa receber outro tipo de tratamento. A eficiência da coagulação depende do pH de coagulação e da quantidade de coagulante adicionado.

O excesso do alumínio é prejudicial a saúde humana, estudos recentes apontam uma associação desses resíduos com a doença de Alzhheimer. Diante deste contexto, a substituição do sulfato de alumínio por coagulantes naturais se faz necessária, pois estes não apresentam riscos toxicológicos, são biodegradáveis e conseqüentemente oferecem segurança a saúde humana. (VANCÔR; GEHLING, 2007).

2.5.2 Fotocatálise e oxidação

Geralmente os corantes sintéticos são projetados para resistir à fotodegradação, assim a seleção de ótimas condições fotocatalíticas para a descoloração de corantes requer considerável experiência. Devido à eficácia dessa técnica, o interesse de um grande número de catalisadores e condições de irradiação foi estabelecido para a descoloração de vários corantes sintéticos. Esse processo é caracterizado pela produção em grande quantidade dos radicais hidroxila (•OH), a partir do tratamento com UV e a utilização de H_2O_2.

2.5.2.1 Oxidação com H_2O_2 e ozonização

O peróxido de hidrogênio tem sido freqüentemente aplicado durante o processo de descoloração de corantes sintéticos em águas residuais. A sua utilização pode efetivamente descolorir efluentes contendo corante na presença de sulfato de Fe (II), nesse caso quanto maior a concentração de reagentes maior será a taxa de descoloração. Este método consiste na degradação de corantes em CO_2 e H_2O através do tratamento com UV na presença de H_2O_2, causada pela produção de altas concentrações de radicais hidroxila. Radiação ultravioleta pode ser utilizada para ativar os reagentes químicos, tais como o H_2O_2, e a taxa de remoção é influenciada pela intensidade de radiação, pelo pH, pela estrutura do corante. Dependendo do material inicial e da extensão do tratamento, podem ser produzidos subprodutos adicionais, como por exemplo, haletos, metais, ácidos inorgânicos, ácidos e aldeídos orgânicos. As principais vantagens desse tratamento são a não geração de lodos e a redução de odores (ROBINSON et al., 2001).

O ozônio por ser um excelente agente oxidante, devido a sua alta instabilidade, quando comparado a outro agente oxidante e ao peróxido de hidrogênio. A oxidação promovida pelo ozônio é capaz de degradar compostos organoclorados, fenóis, aromáticos e pesticidas. No caso da utilização deste método com corantes, além da remoção da cor a ozonização também é capaz de reduzir a DQO tornando o efluente propício para o descarte.

A maior vantagem é que o ozônio pode ser aplicado em estado gasoso e, portanto não aumenta o volume da água residual e do lodo. Sua maior desvantagem é seu curto tempo de meia vida (20 minutos). Este tempo pode ser ainda mais reduzido caso a estabilidade seja afetada pela presença de sais, pelo pH e temperatura. Em condições alcalinas, a decomposição do ozônio é acelerada, sendo um monitoramento do pH do efluente. Resultados melhores podem ser obtidos usando radiação ou a técnica de filtração por membranas. Um dos maiores problemas da ozonização é o custo, já que é um processo contínuo (ROBINSON et al., 2001).

2.5.3 Tratamento Biológico

Apesar de este método apresentar grande interesse devido à simplicidade de operação, o uso de microorganismos para a remoção de corantes em efluentes industriais oferece limitadas vantagens, por ser bastante demorado (7 a 12 dias), não alcançar eficientemente a remoção da cor mesmo que ocorra a mineralização completa, especialmente quando aplicados ao tratamento de efluentes industriais, em que muitas substâncias orgânicas são inibidoras, tóxicas ou resistentes a esse tipo de tratamento (HAN et al., 2008).

A habilidade desenvolvida por bactérias capazes de metabolizar corantes azo tem sido investigada por um grande número de grupos de estudo (FORGACS et al., 2004) Entretanto, os produtos intermediários formados por este processo de degradação resultaram em ruptura dos caminhos metabólicos e os corantes não são realmente degradados. No caso das enzimas, resultantes da produção de aminas aromáticas não coloridas, podem ser tóxicas, mutagênicas e possivelmente carcinogênicas para animais.

2.5.4 Métodos Eletroquímicos

A eletroquímica surgiu nas ultimas décadas como uma técnica inovadora, por ser um método bastante eficiente e limpo. O uso desta tecnologia oferece abordagens promissoras, viabilizando a prevenção de problemas ambientais, ocasionados durante o processo industrial (BENSALAH et al., 2009). Além desses benefícios há uma variedade de vantagens citadas por Martínez-Huitle e Brillas (2009) tais como:

(i) a compatibilidade ambiental, ou seja, é uma alternativa limpa já que utiliza apenas o elétron como reagente;

(ii) versatilidade;

(iii) alta eficiência de energia;

(iv) receptividade de automação e segurança, pois é possível operar em condições brandas.

Comninellis (1994) mostrou que a oxidação eletroquímica tem o poder de oxidar os poluentes orgânicos, transformando-os em CO_2, H_2O e outras espécies oxidantes; esse fato faz com que os contaminantes sejam mais facilmente degradados, favorecendo o descarte do efluente ao ambiente através do controle completo das reações e da não variação de fases desses compostos degradados. A oxidação eletroquímica é realizada graças à ação de oxidantes fortes, semelhantes à destruição química, mas, a eletrogeração *in-situ* desses oxidantes permite uma melhor eficiência na eliminação dos substratos orgânicos (MARTÍNEZ-HUITLE et al., 2006 e 2009).

A investigação do tratamento eletroquímico tem incidido sobre o estudo da eficiência na oxidação de vários poluentes em diferentes materiais eletrocatalíticos, a fim de buscar uma melhoria da atividade eletrocatalítica e, conseqüentemente, obter uma melhor estabilidade dos parâmetros eletroquímicos. Os fatores que afetam o desempenho do processo são a exploração de mecanismos e a cinética de degradação dos poluentes orgânicos. Outro fator que deve ser levado em conta é o comportamento dos diferentes materiais anódicos (natureza, morfologia, preparação, etc.), já que a eficiência do ânodo garante um melhor resultado na eletroxidação. Portanto, o processo de degradação envolvendo a oxidação eletroquímica está subdividida em duas categorias importantes: oxidação direta e oxidação indireta.

2.5.4.1 Oxidação Eletroquímica Direta e indireta

A oxidação eletroquímica é um processo que pode ocorrer diretamente no ânodo, a partir da geração de oxigênio ativo fisicamente adsorvido (na forma de radicais hidroxila (•OH), ou quimicamente adsorvido (oxigênio se apresenta em estrutura de óxido MO_{x+1}), na superfície do eletrodo. Esse processo ocorre mesmo a baixos potenciais, onde a taxa de velocidade das reações envolvidas durante o período de eletrólise está relacionado ao tipo do material anódico utilizado na atividade eletrocatalítica.

Segundo Martínez-Huitle et al (2006), a viabilidade do processo de eletroxidação anódica direta acontece dependendo de três parâmetros:

(i) através da geração de radicais hidroxilas física ou quimicamente adsorvidos;

(ii) o tipo do material anódico;

(iii) a produção de O_2.

Dois diferentes mecanismos podem ser distinguidos na oxidação de moléculas orgânicas: a oxidação direta e a indireta (MARTÍNEZ-HUITLE et al., 2009). A oxidação direta ocorre em eletrodos com alta atividade eletrocatalítica, como a platina. Por outro lado, na oxidação eletroquímica indireta o processo ocorre via mediadores, que são continuamente gerados. Os eletrodos provenientes de óxidos de metais são comumente usados para a oxidação indireta (COMNINELLIS, 1994).

Na oxidação indireta, o primeiro passo consiste na eletrólise da água, conforme a Equação 1, formando radicais hidroxilas (•OH) adsorvidos sobre a superfície do eletrodo.

$$MOx + H_2O \rightarrow MOx(\bullet OH) + H^+ + e^- \quad (1)$$

Os radicais hidroxilas adsorvidos irão reagir com o oxigênio produzido durante o processo oxidativo e formar os superóxidos MO_{x+1} sobre os sítios ativos do óxido MO_x, de acordo com a equação 2:

$$MO_x(\bullet OH) \rightarrow MO_{x+1} + H^+ + e^- \quad (2)$$

O superóxidos oxidarão então as moléculas orgânicas ainda não oxidadas como mostrado na Equação 3.

$$MO_{x+1} + R \rightarrow MO_x + RO \quad (3)$$

A partir da espécie MO_{x+1} formada, a formação de oxigênio também é possível, sendo um processo competitivo:

$$MO_{x+1} \rightarrow MOx + ½\ O_2 \quad (4)$$

Também pode existir um segundo caminho para a reação, onde o composto orgânico é completamente mineralizado,

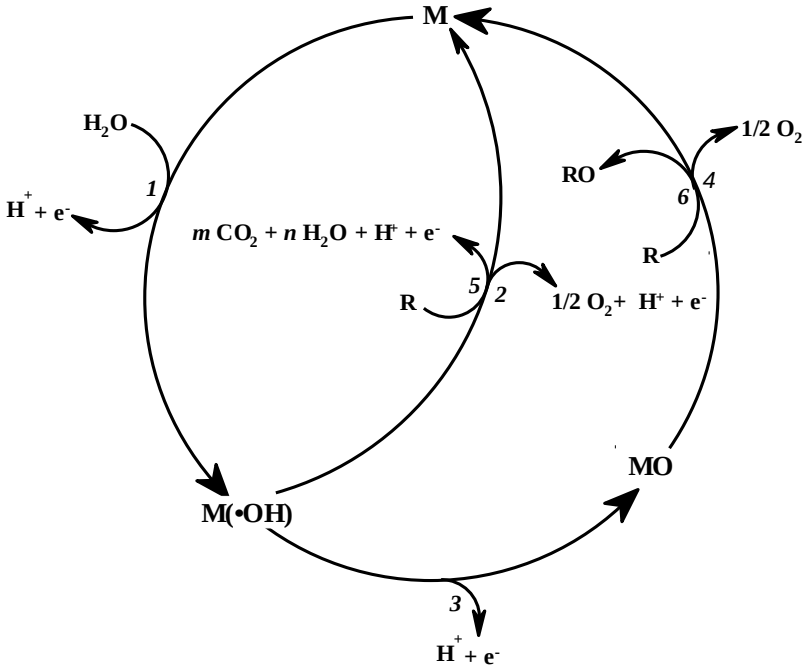
$$MO_x(OH)_y + R \rightarrow y/2\ CO_2 + yH+ + ye^- + MO_x \quad (5)$$

A reação de combustão, representada na Equação 6, ocorre mais provavelmente em condições de sobrepotenciais, com desprendimento de oxigênio em superfícies de PbO_2, SnO_2 ou Sb_2O_5, (Equação 6)

$$MO_x(\bullet OH) \rightarrow MOx + ½\ O_2 + H^+ + e- \quad (6)$$

A Figura 4 mostra o mecanismo do processo oxidativo de compostos orgânicos a partir da evolução de oxigênio esquematicamente passo a passo no mecanismo das reações descritas de 1 a 6.

Figura 4 - Representação esquemática da oxidação eletroquímica de orgânicos sobre ânodos de óxidos metálicos (MO_x), formando superóxidos (MO_{x+1}). (1*)* eletrólise de H_2O; (2*)* formação do superóxido; (3*)* oxidação do composto orgânico e (4*)* desprendimento de O_2 adaptado (COMNINELLIS, 1994).



2.6 INFLUÊNCIA DO MATERIAL ANÓDICO

A maior preocupação nos sistemas eletroquímicos são os processos e os fatores que dificultam o transporte de carga através da interface, por exemplo, entre um condutor eletrônico (neste caso os eletrodos) e um condutor iônico (eletrólito). Considerando ao longo do processo a ocorrência de eventos limitantes e determinantes das reações que ocorrem no eletrodo/eletrólito quando um potencial elétrico é aplicado e a carga é transportada através do eletrodo pelo movimento de elétrons.

O material do eletrodo é certamente um dos principais parâmetros na oxidação eletroquímica de compostos orgânicos, uma vez que os mecanismos e os produtos de algumas reações anódicas dependem dele. Outros requisitos importantes do material anódico são os de apresentar alta resistência à corrosão e estabilidade física e química sob condições de potenciais altamente positivos (PELEGRINO et al., 2002).

De maneira geral, os ânodos são divididos em duas categorias (MARTÍNEZ-HUITLE et al., 2006, 2009):

- ✓ Bons eletrocatalisadores da reação de desprendimento de oxigênio (RDO). São exemplos desta classe os óxidos de irídio, rutênio e seus óxidos mistos.

Esses ânodos são geralmente utilizados em aplicações onde a reação de desprendimento de oxigênio é de interesse primordial. A oxidação de orgânicos utilizando esta classe de ânodos não tem se mostrado adequada por apresentarem baixas eficiências e um alto consumo energético. O mecanismo predominante para esta classe de eletrocatalisadores é a eletroxidação direta.

- ✓ Pobres eletrocatalisadores da RDO. Nesta classe estão os ânodos de DDB, PbO_2 e SnO_2.

Esses ânodos são relatados como os mais adequados para a oxidação de orgânicos por apresentarem as melhores eficiências. Para os óxidos desta classe de eletrocatalisadores prevalece o mecanismo da oxidação indireta mostrado na Figura 4.

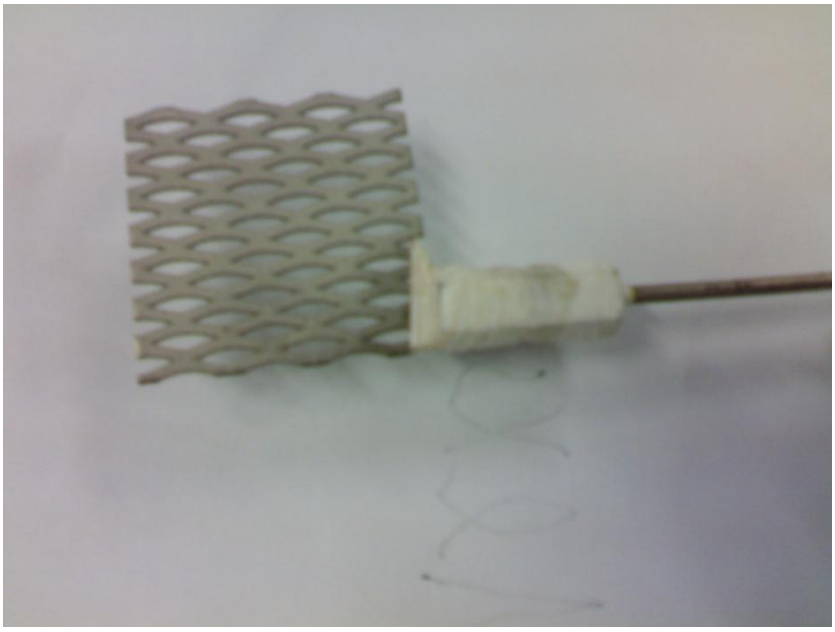
Baseados na informação da classificação dos materiais anódicos, é obvio supor que a escolha do eletrodo vai repercutir na eficiência total do processo eletroquímico. Martínez-Huitle et al, (2006, 2009) mostraram que dentre os óxidos que mais se destacam nessa categoria são os ânodos de DDB, PbO_2 e Pt, quando comparados a diferentes materiais anódicos, eles apresentaram os melhores desempenhos na oxidação de compostos orgânicos em termos de eficiência, tempo de processo e consumo energético.

2.6.1 Ânodos de Platina

Ânodos de platina (Figura 5) têm uma longa história de utilização como material de eletrodo por causa de sua boa condutividade e estabilidade química, mesmo em elevados potenciais, e também foram utilizados para a oxidação de orgânicos. A platina é um elemento químico classificado como metal de transição (em condições normais de temperatura e pressão), é esbranquiçada com aspecto lustroso, resistente a corrosão, empregado na

fabricação de eletrodos e jóias, é utilizado como catalisadores e apresenta preço muito elevado. No entanto, eletrodos de titânio recobertos com platina (Figura 5), ânodos dimensionalmente estáveis, podem diminuir os custos destes materiais.

Figura 5 - Imagem do ânodo de Ti/Pt



Parsa et al. (2009) estudaram a degradação do corante Azul Direto 71 (AD 71) 100 mg L^{-1}, utilizando a oxidação eletroquímica com o ânodo de Platina (Pt). A remoção da cor e da DQO dependeram do efeito da adição de diferentes eletrólitos suportes (Na_2SO_4, $CaCl_2$, KCl e NaCl). Além disso, a eficiência da densidade de corrente aplicada durante 2 h de eletrólise, indicou que o método foi eficiente na mineralização completa do corante e na remoção significativa da DQO, onde o aumento da densidade de corrente proporcionou um aumento na velocidade de remoção de ambos, usando como eletrólito suporte o NaCl.

Por outro lado, Vlyssides et al (1999), investigaram o tratamento de efluentes têxteis contendo corantes azo reativos, utilizados em um processo de tingimento, por meio da oxidação eletroquímica com ânodos de Ti/Pt e aço inoxidável 304 como cátodo. Eles analisaram a eficiência do método na remoção da cor, da DQO, da DBO, e do Nitrogênio Total Kjeldahl (NTK). Foi mantida constante a temperatura em 42°C durante todos os experimentos com duração de 18 min cada um deles utilizando uma densidade de corrente de 890 mA cm^{-2}, a DQO foi reduzida em cerca de 86,0%, a DBO de 71,0%, a coloração de 100% e o NTK de 35,0%. A eficiência do eletrodo foi de cerca de 170 $gh^{-1}.A^{-1}$ m^{-2} e do consumo

energético médio foi de 21 kW h Kg^{-1} em função do decaimento da DQO. Estes resultados, portanto, indicaram que a oxidação eletroquímica (OE) pode ser utilizada eficientemente como uma técnica de desintoxicação viável dos efluentes.

Río et al (2009) estudaram soluções sintéticas do Laranja Reativo 4 (LR 4), um corante têxtil monoazo (comercialmente chamado Orange Procion MX-2R), submetido a um tratamento eletroquímico sob condições galvanostáticas usando o ânodo de Ti/SnO_2-Sb-Pt, a fim de analisar a remoção da cor, COT, DQO e DBO. Foram analisados no processo eletroquímico a influência da densidade de corrente aplicada e os intermediários gerados no cátodo durante o tratamento eletroquímico, utilizando amostras de 55 mL, sob agitação constante e a aplicação de diferentes densidades de correntes (125 e 250 mA cm^{-2}). A oxidação eletroquímica obteve sob essas condições experimentais uma redução de 55,0% e 75,0% do TOC e da DQO, respectivamente.

Wang et al (2009) investigaram a remoção da coloração e da DQO de efluentes têxteis reais através da oxidação eletroquímica utilizando ânodos de Ti/Pt e cátodos de grafite em uma célula de fluxo dividido, sob influência de diferentes densidades de corrente aplicada, adição de sal e variação da temperatura. A eficiência da remoção durante o processo oxidativo aumentou significativamente de 53,6% a 98,5% para a remoção da cor e de 22,4% a 51,5% para a redução da DQO quando a densidade de corrente aplicada foi aumentada de 20 mA cm^{-2} para 80 mA cm^{-2}. A adição de NaCl acelerou a eliminação da cor de 32,9% para 98,5%, a redução da DQO passou de 11,8% para 51,5%, além de ter ocorrido uma diminuição no consumo de energia. O aumento da temperatura de 25 a 40°C ampliou a remoção da cor de 87,9% para 98,5% e da DQO de 42,4% para 51,5%, respectivamente.

A degradação da cor do Azul de Metileno (AM) foi estudada por Oliveira et al (2011) através da oxidação anódica com o eletrodo de Ti/Pt, por meio da eletrólise galvanostática aplicando diferentes densidades de corrente, agitação e temperatura. A eficiência de remoção da cor, do COT (30,0 – 75,0%) e decaimento da DQO (70,0 – 80,0%) foram independentes da densidade de corrente aplicada (10, 35 e 50 mA cm^{-2}). No entanto, um aumento da densidade de corrente aplicada aumenta significativamente a remoção da cor, o que mostra a eficiência do processo eletroquímico. Por outro lado, o aumento da temperatura (25-60°C) diminui significativamente o tempo de eletrólise necessário para a remoção total da cor de 240 min para 120 min. A redução da DQO de 70,0% para 82,0% foi considerada incompleta, mas sendo favorecida com o aumento da temperatura de 40°C para 60°C. Além disso, o aumento da velocidade de agitação tornou o processo eletroquímico mais rápido e eficiente, sugerindo que a oxidação do corante é controlada pelo transporte de massa,

que é favorecido pela agitação da solução. Em contrapartida, a taxa de eliminação do COT não foi afetada pelas condições hidrodinâmicas, por ter alcançado eficientes remoções em todos os casos.

2.6.2 Ânodos de Diamante Dopado com Boro (DDB)

O eletrodo de diamante dopado com boro sintético DDB (filme fino) é um material novo que tem recebido grande atenção recentemente, pois possuem várias características tecnologicamente importantes, incluindo uma superfície inerte, com propriedades de adsorção reduzida, notável estabilidade de corrosão do oxigênio, mesmo em meio fortemente ácido e alto potencial de evolução de oxigênio. Graças a essas propriedades, o DDB (Figura 6) é um material promissor para a aplicação no tratamento de águas contaminadas com compostos orgânicos (PANIZZA; CERISOLA, 2007).

Figura 6 - Imagem de ânodos de DDB.

Fonte: http://www.ccl-diamond.com/HTML/Products_Electrodes.html

O diamante é um material exuberante, que chama bastante a atenção do homem por ser de difícil acesso e apresentar um poderoso valor comercial. Apresenta uma forma cristalina do carbono e uma dureza elevada, a partir de suas propriedades físico-químicas incomuns, esse material tem atraído a atenção dos cientistas e do público. Um maior interesse pelo diamante surgiu com a descoberta da possibilidade de formação de filmes finos do tipo policristalino que apresenta propriedades mecânicas e eletrônicas semelhantes às propriedades do diamante natural. Com isso, eletrodos de diamante têm ganhado bastante a atenção na tecnologia eletroquímica.

O primeiro diamante sintetizado foi obtido por Hannay, em 1880. O sucesso desse resultado foi comprovado em 1943 por Londsale e Bannister a fim de examinar cristais

utilizando a nova técnica de raios-X. Outras técnicas para sintetização do diamante foram realizadas por Henry Moissan, Charles A. Parsons (1888), Burton (1905), Sebba & Sugarman (1985), até ser publicada e, em seguida patenteada por pesquisadores do Instituto Geral de Companhia Elétrica (FERRO, 2002). O comportamento do diamante como um eletrodo foi investigado extensivamente através de diferentes técnicas eletroquímicas objetivando estudar seu desempenho e suas propriedades físico-químicas quando em contato com soluções aquosas em presença de potencial elétrico (ALFARO et al., 2006).

Dois métodos principais para a produção de materiais de diamante dopado foram desenvolvidos: a Deposição a Vapor Químico (DVQ) e o de uma fina película através de alta pressão e alta temperatura (HPHT) com produção de partículas de diamante. Além disso, outros métodos são relatados para a produção de eletrodos de diamante que são o recozimento a vácuo do diamante não dopado e a transferência de superfície chamado doping de diamante não dopados (KRAFT, 2007).

Apenas no ano de 1963, foi incorporado ao diamante o boro permitindo a produção de um material do tipo semicondutor. Assim, nas últimas décadas o interesse em estudar este material cresceu extensivamente, devido às diversas características mencionadas anteriormente, que faz do diamante um excelente material para oxidação eletroquímica (PANIZZA; CERISOLA, 2005; MARTÍNEZ-HUITLE; FERRO, 2006).

Os ânodos de DDB estão classificados como eletrodos do tipo não-ativos, isso se deve ao fato de o mesmo não fornecer qualquer sítio catalítico ativo. Segundo Kraft (2007) ainda era possível observar nos testes realizados com o DDB, que os compostos orgânicos dissolvidos em água poderiam ser completamente mineralizados em CO_2 e água, com eficiência, independente do nível de dopagem do diamante, da densidade de corrente utilizada, e das diferentes temperaturas das águas residuais sintéticas ou reais. Durante a eletrólise da água usando um eletrodo de DDB, radicais hidroxilas são produzidos na superfície do eletrodo [DDB(•OH)] e são consideradas as espécies responsáveis pela combustão eletroquímica dos poluentes orgânicos, mesmo em reações mais lentas com diferentes espécies reativas de oxigênio (H_2O_2 e O_3) e outros oxidantes eletroquímicos, como os peroxodissulfatos, peroxodicarbonatos ou peroxodifosfatos.

Panizza e Cerisolla (2005) estudaram o DDB, e a sua estabilidade anódica, demonstrando que o ânodo é um excelente material usado para a combustão completa de compostos orgânicos no tratamento e desinfecção de águas residuais, dependendo do potencial aplicado. Além disso, eletrodos de DDB, são muito eficazes na remoção de compostos orgânicos em efluentes têxteis (MARTÍNEZ-HUITLE et al., 2009; AMMAR et

al., 2006; BECHTOLD et al., 2006). Também foram estudados filmes de BDD depositados sobre Si, Ta, Nb, demonstrando boa estabilidade. Apesar da boa estabilidade do DDB suportado em Si, Ta, Nb, W sua aplicação no tratamento de esgotos é inviável devido a baixa condutividade do Si e os custos inaceitáveis de Ta, Nb e W. No entanto, o Ti possui todos os atributos importantes, necessários em um material anódico: apresenta boa condutibilidade elétrica, alta resistência mecânica e inércia eletroquímica, além de ser muito mais barato do que Ta, Nb e W (CHEN et al., 2003).

Estudos da OE usando Si/DDB foram realizados pelo grupo de Panizza (2006) em uma solução sintética de Azul de Metileno (AM) 80 $mgdm^{-3}$, um eletrólito 0,5 mol L^{-1} de Na_2SO_4, a fim de analisar a influência dos efeitos da variação da densidade de corrente (20, 40 e 60 mA cm^{-2}) e temperatura (20 e 40°C) na redução da DQO e da coloração do AM. O aumento desses parâmetros provocou uma eliminação total da coloração e da DQO em 4h de eletrólise nas diferentes densidades de corrente aplicada. Quando um aumento da temperatura foi aplicado (20 – 40°C), o processo ainda é mais acelerado levando apenas 1 h para sua completa mineralização e 2,5 h para a diminuição da DQO.

Rodrigues et al (2009), exploraram a influência da densidade de corrente, concentração e velocidade de vazão na remoção da coloração e decaimento da DQO do corante sintético Amarelo Ácido 1 (AA 1), utilizando como eletrólito $HClO_4$. Eles utilizaram uma célula de fluxo, com um ânodo Si/DDB, onde foi demonstrado que a descoloração completa e o decaimento da DQO foram obtidas em todas as condições experimentais. Verificou-se ainda que a oxidação do AA 1 foi favorecida pelo aumento da corrente e da vazão, porém, esse aumento praticamente não foi observado pelo aumento da temperatura no processo.

A degradação do Vermelho de Metila (VM) foi analisada por Panizza e Cerisola (2007, 2008) com ânodos de DDB, utilizando uma célula eletroquímica de fluxo, os sais Na_2SO_4 e $NaClO_4$ como eletrólitos, a fim de analisar a influência da variação da densidade de corrente aplicada na remoção da cor e da DQO, mostrando que o aumento da densidade de corrente favoreceu a degradação completa do VM e o decaimento total da DQO. Em outra ocasião, Bensalah et al. (2009), investigaram o tratamento de efluentes sintéticos, contendo Alphazurine A (AZA) através da oxidação anódica com DDB e descreveu que os requisitos de energia para a remoção de 95,0% da DQO inicial durante a eletrólise galvanostática em soluções sintéticas contendo AZA dependem, sobretudo, da densidade de corrente aplicada, temperatura e velocidade de agitação. Os valores do consumo energético variam de 57 kW h

em 30 mA cm^{-2} para 138 kW h em 90 mA cm^{-2} por kg de DQO removida, a partir de 102 kW h a 25°C e 89 kW h a 60°C e de 141 kW h a 100 rpm para 29 kW h a 400 rpm.

A mineralização efetiva do Laranja II, Vermelho Reativo e outros 15 corantes com ânodos de Ti/BDD e cátodo de aço inoxidável, foi demonstrada pelo grupo de Chen, (2003) utilizando a oxidação eletroquímica. Os resultados obtidos durante o processo a 20 mA cm^{2} e 30°C mostrou que a DQO foi reduzida em 92% na solução do Laranja II 750 $mg.dm^{-3}$, contendo 2 gdm^{-3} de Na_2SO_4, e apresentou um consumo energético de 6,25 $Ah.dm^{-3}$.

A degradação da cor para o Azul de Novacron e Vermelho de Remazol através da oxidação anódica com ânodo de DDB, foi estudada por Bezerra-Rocha (2011), objetivando analisar a influência de diferentes parâmetros físico-químico (densidades de corrente, pH e temperatura) na remoção da cor do Azul de Novacron e Vermelho de Remazol. Os resultados obtidos durante o tratamento indicaram que esse processo pode ser usado com sucesso para eliminar completamente toda a cor de efluentes sintéticos contaminados com corantes têxteis.

A aplicação de tecnologias para o tratamento eletroquímico está se beneficiando de várias vantagens, tais como o material eletrocatalítico. Esta técnica tem sido utilizada para descoloração e degradação de corantes de soluções aquosas por vários grupos científicos, como foi recentemente discutido em detalhes por Martínez-Huitle e Brillas (2009), em particular, utilizando ânodos de diamante. De fato, foi demonstrado que muitos compostos não biodegradáveis e resíduos industriais, incluindo os corantes, são completamente mineralizados, com alta eficiência de corrente (MARTÍNEZ-HUITLE;FERRO, 2006).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo serão apresentados os materiais utilizados no decorrer do trabalho experimental e o tipo de metodologia empregada a fim de avaliar a eficiência da tecnologia eletroquímica na remoção da cor e da DQO de efluentes sintéticos e amostras reais de indústrias têxteis.

3.1 PREPARAÇÃO DAS SOLUÇÕES

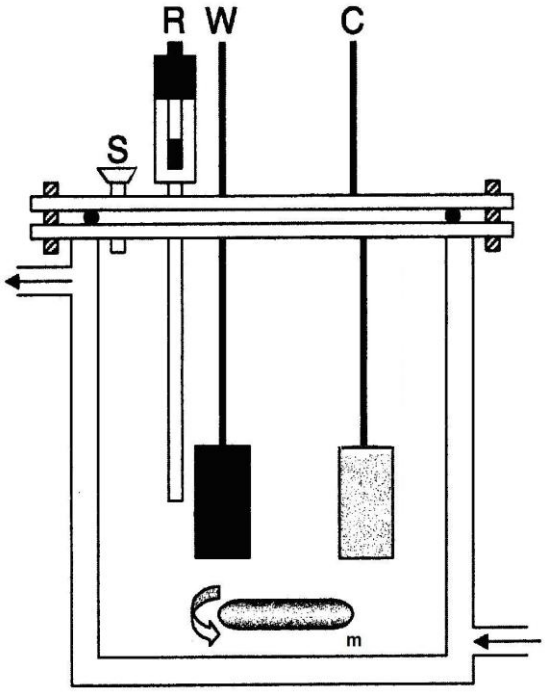
Foram utilizados dois corantes têxteis: o Vermelho de Metila (VM) da VETEC e o Azul de Novacron (AN) CD; além de amostras reais de efluentes têxteis fornecida por uma indústria têxtil local. As soluções sintéticas foram preparadas da seguinte forma: O VM foi solubilizado e preparado em uma solução de ácido sulfúrico (H_2SO_4) 0,5 mol L^{-1}, já a solução de AN foi preparada dissolvendo-o em água destilada contendo sulfato de sódio (Na_2SO_4) 0,25 mol.L^{-1}.

A adição tanto de ácido sulfúrico quanto do sulfato de sódio permitiu uma melhor condutibilidade elétrica da solução e a escolha desses eletrólitos foi feita tentando compreender o comportamento geral da degradação e tentando simular as condições reais de efluentes industriais, respectivamente. As concentrações dos corantes utilizados foram de 100 ppm para o VM e de 190 ppm para o AN, ressaltando que as amostras reais geralmente contem de 100 – 150 mg L^{-1} de corantes orgânicos dissolvidos, e isso foi a motivação do uso dessas concentrações nas soluções preparadas em laboratório.

3.2 SISTEMA ELETROQUÍMICO

O sistema eletroquímico foi montado para a obtenção dos dados experimentais de concentração em função do tempo utilizando um volume de eletrólito de 400 mL. A célula eletroquímica foi construída em vidro para possibilitar a visualização do processo apresentando apenas um compartimento (Figura 7). Os níveis das variáveis utilizados foram: diferentes densidades de corrente elétrica (20, 40 e 60 mA cm^{-2}) e temperatura (25, 40 e 60°C).

Figura 7 - Desenho esquemático da célula eletroquímica de um compartimento composta por um: contra-eletrodo (C), um eletrodo de trabalho (W) e um eletrodo de referência (R), ponto para coleta do eletrólito (S), barra magnética (m).



Foi utilizada na degradação da cor do VM uma fonte de alimentação MINIPA MPL – 3305 (Figura 8) e ânodos de platina suportado em Titânio (Ti/Pt) com área geométrica de 35 cm^2. Para a remoção da cor do AN foi utilizado um Galvanostato-Potenciostato VERSTAT3 (Princeton Applied Research) (Figura 9) e ânodos de Ti/Pt com área geométrica de 13 cm^2. Ambos os experimentos utilizaram como cátodo uma malha de Ti. Todos os eletrodos foram doados pela Industrie De Nora Elettrodi SpA (Milão, Itália) como parte de uma colaboração cientifica.

Figura 8 - Galvanostato MINIPA MPL – 3505

Os experimentos foram realizados a 25°C objetivando estudar a influência da densidade de corrente aplicada (20, 40 e 60 mA cm^{-2}) no processo eletroquímico, e a corrente foi fixada em 40 mA cm^{-2} para estudar o efeito da variação da temperatura em 40 e 60°C. No caso do processo de oxidação mediada apenas para o VM, foram realizados experimentos variando a concentração de NaCl na solução (0,2, 0,4 e 0,8 g em 400 mL de solução contendo corante VM), todas as condições sob agitação de 400 rpm e 40 mA cm^{-2}.

Figura 9 - Galvanostato/potenciostato VersaSTAT 3 de marca AMETEK®

Visando observar e comparar o comportamento do ânodo de diamante dopado com boro (DDB) e do Ti/Pt na eletroxidação de efluentes têxteis reais, realizou-se eletrólises da amostra real utilizando os mesmos parâmetros para ambos os ânodos e utilizando, em ambos os casos, cátodo de Ti. Ambos os eletrodos eram de geometria quadrangular, cada um com 13 cm^2 de área geométrica. Os experimentos foram realizados a 25°C para estudar o efeito da

densidade de corrente aplicada (20, 40 e 60 mA cm^{-2}) e em seguida fixou-se a densidade de corrente em 40 mA cm^{-2} para estudar o efeito da temperatura (40° e 60°C). Por fim, fizeram-se as medidas da demanda química de oxigênio (DQO) a fim de monitorar a carga orgânica eliminada e para verificar a quantidade de oxigênio consumido durante a oxidação eletroquímica.

3.3 MÉTODOS ANALÍTICOS

3.2.1 Determinação da remoção da cor

A espectrofotometria faz parte da classe dos métodos analíticos, os quais se baseiam na interação da matéria com a energia radiante. Com a incidência da luz branca (policromática) sobre um prisma pode ser observado à separação da luz em diferentes cores que correspondem a determinados comprimentos de onda. A região do visível está compreendida entre 380 e 780 nm. Esta região é utilizada na determinação de inúmeras substâncias que formam soluções coloridas

Assim, a eficiência ou a percentagem de remoção da cor foi obtida experimentalmente através do uso da técnica instrumental de espectrofotometria de absorção na região do UV-visível e usando a expressão (RAGHU et al., 2009), conforme a Equação 7:

$$Eficiência\ de\ remoção\ da\ cor\ (\%) = \left(\frac{[ABS_0^M - ABS_t^M]}{ABS_0^M}\right) \text{ x } 100 \qquad (7)$$

Onde $ABS_0{}^M$ e $ABS_t{}^M$, são respectivamente as absorbâncias média inicial e final, no comprimento de onda de máxima absorção na região do visível (λ_{Max} = 517,5 nm, 600 nm e 641 nm para o VM, AN e efluente real, respectivamente) das águas residuais sintéticas (MARTÍNEZ-HUITLE; BRILAS, 2009). A absorbância relativa é obtida de acordo com a Equação 8:

$$Absorbância\ Relativa = \frac{[ABS_t]}{ABS_0} \qquad (8)$$

A remoção da cor do efluente tratado foi monitorada em um Espectrofotômetro UV 1800 Shimadzu (Figura 10).

Figura 10 - Espectrofotômetro UV 1800 Shimadzu, utilizado nos experimentos de remoção da cor.

3.2.2 Demanda Química de Oxigênio (DQO)

A demanda química de oxigênio (DQO) tem sido utilizada amplamente como um importante método no monitoramento ambiental (ZHANG et al., 2011). A DQO trata da quantidade de oxigênio consumido na oxidação química de compostos orgânicos e inorgânicos, sem a intervenção de microorganismos, identificando de maneira direta a quantidade de matéria orgânica presente no efluente. O processo de descontaminação das águas residuais contendo corantes é monitorado a partir da redução de sua DQO. A partir destes dados, as porcentagens de decaimento da DQO são calculados a partir da Equação 9:

$$Decaimento\ da\ DQO\ (\%) = \frac{\Delta DQO}{DQO_0}\ x\ 100 \qquad (9)$$

Onde ΔDQO é a diferença entre a demanda química de oxigênio no tempo de coleta e a demanda química de oxigênio inicial (DQO_0).

A análise da DQO foi obtida a partir da adição de 2 mL da amostra em tubos contendo um reagente precisamente pré-doseado (ácido sulfúrico, sulfato de mercúrio (II) e dicromato de potássio). A mistura foi agitada e aquecida a 150°C em termo-reator modelo HI

839800 da marca HANNA instruments® (Figura 11). Depois de aquecida as amostras foram resfriadas naturalmente até atingir a temperatura ambiente, e em seguida realizadas as leituras em um fotômetro multi-parâmetros modelo HI 83099 da mesma marca (Figura 12).

Figura 11 - Termo-reator HANNA instruments® HI 839800.

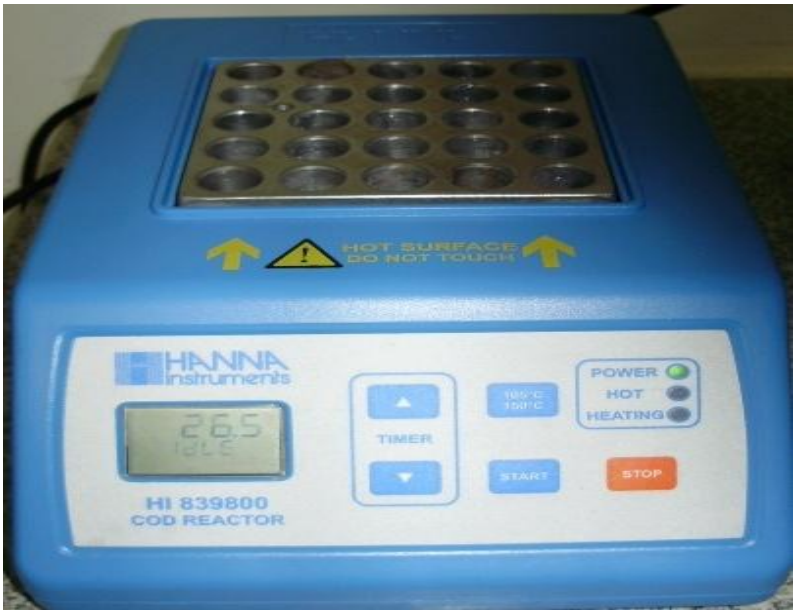


Figura 12 - Fotômetro de mesa para medição de DQO, HANNA instrumentes ® HI 83099

O potencial médio da célula eletroquímica, durante o tempo de eletrólise, é calculado e por fim, foi estimado o consumo de energia conforme a Equação 10 (MARTINEZ-HUITLE e BRILLAS, 2009).

$$Consumo\ de\ energia = \left(\frac{V\ x\ A\ x\ t}{V_s}\right) \quad (10)$$

Onde t é o tempo de eletrólise (horas), V e A são o potencial médio (volts) e a corrente (amperes) da célula durante a eletrólise, respectivamente, e V_s é o volume da amostra (m^3). O consumo de energia por volume de efluente tratado foi expresso e calculado em kW hm^{-3}.

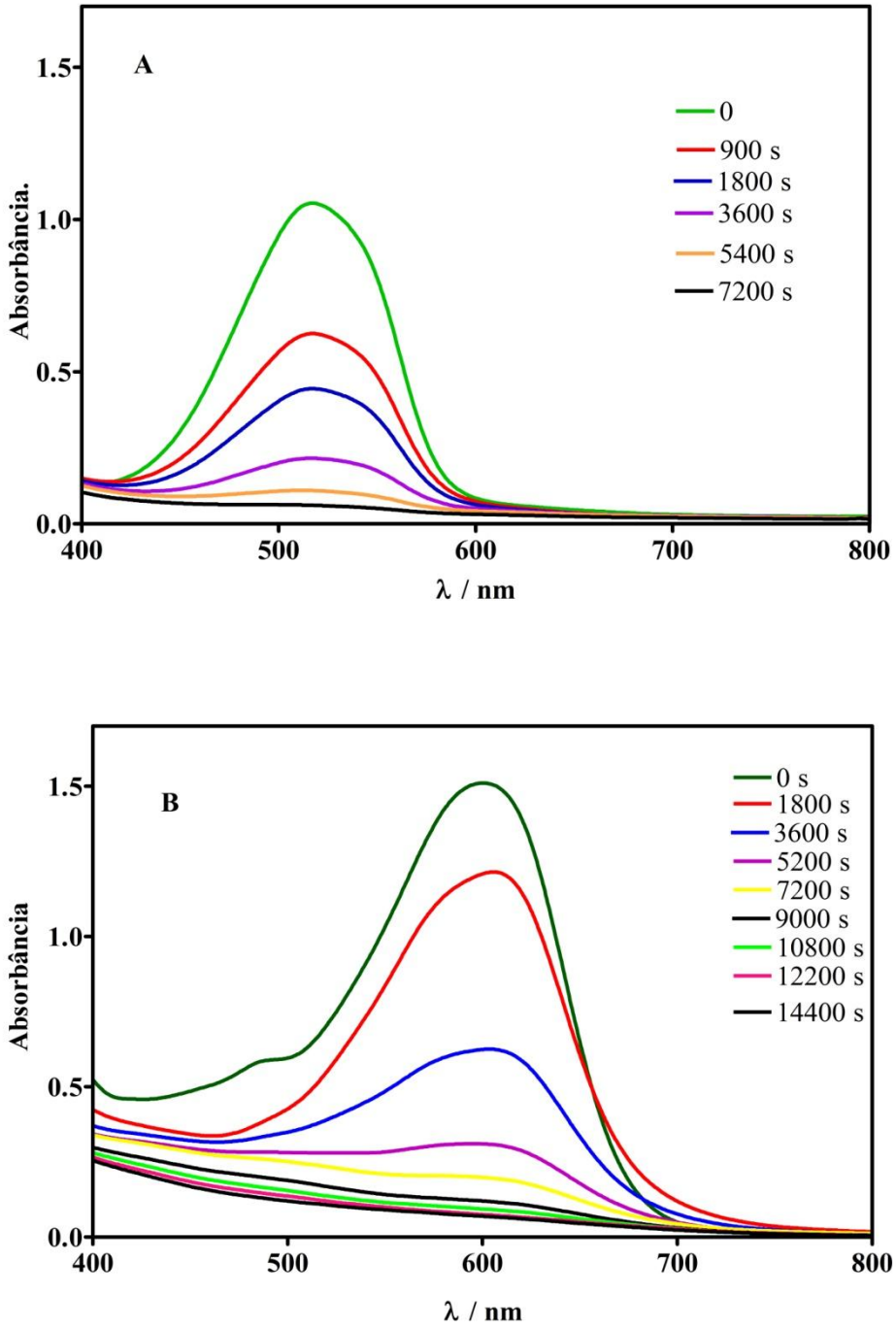
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos durante o estudo da oxidação eletroquímica de efluentes têxteis sintéticos e amostras reais como alternativas de tratamento para remoção da cor e da DQO. Os corantes estudados foram o Azul de Novacron (AN) e Vermelho de Metila (VM), além de amostras reais provenientes de uma indústria têxtil local. Os parâmetros analisados durante o processo foram à influência da densidade de corrente e a temperatura. Para o VM também foi avaliado além dos parâmetros descritos anteriormente a influência da concentração de NaCl visando estudar a oxidação indireta ou mediada.

4.1 REMOÇÃO DA COR EM EFLUENTES SINTÉTICOS

O espectro do UV-visível para o VM e o AN são mostrados nas Figuras 13A e 13B, as quais mostram que os picos de absorções máximas na faixa de luz visível são de λ= 517,5 nm e λ= 600 nm para o VM e AN, respectivamente. Essas figuras também estão indicando que ambas as soluções apresentam um decréscimo nas bandas de absorções no decorrer do tempo durante a eletrólise galvanostática quando uma densidade de corrente de 40 mA cm^{-2} é aplicada. Como pode ser observado a absorbância foi reduzida de forma satisfatória durante o tratamento eletroquímico, já que a intensidade da banda na região do visível diminuiu continuamente até o seu desaparecimento após cerca de 2 h de eletrólise. Ao final foi observada a completa descoloração de ambas as soluções sintéticas. Além disso, as mudanças na absorbância são rápidas, indicando que, no decorrer dos primeiros estágios do tratamento, existem mecanismos que envolvem a oxidação do corante para outros compostos orgânicos mais simples. A oxidação destas moléculas complexas pode levar a formação de muitos intermediários, como proposto por vários autores, através da eliminação de grupos cromóforos, antes da formação de ácidos carboxílicos alifáticos e dióxido de carbono (MARTÍNEZ-HUITLE et al., 2009).

Figura 13 - Diminuição da cor com o tempo (segundos) da banda de absorção com o tempo para A) VM e B) AN durante o processo de oxidação anódica. Condições de funcionamento: Eletrólito : H_2SO_4 para o VM e Na_2SO_4 e para o AN, *j* = 40 mA cm^{-2}, Temperatura = 25 ° C. Ânodo: Ti/Pt.



4.2 INFLUÊNCIA DA DENSIDADE DE CORRENTE

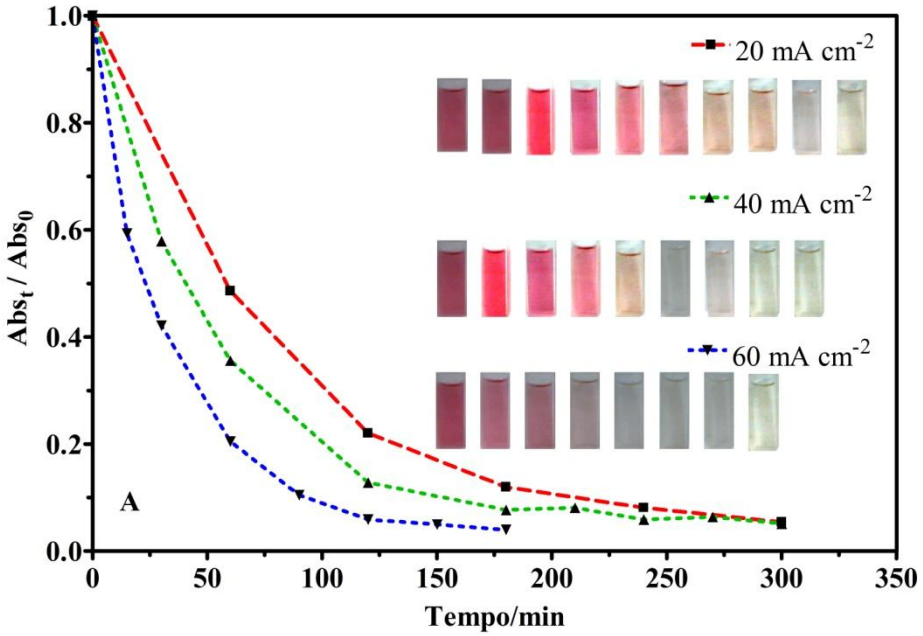
A influência da densidade de corrente aplicada (20, 40 e 60 mA cm^{-2}) sobre a remoção da cor durante o processo eletro-oxidativo dos corantes sintéticos VM e AN, pode ser observada nas Figuras 14A e 14B, respectivamente. Esses resultados indicam que a completa

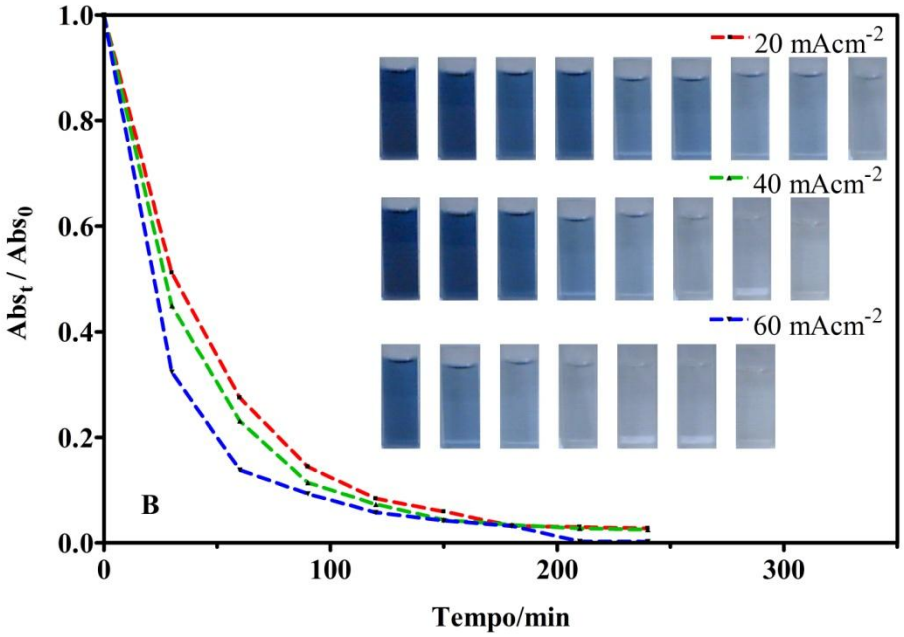
remoção da cor foi alcançada independentemente da densidade de corrente aplicada. No entanto, um aumento da taxa de eliminação da cor é observado quando os valores da densidade de corrente aplicada foram aumentados, como pôde ser observado nas Figuras 14A e 14B. Esses valores sugerem a eliminação completa do corante por meio de sua reação com radicais •OH eletroquimicamente gerados na superfície do eletrodo de Ti/Pt (HATTORI et al., 2003; FAN et al., 2006).

A taxa de descolorização depende principalmente da densidade de corrente aplicada. Esse comportamento sugere que a oxidação do corante pode ser realizada tanto via oxidação direta quanto via oxidação mediada (indireta). Em eletrodos de Ti/Pt os radicais •OH são formados através da oxidação da água podendo ser oxidado a oxigênio molecular ou contribuir para a oxidação completa dos compostos orgânicos, neste caso, os corantes sintéticos (MARTÍNEZ-HUITLE et al., 2009).

A adsorção de corantes e a formação de subprodutos na superfície do eletrodo de Ti/Pt desempenha um importante papel em ao processo de oxidação eletroquímica, sendo considerada ainda uma possível influência da estrutura dos corantes. Comninellis (1994) mencionou que no processo da oxidação eletroquímica os materiais eletrocatalíticos podem ser classificados em dois casos extremos: “ativos” e “'não-ativos”. Exemplos típicos são o ânodos de Pt, RuO_2 e IrO_2 para o primeiro tipo, e PbO_2, SnO_2 e DDB para o último. O modelo proposto pressupõe que a reação inicial de ambos os tipos de ânodos (genericamente denominado M) corresponde à oxidação das moléculas de água levando à formação de radicais hidroxilas fisissorvidos [M (•OH)].

Figura 14 - Influência da densidade de corrente aplicada na remoção da cor em função do tempo durante a oxidação anódica para A) VM e B) AN. Condições operacionais: $[AN]_0$=190 mg.L^{-1} e $[VM]_0$=100 mg.L^{-1}, Eletrólito: 0,25 mol.L^{-1} H_2SO_4 e Na_2SO_4, Temperatura =25 °C, agitação: 20% (400 rpm). Ânodo de Ti/Pt.





A reação inicial em ânodos ativos, como a Ti/Pt, corresponde à oxidação das moléculas de água levando à formação do radical hidroxila [M(•OH)] quimicamente adsorvidos, onde a Ti/Pt interage fortemente com o •OH e, em seguida, um óxido ou superóxido (MO) pode ser formado. Esses fenômenos podem ocorrer quando os estados de maior oxidação estão disponíveis para o óxido do metal, e quando o sobrepotencial para o desprendimento de oxigênio se encontra em estágios mais elevados (E°= 1,23 V vs EPH).

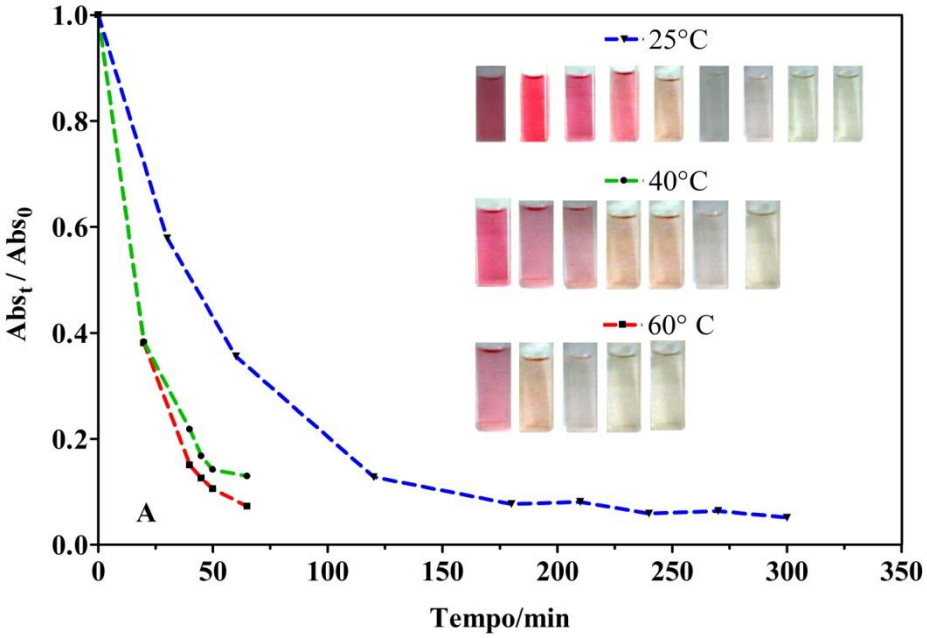
O par redox MO/M atua como mediador na oxidação de compostos orgânicos por meio da decomposição química das espécies mais oxidantes, e que competem com a reação de desprendimento de oxigênio. Em contraste, a superfície de um ânodo não ativo interage tão fracamente com •OH que permite que estes radicais possam reagir diretamente com a matéria orgânica oxidando-a rapidamente (na superfície do eletrodo e no seio da solução). Portanto, a partir dos resultados obtidos, fica confirmado que o eletrodo de Ti/Pt afeta fortemente a eficiência do processo de descoloração no decorrer do tempo. Este fenômeno ocorre porque neste eletrodo, as etapas de adsorção química, seja dos radicais hidroxilas ou dos corantes orgânicos e ainda dos subprodutos formados na superfície do eletrodo vão determinar a taxa de oxidação do processo como um todo (MARTINEZ-HUITLE et al., 2004 e BENSALAHA et al. 2009).

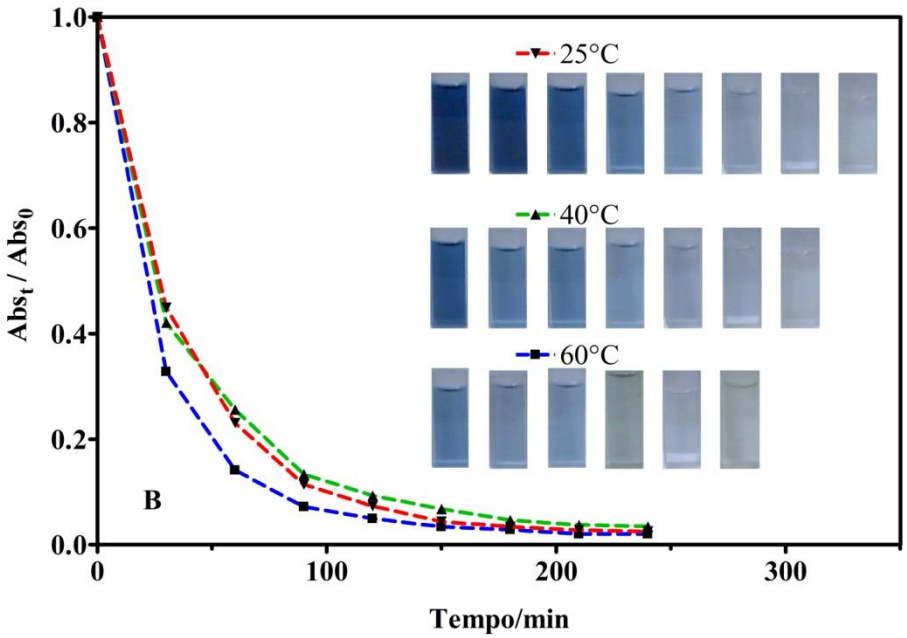
4.3 EFEITO DA TEMPERATURA

As Figuras 15A e 15B apresentam a influência da variação de temperatura na remoção da cor em função do tempo, utilizando uma densidade de corrente de 40 mA cm^{-2} para remoção do VM e AN. Como pode ser observada, a remoção total da cor foi obtida em todos os casos. Esse resultado sugere que a temperatura apresenta um impacto significativo sobre a cinética da oxidação eletroquímica do VM e AN, já que a taxa de remoção da cor aumentou consideravelmente com o aumento da temperatura (25, 40 e 60°C). Esse aumento da temperatura de 25 para 60°C reduziu visivelmente o tempo de eletrólise necessária para remoção total da cor de 225 – 125 min dependendo da concentração e estrutura do corante tratado. O efeito da variação da temperatura aumentou mais rapidamente durante os estágios iniciais do processo de oxidação eletroquímica. Alguns autores reportam ainda, que esse parâmetro exerce pouca influência sobre a reação dos radicais hidroxilas com os compostos orgânicos (PANIZA e CERISOLA, 2007; LAHKIMI et al., 2007; MARTÍNEZ-HUITLE et al., 2009), entretanto, outros autores demonstraram que, a temperatura afeta termodinamicamente a concentração de radicais hidroxilas geradas, que participam na oxidação dos poluentes (MARTÍNEZ-HUITLE et al., 2009).

Para o VM pode ser observado (Figura 15 A) que o tempo de descoloração foi reduzido à metade, isto se deve ao fato da temperatura favorecer termodinamicamente na cinética da reação de formação dos radicais •OH. No caso do AN a temperatura influenciou moderadamente.

Figura 15 - Influência da temperatura na remoção da cor durante a oxidação anódica do A) VM e B) AN. Condições operacionais: $[VM]_0$=100 mg L^{-1} e $[AN]_0$=190 mg L^{-1}, Eletrólito: 0,25 mol.L^{-1} H_2SO_4 e Na_2SO_4, *j*=40 mA cm^{-2}, Temperaturas=25, 40 e 60 °C, Velocidade de agitação: 400 rpm. Ânodo de Ti/Pt.





4.4 ESTUDO DA OXIDAÇAO MEDIADA NA ELIMINAÇÃO DA COR DO VERMELHO DE METILA

Durante os processos de tingimento na indústria têxtil, diferentes sais inorgânicos podem ser usados para aumentar o grau de fixação do corante no tecido, tais como o NaCl. Diante desse quadro, surge uma necessidade de se desenvolver um estudo do comportamento do processo eletroquímico na presença de NaCl. Por isso, a cinética de oxidação eletroquímica mediada do VM foi estudada através da aplicação de 40 mA cm^{-2} de densidade de corrente, na presença de 0,2; 0,4 e 0,8 g de NaCl em 400 mL de solução de corante sintético. Como mostrado na Figura 16, a oxidação eletroquímica do VM com ânodo de Ti/Pt foi acelerada significativamente pela presença do NaCl em solução, ressaltando que o processo mediado não depende somente da densidade de corrente aplicada, mas também da concentração do halogeneto na solução. Resultados análogos foram obtidos por Bonfatti et al (2000), analisando o Cl^- na eletroxidação mediada da glicose, e por Panizza e Cerisola (2003) que estudaram o efeito do Cl^- na oxidação mediada de 2-naftol em um eletrodo ternário de óxido de Ti-Ru-Sn. Esse comportamento tem sido sugerido por outros autores durante a oxidação de outros corantes (MARTÍNEZ-HUITLE et al., 2009 e 2006).

Como foi recentemente revisto e descrito em detalhe por Martínez-Huitle e Brillas (2009), é bem conhecido que a eletrólise de cloreto em soluções aquosas em uma célula eletroquímica convencional (um compartimento) envolve a oxidação direta do íon cloreto no ânodo para produzir cloro solúvel, segundo a reação (11):

$$2\,Cl^- \longrightarrow Cl_{2(aq)} + 2\,e^- \qquad (11)$$

No cátodo ocorre a redução da água produzindo íons hidróxidos e gás hidrogênio. Quando a concentração de cloro dissolvido excede sua solubilidade, então a supersaturação leva a formação de bolhas de gás cloro. Como o cloro eletrogerado difunde da superfície do ânodo para o seio da solução, ele pode reagir com o íon cloreto, formando o íon tricloreto:

$$Cl_{2(aq)} + Cl^- \rightleftharpoons Cl_3^- \qquad (12)$$

Ou é rapidamente hidrolisado para ser desprotonado para ácido hipocloroso e íons cloretos:

$$Cl_{2(aq)} + 2H_2O + HClO \rightleftharpoons 3Cl^- + 2H^+ + 3OH \quad (13)$$

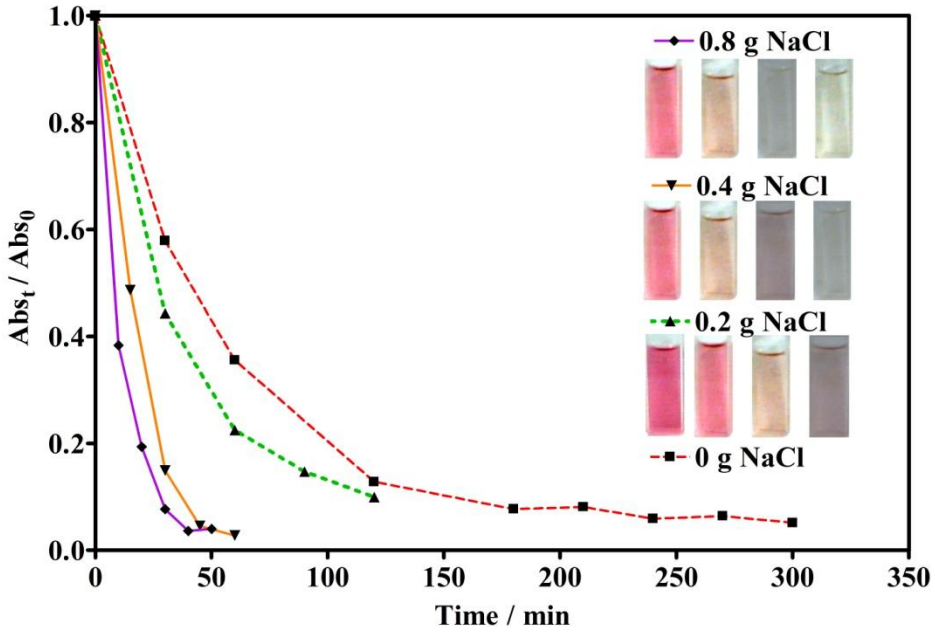
Na maioria das soluções este ácido está em equilíbrio com o íon hipoclorito (pK_a = 7.55 (Martinez-Huitle et al., 2009), como segue:

$$HClO \rightleftharpoons ClO^- + H^+ \quad (14)$$

O Cl_3^- é formado em concentrações muito baixas até cerca de pH 4, enquanto que a espécie predominante é o $Cl_{2(aq)}$ até pH próximo de 3, HClO na faixa de pH 3-8 e ClO^- para pH > 8. A oxidação mediada de corantes com estas espécies deverá ser mais rápido em meio ácido do que em meio alcalino por causa do maior potencial padrão de $Cl_{2(aq)}$ (E º = 1,36 V vs EPH) e HClO (E º = 1,49 V vs EPH que) ClO^- (E º = 0,89 V vs EPH). No entanto, o valor de pH utilizado neste estudo foi entre 1-2.

Com base nos resultados relatados na literatura (GALLA et al., 2000; NELSON, 2002; MARTÍNEZ-HUITLE et al., 2005; MARTINEZ-HUITLE; BRILLAS, 2009), as taxas de reações do eletrodo são uma função da atividade eletrocatalítica do ânodo, da concentração de cloreto e densidade de corrente. Portanto, a oxidação eletroquímica do VM em presença de NaCl é mais rápida no início do processo (alta produção de espécies ativas de cloro) e limitada na fase final pela reação de desprendimento de oxigênio.

Figura 16 - Influência da concentração de NaCl presente em solução para remoção da cor do VM em função do tempo. Condições experimentais: [VM]: 100 mg.L^{-1}, eletrólito 0,25 mol.L^{-1} H_2SO_4, j = 40 mA cm^{-2}, T = 25°C. Ânodo de Ti/Pt.



4.5 CONSUMO DE ENERGIA

As Tabelas 3, 4, 5, 6 e 7 apresentam o consumo de energia necessário para remover 95% da coloração dos corantes em diferentes condições. Como pode ser observado, durante a eletrólise da água residual sintética contendo 100 $mg.L^{-1}$ de corante VM e 190 $mg.L^{-1}$ do AN, o consumo de energia parece ser proporcional à densidade de corrente aplicada e a temperatura. Por exemplo, para VM em diferentes densidades de corrente, o consumo energético diminui de 42,00 para 14,70 kW h por volume de efluente tratado (m^3), quando a temperatura passa de 25°C para 60 °C. Na Tabela 5 foi comparado o consumo de energia (kW h m^{-3} da cor removida) para o corante VM, durante a oxidação anódica em diferentes concentrações de NaCl. As exigências de energia para a remoção de cor durante eletrólises galvanostáticas de soluções sintéticas do VM, também dependem das concentrações de NaCl, por exemplo, o consumo de energia diminui de 17,50 kW h para 15,80 kW h quando a concentração de NaCl passa de 0,2 para 0,8 g. No entanto, para o AN em diferentes temperaturas o consumo de energia diminui de 17,87 para 12,74 kW h por volume de efluente tratado (m^3), quando a temperatura passa de 25°C para 60°C, ressaltando que não foram considerados no consumo energético estimado o gasto energético utilizado no aquecimento do sitema. Comparando o consumo de energia das Tabelas 3 e 6 para o VM e AN respectivamente, aplicando uma densidade de corrente de 40 mA cm^{-2}, é observado um aumento no consumo de energia de 42,00 kW h para o VM e 17,87 para o AN, sugerindo que a estrutura e a concentração do corante exerce uma influencia significativa no que se diz respeito ao consumo de energia.

Assim, a partir das Tabelas 3, 4, 5, 6 e 7, pode ser observado que o consumo energético é dependente do aumento da densidade de corrente e da temperatura, sendo diminuída pela adição de NaCl, no caso da oxidação mediada, devido a uma maior eletrogeração de agentes oxidantes responsáveis por acelerar o processo.

Finalmente, levando em consideração o custo de energia elétrica em cerca de R$ 0,3 (R$ = moeda brasileira (reais), impostos excluídos) por kW h (Agência Nacional de Energia Elétrica, Brasil), as despesas do processo eletroquímico foram estimadas e indicadas nas Tabelas 3, 4, 5, 6 e 7, a fim de mostrar a viabilidade deste processo como uma alternativa de tratamento eco-sustentável.

Tabela 3 - Consumo de energia calculado a partir da Eq. 6, por volume de efluente tratado durante a oxidação anódica do VM para diferentes densidades de corrente. Condições experimentais: $[VM]_0$ = 100 mg.L^{-1}, eletrólito: H_2SO_4 0,5 mol.L^{-1}.

Vermelho de Metila (VM)			
Densidade de corrente (mA cm^{-2})	**Consumo de energia (kW hm^{-3})**	**Tempo de descoloração (min)**	**Custo (Moeda Brasileira R$)**
60	51,19	150	15,35
40	42,00	300	12,60
20	40,95	360	12,28

Tabela 4 - Consumo de energia calculado a partir da Eq. 6, por volume de efluente tratado durante a oxidação anódica do VM para diferentes temperaturas. Condições experimentais: $[VM]_0$ = 100 mg.L^{-1}, eletrólito: H_2SO_4 0,5 mol.L^{-1}, j = 40 mA cm^{-2}.

Vermelho de Metila (VM)			
Temperatura (°C)	**Consumo de energia (kW hm^{-3})**	**Tempo de descoloração (min)**	**Custo (Moeda Brasileira R$)**
60	14,70	50	4,41
40	17,50	60	5,25
25	42,00	360	12,60

Tabela 5 - Consumo de energia calculado a partir da Eq. 6, por volume de efluente tratado durante a oxidação anódica do VM para diferentes concentrações de NaCl. Condições experimentais: $[VM]_0$ = 100 mg.L^{-1}, eletrólito: H_2SO_4 0,5 mol.L^{-1}, j = 40 mA cm^{-2}, 25°C.

Vermelho de Metila (VM)			
Concentração de NaCl (g)	**Consumo de energia (kW hm^{-3})**	**Tempo de descoloração (min)**	**Custo (Moeda Brasileira R$)**
0,8	15,80	50	4,74
0,4	16,45	60	4,93
0,2	17,50	120	5,25
0,0	42,00	360	12,60

Tabela 6 - Consumo de energia calculado a partir da Eq. 6, por volume de efluente tratado durante a oxidação anódica do AN para diferentes correntes. Condições experimentais: $[AN]_0$ = 190 mg.L^{-1}, eletrólito: Na_2SO_4 0,25 mol.L^{-1}.

Azul de Novacron (AN)			
Densidade de corrente (mA $cm^{-2)}$	**Consumo de energia (kW hm^{-3})**	**Tempo de descoloração (min)**	**Custo (Moeda Brasileira R$)**
60	28,27	150	8,48
40	17,87	150	5,34
20	12,12	200	3.63

Tabela 7 - Consumo de energia calculado a partir da Eq. 6, por volume de efluente tratado durante a oxidação anódica do AN para diferentes temperaturas. Condições experimentais: $[AN]_0$ = 190 mg.L^{-1}, eletrólito: Na_2SO_4 0,25 mol.L^{-1}. J = 40 mA cm^{-2}.

Azul de Novacron (AN)			
Temperatura (°C)	**Consumo de energia (kW hm^{-3})**	**Tempo de descoloração (min)**	**Custo (Moeda Brasileira R$)**
60	12,74	120	3,82
40	14,04	150	4,12
25	17,87	200	5,36

5 COMPARAÇÃO DO MATERIAL ELETROCATALÍTICO DDB E Ti/Pt NA OXIDAÇÃO ELETROQUÍMICA DE EFLUENTES TÊXTEIS REAIS

Tendo em vista as altas eficiências de remoção da cor obtidas através da oxidação eletroquímica mostrada com corantes sintéticos (VM e AN) utilizando um material eletrocatalítico classificado como "ativo" (ânodo a Ti/Pt), gerou o interesse de desenvolver um estudo comparativo da remoção da cor em efluentes têxteis reais analisando a influência de diferentes materiais eletrocatalíticos, Ti/Pt, e o Diamante dopado com Boro (DDB) que é considerado um eletrodo "não-ativo". Assim, novos experimentos de oxidação eletroquímica foram desenvolvidos usando amostras reais de efluentes têxteis, visando compreender a influência do material eletrocatalítico, e o comportamento dessa amostra que além de conter vários corantes, ainda apresenta vários aditivos como, por exemplo, surfactantes, estabilizantes e fixadores que dificultam a degradação da cor do efluente real e a produção de novos oxidantes, no processo de oxidação eletroquímica.

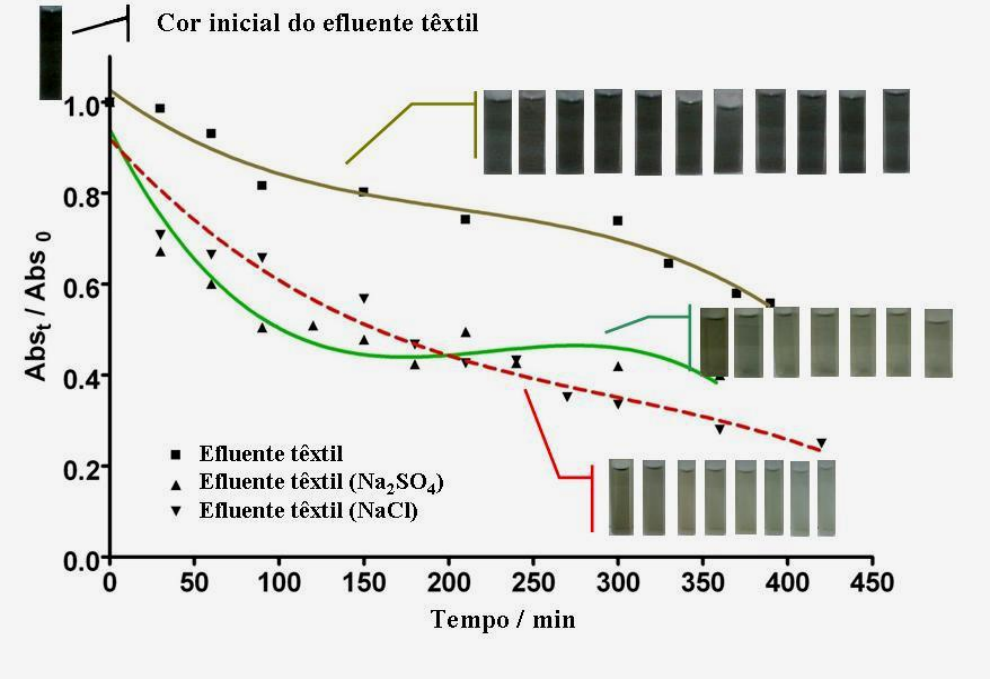
5.1 CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE TÊXTIL

Os resultados obtidos através do tratamento eletroquímico de efluentes sintéticos permitiram uma maior compreensão do processo, e da influencia das variáveis experimentais (densidade de corrente e temperatura, produção de oxidantes fortes). A partir destes resultados, uma amostra de efluente de uma indústria têxtil foi obtida, e apresentou os seguintes parâmetros físico-químicos:

- ✓ pH = 8,2
- ✓ Condutividade = 5,90 mS/cm
- ✓ Hazen Units = 7508 HU
- ✓ DQO = 984 ppm

Estudos prévios de tratamento de efluentes têxteis foram desenvolvidos por Bezerra-Rocha (2011) onde uma amostra foi tratada através da oxidação eletroquímica usando o eletrodo de DDB, aplicando uma densidade de corrente de 60 mA cm^{-2} a 25°C e utilizando 400 mL da amostra. Como pode ser observado na Figura 17, reportada no trabalho de Bezerra-Rocha (2011), a remoção da cor foi parcial após 6 h de tratamento.

Figura 17 - Tratamento eletroquímico para amostra real proveniente da indústria têxtil, utilizando diferentes eletrólitos. Figura reproduzida com permissão do PPGQ da UFRN da dissertação de Bezerra-Rocha (2011).



A diminuição da absorbância relativa, como pode ser vista, foi de apenas 45%. Não obstante, estes resultados não permitiram atingir os limites da legislação brasileira referentes às HU; com isso, o efluente é considerado impróprio para descarte. Assim, para contornar este problema, foram adicionados sais de sulfato ou cloreto, para aumentar a eficiência da degradação dos poluentes presentes no efluente, como já discutido nos capítulos anteriores.

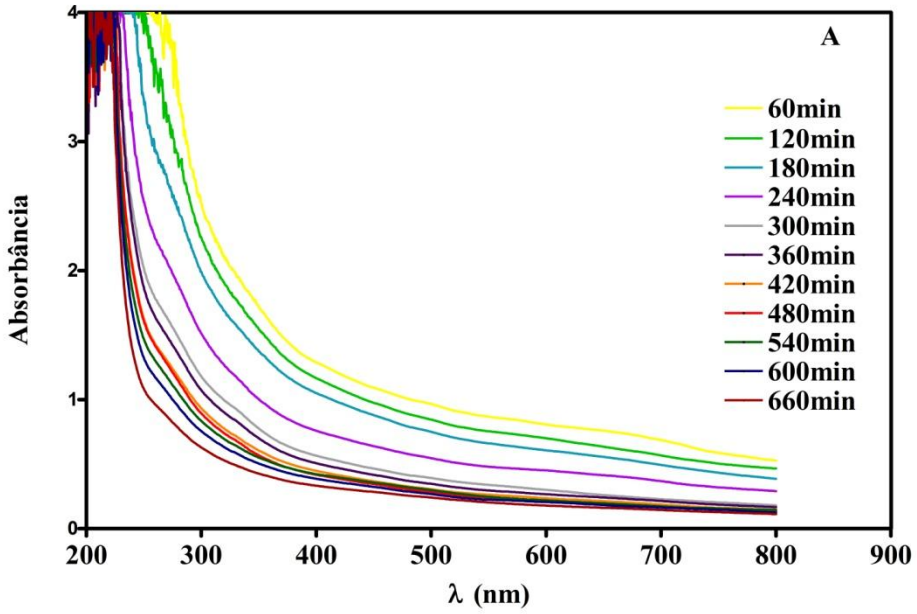
O tratamento eletroquímico foi realizado mediante o preparo duas soluções de 400 mL com 10 g de Na_2SO_4 e 10 g de NaCl dissolvidos. Amostras do efluente foram coletadas para monitorar a eliminação da cor (Figura 17) em diferentes intervalos de tempo (a cada 1 h). É importante observar que em ambos os casos, a remoção da cor foi atingida quase completamente (ver as fotografias) com a adição de sais. Porém, o efluente com NaCl dissolvido atingiu a remoção da cor em um tempo menor do que aquele com Na_2SO_4. Este comportamento ocorreu devido ao aumento da produção de espécies fortemente oxidantes na superfície do DDB, peroxodisulfatos e cloro ativo, respectivamente; como já foi demonstrado anteriormente durante o tratamento de efluentes sintéticos. Ressaltando que a remoção da cor apesar de ser o principal parâmetro utilizado pelas indústrias brasileiras, não é o único indicativo da remoção total da matéria orgânica contida no efluente industrial. Por este motivo, foram realizadas o estudo do decaimento da DQO nas soluções finais (após 6 h de tratamento eletroquímico) usando um fotômetro HANNA 8099, um digestor HANNA 8096 e soluções preparadas. As análises da DQO indicaram que quando o efluente foi tratado sem

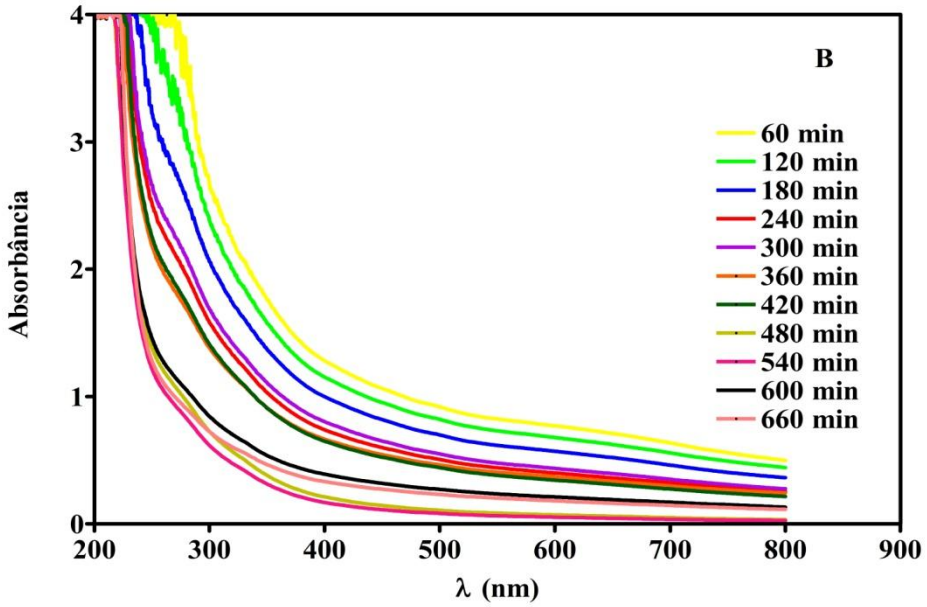
adição de sais a DQO diminuiu até um valor de 1449 ppm. No entanto, adicionando Na_2SO_4 e NaCl no efluente têxtil e após 6 h de tratamento eletroquímico, a DQO diminuiu significativamente de 1377 ppm para 705 ppm, respectivamente. Esses resultados indicam que adicionando Na_2SO_4 ou NaCl no efluente, houve um decaimento da carga orgânica do efluente têxtil de 52% e 76%, respectivamente (BEZERRA-ROCHA, 2011). Esses resultados justificam a escolha do sal de Na_2SO_4 usado para aumentar a condutividade da amostra de efluente real e em experimentos posteriores.

5.2 REMOÇÃO DA COR

Os espectros visíveis do efluente real, fornecido por uma indústria local apresentaram picos de absorção máxima na faixa da luz visível que estão em conformidade com a cor da amostra real, onde a remoção de cor foi analisada por meio de um espectrofotômetro UV/vis no comprimento de onda de λ= 641 nm para o efluente têxtil real (Figura 18). Esses resultados mostram a diminuição da banda de absorção com o tempo, durante a eletrólise galvanostática da amostra real, aplicando uma densidade de corrente de 40 mA cm^{-2}. A absorbância foi reduzida de forma satisfatória durante a oxidação eletroquímica em ambos os eletrodos. A intensidade da banda visível diminui continuamente até o seu desaparecimento levando à completa descoloração da solução após cerca de 300 min e 540 min, utilizando os eletrodos de DDB e Pt, respectivamente. Contudo, as mudanças na absorbância são rápidas inicialmente, propondo que, durante os primeiros estágios do tratamento, existem mecanismos que envolvem a oxidação dos diversos corantes presentes na amostra real em outros compostos orgânicos mais simples, cujo processo de oxidação é mais lento que para efluentes sintéticos devido à presença de outras substâncias químicas (surfactantes, fixadores, estabilizantes, dentre outros) presentes nesse efluente têxtil. A oxidação das moléculas complexas pode levar à formação de muitos intermediários através da eliminação de grupos cromóforos antes da formação de ácidos carboxílicos alifáticos e de dióxido de carbono, como foi estudado por Panniza e Cerisola (2007).

Figura 18 - Remoção da cor em função do tempo durante a oxidação anódica da amostra real de efluente têxtil. A) DDB e B) Ti/Pt. Condições de funcionamento: Eletrólito : Na_2SO_4, j = 40 mA cm^{-2}, Temperatura = 25 ° C, Velocidade de agitação 20% rpm.





5.3 INFLUÊNCIA DA DENSIDADE DE CORRENTE APLICADA NA REMOÇÃO DA COR

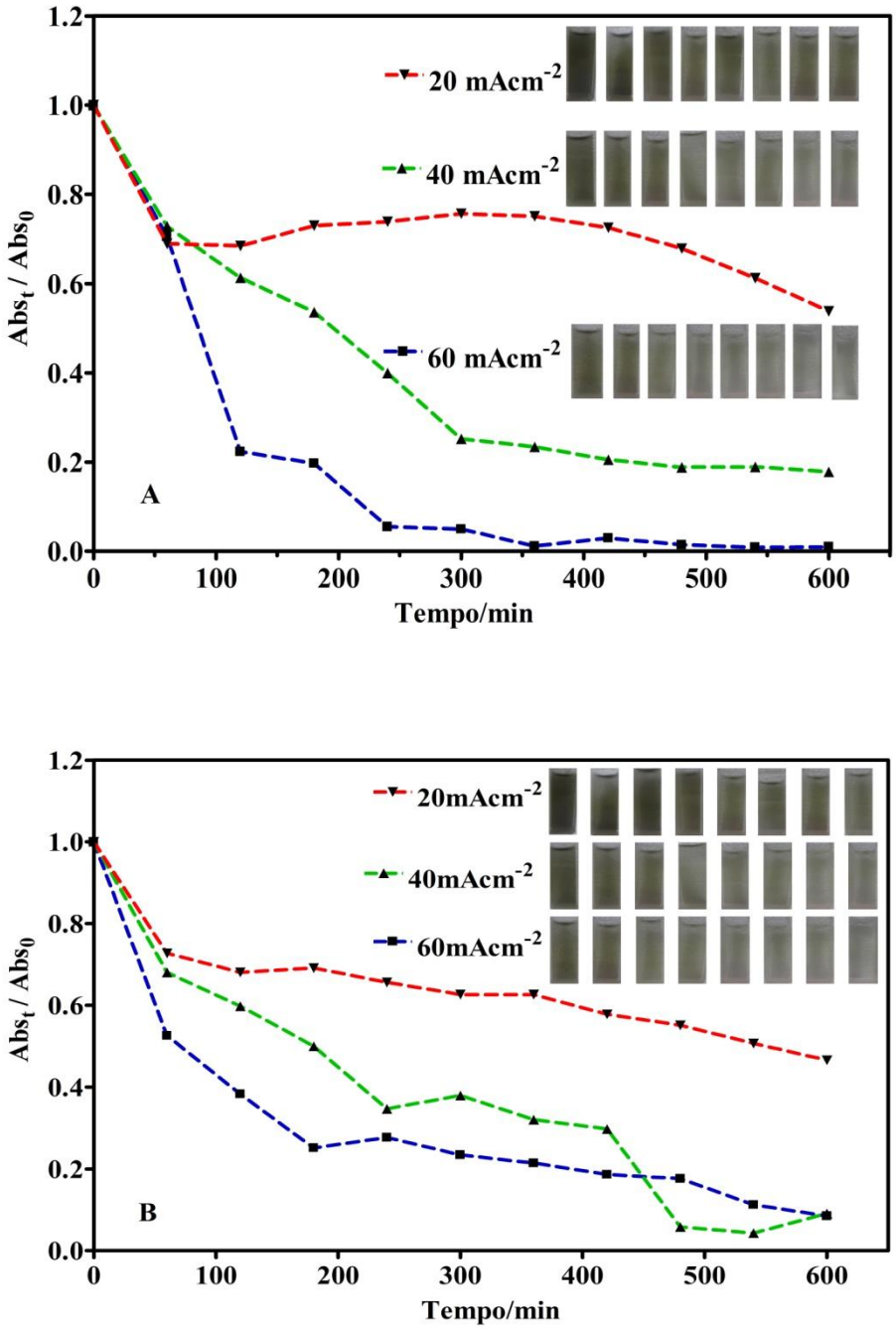
Experimentos preliminares da remoção da cor foram desenvolvidos usando a amostra real de efluente têxtil, mas a eliminação da cor ocorreu lentamente sem mostrar eficiência significativa de remoção. O comportamento acima explicado foi devido a pouca

condutividade elétrica apresentada pelo efluente real, como já indicado na caracterização do efluente real (seção 5.1). Assim, nos testes sucessivos foram dissolvidas 10 g de Na_2SO_4 nos 400 mL de efluente têxtil a ser tratado, a fim de aumentar a condutividade. As Figuras 19A e 19B apresentam a influência da densidade de corrente aplicada (20, 40 e 60 mA cm^{-2}) durante o processo de eliminação da cor através da oxidação eletroquímica, em efluentes têxteis reais contendo 0,2 mol L^{-1} de Na_2SO_4 em eletrodos de DDB e Ti/Pt, respectivamente. A completa remoção da cor pode ser observada em alguns casos, por exemplo, aplicando densidade de corrente de 20 mA cm^{-2} (Figura 19A e 19B) a remoção da cor atingida foi de 50%, aproximadamente, em ambos os ânodos. No anodo de DDB a remoção foi satisfatória nos primeiros estágios do tratamento eletroquímico, no intervalo de 60 minutos, porém, após esse tempo observou-se um aumento na absorbância, isto se deve a formação de intermediários que interferem na degradação do composto orgânico dificultando a remoção da cor e aumentando, conseqüentemente, os valores de absorbância da solução. No entanto, no ânodo de Ti/Pt nos estágios iniciais ocorre comportamento semelhante ao DDB, em seguida a remoção da cor ocorre gradativamente devido a quimissorção de radicais •OH na superfície do eletrodo responsáveis por dificultar a oxidação dos compostos orgânicos, tornando o processo pouco eficiente.

Aplicando densidade de corrente de 40mA cm^{-2}, a remoção da cor foi satisfatória no ânodo de Ti/Pt. Porém, no anodo de DDB essa remoção foi parcial, indicando mais uma vez a formação de intermediários que afetam nos valores de absorbâncias da solução. Assim o aumento da densidade de corrente aplicada, aumenta a taxa de remoção da coloração no decorrer do tempo devido ao fato da reação de radicais ·OH eletrogerados na superfície dos materiais eletrocatalíticos, do DDB e do Ti/Pt (MARTÍNEZ-HUITLE; BRILAS,2009).

Como mostrado nas Figuras 19A e 19B o aumento da corrente diminui o tempo de descoloração do efluente, indicando que a remoção da cor depende principalmente da densidade de corrente aplicada.

Figura 19- Influência da densidade de corrente aplicada em função do tempo na remoção da cor durante a oxidação anódica do Efluente Real: A) DDB e B) Pt. Condições operacionais: Eletrólito: 0,2 mol.L-1 Na_2SO_4, Temperatura T=25 °C, Velocidade de agitação: 400 rpm.



O comportamento dos eletrodos no processo de oxidação eletroquímica foi mencionado anteriormente, levando em conta os dois casos extremos: ânodos ativos e ânodos não-ativos (CONMINELLIS, 1994). O modelo proposto sugere que a reação inicial em ambos os ânodos (representados por M) obedece à oxidação das moléculas induzindo a formação de radicais hidroxilas fisissorvidos ou quimissorvidos na superfície do material eletrocatalítico (M(•OH)]. A reatividade dos radicais •OH depende da natureza do material. Na Pt,

classificada como ânodo “ativo”, a adsorção dos poluentes orgânicos e subprodutos da reação, desempenham um papel importante no processo de eletroxidação limitando a velocidade e eficiência da reação total. No caso do DDB, um ânodo “não ativo”, a interação entre a superfície e os radicais •OH ocorre mais fracamente permitindo a reação direta deste radical com os produtos orgânicos, seja próximo da superfície do eletrodo ou no seio da solução. Com isso, em eletrodos de BDD, os radicais •OH formados a partir da eletrólise da água podem ser eletroquimicamente transformados a oxigênio molecular, como pode ser observado na Figura 4, ou contribuir para a oxidação completa dos compostos orgânicos, neste caso, corantes (COMNINELLIS, 2002).

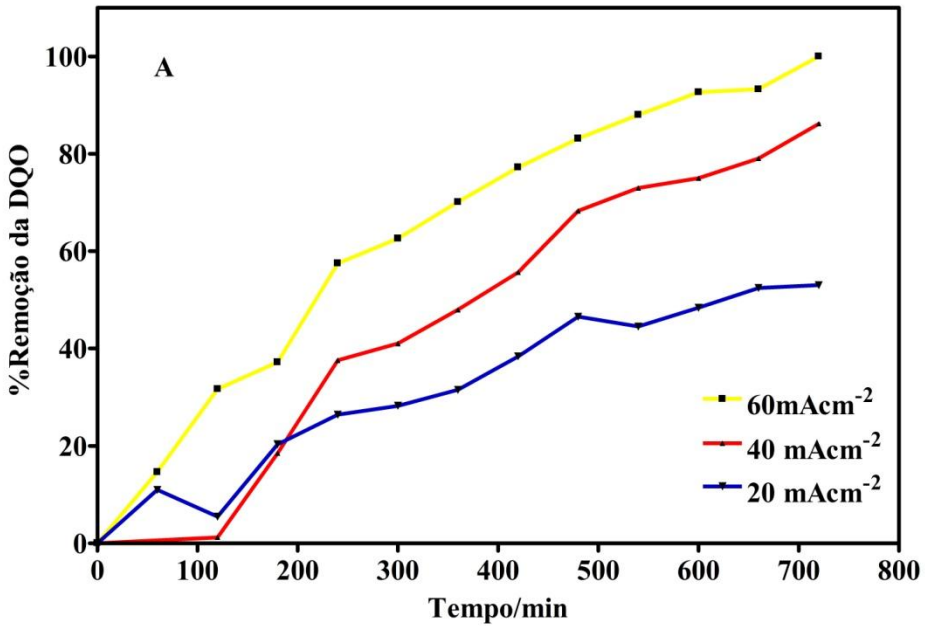
É importante considerar que, a formação de outros oxidantes pode ocorrer na superfície do diamante (tais como, $H_2S_2O_8$, H_2O_2, O_3) e participar na oxidação do corante, na proximidade da superfície do eletrodo e/ou no seio da solução (CAÑIZARES et al., 2006). No caso da formação eletroquímica de peroxodisulfatos, esta já é conhecida em soluções contendo sulfato, sobretudo em soluções que apresentem baixos valores de pH (1-3) ou na utilização de soluções contendo sulfatos dissolvidos a altas temperaturas (60°C) usando eletrodos de DDB (PANIZZA, CERISOLA, 2007; BENSALAH et al., 2009). Por isso, a remoção da cor foi mais eficiente usando o eletrodo de DDB do que o Ti/Pt, como ilustrado nas Figuras 19A e 19B.

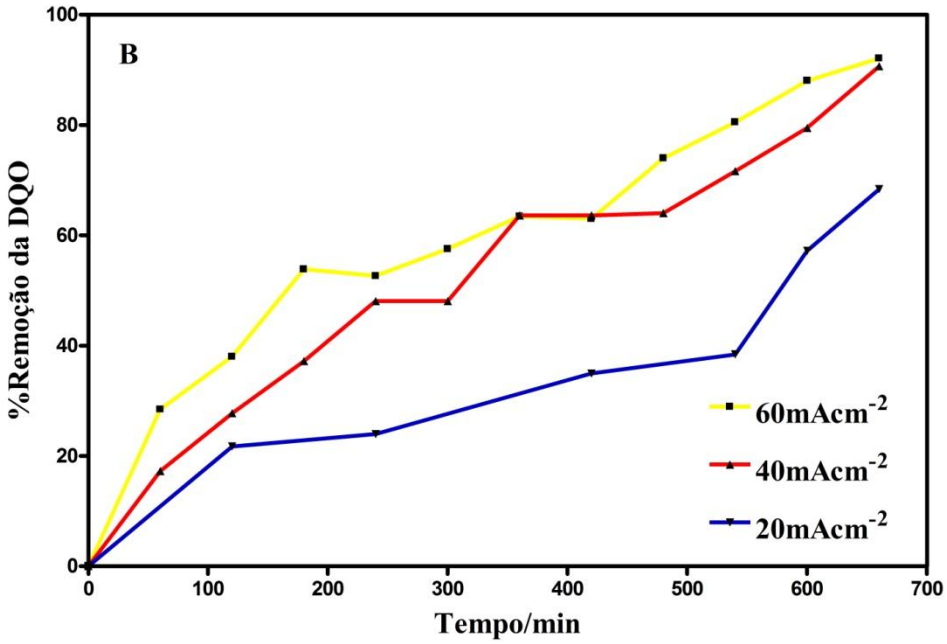
5.4 INFLUÊNCIA DA DENSIDADE DE CORRENTE NO DECAIMENTO DA DQO

A demanda química de oxigênio é considerada um dos parâmetros físico-químicos fundamentais no monitoramento do tratamento de efluentes industriais. Portanto, no caso do tratamento eletroquímico de efluentes reais foram desenvolvidas as leituras da DQO em função do tempo de tratamento, visando verificar a eficiência da remoção da matéria orgânica. As Figuras 20A e 20B mostram a influência da densidade de corrente (20, 40 e 60 mA cm^{-2}) no decaimento da DQO em função do tempo durante a oxidação eletroquímica. Como pode ser observado o aumento da corrente favoreceu a redução da DQO, indicando que a decaimento da DQO é dependente da densidade de corrente aplicada. No eletrodo de DDB foi verificado que o aumento da densidade de corrente aumenta significativamente o decaimento da DQO de 53,0 para 100,0% no intervalo de 12 horas. Entretanto, no ânodo de Ti/Pt a taxa de decaimento da DQO aumentou de 68,0 para 92,0% no mesmo intervalo de tempo. Isso ocorre porque o eletrodo de Pt, considerado um eletrodo “ativo”, produz radicais hidroxilas (•OH) durante a eletrólise, os quais se ligam fortemente ao eletrodo, favorecendo à quebra dos

grupos cromóforos e, conseqüentemente, a quebra da molécula levando à formação de intermediários de cadeias alifáticas, que podem acumular-se na superfície do eletrodo provocando uma diminuição na sua eficiência. Dessa forma, para que haja eliminação total do composto orgânico com ânodos de Pt, é necessário aumentar significativamente o tempo de eletrólise aumentando com isso, o consumo de energia e, conseqüentemente, o custo, tornando o processo inviável. Portanto, ânodos de DDB, classificados como "não-ativos" apresentam um melhor decaimento da DQO devido à maior produção de radicais •OH, aumentando, conseqüentemente, a velocidade de oxidação da matéria orgânica. Considerando que a decaimento da DQO é atribuída à destruição de contaminantes orgânicos em águas residuais (PIYA-AREETHAM et al, 2006), a remoção da matéria orgânica eficientemente usando eletrodos de DDB e Ti/Pt foi confirmada em altas densidades de corrente, indicando que o tratamento eletroquímico poderia ser considerado uma tecnologia viável no tratamento de efluentes têxteis reais. Considerando que o decaimento da DQO é atribuído à remoção de contaminantes orgânicos em águas residuais (PIYA-AREETHAM et al., 2006).

Figura 20 - Influência da densidade de corrente aplicada em função do tempo na decaimento da DQO durante a oxidação anódica do Efluente Real: A) DDB e B) Pt. Condições operacionais: 0,2 mol.L^{-1} Na_2SO_4, Temperatura T=25 °C, Velocidade de agitação: 400 rpm.

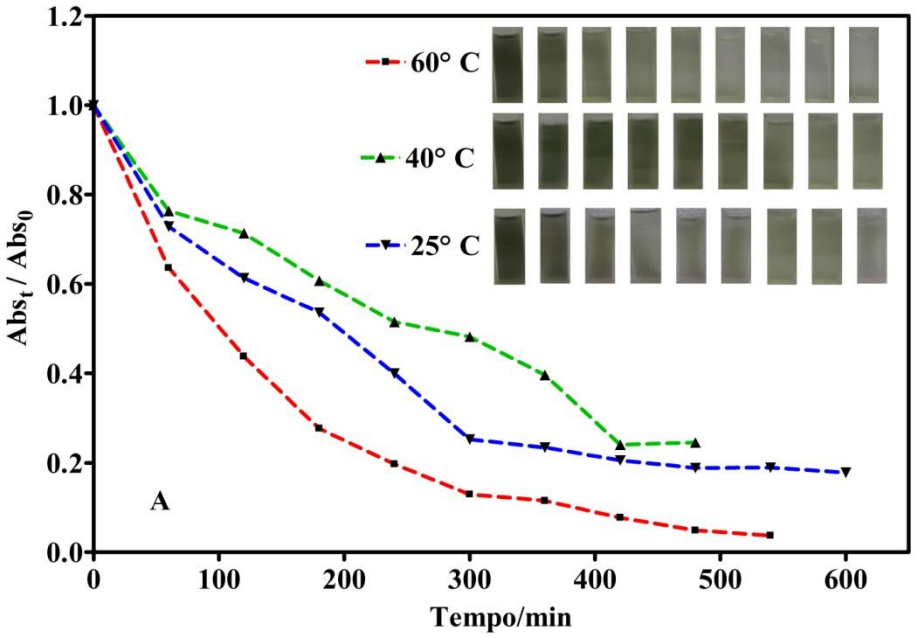


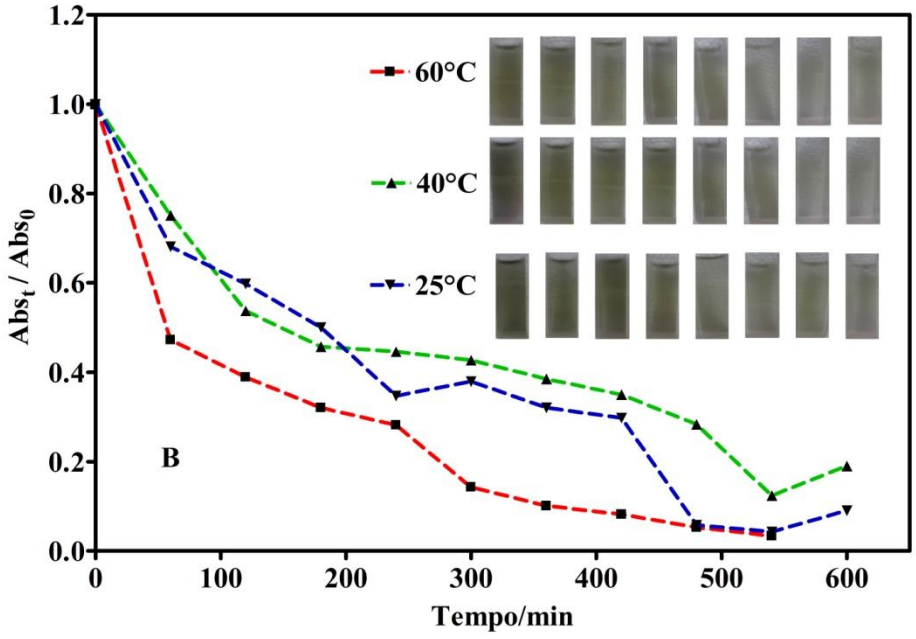


5.5 EFEITO DA TEMPERATURA NA REMOÇÃO DA COR

As Figuras 21A e 21B apresentam a influência da variação de temperatura na remoção da cor em função do tempo, utilizando uma densidade de corrente de 40 mA cm^{-2} para remoção da cor em efluentes reais analisando a influência do material anódico. Como pode ser observada, a remoção quase total da cor foi obtida em ambos os casos, quando a temperatura foi aumentada, indicando que a temperatura apresenta um impacto significativo sobre a cinética da oxidação eletroquímica do efluente, já que a taxa de remoção da cor aumentou consideravelmente com o aumento da temperatura (40 e 60°C) em comparação ao efeito observado com o aumento da densidade de corrente. O efeito da temperatura é um parâmetro importante a ser considerado na remoção da cor dos efluentes, uma vez que, estes chegam às Estações de Tratamento de Esgoto (ETE) em temperaturas superiores à ambiente. Estas condições de eliminação dos efluentes aumentam as possibilidades da aplicação da técnica eletroquímica, já que o aumento da temperatura favorece termodinamicamente as reações catalíticas na superfície dos eletrodos (adsorção, dessorção e oxidação) e a geração de espécies fortemente oxidantes (radicais hidroxilas ou peroxodisulfatos); favorecendo uma rápida degradação da matéria orgânica (BONFATTI et al., 2000).

Figura 21- Influência da temperatura em função do tempo na remoção da cor durante a oxidação anódica do Efluente Real: A) DDB e B) Pt. Condições operacionais: Eletrólito: 0,2 mol.L-1 Na_2SO_4, J = 40 mA cm^{-2}, Velocidade de agitação: 400 rpm. A) DDB e B) Ti/Pt.





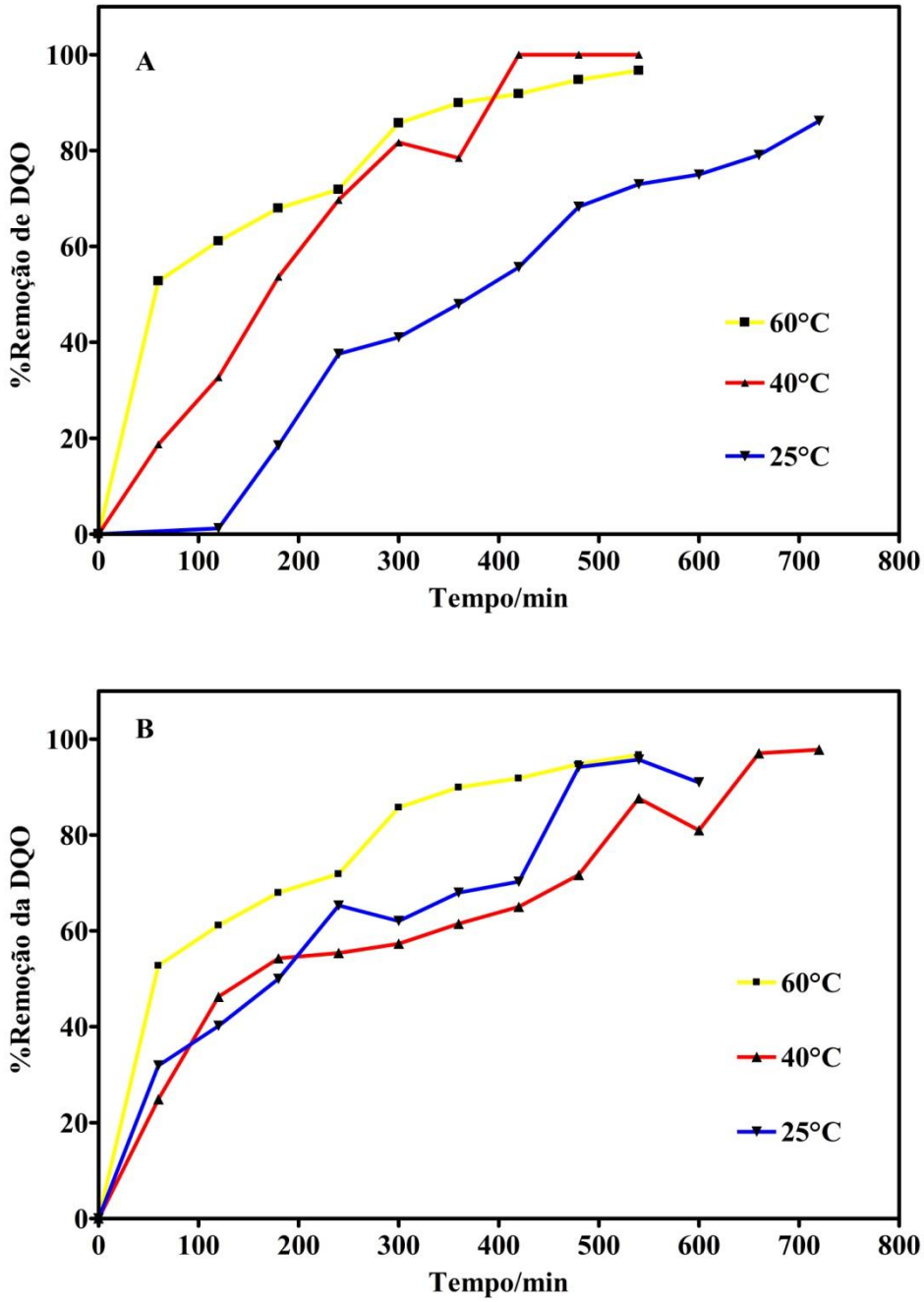
5.6 INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA NO DECAIMENTO DA DQO

As Figuras 22A e 22B apresentam a influência da variação de temperatura no decaimento da DQO em função do tempo, utilizando uma densidade de corrente de 40 mA cm^{-2}, em efluentes têxteis reais analisando a influência do material anódico. Como pode ser observada, a diminuição na taxa de DQO foi satisfatória em ambos os casos quando a

temperatura foi aumentada, indicando que a temperatura apresenta um impacto significativo sobre a cinética da oxidação eletroquímica do efluente, já que a taxa de decaimento da DQO aumentou consideravelmente de 25 a 60°C, diminuindo o intervalo de tempo necessário para a redução de 95,0% da DQO de 12 para 9 h. É importante ressaltar que o material anódico, DDB, classificado como "não-ativo", alcançou uma maior eficiência no decaimento da DQO, indicando que em elevadas temperaturas favorecem a produção de radicais hidroxilas [DDB (•OH)] fisissorvidos na superfície da reação, e são responsáveis pela combustão eletroquímica dos poluentes orgânicos. Entretanto, já foi demonstrada a produção e participação de espécies fortemente oxidantes, como os peroxodissulfatos, os quais são facilmente eletrogerados na superfície do DDB em altas temperaturas (PANIZZA; CERISOLA, 2007; BENSALAH et al., 2009). Assim, a produção de radicais hidroxilas e peroxodissulfatos, aumentam consideravelmente a velocidade da taxa de eliminação da DQO usando ânodos de DDB.

Entretanto, para Ti/Pt considerado um eletrodo "ativo", produz radicais hidroxilas (•OH), que são quimissorvidos e fisissorvidos na superfície do eletrodo, favorecendo à quebra dos grupos cromóforos e, conseqüentemente, a quebra da molécula levando à formação de intermediários de cadeias alifáticas. Estes intermediários formados durante a oxidação eletroquímica podem acumular-se na superfície do eletrodo provocando uma passivação do material eletrocatalítico (PANIZZA; CERISOLA, 2007); ocasionando uma diminuição na sua eficiência. Dessa forma, para que haja eliminação total do composto orgânico com ânodos de Ti/Pt, é necessário aumentar significativamente o período de eletrólise aumentando com isso, o consumo de energia e, conseqüentemente, o custo, tornando o processo inviável.

Figura 22 - Influência da variação da temperatura em função do tempo no decaimento da DQO durante a oxidação anódica do Efluente Real: A) DDB e B) Pt. Condições operacionais: Eletrólito: 0,2 mol.L^{-1} Na_2SO_4, *j*=40 mA cm^{-2}. Temperatura T=25 °C, Velocidade de agitação: 400 rpm.



5.7 CONSUMO DE ENERGIA

As Tabelas 8, 9, 10 e 11 apresentam o consumo de energia necessário para remover 75% da cor do corante em diferentes condições utilizando ânodos de DDB e Pt, respectivamente. Como pode ser observado, durante a eletrólise do efluente real contendo 10 g do sal Na_2SO_4, o consumo de energia parece ser proporcional à densidade de corrente

aplicada. Por exemplo, no eletrodo de DDB (Tabela 8) ocorre o aumento de 23,89 para 30,71 kW h por volume de efluente tratado (m^3), quando a densidade de corrente passa de 40 para 60 mA cm^{-2}. No entanto, para o eletrodo de Ti/Pt (Tabela 9) o consumo de energia é um pouco menor do que no eletrodo de DDB, quando a densidade de corrente passa de 40 para 60 mA cm^{-2}, o consumo de energia aumenta de 28,08 para 31,20 kW h . As Tabelas 10 e 11 também comparam o consumo de energia (kW hm^{-3} de cor removido) durante a oxidação anódica, em diferentes temperaturas, por exemplo, para o DDB o consumo energético cai de 36,19 para 9,55 kW h quando a temperatura é aumentada de 25 para 60°C, no ânodo de Ti/Pt esse consumo passa de 28,08 para 20,18 kW h quando a temperatura passa de 25 para 60°C, esses resultados indicam que o consumo de energia é proporcional a densidade de corrente aplicada e a variação da temperatura, ressaltando que estes resultados não contemplam os gastos envolvidos no aquecimento do efluente, já que estes chegam as estações de tratamento a temperaturas superiores a do ambiente. Também pode ser observado os diferentes consumos energéticos quando utilizados diferentes materiais anódicos. Por exemplo, quando se aplica densidade de corrente de 40 $mAcm^{-2}$ tanto para o DDB quanto para a Ti/Pt é observado que o consumo energético foi de 23,89 e 28,08 respectivamente, indicando que o material anódico exerce considerável influência no consumo de energia. Esse aumento no consumo energético para a Ti/Pt (ativo)se deve ao fato da formação de intermediários quimissorvidos na superfície do eletrodo responsáveis por diminuírem sua eficiência durante a oxidação eletroquímica.

Por fim, considerando um custo de energia elétrica de cerca de R $ 0,3 (R $ = moeda brasileira (reais), os impostos brasileiros excluídos do preço) por kW h (Agência Nacional de Energia Elétrica, Brasil), a despesa do processo foi estimados e indicados nas Tabelas 8, 9, 10 e 11, a fim de mostrar a viabilidade deste processo como uma alternativa verde (Equação 7):

$$\text{Custo (R\$ } m^{-3}) = [\text{Consumo de Energia (kW h } m^{-3}) \times 0.3 \text{ (R\$/kW h)}] \quad (7)$$

Tabela 8 -Parâmetros de eficiência para a oxidação eletroquímica da amostra real no eletrodo de DDB. Consumo de Energia (kW h/m^3 do efluente tratado), calculado para 75% de eliminação da cor na solução utilizando diferentes densidades de corrente. Condições experimentais: eletrólito: Na_2SO_4 0,2 mol.L^{-1}, T = 25°C.

Amostra Real			
Densidade de corrente (mA cm^{-2})	**Consumo de energia (kW hm^{-3})**	**Tempo de descoloração (min)**	**Custo (Moeda Brasileira R$)**
60	30,71	210	9,21
40	23,89	270	7,17
20	36,19	720	10,85

Tabela 9 -Parâmetros de eficiência para a oxidação eletroquímica da amostra real no eletrodo de Pt. Consumo de Energia (kW h/m^3 do efluente tratado), calculado para 75% de eliminação da cor na solução utilizando diferentes densidades de corrente. Condições experimentais: eletrólito: Na_2SO_4 0,2 mol.L^{-1}, T = 25°C.

Amostra Real			
Densidade de corrente (mA cm^{-2})	**Consumo de energia (kW hm^{-3})**	**Tempo de descoloração (min)**	**Custo (Moeda Brasileira R$)**
60	31,20	300	9,36
40	22,81	390	6,84
20	19,43	780	5,89

Tabela 10 - Parâmetros de eficiência para a oxidação eletroquímica da amostra real no eletrodo de DDB. Consumo de Energia (kW h/m^3 do efluente tratado), calculado para 75% de eliminação da cor na solução utilizando diferentes temperaturas. Condições experimentais: eletrólito: Na_2SO_4 0,2 mol.L^{-1}, J =40 mA cm^{-2}.

Amostra Real			
Temperatura (°C)	**Consumo de energia (kW hm^{-3})**	**Tempo de descoloração (min)**	**Custo (Moeda Brasileira R$)**
60	9,55	60	2,85
40	17,85	150	5,35
25	23,89	390	7,17

Tabela 11 - Parâmetros de eficiência para a oxidação eletroquímica da amostra real no eletrodo de Pt. Consumo de Energia (kW h/m^3 do efluente tratado), calculado para 75% de eliminação da cor na solução utilizando diferentes temperaturas. Condições experimentais: eletrólito: Na_2SO_4 0,2 mol.L^{-1}, *J* =40 mA cm^{-2}.

Amostra Real			
Temperatura (°C)	**Consumo de energia (kW hm^{-3})**	**Tempo de descoloração (min)**	**Custo (Moeda Brasileira R$)**
60	20,18	270	6,05
40	27,40	510	8,22
25	28,08	480	8,42

6 CONCLUSÕES

Neste trabalho, analisou-se a atividade do ânodo de Ti/Pt em soluções de Vermelho de Metila e Azul de Novacron, e posteriormente, investigou-se a atividade eletrocatalítica do DDB e Pt em amostras reais de efluentes têxteis provenientes de uma Estação de Tratamento (ETE) de uma industria local.

A oxidação anódica utilizando a Ti/Pt, pode ser usada com sucesso para eliminar completamente toda a cor de efluentes sintéticos contaminados com corantes têxteis, considerando as condições específicas (densidade de corrente e temperatura).

A influência da densidade de corrente e temperatura em função do tempo, durante a eletrólise galvanostática, mostraram que os reagentes eletrogerados a partir da oxidação anódica do eletrólito suporte (por exemplo: •OH e peroxodissulfatos) desempenham um papel importante na eficiência do processo eletroquímico. O consumo de energia depende em grande parte da densidade de corrente aplicada, mas uma modesta influência da temperatura sobre as exigências de energia foi observada.

A Oxidação Eletroquímica pode ser utilizada com sucesso na completa remoção da cor de efluentes reais, já que o tratamento desses efluentes utilizando o tratamento biológico requer muito tempo.

A análise de DQO foi feita apenas para o efluente real, que apesar de obter a remoção total da cor tanto no ânodo de Ti/Pt quanto no ânodo de DDB, a eliminação da DQO foi mais eficaz para o eletrodo de DDB, mostrando que o eletrodo de Pt permitiu uma oxidação parcial de do efluente sintético devido ao acúmulo de intermediários na oxidação que são bastante estáveis.

O consumo de energia elétrica permitiu avaliar a aplicabilidade do processo eletroquímico, apresentando valores bastante aceitáveis, os quais permitiram estimar o custo do tratamento eletroquímico.

Finalmente, o estudo do tratamento eletroquímico foi desenvolvido a fim de encontrar um método de tratamento limpo e eficiente capaz de remover compostos orgânicos não degradados por métodos de tratamento convencionais. Diante deste fato, estudos futuros a serão apresentados na seção de perspectivas.

7 PERSPECTIVAS

Estudos realizados em conjunto com o grupo de pesquisa do Instituto de Química da UFAL, utilizando o tratamento eletroquímico e os parâmetros físico-químicos desenvolvidos no decorrer deste trabalho (densidade de corrente, temperatura e concentração de NaCl), permitiram identificar os intermediários formados durante a oxidação eletroquímica do VM, a partir da Cromatografia Gasosa acoplada a Espectrometria de Massa (CG-EM).

Os espectros de massas registrados durante a oxidação direta do corante VM, utilizando diferentes materiais anodicos ($Ti/Ru_{0.3}Ti_{0.7}O_2$ e Ti/Pt), mostraram picos (m/z) em 136, 93 e 122 atribuídos à formação de 4,4-N, N-dimetil anilina, anilina e ácido benzóico. A formação destes subprodutos confirma a quebra do grupo cromóforo, como indicado pela análise espectrofotométrica UV. A anilina intermediária ainda sofre oxidação para formar o nitrobenzeno. A descarboxilação do ácido benzóico da como resultado a formação do benzeno. A solução depois de 200 min de eletrólise mostra um adicional pico (m/z) de 108 correspondentes à formação da hidroquinona. Apenas no caso de Ti/Pt, após 400 min de eletrólise, o espectro de massa apresenta picos (m/z) de 46, 90 e 76 é devido à formação de ácidos carboxílicos alifáticos simples como o ácido fórmico e ácido oxálico. Estes números confirmam as suposições sobre o esgotamento do DQO , devido à formação de vários subprodutos e, devido à formação de intermediários quimissorvidos na superfície do ânodo (no caso do Ti/Pt), principalmente ácidos alifáticos, que provocou a diminuição da eficiência de remoção. Este resultado está de acordo com os dados obtidos no decorrer deste trabalho.

Durante a oxidação mediada do VM, na presença de de NaCl, um número menor de intermediários foi detectado, a descoloração completa mostrou dois picos (m/z) de 138 e 110 correspondentes à formação de 2-hidroxi ácidos benzóico e 1,4-dihidroxi benzeno, independente do material do ânodo utilizado. O ataque das espécies de cloro-oxidante no local da ligação azo e terminal N, N-dimetil cadeia de resultados na formação de intermediários acima. Depois de 30 minutos mostra dois picos (m/z) de 94 e 122 correspondentes à formação de ácido benzóico e fenol. O espectro de massas registrados em 40 min de eletrólise mostra dois picos (m/z) intensos de 78 e 112, correspondendo à formação de benzeno e clorobenzeno, respectivamente. Clorobenzeno poderiam resultar da cloração do benzeno e fenol. No entanto, após 120 min de eletrólise, tanto $Ti/Ru_{0.3}Ti_{0.7}O_2$ e anodo de Ti/Pt, análise de GC não revelaram vestígios de compostos organoclorados. É importante comentar que, a formação dos derivados clorados são esperados devido ao ataque do cloro ativo na estrutura

do corante orgânico deve ser verificada, ja que é possivel a formação de sub-produtos clorados, que são mais perigosos dos poluentes originais.

Estes resultados são promissores, referentes ao mecanismo seguido durante a degradação eletroquímica, para uma futura aplicação em amostras reais, tendo em vista a eficiência da técnica na remoção da cor e no decaimento da DQO; já que o tempo de tratamento poderia ser diminuído de 6-7 dias (tratamento biológico e físico-químico, atualmente usado na indústria têxtil) ate 7-12 h (tratamento eletroquímico). Por este motivo, a identificaçao de intermediários produzidos durante o tratamento eletroquimico de efluentes reais tornou-se um objetivo essencial para novas pesquisas, a fim de avaliar a aplicabilidade do tratamento alternativo de efluentes aqui proposto.

REFERÊNCIAS

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDUSTRIA TÊXTIL E CONFECÇÃO (ABIT), 2010. Disponível em: http://www.abit.org.br/site/ . Acesso em: jan 2011.

ALFARO, M. A. Q.; MARTINEZ-HUITLE, U. A.; MARTINEZ-HUITLE, C. A. Diamante sintético en la electroquímica. **Educación Química,** v. 17, p.114-121, 2006. Disponível em: http://europa.sim.ucm.es/compludoc/AA?a=Quiroz+Alfaro%2c+Marco+Antonio&donde=castellano&zfr=0. Acesso em: 12 jan 2011.

AMMAR, S.; ABDELHEDI, R.; FLOX, C.; ARIAS, C.; BRILLAS, E. Electrochemical degradation of the dye indigo carmine at boron-doped diamond anode for wastewaters remediation. **Environ Chemical Lett**, v 4, p 229–233, 2006. Disponível em: http://www.springerlink.com.ez18.periodicos.capes.gov.br/content/22171j378x740746/. Acesso em: 14 set. 2009.

BECHTOLD, T.; TURCANU A.; SCHROTT W. Electrochemical decolourisation of dispersed indigo on boron-doped diamond anodes**. Diamond and Related Materials**, v. 15, p. 1513-1519. 2006, Disponível em: http://www.sciencedirect.com.ez18.periodicos.capes.gov.br/science?_ob=ArticleURL&_udi=B6TWV-4J8KW01-1&_user=923856&_coverDate=10%2F31%2F2006&_rdoc=1&_fmt=high&_orig=search&_origin=search&_sort=d&_docanchor=&view=c&_acct=C000048200&_version=1&_urlVersion=0&_userid=923856&md5=f56ca9ed128b106c0d8d8bef8fbbdeb2&searchtype=a. Acesso em: 10 jan. 2010.

BENSALAH, N.; ALFARO, Q,. M., A.; MARTÍNEZ-HUITLE, C.A., Electrochemical treatment of synthetic wastewaters containing Alphazurine A dye. **Chemical Engineering Journal**, v. 149, p. 348-352, 2009. Disponível em: http://www.sciencedirect.com.ez18.periodicos.capes.gov.br/science?_ob=ArticleURL&_udi=B6TFJ-4V0MV6W-4&_user=923856&_coverDate=07%2F01%2F2009&_rdoc=1&_fmt=high&_orig=search&_origin=search&_sort=d&_docanchor=&view=c&_acct=C000048200&_version=1&_urlVersion=0&_userid=923856&md5=dccfd2ec1727805a8114e59d4f40f52f&searchtype=a . Acesso em:17 jun. 2010

BEZERRA-ROCHA, J. H. B. **Tecnologia eletroquímica como tratamento alternativo de efluentes têxteis sintéticos utilizando ânodos de platina e diamante**. 2011. 87 p. Dissertação (Mestrado em Química) - Programa de Pós Graduação em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2011.

BRAILE, P.M.; CAVALCANTI, J.E.W.A. **Manual de tratamento de águas residuárias industriais**. São Paulo: CETESB, 1979

BONFATTI, F.,. BATTISTI, A., FERRO, S., LODI G., OSTI, S. Anodic mineralization of organic substrates in chloride-containing aqueous media. **Electrochimica Acta,** v. 46, n. 2-3, p. 305-314, 2000. Disponível em: http://www.sciencedirect.com.ez18.periodicos.capes.gov.br/science?_ob=ArticleURL&_udi=B6TG0-41VHK8M-1C&_user=923856&_coverDate=11%2F01%2F2000&_rdoc=1&_fmt=high&_orig=search&_origin=search&_sort=d&_docanchor=&view=c&_acct=C000048200&_version=1&_urlVersion=0&_userid=923856&md5=760ae20a28b8de419066693555e647ca&searchtype=a Acesso em:: 30 nov 2009.

BRASIL. Leis, decretos, etc. **Meio ambiente**: alteração do decreto 8468 de 8/9/76, Lei n° 997 de 31 de maio de 1976, São Paulo, CETESB, s.d. p. 109. Disponível em: http://www.cetesb.sp.gov.br/institucional/institucional/63-Leis-e-Decretos. Acesso em: 20 fev 2010.

CAÑIZARES, P., GADRI, A., LOBATO, J., NASR, B., PAZ, R., RODRIGO, M.A., SAEZ, C. Electrochemical oxidation of azoic dyes with conductive-diamond anodes. **Industrial and Engineering Chemistry Research,** v. 45, p. 3468–3473, 2006. Disponível em: http://pubs.acs.org.ez18.periodicos.capes.gov.br/doi/abs/10.1021/ie051427n. Acesso em:: 14 mar 2010

CATANHO, M.; MALPASS, G.R.P. e MOTHEO, A.J. Avaliação dos tratamentos eletroquímico e fotoeletroquímico na degradação de corantes têxteis. **Química Nova**, v 29 n. 5 p.983-989, 2006. Disponível em: http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S010040422006000500018&script=sci_arttext. Acesso em: 28 dez. 2009.

CHATZISYMEON, E.; XEKOUKOULOTAKIS, N. P., COZ, A. KALOGERAKIS,N.; Mantzavinos, D. Electrochemical treatment of textile dyes and dyehouse effluents. **Journal of Hazardous Materials**, v. 137, p. 998-1007, 2006. Disponível em: http://www.sciencedirect.com/science?_ob=MImg&_imagekey=B6TGF-4K0FJW9-1-K&_cdi=5253&_user=687335&_pii=S0304389406002676&_origin=gateway&_coverDate=09%2F21%2F2006&_sk=998629997&view=c&wchp=dGLzVzz-zSkWb&md5=1d8e277abb557df882a3f719883a16e6&ie=/sdarticle.pdf. Acesso em: 08 de dez. 2009.

CHEN, X.; CHEN, G.; YUE, P.L. Anodic oxidation of dyes at novel Ti/B-diamond electrodes. **Chemical Engineering Science**, v. 58, n. 3-6, p. 995–1001, 2003a. Disponínel em: http://www.sciencedirect.com.ez18.periodicos.capes.gov.br/science?_ob=ArticleURL&_udi=B6TFK-47T871M-1&_user=923856&_coverDate=03%2F31%2F2003&_rdoc=1&_fmt=high&_orig=search&_origin=search&_sort=d&_docanchor=&view=c&_acct=C000048200&_version=1&_urlVersion=0&_userid=923856&md5=b74c9a613296a0723090c13bc05776bb&searchtype=a Acesso em:: 19 ago. 2009.

CHEN, X.; GAO, F.; CHEN, G. Comparison of Ti/BDD and Ti/SnO_2-Sb_2O_5 electrodes for pollutant oxidation. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 35, n. 2, p. 185–191, 2005. Disponível em: http://www.springerlink.com.ez18.periodicos.capes.gov.br/content/l2t4jw637462650p/ Acesso em:: 12 jan. 2010.

CHEN, X.; CHEN, G.; GAO, F.; CKYUE, P. Hig- erformance Ti/BDD Electrodes for Pollutant Oxidation. **Environment. Scienc. Technological**, v. 37, p. 5021-5026, 2003. Disponível em: http://pubs.acs.org.ez18.periodicos.capes.gov.br/doi/abs/10.1021/es026443f . Acesso em:: 29 jul. 2009

COMNINELLIS, C. H., Electrocatalysis in the electrochemical conversion/combustion of organic pollutants for waste water treatment. **Electrochimica Acta**, v. 39, n. 11-12, p. 1857-1862, 1994. Disponível em: http://www.sciencedirect.com/science?_ob=ArticleURL&_udi=B6TG0-44XWR34-1X&_user=687335&_coverDate=08%2F31%2F1994&_alid=1658973532&_rdoc=1&_fmt=high&_orig=search&_origin=search&_zone=rslt_list_item&_cdi=5240&_st=13&_docanchor=&view=c&_ct=3&_acct=C000037878&_version=1&_urlVersion=0&_userid=687335&md5=a3b7645a6e3826623115fc7fc0d7ed23&searchtype=a. Acesso em:: 5 out 2009

CONAMA -Conselho Nacional de Meio Ambiente. **Resolução 357/2005**. Disponível em: http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=43. Acesso em: 18 out. 2010.

CORANTES: A química nas cores. Disponível em: http://www.qmc.ufsc.br/qmcweb/artigos/dye/corantes.html. Acesso em: 12/11/2010

EDWARDS, J.C. **Investigation of color removal by chemical oxidation for three reactivetextile dyes and spent textile dye wastewater.** 2000. 56 p. Dissertação (Master in Environmental Science and Engineering) - Department of Civil and Environmental Engineering, Virginia Polytechnic Institute and State University. 2000. Disponível em: http://scholar.lib.vt.edu/theses/available/etd-07212000-11100044/unrestricted/Etd.pdf. Acesso em: 07 jan 2011.

FAN, L., ZHOU, Y., YANG, W., CHEN, G., YANG, F. Electrochemical degradation of Amaranth aqueous solution on ACF. **Journal Hazardous Materials,** v. 137, n. 2, p. 1182–1188, 2006. Disponível em: http://www.sciencedirect.com/science?_ob=ArticleURL&_udi=B6TGF-4JS1866-3&_user=687335&_coverDate=09%2F21%2F2006&_rdoc=1&_fmt=high&_orig=gateway&_origin=gateway&_sort=d&_docanchor=&view=c&_acct=C000037878&_version=1&_urlVersion=0&_userid=687335&md5=2f1491e0c6a9d0cc96285906524154a3&searchtype=a Acesso em:: 21 de nov. 2009

FERRO, S. **Electrochemical reactions at conductive diamond electrodes**. 2002, f. 220. PhD thesis in Chemical Science. University of Ferrara (Italy), 2002. Disponível em: http://web.unife.it/convegni/elettrochimica/ Acesso em:: 7 mar. 2010.

FERNANDES, A., MORAO, A., MAGRINHO, M., LOPES, A., GONÇALVES, I. Electrochemical degradation of C. I. Acid Orange 7, **Dyes and Pigments,** v. 61, n. 3, p. 287-296, 2004. Disponível em: http://www.sciencedirect.com/science?_ob=ArticleURL&_udi=B6TFY-4BCXJHC-3&_user=687335&_coverDate=06%2F30%2F2004&_rdoc=1&_fmt=high&_orig=gateway&_origin=gateway&_sort=d&_docanchor=&view=c&_acct=C000037878&_version=1&_urlVersion=0&_userid=687335&md5=c2ab5e38f6bce60eaba36fc3c138fd0e&searchtype=a. Acesso em:: 30 set. 2010

FORGACS E., CSERHÁTI T., OROS, G.,Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review, **Environment International, v.** 30, p. 954-971, 2004. Disponível em: http://www.sciencedirect.com/science?_ob=ArticleURL&_udi=B6V7X-4CB0FG6-1&_user=687335&_coverDate=09%2F30%2F2004&_rdoc=1&_fmt=high&_orig=gateway&_origin=gateway&_sort=d&_docanchor=&view=c&_acct=C000037878&_version=1&_urlVersion=0&_userid=687335&md5=746d30e62f52c2fa0a2db1b1835a7835&searchtype=a . Acesso em: 15 maio 2010.

GALLA, U.; KRITZER, P.; BRINGMANN J.; SCHMIEDER, H. Process for total degradation of organic wastes by mediated electrooxidation. **Chemical Engineering Technology,** v. 23, n. 3, p. 230-233, 2000. Disponível em: http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/(SICI)1521-4125(200003)23:3%3C230::AID-CEAT230%3E3.0.CO;2-3/pdf Acesso em:: 17 mar. 2010

GIORDANO, G. **Avaliação ambiental de um balneário e estudo de alternativa para controle da poluição utilizando o processo eletrolítico para o tratamento de esgotos.** Niterói – RJ, 1999. 137 p. Dissertação (Mestrado em Ciência Ambiental)- Programa de Pós Graduação em Ciências Ambientais, Universidade Federal Fluminense, 1999. Disponível em: http://www.uff.br/cienciaambiental/dissertacoes.htm. Acesso em:: 29 set 2009.

GRASSI, Marco Tadeu. As águas do planeta terra. **Cadernos Temáticos de Química Nova na Escola.** Edição Especial, p. 31-40. 2001.Disponível em: http://qnesc.sbq.org.br/online/cadernos/01/aguas.pdf . Acesso em:: 12 out. 2010.

GUARATINI, C. C. I. e ZANONI, M. V. B. Corantes têxteis. **Química Nova**, v.23, n.1, 2000. Disponível em: http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S010040422000000100013&script=sci_arttext&tlng=e. Acesso em:: 01 dez. 2009

HAN, W.; WANG, L.; SUN, X.; Li, J. Treatment of bactericide wastewater by combined process chemical. **Journal Hazardous Materials**, v.151, p. 306-315, 2008. Disponível em: http://www.sciencedirect.com/science?_ob=MImg&_imagekey=B6TGF-4NX8N17-1-T&_cdi=5253&_user=687335&_pii=S0304389407008278&_origin=gateway&_coverDate=03%2F01%2F2008&_sk=998489997&view=c&wchp=dGLbVzb-zSkWA&md5=d3e8a6c99459f089aa81aae16e0311ac&ie=/sdarticle.pdf. Acesso em: 30 nov. 2010.

HATTORI, S., DOI, M., TAKAHASHI, E., KUROSU, T., NARA, M., NAKAMATSU, S., NISHIKI, Y., FUTURA, T., IIDA, M. Electrolytic decomposition of amaranth dyestuff using diamond electrodes. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 33, n. 1, p. 85–91, 2003. Disponível em: http://www.springerlink.com/content/ng675r6708jvr3g3/ Acesso em:: 18 out 2009.

Imperial Química. Disponível em:http://www.imperialquimica.com.br/ . Acesso em: 12 jan 2011

Electrically Conductive Diamond Electrodes. Disponível em: http://www.ccl-diamond.com/HTML/Products_Electrodes.html. Acesso em: 01 de Jul 2011.
IDEMA. Instruçao Normativa n°1 de 03/11/2004 do instituto de Desenvolvimento e Meio Ambiente. Lei Brasileira Ambiental. Natal, 2004. Disponível em: http://www.idema.rn.gov.br/ Acesso em:: 05 abr. 2010.

KRAFT, A. Doped Diamond: A Compact Review on a New, Versatile Electrode Material. **International Journal Electrochemical. Science**, v. 2, p. 355-385, 2007. Disponível em: http://www.electrochemsci.org/list07.htm Acesso em:: 10 set. 2010.

LAHKIMI, A., OTURAN, M.A., OTURAN, N., CHAOUCH, M. Removal of textile dyes from water by the electro-Fenton process. **Environmental Chemistry Letters,** v. 5, n. 1, p. 35, 2007. Dizponível em: http://www.springerlink.com/content/0q81043155290873/ Acesso em:: 5 nov 2009

MARTÍNEZ-HUITLE, C. A., FERRO, S., REYNA, S., CERRO-LÓPEZ, M., BATTISTI, A., QUIROZ, M.A. Electrochemical oxidation of oxalic acid in the presence of halides at boron doped diamond electrode. **Journal of Brazilian Chemical Society**, v. 19, n. 1, p. 150-156, 2008. Disponível em: http://www.scielo.br/pdf/jbchs/v19n1/a21v19n1.pdf Acesso em:: 19 jan 2010.

MARTÍNEZ-HUITLE, C. A.; FERRO, S. Electrochemical oxidation of organic pollutants for the wastewater treatment: direct and indirect processes. **Chemical Society Reviews**, v. 35, p. 1324-1340, 2006. ;Disponível em: http://pubs.rsc.org/en/Content/ArticleLanding/2006/CS/b517632h . Acesso em: 01 fev. 2010.

MARTÍNEZ-HUITLE, C. A.; BRILLAS, E. Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods: A general review. **Applied Catalysis B: Environmental,** v. 87, n. 3-4, p. 105-145, 2009. Disponível em: http://www.sciencedirect.com/science?_ob=ArticleURL&_udi=B6TF6-4TJ6FD2-4&_user=687335&_coverDate=04%2F07%2F2009&_rdoc=1&_fmt=high&_orig=gateway&_origin=gateway&_sort=d&_docanchor=&view=c&_acct=C000037878&_version=1&_urlVersion=0&_userid=687335&md5=8c674c2b943373fb380c7c9933b3fca7&searchtype=a Acesso em:: 4 abr 2010

NELSON, N. Electrochemical destruction of organic hazardous wastes. **Platinum Metals Review,** v. 46, n. 1, p. 18-23, 2002. Disponível em: http://www.ingentaconnect.com/content/matthey/pmr/2002/00000046/00000001/art00007 Acesso em:: 23 de jul. 2010.

PANIZZA, M., CERISOLA, G., Electrocatalytic materials for the electrochemical oxidation of synthetic dyes**. Applied Catalysis B,** v.75, p. 95-101, 2007. Disponível em: http://www.sciencedirect.com/science?_ob=MImg&_imagekey=B6TF6-4NFH0B4-2-1&_cdi=5218&_user=687335&_pii=S0926337307001038&_origin=search&_zone=rslt_list_item&_coverDate=08%2F29%2F2007&_sk=999249998&wchp=dGLbVlb-zSkWA&md5=5204f3ef2fb0d29a5710d1b5ddc9b4c3&ie=/sdarticle.pdf . Acesso em:: 20 jan. 2010

PANIZZA, M.arco; CERISOLA, Giacomo. Electrochemical Degradation of Methyl Red Using BDD and PbO_2 Anodes. **Indsutrial &Engineering Chemistry Research,** v. 47. p. 6816 – 6820, 2008. Disponível em: http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ie8001292 Acesso em:: 24 mar. 2011.

PANIZZA, M.; CERISOLA, G. Direct and Mediated Anodic Oxidation of Organics Pollutants. **Chemical Review**, v. 109, p. 6541-6569, 2009. Disponível em: http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/cr9001319. Acesso em:: 09 set. 2010.

PANIZZA, M.; CERISOLA, G. Removal of organic pollutants from industrial wastewater by electrogenerated Fenton's reagent. **Water Research,** v. 35, n. 16, 3987-3992, 2001. Disponível em: http://www.sciencedirect.com/science?_ob=MImg&_imagekey=B6V73-43XFVK1-Y-19&_cdi=5831&_user=687335&_pii=S004313540100135X&_origin=search&_zone=rslt_list_itm&_coverDate=11%2F30%2F2001&_sk=999649983&wchp=dGLbVtb-zSkzk&md5=645bd6bdbd5747c2b433dee8b94da6e6&ie=/sdarticle.pdf Acesso em: 17 dez 2009

PANIZZA, M., CERISOLA, G. Electrochemical oxidation of 2-naphthol with in situ electrogenerated active chlorine. **Electrochimica Acta,** v. 48, n. 11, p. 1515-1519, 2003. Disponível em: http://www.sciencedirect.com/science?_ob=ArticleURL&_udi=B6TG0-481FJ8K5&_user=687335&_coverDate=05%2F15%2F2003&_rdoc=1&_fmt=high&_orig=gateway&_origin=gateway&_sort=d&_docanchor=&view=c&_acct=C000037878&_version=1&_urlVersion=0&_userid=687335&md5=88e0dda739a3d8de0958b5db00d44ec6&searchtype=a Acesso em: 20 ago. 2009

PANIZZA, M., BARBUCCI, A., RICOTTI, R., CERISOLA, G. Electrochemical degradation of methylene blue. **Separation and Purification Technology**, v. 54, n. 3, p. 382–387, 2007a. Disponível em: http://www.sciencedirect.com/science?_ob=MImg&_imagekey=B6THJ-4M6RXM2-2-5&_cdi=5284&_user=687335&_pii=S1383586606003455&_origin=search&_zone=rslt_list_item&_coverDate=05%2F01%2F2007&_sk=999459996&wchp=dGLbVzz-zSkzV&md5=2f93b972d950934246450bfec82fb741&ie=/sdarticle.pdf Acesso em:: 12 dez 2010.

PANORAMA textil no Brasil.Disponivel em: http://www.abit.org.br/site/texbrasil/default.asp?id_menu=2&idioma=PT&rnd=20101124231158141. Acesso em:: 18 nov. 2010.

PARSA, J., B.; REZAEI, M.; SOLEYMANI, A., R. Electrochemical oxidation of an azo dye in aqueous media investigation of operational parameters and kinetics. **Journal of Hazardous Materials**, v 168. p. 997-1003, 2009. Disponível em: http://www.sciencedirect.com/science?_ob=MImg&_imagekey=B6TGF-4VT0X8F-2-1C&_cdi=5253&_user=687335&_pii=S0304389409003434&_origin=gateway&_coverDate=09%2F15%2F2009&_sk=998319997&view=c&wchp=dGLbVlW-zSkzS&md5=f762be4230428ab67a01ce2360425834&ie=/sdarticle.pdf . Acesso em:: 15 out. 2010.

PIYA-AREETHAM, P.; EPHNCHUNTHICHAI, K.; HUNSOM, M. Application of electrooxidation process for treating concentrated wastewater from distillery industry with a voluminous electrode. **Water Research,** v. 40, p. 2857-2874, 2006. Disponível em: http://www.sciencedirect.com/science?_ob=MImg&_imagekey=B6V73-4KDBKY7-2-X&_cdi=5831&_user=687335&_pii=S0043135406003149&_origin=gateway&_coverDate=08%2F31%2F2006&_sk=999599984&view=c&wchp=dGLzVzz-zSkzV&md5=0ee8401a549f63fa4822cde0be1efe01&ie=/sdarticle.pdf. Acesso em:: 16 fev 2011.

POLCARO, A. M.; PALMAS, S.; RENOLDI, F.; MASCIA, M. Three-dimensional electrodes for the electrochemical combustion of organic pollutants. **Electrochimica Acta,** v. 46, p. 389-394, 2000. Disponível em: http://www.sciencedirect.com/science?_ob=MImg&_imagekey=B6TG0-41VHK8M-1R-D&_cdi=5240&_user=687335&_pii=S001346860000596X&_origin=&_coverDate=11%2F01%2F2000&_sk=999539997&view=c&wchp=dGLzVzz-zSkWz&md5=742f1e90b3f5e8831c09bb0e2637f3ec&ie=/sdarticle.pdf. Acesso em:: 15 jan 2011.

RADHA, K., V.; SRIDEVI, V,; KALAIVANI, K., Electrochemical oxidation for the treatment of textile industry wastewater. **Bioresource Technology**, v 100. p. 987- 990. 2009. Disponível em: http://www.sciencedirect.com/science?_ob=MImg&_imagekey=B6V24-4T9TC24-2-5&_cdi=5692&_user=687335&_pii=S0960852408005701&_origin=gateway&_coverDate=01%2F31%2F2009&_sk=998999997&view=c&wchp=dGLzVtz-zSkWA&md5=f81f906884a375b3d8e211b31d8149aa&ie=/sdarticle.pdf . Acesso em:: 29 jan 2010.

RAGHU, S.; LEE, C. W.; CHELLAMMAL, S.; PALANICHAMY, S.; BASHA, A. C. Evaluation of electrochemical oxidation techniques for degradation of dye Effluents-A comparative approach. **Journal of Hazardous Materials,** v. 171. p. 748-754, 2009. Disponível em: http://www.sciencedirect.com/science?_ob=MImg&_imagekey=B6TGF-4WK4SPF-D-P&_cdi=5253&_user=687335&_pii=S0304389409009856&_origin=&_coverDate=11%2F15%2F2009&_sk=998289998&view=c&wchp=dGLzVlb-zSkWb&md5=c87e8c64f86a889e7340fe3784586267&ie=/sdarticle.pdf . Acesso em:: 15 fev 2010.

RÌO, A. I. del. MOLINA, J. BONASTRE, J. CASES, F. Influence of electrochemical reduction and oxidation processes on the decolourisation and degradation of C.I. Reactive Orange 4 solutions. **Chemosphere**, v. 75, p. 1329-1337, 2009. Disponível em: http://www.sciencedirect.com/science?_ob=MImg&_imagekey=B6V74-4W0SS5P-1-F&_cdi=5832&_user=687335&_pii=S004565350900263X&_origin=gateway&_coverDate=06%2F30%2F2009&_sk=999249989&view=c&wchp=dGLzVtz-zSkzS&md5=a49d73c8a985826d9f7c120afc20b279&ie=/sdarticle.pdf. Acesso em: 19 de Jan 2011.

ROBINSON, T. ; McMULLAN, G.; MARCHANT, R.; NIGAM, P. Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. **Bioresource Technology**, v. 77, p. 247-255, 2001. Disponível em: http://www.sciencedirect.com/science?_ob=MImg&_imagekey=B6V24-423H71H-6-6&_cdi=5692&_user=687335&_pii=S0960852400000808&_origin=gateway&_coverDate=05%2F31%2F2001&_sk=999229996&view=c&wchp=dGLbVzb-zSkzV&md5=992c6183f37e64584c37271706ac9e18&ie=/sdarticle.pdf. Acesso em: 05 Out. 2010.

RODRIGUES, J.; RODRIGO, M. A.; PANIZZA, M.; CERISOLA, G..Electrochemical oxidation of Acid Yellow 1 using diamond anode. **Journal of Applied Electrochemical**. v. 39. p. 2285-2289, 2009. Disponível em: http://www.springerlink.com/content/r701712845221265/. Acesso em: 23 mar. 2011.

SIMOND, O.; SCHALLER, V.; COMNINELLIS, Christus. Theoretical model for the anodic oxidation of organics on metal oxide electrodes. **Electrochemical Acta**, v. 39, p. 2009-2012, 1997. Disponível em: http://www.sciencedirect.com/science?_ob=MImg&_imagekey=B6TG0-3S9R9C6-F-2&_cdi=5240&_user=687335&_pii=S0013468697854758&_origin=search&_zone=rslt_list_item&_coverDate=12%2F31%2F1997&_sk=999579986&wchp=dGLbVzb-zSkzk&md5=9c7cd23ad3583bd099e52c123c78c9bf&ie=/sdarticle.pdf . Acesso em:: 16 abr. 2010.

SLOKAR, Y., M.; MARECHAL M., L., Methods of Decoloration of Textile Wastewaters. **Dyes and pigments**, v 04, p. 335-356, 1998. Disponível em: http://www.sciencedirect.com/science?_ob=MImg&_imagekey=B6TFY-3W7WDXJ-6-5&_cdi=5239&_user=687335&_pii=S0143720897000752&_origin=gateway&_coverDate=05%2F15%2F1998&_sk=999629995&view=c&wchp=dGLbVzz-zSkzV&md5=2aced17817a251f5f0297f11ecaf1fbd&ie=/sdarticle.pdf . Acesso em: 19 set. 2009.

SOUZA, S., M., A., G., U.; BONILLA, K., A., S.; SOUZA, A., A., U. Removal of COD and color from hydrolyzed textile azo dye by combined ozonation and biological treatment, **Journal of Hazardous Materials**, v. 179, p.35–42, 2010. Disponível em: http://www.sciencedirect.com/science?_ob=MImg&_imagekey=B6TGF-4YG1M38-1-Y&_cdi=5253&_user=687335&_pii=S0304389410002384&_origin=gateway&_coverDate=07%2F15%2F2010&_sk=998209998&view=c&wchp=dGLzVtb-zSkzS&md5=d55bd54aeb0acb75671b33572392ee80&ie=/sdarticle.pdf. Acesso em: 21 jan 2011.

VANCÔR, R. N.; GEHLING, G. R. Caracterização do efluente da lavagem dos filters de uma ETA convencional utilizando utilizando coagulante orgânico derivado do tanino. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 1., 2007, Rio de Janeiro. **Anais ...** Rio de Janeiro, 2007. Disponível em: http://www.docstoc.com/docs/43163316/SESS%C3%95ES-DE-TRABALHOS-T%C3%89CNICOS-POSTERS. Acesso em: 28 de maio de 2011.

VLYSSIDES, A.G., LOIZIDOU, M., KARLIS, P.K., ZORPAS, A. A., PAPAIOANNOU, D. Electrochemical oxidation of a textile dye wastewater using a Ti/Pt electrode. **Journal of Hazardous Materials**, v. 70, n. 1-2, p. 41-52, 1999. Disponível em: http://www.sciencedirect.com/science?_ob=MImg&_imagekey=B6TGF-3Y51TM6-3-S&_cdi=5253&_user=687335&_pii=S0304389499001302&_origin=search&_zone=rslt_list_item&_coverDate=12%2F23%2F1999&_sk=999299998&wchp=dGLbVlb-zSkWA&_valck=1&md5=faa9e125589406c25bc8dc56e9e20e37&ie=/sdarticle.pdf. Acesso em: 12 de out de 2010.

WANG, Chin-Ta; CHOU, Wei-Lung; KUO, Yi-Ming, CHANG, Fu-Lin, Paired removal of color and COD from textile dyeing wastewater by simultaneous anodic and indirect cathodic oxidation. **Journal of Hazardous Materials**, v.169, p. 16-22, 2009. Disponível em: http://www.sciencedirect.com/science?_ob=MImg&_imagekey=B6TGF-4VWHW6K-G-T&_cdi=5253&_user=687335&_pii=S0304389409004531&_origin=gateway&_coverDate=09%2F30%2F2009&_sk=998309998&view=c&wchp=dGLbVzW-zSkWb&md5=df95b2f579233f4169935b6d5184585c&ie=/sdarticle.pdf . Acesso em: 14 jul. 2010.

ZHANG, A.; ZHOU, M.; ZHOU, Q., A combined photocatalytic determination system for chemical oxygen demand with a highly oxidative reagent. **Analytica Chimica Acta,** v. 686, p. 133-143, 2011. Disponível em: http://www.sciencedirect.com/science?_ob=MImg&_imagekey=B6TF4-51M0ND4-1-C&_cdi=5216&_user=687335&_pii=S0003267010014649&_origin=gateway&_coverDate=02%2F07%2F2011&_sk=993139998&view=c&wchp=dGLbVzb-zSkWA&md5=1ea01d2bc184a6fff9be09f84f4ec8c0&ie=/sdarticle.pdf . Acesso em: 16 dez. 2010.