

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
DEPARTAMENTO ACADÊMICO DE QUÍMICA E BIOLOGIA
CURSO DE TECNOLOGIA EM PROCESSOS AMBIENTAIS

BARBARA DOZSA
DIOGO FILIPE ROSSO

**DEGRADAÇÃO ELETROQUÍMICA DE CORANTE DA INDÚSTRIA
TÊXTIL**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

CURITIBA
2016

BARBARA DOZSA
DIOGO FILIPE ROSSO

DEGRADAÇÃO ELETROQUÍMICA DE CORANTE DA INDÚSTRIA TÊXTIL

Trabalho de Conclusão de Curso de graduação, apresentado à disciplina de Trabalho de Conclusão de Curso 2, do Curso Superior de Tecnologia em Processos Ambientais do Departamento Acadêmico de Química e Biologia – DAQBI – da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR, como requisito parcial para obtenção do título de Tecnólogo.

Orientador: Prof. Dr. Carlos Marcus da Silva Cruz

CURITIBA
2016

BARBARA DOZSA
DIOGO FILIPE ROSSO

**DEGRADAÇÃO ELETROQUÍMICA DE CORANTE DA INDÚSTRIA
TÊXTIL**

Trabalho de Conclusão de Curso aprovado como requisito parcial à obtenção do grau de TECNÓLOGO EM PROCESSOS AMBIENTAIS pelo Departamento Acadêmico de Química e Biologia (DAQBI) do Câmpus Curitiba da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR, pela seguinte banca examinadora:

Membro 1 – PROF. DR. JULIO CÉSAR RODRIGUES DE AZEVEDO
Departamento Acadêmico de Química e Biologia (UTFPR)

Membro 2 – PROF. DR^a. MAURICI LUZIA C. DEL MONEGO
Departamento Acadêmico de Química e Biologia (UTFPR)

Orientador – PROF. DR. CARLOS MARCUS GOMES DA SILVA CRUZ
Departamento Acadêmico de Química e Biologia (UTFPR)

Coordenador de Curso – PROF. Me ALESSANDRO FEITOSA MACHADO

Curitiba, 28 de novembro de 2016.

RESUMO

DOZSA, Barbara; ROSSO, Diogo F. Degradação eletroquímica de corante da indústria têxtil. 2016. 57 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Tecnologia em Processos Ambientais), Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba. 2016.

O presente trabalho teve como objetivo estudar a degradação eletroquímica do corante Vermelho Drimaren, presente em efluentes da indústria têxtil, que contém o grupo azo em sua composição, e determinar a cinética de sua degradação. Os ensaios laboratoriais envolveram a utilização de soluções do corante puro, com uma concentração de 100 mgL^{-1} . As reações de eletrólise foram conduzidas em células eletroquímicas contendo 50 mL de solução, eletrodos de aço inox, aço carbono e cobre foram testados. Como eletrólito suporte, utilizou-se o sal sulfato de sódio (100 mgL^{-1}) e a densidade de corrente elétrica foi de $3,75 \text{ mAcm}^{-2}$. O acompanhamento da redução da coloração foi realizado através da espectrofotometria UV-Vis. As soluções e resíduos obtidos foram analisados através da espectroscopia de infravermelho, bem como pela quantificação de carbono orgânico total. Para as condições desse estudo, foi observado o processo de eletrofloculação, no qual o resíduo foi inicialmente eletrocoagulado e posteriormente flotado devido à eletrólise da água. Além disso, a eletrólise foi capaz de degradar o corante Vermelho Drimaren com eficiência. Os espectros de infravermelho apontaram a redução progressiva da banda característica em aproximadamente 1640 cm^{-1} , verificada na molécula do corante em estudo, indicando a sua degradação. Através da análise de carbono orgânico total, observou-se uma redução desse parâmetro após a reação de eletrólise, se comparado ao valor obtido para a solução de corante puro, o que evidenciou a degradação eletroquímica do corante nas condições desse estudo.

Palavras-chave: corantes têxteis, degradação eletroquímica, eletrofloculação, Vermelho Drimaren.

ABSTRACT

DOZSA, Barbara; ROSSO, Diogo F. Electrochemical degradation of dye of textile industry. 2016. 57p. Trabalho de Conclusão de Curso (Tecnologia em Processos Ambientais), Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba. 2016.

This study aimed the electrochemical degradation of the dye Drimaren Red present in effluents from the textile industry, which contains the azo group in its composition, and the determination of the kinetics of degradation. Laboratory tests involved the use of pure dye solutions with a concentration of 100 mgL^{-1} . Electrolysis reactions were conducted in electrochemical cells containing solution 50 mL and electrodes of stainless steel, carbon steel and copper have been studied. As the supporting electrolyte, sodium sulfate salt (100 mgL^{-1}) was used and the current density was 3.75 mAcm^{-2} . Monitoring the reduction in color was accomplished by UV-Vis spectrophotometry. The solutions and residues were analyzed by infrared spectroscopy, as well as by the quantification of total organic carbon. For the conditions of this study, it was observed electroflocculation process in which the waste initially electrocoagulated and subsequently floated due to water electrolysis. Furthermore, the electrolysis was able to degrade red dye Drimaren efficiently. The infrared spectra showed a progressive reduction of the characteristic band at about 1640 cm^{-1} , observed in the dye molecule under study, indicating its degradation. By total organic carbon analysis, there was a reduction of this parameter after the reaction of electrolysis, compared to the value obtained for the pure dye solution, which showed the electrochemical degradation of the dye under the conditions of this study.

Keywords: textile dyes, electrochemical degradation, electroflocculation, Drimaren Red.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Estrutura característica de um azo corante.....	13
Figura 2 – Estrutura do corante indigo blue.	14
Figura 3 – Estrutura da 9,10-antraquinona.....	14
Figura 4 – Fluxograma das etapas de processamento da indústria têxtil e geração de efluentes.....	16
Figura 5 – Métodos utilizados para a remoção de corantes de águas residuárias.	23
Figura 6 – Processos de oxidação direta (A) e indireta reversível (B) ou irreversível (C) de corantes.....	24
Figura 7 – Representação esquemática das três etapas principais do processo de eletrofloculação.	26
Figura 8 – Célula eletrolítica utilizada na degradação de corante.	31
Figura 9 – Sistema completo para a eletrólise.	32
Figura 10 – Espectros UV-Vis das soluções inicial e diluídas de Vermelho Drimaren.	36
Figura 11 – Curva de calibração do corante Vermelho Drimaren (540nm).	37
Figura 12 – Solução eletrolisada com eletrodo de aço carbono.....	38
Figura 13 – Eletrólise do corante Vermelho Drimaren com eletrodo de aço inox.....	39
Figura 14 – Eletrodo de cobre após eletrólise.....	39
Figura 15 – Solução eletrofloculada de corante Vermelho Drimaren com eletrodo de cobre.	40
Figura 16 – Determinação da equação da cinética de degradação do corante Vermelho Drimaren.	43
Figura 17 – Curva padrão da determinação de carbono orgânico total.....	45
Figura 18 – Espectro infravermelho do corante em pó puro Vermelho Drimaren.....	46
Figura 19 – Espectro infravermelho do resíduo eletrofloculado em pó com iodeto de sódio (NaI).....	46
Figura 20 – Espectro infravermelho da solução de corante Vermelho Drimaren ($0,1\text{gL}^{-1}$).....	48
Figura 21 – Espectro infravermelho do filtrado do eletrolisado do corante Vermelho Drimaren após 4 minutos.	48
Figura 22 – Espectro infravermelho do filtrado do eletrolisado do corante Vermelho Drimaren após 8 minutos.	49
Figura 23 – Espectro infravermelho do filtrado do eletrolisado do corante Vermelho Drimaren após 12 minutos.	49
Figura 24 – Representação da cinética de degradação do corante Vermelho Drimaren.....	51

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	9
2	JUSTIFICATIVA	10
3	OBJETIVOS	12
3.1.	OBJETIVO GERAL	12
3.2.	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	12
4	REFERENCIAL TEÓRICO	13
4.1.	CORANTES TÊXTEIS	13
4.1.1.	Classificação de corantes	15
4.2.	A INDÚSTRIA TÊXTIL E SEUS EFLUENTES	16
4.2.1.	Engomagem	17
4.2.2.	Desengomagem	17
4.2.3.	Purga	18
4.2.4.	Mercerização	18
4.2.5.	Alvejamento	19
4.2.6.	Tingimento	19
4.2.7.	Estamparia e acabamento final	20
4.2.8.	Caracterização dos efluentes	20
4.3.	MÉTODOS DE REMOÇÃO DE CORANTES DE ÁGUAS RESIDUÁRIAS	22
4.3.1.	Degradação eletrolítica de corantes	23
4.3.2.	Processo de eletrofloculação	25
4.4.	AVALIAÇÃO DA DEGRADAÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS	26
4.4.1.	Espectrofotometria na região ultravioleta-visível	27
4.4.2.	Espectroscopia da região do infravermelho (IV)	27
4.4.3.	Cinética de degradação	28
4.4.4.	Carbono Orgânico Total	29
4.4.5.	Leis de Faraday	29
5	METODOLOGIA	31
5.1.	CURVA DE CALIBRAÇÃO DOS CORANTES UTILIZADOS	33
5.2.	DETERMINAÇÃO DA DENSIDADE DE CORRENTE ELÉTRICA	33
5.3.	DEGRADAÇÃO DO CORANTE VERMELHO DRIMAREN	34
5.4.	DETERMINAÇÃO DO CARBONO ORGÂNICO TOTAL (COT)	34
5.5.	OBTENÇÃO DOS ESPECTROS NO INFRAVERMELHO	35
6	RESULTADOS E DISCUSSÕES	36
6.1.	CURVA DE CALIBRAÇÃO DO CORANTE VERMELHO DRIMAREN	36
6.2.	DEGRADAÇÃO DO CORANTE VERMELHO DRIMAREN	38
6.2.1.	Eletrodos de Aço Inox e Aço Carbono	38
6.2.2.	Eletrodo de Cobre	39
6.2.2.1.	Cinética de degradação	42
6.3.	ANÁLISE DE CARBONO ORGÂNICO TOTAL (COT)	44
6.4.	ANÁLISE DE ESPECTROS INFRA-VERMELHO	45
6.4.1.	Resíduo da eletrólise com eletrodo de aço carbono	45
6.4.2.	Resíduo e solução eletrolisada com eletrodo de cobre	47
6.5.	AVALIAÇÃO DO EFEITO CORROSIVO SOBRE O ELETRODO DE COBRE	50
6.6.	EFICIÊNCIA DO MATERIAL ELETRÓDICO	51
6.7.	CONSUMO ENERGÉTICO DO PROCESSO	52

7 CONCLUSÕES	54
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	55

1 INTRODUÇÃO

A água é o recurso mais precioso que possuímos em nosso planeta, sem ela em quantidade e qualidade adequadas o desenvolvimento econômico-social se torna insustentável. Do total de água do mundo, a maior parte, 97,2%, está nos mares, dos outros 2,8% de água doce, mais de dois terços fica em geleiras, o que inviabiliza seu uso. O Brasil é um país privilegiado, possui 12% da água doce disponível em todo o mundo. De acordo com o relatório da Agência Nacional de Águas (2012), mais da metade da água do Brasil é utilizada para irrigação na agricultura, outra parcela considerável do uso da água vem das indústrias, que contribuem com 7%.

Com o aumento do número das indústrias, houve aumento do consumo de água e conseqüentemente o despejo de efluentes se tornou cada vez maior, causando impactos nos corpos hídricos receptores, o que levou as leis ambientais se tornarem mais rígidas reduzindo a carga poluidora e minimizando o impacto ambiental. No âmbito nacional o CONAMA 357 dispõe sobre a classificação dos corpos de água e estabelece condições e padrões de lançamento de efluentes.

Os resíduos gerados devem ser gerenciados de acordo com a hierarquia de resíduos, visando sempre o desenvolvimento sustentável, obtendo crescimento econômico, mas garantindo a preservação do meio ambiente e das gerações futuras (Relatório Brundtland, 1988). Na produção industrial nem sempre é possível não gerar resíduos, porém minimizar os mesmos levará a uma diminuição de gastos com tratamento e disposição dos resíduos.

A indústria têxtil apresenta níveis elevados de consumo de água por metro de tecido produzido, e seus efluentes caracterizam-se por serem altamente coloridos, o que pode promover alterações na zona fótica dos corpos hídricos receptores. Tais alterações afetam os organismos que fazem fotossíntese (produtores primários), causando impactos para a biodiversidade presente (MENEZES, 1999). Devido à maior cobrança para utilização racional dos recursos naturais por parte dos órgãos ambientais, as indústrias vêm buscando alternativas de tratamento para suas águas residuárias.

O presente trabalho visa estudar a degradação eletroquímica de um corante utilizado na indústria têxtil, e presente nos efluentes dessa indústria após a sua utilização.

2 JUSTIFICATIVA

As indústrias têxteis produzem enormes volumes de efluentes, com consumo estimado de 150 litros de água para produção de um quilo de tecido, sendo 88% desse volume descartado como efluente líquido e os 12% restantes perdidos por evaporação (LEÃO *et al.*, 2002). Estima-se que, anualmente, aproximadamente 50 mil toneladas de corantes são descartadas por essas indústrias (FERNANDES *et al.*, 2004). O *Color Index* (catálogo da *Society of Dyers and Colourists*) listou mais de 8.000 produtos químicos que são utilizados somente no processo de tingimento de tecidos, entre eles várias classes de corantes, surfactantes, detergentes, ácidos, álcalis, sais, solventes e outros auxiliares, os quais muitas vezes são descartados no meio ambiente sem tratamento prévio (GOMES, 2009).

Os corantes residuais ligados aos auxiliares químicos orgânicos e inorgânicos são responsáveis pela cor, sólidos dissolvidos e valores altos de demanda química de oxigênio (DQO) e demanda bioquímica de oxigênio (DBO) nos efluentes (BELTRAME, 2000). Grandes quantidades desses corantes não se fixam às fibras durante o tingimento, proporcionando aumento da cor do efluente (KUNZ, 2002). Esses efluentes, por sua vez, possuem características que geram grandes variações em diferentes parâmetros de análises de poluição da água (pH, cor, salinidade, DQO, DBO) sendo as suas composições variadas dependendo das etapas de produção que cada indústria têxtil adota em seu processo e dos compostos químicos que são utilizados, como os corantes para tingimento, o tipo da fibra, método de tingimento, entre outros.

A presença de pequenas quantidades de corantes na água (< 1ppm para certos corantes) torna-a altamente colorida, afetando sua transparência, a solubilidade dos gases e, além disso, podem apresentar propriedades cancerígenas e mutagênicas quando poluídas (MERIÇ *et al.*, 2004). Alguns corantes que entram no corpo humano podem ser metabolizados transformando-se em agentes cancerígenos, de acordo com estudos do Instituto Nacional do câncer, EPA e ETAD (*Environmental Protection Agency e Ecological and Toxicological Association of Dyes and Organic Pigments Manufacturers*). Entre estes corantes estão o Direct Blue 1, Vat Yellow 4, Direct Black 38, Direct Brown 95, Acid Yellow 114 e Direct Blue 15 (LUCCA NETO, 1995).

Vários métodos têm sido reportados como alternativas para o tratamento de efluentes industriais contendo corantes. Dentre eles, podem ser citados os métodos físicos (tais como o processo de adsorção), métodos químicos (como por exemplo, tratamento com ozônio ou cloro) ou ainda processos biológicos. Devido às estruturas complexas dos corantes, os tratamentos biológicos, físicos e químicos podem ser ineficientes, sendo que a remoção por métodos eletroquímicos e foto-oxidação é a mais eficiente devido à degradação até a formação de CO_2 e H_2O , dependendo do tempo de aplicação da técnica (GOMES, 2009).

O tratamento biológico baseado na redução anaeróbica dos corantes azos, seguida pela transformação das aminas aromáticas seria promissor, entretanto, a primeira etapa do processo é muito lenta. O ozônio é utilizado pela indústria têxtil principalmente para remoção da cor; de acordo com Perkins (1998), todos os corantes têxteis podem ser descoloridos por ozônio, os solúveis em água como os reativos e diretos reagem rapidamente, enquanto que os insolúveis como os dispersos e à tina reagem mais lentamente. O ozônio é um poderoso oxidante e tem seu poder aumentado quando combinado com luz UV ou catálise.

A destruição da cor é dada pelo rompimento de ligações da parte cromófora da molécula de corante, produzindo produtos desarranjados e não coloridos. Esse sistema pode ser utilizado para grandes volumes e a reação é considerada rápida, porém o custo é elevado e sua grande desvantagem é a toxicidade dos produtos que podem ser formados, já que as moléculas de corantes possuem N, Cl e/ou S e a oxidação destas moléculas podem gerar novas moléculas de toxicidade superior àquela original (COOPER, 1993; HÖHN, 1997; MORAN, 1998).

Desta forma, o desenvolvimento de tecnologia adequada para o tratamento de efluentes tem sido objeto de grande interesse nos últimos anos, tanto pelos grupos científicos, como por algumas indústrias (GOMES, 2009). Neste trabalho, centralizamos nossa atenção na degradação eletroquímica do corante Vermelho Drimaren utilizado na indústria têxtil.

3 OBJETIVOS

3.1. OBJETIVO GERAL

Estudar a degradação eletroquímica do corante da indústria têxtil Vermelho Drimaren com a utilização de eletrodos de aço inox, aço carbono e cobre.

3.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Para a realização do presente estudo, as seguintes etapas metodológicas serão seguidas:

- Determinar as condições experimentais adequadas para a degradação.
- Determinar as taxas de descoloração do corante.
- Quantificar a eficiência do processo de degradação eletroquímica dos corantes.
- Analisar qualitativamente os compostos resultantes da degradação através da espectroscopia de infravermelho.
- Comparar os teores de carbono orgânico total presente em amostras não eletrolisadas e após eletrólise.

4 REFERENCIAL TEÓRICO

4.1. CORANTES TÊXTEIS

De acordo com a Associação Brasileira da Indústria Química (ABIQUM), corantes e pigmentos orgânicos possuem a capacidade de conferir cor a um material quando aplicados a ele, e por isso, são definidos como substâncias intensamente coloridas.

Por um lado, pigmentos são partículas sólidas orgânicas ou inorgânicas, as quais podem ser brancas, pretas, fluorescentes e coloridas. Em geral, tais partículas são insolúveis e diante disso, podem se dispersar sobre substratos ou em substâncias auxiliares (GOMES, 2009).

Por outro, os corantes são completa ou parcialmente solúveis e são retidos no material por adsorção, solução, retenção mecânica ou por ligações químicas iônicas ou covalentes.

Abrahart (1977) afirma que os corantes podem ser classificados baseados em sua estrutura química ou de acordo com a metodologia empregada para sua fixação à fibra têxtil.

De acordo com a estrutura química, os corantes são classificados como azos, indigóides e antraquinona, cada qual com sua estrutura característica.

Os corantes azos possuem grupamentos $-N=N-$, chamados azos, os quais estão presentes associados a anéis aromáticos e outros grupos auxocromos. A Figura 1 apresenta a estrutura característica de um azo corante:

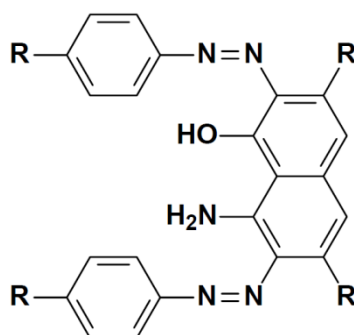


Figura 1 – Estrutura característica de um azo corante.
Fonte: KUNZ *et al.*, 2002.

Brillas e Martínez-Huitle (2015) informam que os corantes azo são os mais utilizados e representam aproximadamente 70% da produção dos corantes. Além disso, apontam que essas moléculas apresentam estruturas diversificadas que promovem um alto grau de estabilidade química, biológica e fotocatalítica, ou seja, alta resistência à degradação.

Os corantes indigóides, por sua vez, foram produzidos inicialmente a partir da extração do pigmento azulado característico da planta *Indigofera suffruticosa*, conhecida como anileira (GOMES, 2009). O corante *índigo blue*, representado na Figura 2, foi produzido no século XIX a partir do ácido acético e da anilina, e é empregado largamente para o tingimento de *jeans* e jaquetas.

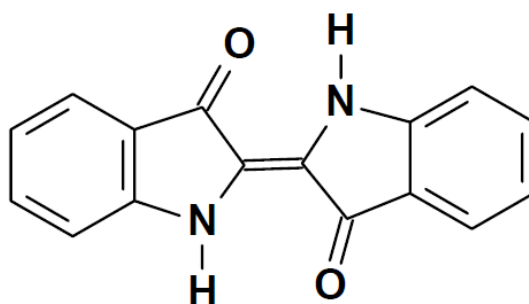


Figura 2 – Estrutura do corante *índigo blue*.
Fonte: DOĞAN e HALUK, 2005.

Os corantes antraquinona, finalmente, foram desenvolvidos a partir da estrutura da 9,10-antraquinona, a qual sem substituições possui cor amarela clara. Dessa forma, a cor será definida a partir do número e tipo de substituições (EPOLITO *et al.*, 2005) presente na substância, demonstrada na Figura 3 abaixo:

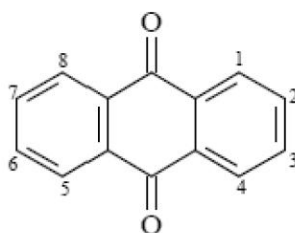


Figura 3 – Estrutura da 9,10-antraquinona.
Fonte: HUNGER, 2003.

A seguir serão apresentados os principais grupos de corantes, classificados de acordo com o método de fixação.

4.1.1. Classificação de corantes

Os corantes podem ser classificados em reativos, diretos, básicos, ácidos, à cuba, dispersivos, de enxofre e solventes. A Tabela 1 abaixo apresenta, de forma esquemática, a descrição dessas classes de corantes:

Tabela 1 – Definição das principais classes de corantes da indústria têxtil.

Classificação	Definição
Corantes reativos	A fixação ocorre através de uma ligação covalente entre o corante e uma hidroxila da fibra têxtil. Os corantes azo e antraquinona representam a maioria desses corantes, apresentando alta solubilidade em água.
Corantes diretos	A interação entre os corantes diretos e as fibras têxteis de celulose ocorre por interação de Van de Waals, sendo caracterizados pela alta taxa de fixação.
Corantes azóicos	São compostos insolúveis em água que se fixam a partir de sua precipitação sobre a fibra, resultante da reação entre um agente de acoplamento e um sal de diazônio (RN_2^+).
Corantes ácidos	Esses compostos fixam-se às fibras através da troca iônica entre grupos amino e carboxilato das fibras têxteis protéicas, como a lã e seda. Possuem em sua estrutura de um a três grupos sulfônicos (grupamento $-SO_2OH$).
Corantes à Cuba	Aplicados em fibras de algodão, são inicialmente insolúveis. Através da redução com $Na_2S_2O_4$ tornam-se solúveis e são posteriormente oxidados pelo ar ou outros agentes oxidantes, retornando à forma original de sua estrutura.
Corantes dispersivos	Aplicados em fibras de poliéster, por exemplo, e sofre o processo de hidrólise para a deposição sobre tais fibras. São compostos não-iônicos, inicialmente insolúveis em água.
Corantes de enxofre	Esses compostos possuem em sua estrutura pontes de polissulfeto e, por isso, possuem baixa solubilidade em água. De forma semelhante aos corantes à cuba, sofrem redução para aumentar a solubilidade em água e posterior oxidação para regeneração da estrutura original do corante.

Fonte: OS AUTORES (adaptado de AQUINO, 2011).

4.2. A INDÚSTRIA TÊXTIL E SEUS EFLUENTES

O processamento têxtil pode ser basicamente resumido em Fiação, Tecelagem e Beneficiamento. A transformação da fibra crua em tecido não acabado ou em fios é essencialmente uma operação mecânica, não gerando efluentes. Os efluentes são formados apenas na engomagem e nos diversos setores de acabamento. A Figura 4 descreve esquematicamente o processo da indústria têxtil.

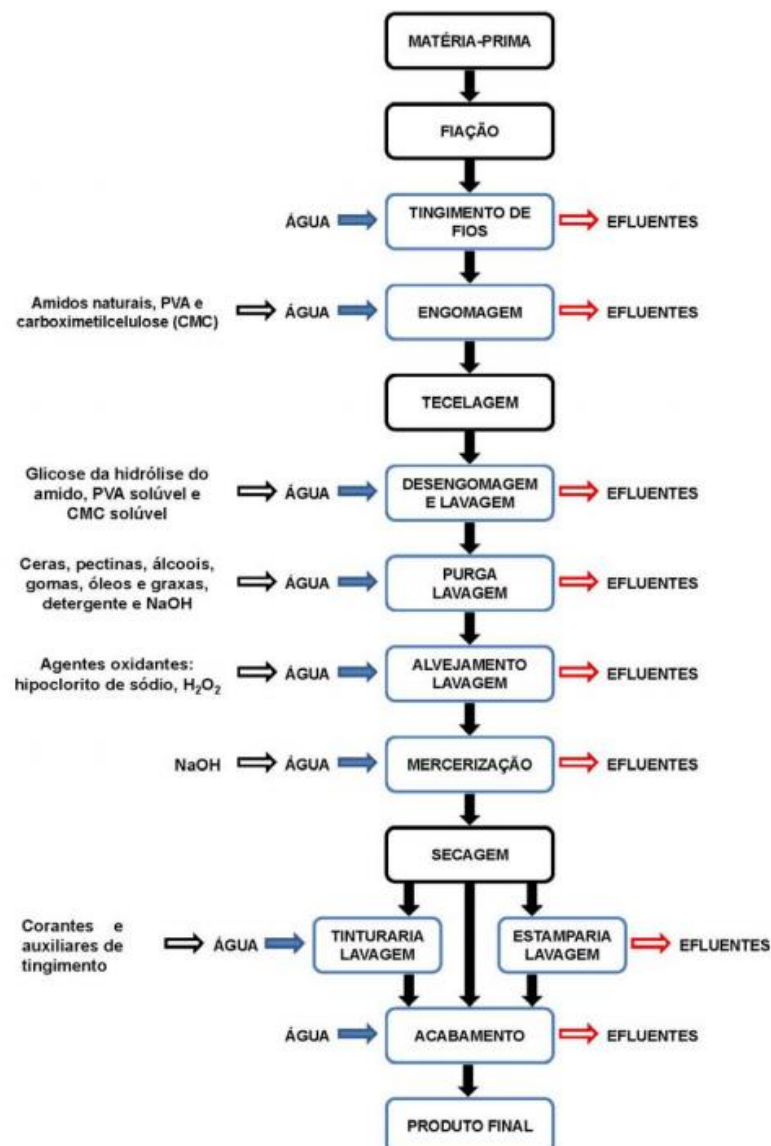


Figura 4 – Fluxograma das etapas de processamento da indústria têxtil e geração de efluentes.
Fonte: GOMES, 2009.

Nos tópicos a seguir serão descritas as principais etapas desse processo.

4.2.1. Engomagem

A engomagem consiste na impregnação e revestimento dos fios de urdume com substâncias adesivas, formando um filme, sua finalidade é aumentar a resistência mecânica dos fios. A maior adesão entre as fibras torna o fio mais liso, diminuindo as tensões e atritos sofridos. O amido de milho, mandioca (Brasil) ou de batata (Europa, Estados Unidos), ainda é o mais utilizado agente engomante, sendo aplicados após serem cozidos em água. Não é o mais indicado, pois necessita de agentes auxiliares para melhorar seu desempenho, apresenta problemas na retirada do tecido e aumenta a DBO do efluente, causando poluição, mas tem o menor custo (BELTRAME, 2000).

A engomagem dos fios de urdume é feita em equipamentos onde os fios são desenrolados e mergulhados em banho contendo a goma, na saída, os fios passam por rolos aquecidos para retirar o excesso de goma e serem secos. Os deságues são intermitentes e se devem a lavagem dos cozinhadores de goma e dos foulards da engomadeira. Embora a goma apresente uma DBO elevada, a quantidade expulsa é muito reduzida, comparando-se com a carga e quantidade de efluentes gerados no beneficiamento.

4.2.2. Desengomagem

A desengomagem visa à remoção da goma, tornando o material mais absorvente. A etapa de desengomagem depende totalmente da escolha da formulação de engomagem. Se a goma utilizada tem base de amido, será eliminada através da degradação por enzimas (amilase) ou por oxidação com peróxidos.

A desengomagem enzimática é muito eficiente, mas apresenta um alto grau de poluição, já que o amido apresenta uma alta demanda biológica de oxigênio (DBO), além disso, requer longo período de repouso, prejudicando a logística da produção e elevando os custos. A desengomagem oxidativa é a mais utilizada e pode ser realizada por percarbonato de sódio, peroxidissulfato (persulfato) ou

peróxido de hidrogênio, sendo este mais recomendado por ser líquido e poder conjugar alvejamento e desengomagem. Essa técnica reduz estágios do pré-tratamento, economizando tempo e insumos, diminui a relação DQO/DBO do efluente e pode ser usada para gomas solúveis (HICKMAN, 1993).

4.2.3. Purga

A purga é um processo de lavagem do fio, tecido ou malha com a finalidade de retirar da superfície das fibras ceras naturais, óleos lubrificantes ou agentes de pós enceragem que possam prejudicar a uniformidade de umectação do tecido nas etapas seguintes. Considerando que nos processos de tingimento e estamparia as fibras interagem com a solução de corante, o material fibroso deve ser limpo para assegurar a livre penetração dos corantes, assim, a higroscopicidade é essencial (BELTRAME, 2000).

O processo consiste num tratamento com solução de hidróxido de sódio, em presença de detergente com bom poder dispersante, o enxágue deve ser efetuado com água fervente para assegurar uma boa eliminação das ceras emulsionadas sem haver coagulação. Caso o tecido não tenha sido desengomado, a purga permite eliminar parte dos produtos de engomagem amiláceos, o que é suficiente para certos fins. A purga enzimática com pectinases (degrada a pectina, que é um polissacarídeo de cadeia longa) também pode ser utilizada, pois remove as impurezas mais facilmente, produz efluentes com tratamento mais fácil, além de economizar energia e ser compatível com os processos posteriores (GOMES, 2009).

4.2.4. Mercerização

A mercerização é um tratamento para artigos de algodão (ou linho) com solução concentrada de soda cáustica, a frio, sob tensão. Sua finalidade é conferir ao tecido ou malha características como: brilho acentuado (por deixar as fibras mais esticadas aumentando a reflexão da luz), maior estabilidade dimensional, resistência mecânica, absorção de água e aumento do rendimento colorístico (pois a fibra sofre

um processo de inchamento, o que facilita a penetração de corantes, toque mais macio, isto é, superfície mais lisa).

O tempo de impregnação é de 30 segundos a 1 minuto no máximo, em presença de tensoativos (umectantes) para acelerar a penetração na fibra.

A fibra mercerizada requer menos corante para uma mesma intensidade de coloração do que a fibra não mercerizada, para tingimento com cores claras, o consumo de corante é 10 a 15% menor e para cores escuras este consumo é reduzido em 25 a 30% (ALCÂNTARA e DALTIM, 1996). A mercerização pode ocorrer antes ou depois das demais operações, mas é entre a desengomagem e a purga que verifica-se as maiores vantagens como: encolhimento mínimo e aproveitamento do banho de estabilização para a purga, evitando as séries de enxágues e neutralização final (BELTRAME, 2000).

4.2.5. Alvejamento

O alvejamento é especialmente indicado nos casos em que o tecido acabado é branco ou tinto com cores claras e tem a finalidade de eliminar o corante natural que se encontra sobre as fibras, bem como restos de cascas. Estes corantes naturais não apresentam solidez à luz, sendo eliminados por via oxidativa, são utilizados agentes oxidantes como o hipoclorito de sódio, peróxido de hidrogênio e clorito de sódio (BELTRAME, 2000).

4.2.6. Tingimento

Tingimento é o processo de aplicação de corantes aos substratos têxteis, a fim de modificar ou adicionar uma cor aos mesmos. É a etapa mais complexa dentro das operações de beneficiamento por envolver uma grande variedade de corantes e auxiliares de tingimento. O material a tingir é determinante para todo o processo, não há corante que tinga todas as fibras existentes, assim como não há fibra que possa ser tingida por todos os corantes conhecidos.

A escolha do corante adequado deve então satisfazer as seguintes características: afinidade (deve integrar a fibra após o tingimento), igualização (a cor

obtida deve ser uniforme em toda a extensão do material têxtil), solidez (resistência aos agentes desencadeadores de desbotamento como a lavagem, suor, água clorada, luz, etc.), economia (não ultrapassar as quantidades estritamente necessárias de corantes, produtos auxiliares e tempo de realização).

Em geral, o processo de tingimento compreende três fases: montagem, fixação e tratamento final. A montagem é a fase em que o corante é transferido da solução para a superfície da fibra. A fixação pode ocorrer pela reação entre o corante e o tecido, pela montagem do corante insolúvel na forma solubilizada ou pela alteração da fibra de um estado dilatado para um mais fechado (fixação por impedimento físico). A última etapa é o tratamento final que consiste numa lavagem a quente com detergentes para retirar o excesso de corantes, seguido pelo enxágue em banhos corrente, evitando que o corante que não se fixou à fibra venha a se soltar no momento em que o tecido fique umedecido novamente (pelo suor ou pela lavagem), manchando outras roupas no mesmo banho (BELTRAME, 2000).

4.2.7. Estamparia e acabamento final

A estamparia difere do tingimento por produzir no material têxtil cores ou desenhos localizados. Nesse processo a coloração ocorre apenas na face do tecido. Por último, no acabamento final são conferidas ao material têxtil qualidades especiais, como maciez, brilho, resistência ao uso, impermeabilização, etc.

4.2.8. Caracterização dos efluentes

O conhecimento da natureza de um efluente é essencial para o desenvolvimento do projeto e da operação de uma planta de tratamento. Além disso, deve estar de acordo com os limites permitidos pela legislação ambiental vigente. Como evidenciado nos tópicos anteriores, a extrema diversidade de processos, matérias-primas, produtos auxiliares, técnicas e equipamentos utilizados na indústria têxtil, fazem com que os despejos variem enormemente. As composições dos despejos apresentam predominantemente os seguintes compostos:

Orgânicos: amido, dextrinas, gomas glucose, graxas, pectina, álcoois, ácido acético, sabões e detergentes.

Inorgânicos: hidróxido de sódio, carbonato, sulfato e cloreto.

Pode-se afirmar que a carga poluidora do efluente têxtil seja basicamente de natureza orgânica, indústrias que utilizam pigmentos em processos de tingimento e estamparia podem apresentar também carga inorgânica (BELTRAME, 2000). De acordo com o levantamento da CETESB (Companhia ambiental do estado de São Paulo) nas águas da região metropolitana de São Paulo, 2,9% da carga inorgânica dos despejos (considerada como o produto da vazão do despejo pela concentração de metais pesados e dos íons cianeto e fluoreto) e 11,4% da carga orgânica (determinada pelo produto da vazão pela concentração da matéria orgânica expressa em DBO₅ a 20°C) provêm da indústria têxtil. A pesquisa considerou 1250 indústrias prioritárias, das quais 12,8% eram têxteis (NIETO, 1993).

Estudos realizados na Alemanha entre as indústrias têxteis de Baden Wurttemberg encontraram como média do efluente DQO de 1700 mgO₂/L e DBO de 550 mgO₂/L (valores três vezes superiores aos provenientes de águas residuárias comuns). A principal fonte desta carga contaminante provém das operações de desengomagem e purga (SANIN, 1997).

De modo geral, podem-se identificar os principais contaminantes como sendo os agentes de engomagem e os tensoativos, presentes em praticamente todas as etapas do processamento têxtil. Juntos perfazem mais de 75% do potencial poluidor da indústria têxtil, de acordo com a Tabela 2.

Tabela 2 – Carga das águas residuárias das indústrias têxteis.

Grupo de Produto	% sobre a DQO total
Agentes de engomagem	57%
Umectantes e detergentes	18%
Auxiliares de tingimento	7%
Ácidos orgânicos	7%
Preparação da fiação	5%
Redutores	3%
Corantes/branqueadores óticos	1%
Outros	2%

Fonte: SILVA FILHO, 1994.

Muitas substâncias utilizadas no processamento têxtil acarretam em altos valores de DQO e problemas em sistemas de tratamento de efluentes biológicos devido a sua não biodegradabilidade ou toxicidade e algumas substâncias recalcitrantes são utilizadas nas diferentes etapas do beneficiamento têxtil (PERES e ABRAHÃO, 1998).

4.3. MÉTODOS DE REMOÇÃO DE CORANTES DE ÁGUAS RESIDUÁRIAS

Diversos métodos têm sido objetos de estudo nos últimos para a degradação eficiente e eficaz dos corantes presentes em efluentes. O artigo de revisão proposto por Brillas e Martínez-Huitle (2015) discute os principais métodos, os quais podem ser observados na Figura 5.

Dentro dos processos citados, encontram-se os tratamentos físico-químicos, como a adsorção, a nanofiltração e a coagulação. Entre os métodos químicos estão a ozonização ou a utilização do íon hipoclorito.

São abordados ainda os processos oxidativos avançados, através da fotocatalise ou a utilização do reagente de Fenton. Além desses, os processos microbiológicos e enzimáticos também são opções para a decomposição das moléculas de corantes.

Finalmente, os processos eletroquímicos são evidenciados. De acordo com Brillas e Martínez-Huitle (2015), o maior número de publicações relacionadas ao tratamento eletroquímico de corantes em soluções sintéticas ou reais foram a partir da oxidação eletroquímica ou de métodos combinados.

O presente trabalho fará uso dos processos eletrolíticos de degradação química, cujos princípios serão apresentados a seguir.

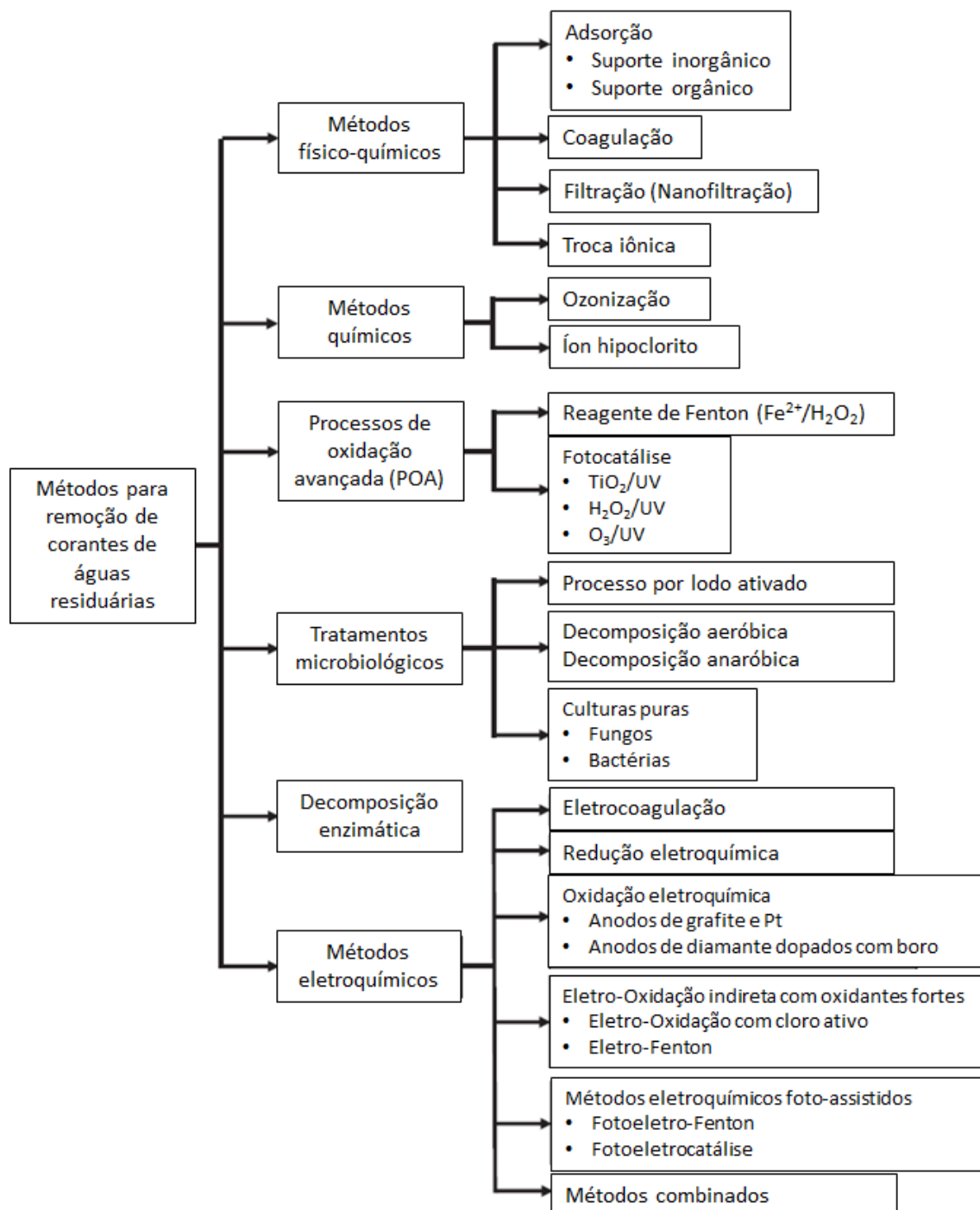


Figura 5 – Métodos utilizados para a remoção de corantes de águas residuárias.
 Fonte: BRILLAS & MARTÍNEZ-HUITLE, 2015 (adaptado).

4.3.1. Degradação eletrolítica de corantes

A utilização de reações de óxido-redução com o objetivo de interconverter energia química e energia elétrica se dá através das células eletroquímicas. Tais células podem ser galvânicas, as quais convertem a energia química em energia

elétrica, ou eletrolíticas, responsáveis por transformar a energia elétrica em energia química (RUSSELL, 2004).

A eletrólise é o processo no qual uma reação termodinamicamente não-espontânea é forçada a ocorrer devido ao fornecimento de energia proveniente de uma fonte externa. Essas reações podem ser realizadas aplicando-se uma tensão a um par de eletrodos imersos em um líquido (RUSSELL, 2004).

Deng e Englehardt (2007) evidenciam que o processo de degradação eletrolítico pode ocorrer através da oxidação direta ou indireta. A oxidação direta (Figura 6 (A)) ocorre através da transferência direta de elétrons na superfície de um eletrodo após a adsorção de um composto.

A oxidação indireta, por sua vez, pode ocorrer através de dois mecanismos, conforme demonstrado na Figura 6:

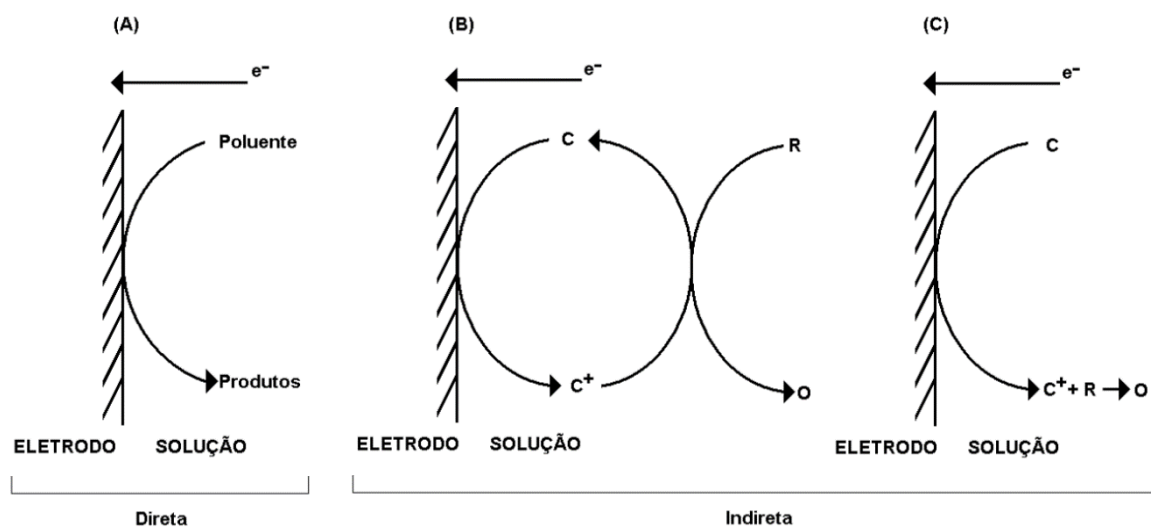


Figura 6 – Processos de oxidação direta (A) e indireta reversível (B) ou irreversível (C) de corantes.

Fonte: GOMES, 2009.

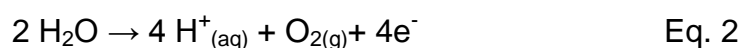
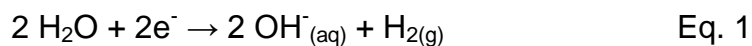
A oxidação indireta pode ocorrer reversível ou irreversivelmente. Na oxidação indireta reversível, um reagente (representado pela letra "C" na Figura 6(B)) recebe elétrons do eletrodo, e posteriormente é reduzido, oxidando o poluente/corante (representado pela letra R na forma reduzida e pela letra O na forma oxidada). O reagente responsável pela oxidação do poluente retorna, então à sua forma reduzida

e pode novamente participar da transferência de elétrons para novos ciclos de reação.

Na oxidação indireta irreversível, o reagente “C” (Figura 6(C)) participa da reação de oxidação do poluente e, dessa forma não pode ser regenerado à sua estrutura reduzida. A reação de oxidação indireta irreversível, por sua vez, torna-se dependente da presença do reagente oxidante (RAJESHWAR e IBANEZ, 1997).

De acordo com SOUZA (2013), a estabilidade eletroquímica e física do eletrodo torna-se um fator importante. Dessa forma, a composição e estrutura dos eletrodos utilizados serão determinantes na degradação dos compostos em estudo.

Dentro da célula eletrolítica ocorre a eletrólise da água, que é o solvente. Observa-se a ocorrência de duas reações (Equações 1 e 2) (RUSSELL, 2004):



Dessa maneira, nesse sistema o oxigênio gasoso tomaria o papel de agente oxidante de compostos poluentes, como os corantes estudados no presente trabalho.

4.3.2. Processo de eletrofloculação

O processo da eletrofloculação, também chamado de eletrocoagulação ou eletroflotação é essencialmente um processo eletrolítico que envolve a desestabilização de poluentes emulsificados, ou em suspensão, em meio aquoso (PASCHOAL e TREMILIOSI-FILHO, 2005).

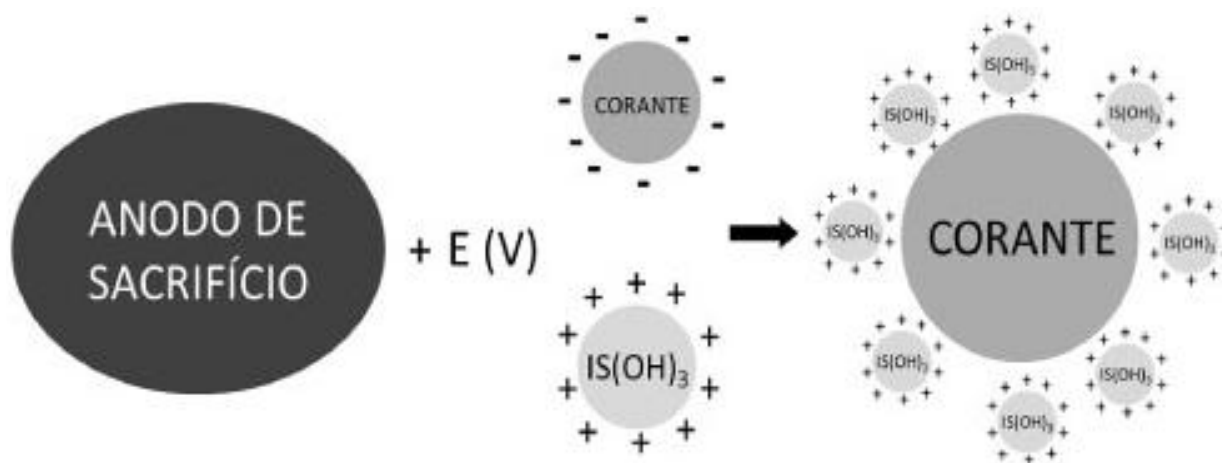
A eletrofloculação pode ser descrita através de três etapas principais. Na primeira, há a geração de um coagulante pela oxidação de um ânodo metálico de sacrifício.

Com isso, os cátions são gerados e reagem com moléculas de água para a formação de hidróxidos ou poli-hidróxidos. Os materiais mais utilizados como ânodos de sacrifício são o ferro e o alumínio, devido a seu baixo custo, disponibilidade e eficácia. Nesse estudo testamos eletrodos de aço Inox, aço carbono e cobre.

Paralelamente, tem-se a eletrólise da água e a formação de microbolhas de oxigênio no ânodo e hidrogênio no cátodo que carregarão, na última etapa, o material floculado para a superfície:

Na segunda etapa, os hidróxidos formados adsorvem-se em partículas coloidais originando os flocos e tem-se o transporte dessas espécies que entram em contato com as impurezas. A remoção dos poluentes pode ocorrer tanto por complexação como por atração eletrostática e posterior coagulação.

Na última etapa do processo ocorre a flotação, em decorrência da formação das microbolhas que são geradas da eletrólise da água. A Figura 7 apresenta, de forma esquemática, esse processo:



Legenda: IS = íon de sacrifício: Al(OH)_3 , Fe(OH)_3 ou Cu(OH)_2

Figura 7 – Representação esquemática das três etapas principais do processo de eletrofloculação.

Fonte: PASCHOAL & TREMILIOSI-FILHO, 2005.

4.4. AVALIAÇÃO DA DEGRADAÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS

A partir aplicação da eletrólise, o acompanhamento e estudo da degradação dos corantes utilizados podem ser realizados pela espectrofotometria. Além disso, parâmetros experimentais obtidos podem ser aplicados na determinação da cinética de degradação, a qual está indiretamente associada ao consumo de energia elétrica durante a eletrólise.

4.4.1. Espectrofotometria na região ultravioleta-visível

Como a cor é um fator de grande importância para o lançamento de efluentes em ambientes aquáticos, o acompanhamento de sua diminuição é determinante.

Para a avaliação dessa redução, a espectrofotometria na região do UV-Vis pode ser utilizada, sendo caracterizada por ser uma técnica simples e de baixo custo. Nessa técnica são determinados os espectros das substâncias na faixa entre 200 e 800 nanômetros (nm) de comprimento de onda, sendo que a faixa entre aproximadamente 400 e 800 nm é responsável pela cor de uma substância (GOMES, 2009).

Assim, de acordo com a diminuição de bandas específicas para cada substância, no espectro UV-Vis, quantifica-se a remoção da cor.

4.4.2. Espectroscopia da região do infravermelho (IV)

A espectroscopia na região do infravermelho (IV) é uma técnica de inestimável importância na análise orgânica qualitativa, sendo amplamente utilizada nas áreas de química de produtos naturais, síntese e transformações orgânicas (LOPES & FASCIO, 2004). Além disso, é uma das técnicas utilizadas para a identificação e elucidação estrutural de substâncias orgânicas.

De acordo com Andrade (2009), a espectroscopia no infravermelho estuda a interação da matéria com a radiação eletromagnética e baseia-se no fato de que as ligações químicas das substâncias possuem frequências de vibração específicas.

A faixa de comprimento de onda entre 780 e 100000 nanômetros (nm) compreende as três regiões do infravermelho, as quais são divididas em infravermelho próximo (780 a 2500 nm), infravermelho médio (2500 a 5000 nm) e infravermelho distante (5000 a 100 000 nm), sendo que o MIR – infravermelho médio é onde se encontra a maior parte das pesquisas e das aplicações (FONSECA, 2011).

A região do infravermelho médio (MIR) pode ser considerada uma impressão digital do espectro uma vez que apresenta bandas específicas de determinados grupos funcionais (BARBOSA, 2007). Assim, nessa região pequenas diferenças nas estruturas de uma molécula resultam em mudanças significativas nas bandas de absorção (SKOOG *et al.*, 2002).

4.4.3. Cinética de degradação

A cinética química é o estudo das velocidades e mecanismos das reações químicas. A velocidade de uma reação corresponde à medida da taxa de conversão dos reagentes em produtos (RUSSELL, 2004).

No estudo da cinética das reações químicas observa-se que a velocidade em que estas ocorrem depende de diversos fatores, dentre os quais:

- Propriedades dos reagentes;
- Concentrações dos reagentes;
- Temperatura;
- Concentrações de outras substâncias que não são os reagentes;
- Áreas das superfícies em contato com os reagentes;

Uma vez que a concentração dos reagentes é um fator de influência sobre a velocidade das reações, é possível expressar a relação entre a velocidade e a concentração de reagentes algebricamente, através de uma equação de velocidade.

No entanto, de acordo com Russell (2004), uma equação de velocidade não pode ser determinada a partir da equação simplificada, mas sim após a obtenção de medidas experimentais de velocidade de reação.

De acordo com essas medidas experimentais, as reações podem caracterizar cinéticas de ordem zero, primeira, segunda, etc. Na cinética de ordem zero, por exemplo, a velocidade de reação independe da concentração do reagente (GOMES, 2009). Para as cinéticas de ordens superiores, encontra-se uma dependência da velocidade em função da concentração dos reagentes afetados por algum fator exponencial empírico.

4.4.4. Carbono Orgânico Total

O carbono orgânico total (COT) é uma técnica utilizada para analisar a degradação de compostos orgânicos, sendo um dos mais relevantes parâmetros utilizados nos estudos em águas e efluentes.

A técnica consiste na oxidação dos compostos orgânicos até CO₂, utilizando para este fim um catalisador e calor. O CO₂ produzido é determinado por um analisador infravermelho, e calculado como sendo proporcional a quantidade de carbono existente na amostra.

4.4.5. Leis de Faraday

Russell (2004) aponta as leis propostas por Michael Faraday, no início do século XIX, relativas à eletrólise:

- A quantidade de substância produzida na eletrólise é proporcional à quantidade de eletricidade que circula no sistema.
- Para uma dada quantidade de eletricidade a massa de substância produzida é proporcional à sua massa equivalente.

A eletrólise do cloreto de sódio NaCl fundido exemplifica, de acordo com RUSSELL (2004), os enunciados propostos por Faraday. As reações de redução e oxidação são, respectivamente, evidenciadas abaixo:



Dessa forma, para a produção de um átomo de sódio através da redução é necessário um elétron, o que evidencia o primeiro enunciado de Faraday. Para a formação de uma molécula de cloro Cl₂, por sua vez, é preciso que dois elétrons sejam retirados de dois íons Cl⁻, demonstrando que a proporcionalidade entre a

massa equivalente e a quantidade de substância produzida para uma dada quantidade de eletricidade.

A partir do enunciado da Lei de Faraday obtém-se a expressão matemática que relaciona a massa de uma substância produzida (M) de acordo com a carga elétrica utilizada (q):

$$M = k \cdot q \quad \text{Eq. 5}$$

A carga utilizada (q) pode ser determinada a partir da corrente elétrica e do tempo de sua aplicação, segundo a Equação abaixo:

$$q = i \cdot t \quad \text{Eq. 6}$$

A constante k , por sua vez, refere-se à substância produzida de acordo com a Equação 7:

$$k = \frac{MM}{z \cdot F} \quad \text{Eq. 7}$$

Nessa equação, calcula-se a relação entre a massa molar da substância produzida e seu número de oxidação (z) vezes a constante de Faraday (F), equivalente a 96486 Cmol^{-1} .

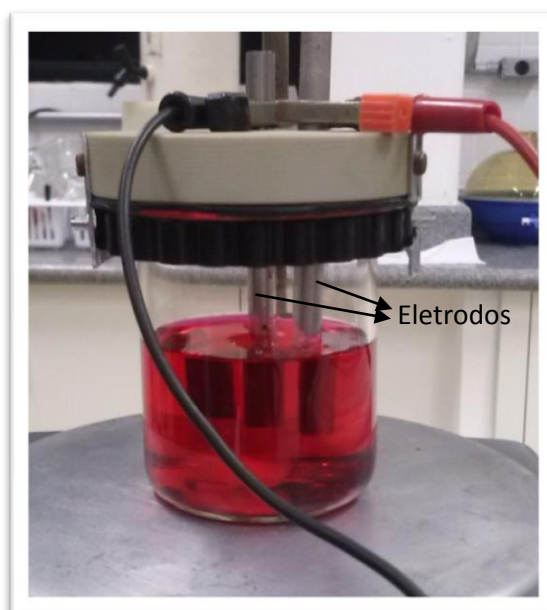
Dessa forma, aplicando as equações 6 e 7 na equação 5, obtém-se a expressão matemática da Lei de Faraday:

$$M = \frac{MM}{z \cdot F} \cdot i \cdot t \quad \text{Eq. 8}$$

Assim sendo, o consumo de eletricidade é associado à quantidade total de substâncias oxidadas e reduzidas, o que inclui o desgaste do eletrodo (corrosão) no processo da eletrólise, ao passo que também é um parâmetro de avaliação da eficiência dos processos eletroquímicos.

5 METODOLOGIA

A Figura 8 abaixo representa a célula eletrolítica utilizada nos experimentos de degradação do corante. Esta célula foi posicionada sobre um agitador magnético, responsável por garantir uma boa mistura ao longo do processo de degradação eletrolítica.



**Figura 8 – Célula eletrolítica utilizada na degradação de corante.
Fonte: OS AUTORES.**

Para as reações de eletrólise foram utilizados, inicialmente, dois pares de eletrodos compostos de aço carbono e aço inox, respectivamente. Após a determinação inicial da eficiência desses materiais, eletrodos de cobre foram avaliados nos ensaios de eletrólise. Para a determinação da densidade de corrente elétrica, as dimensões dos eletrodos em contato com a solução de corante durante a reação eletrolítica foram analisadas.

Além dos eletrodos, foram utilizados uma fonte de alimentação de corrente elétrica e um termopar para acompanhamento da reação de eletrólise. Dessa forma, os experimentos foram realizados no sistema montado demonstrado pela Figura 9.



Figura 9 – Sistema completo para a eletrólise.
Fonte: OS AUTORES.

Além dos já citados, outros equipamentos foram utilizados para o acompanhamento das reações. Dentre eles estão o espectrofotômetro Uv-Vis, bem como o espectrofotômetro de infravermelho. A Tabela 3 apresenta, de forma esquemática, os principais equipamentos e acessórios utilizados nesse trabalho.

O corante utilizado foi o vermelho Drimaren. Outros reagentes suportaram as reações de eletrólise, os quais estão descritos na Tabela 3.

Tabela 3 – Equipamentos e reagentes utilizados nos experimentos de eletrólise.

Equipamentos	Reagentes
Célula eletrolítica	Sulfato de sódio (Na_2SO_4)
Termopar	Iodeto de Sódio (NaI)
Fonte de alimentação	Brometo de potássio (KBr)
Eletrodos de aço carbono, aço inox e cobre	Corante reativo Vermelho Drimaren CL-5B
Balança analítica	
Espectrofotômetro Uv-Vis	
Analizador de Carbono Orgânico Total	
Espectrômetro de Infravermelho	

Fonte: OS AUTORES.

5.1. CURVA DE CALIBRAÇÃO DOS CORANTES UTILIZADOS

Para a determinação da melhor faixa de trabalho, foram realizadas diluições seriadas dos corantes estudados. Com auxílio de uma balança analítica, massas conhecidas de corantes puros foram pesadas e o volume final determinado em balão volumétrico.

O espectrofotômetro UV-Vis foi utilizado para a determinação do comprimento de onda ideal para a análise de cada composto, correspondente ao ponto de absorção máxima.

A partir dessa referência, soluções com concentrações conhecidas foram preparadas e analisadas para a confecção de curva de calibração. Essas curvas foram utilizadas para comparação posterior da absorbância das soluções submetidas à eletrólise.

A partir de um valor de absorbância de uma solução cuja concentração era desconhecida, e uma curva padrão da substância em análise foi possível estimar a concentração residual do composto em estudo.

5.2. DETERMINAÇÃO DA DENSIDADE DE CORRENTE ELÉTRICA

Para a determinação da corrente elétrica, as soluções de trabalho foram preparadas a partir da pesagem de massas conhecidas de corante, além do sal sulfato de sódio (Na_2SO_4). A presença do sal, em concentrações variáveis, foi responsável por alterar as características do meio no qual a reação de hidrólise ocorreram.

Foi aplicado, através da fonte de alimentação e por meio dos eletrodos de aço carbono, aço inox e cobre, uma voltagem a partir da qual a corrente elétrica foi verificada. Com o aumento da voltagem, foi possível identificar o valor máximo de corrente elétrica possível para o sistema, a partir da qual o aumento de voltagem não acarretou no aumento de corrente.

Para a determinação da densidade de corrente, foi levada em consideração a área dos eletrodos submersos durante a eletrólise. A razão entre a corrente elétrica, definida previamente; e a área dos eletrodos forneceu a densidade de corrente elétrica, medida em Acm^{-2} (Ampère por centímetro quadrado).

5.3. DEGRADAÇÃO DO CORANTE VERMELHO DRIMAREN

A partir da curva de calibração construída para os corantes em estudos, foram preparadas soluções concentradas do corante de forma que se conseguiu que a absorbância fosse medida pelo equipamento de espectrofotometria Uv-Vis, na faixa linear. Dessa maneira, as leituras observadas ao longo do processo de degradação refletiram as concentrações reais do corante na solução.

Para cada ensaio, foram utilizados 50mL de solução de corante a qual foram adicionados $0,1\text{gL}^{-1}$ de sulfato de sódio. Além disso, nos ensaios foram testados os eletrodos de aço carbono, aço inox e cobre.

A reação de eletrólise foi iniciada com a aplicação da densidade de corrente definida e o acompanhamento da eliminação da cor foi feito através de análises em espectrofotômetro UV-Vis após filtragem por papel filtro (80 gm^{-2}) após tempo determinado.

A análise espectrofotométrica foi feita no comprimento de onda específico do corante, e os valores de absorbância foram coletados.

5.4. DETERMINAÇÃO DO CARBONO ORGÂNICO TOTAL (COT)

A determinação do carbono orgânico total foi realizada com o auxílio do analisador de carbono orgânico total da marca Thermo Electron Corporation, modelo Hipertoc.

Este analisador baseia-se na oxidação de compostos orgânicos para formar dióxido de carbono (CO_2), utilizando a radiação UV e um agente químico oxidante. Para cada medição COT, a concentração de carbono inorgânico (CO_2 , HCO_3^- , e CO_3^{2-}) é determinada e, após a oxidação dos compostos orgânicos, o carbono total (CT) da amostra é medido.

A concentração dos compostos orgânicos é então calculada a partir da diferença entre as concentrações de CT e carbono inorgânico (CI):

$$\text{CT}-\text{CI}=\text{COT}$$

Eq. 9

As amostras de água foram sempre recolhidas para frascos de 40 mL. Estes vials são introduzidos no amostrador automático e uma agulha de aço inoxidável é usada para transferir as amostras para o analisador. Através dessa agulha é injetado ácido na amostra para reduzir o pH da amostra a 2, permitindo a medição precisa de COT e CI.

A amostra acidificada é então combinada com um agente oxidante, de forma a promover a oxidação dos compostos orgânicos. O divisor de fluxo divide o fluxo de amostra em dois fluxos iguais, onde um fluxo é processado para a medição do CI e o outro é processado para a medição do CT.

O fluxo de CC passa para um reator de oxidação em que a amostra é exposta à luz UV. A combinação da luz UV e do agente oxidante oxida os compostos orgânicos da amostra, convertendo o carbono em CO₂.

O CO₂ do CT e fluxos de amostra de CI são medidos pelas células de condutividade respectivas e as leituras de condutividade são utilizados para calcular a concentração de CT e CI, que posteriormente indicam o valor de COT, pela diferença desses valores.

5.5. OBTENÇÃO DOS ESPECTROS NO INFRAVERMELHO

As amostras obtidas após a degradação eletrolítica, bem como as soluções de corantes puros foram analisados em espectrômetro de infravermelho da marca Varian modelo 640-IR FT-IR Spectrometer.

Para essas análises foram utilizadas as soluções antes e depois da eletrólise para fins de comparação.

Ainda foram usados resíduos pós-filtração seco em estufa e o corante puro. Nas amostras em pó foi adicionado o sal brometo de potássio (KBr) para a leitura no suporte apropriado do equipamento.

6 RESULTADOS E DISCUSSÕES

6.1. CURVA DE CALIBRAÇÃO DO CORANTE VERMELHO DRIMAREN

Para a determinação da concentração do corante Vermelho Drimaren nos ensaios de eletrólise, a curva de calibração foi determinada a partir da solução inicial com concentração conhecida de 0.1gL^{-1} .

A partir dessa solução, diluições foram preparadas, obtendo-se soluções com 0.08gL^{-1} , 0.06gL^{-1} , 0.04gL^{-1} , 0.01gL^{-1} e 0.001gL^{-1} . Os espectros UV-Vis das soluções inicial e diluídas são apresentados na Figura 10.

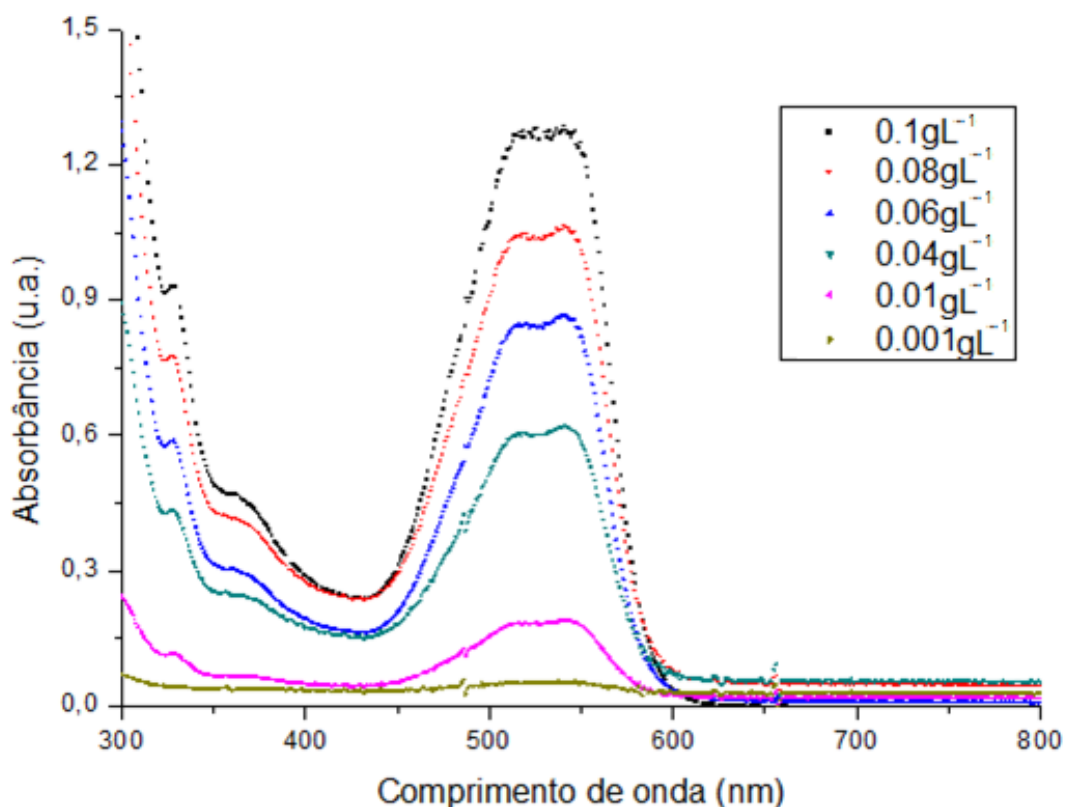


Figura 10 – Espectros UV-Vis das soluções inicial e diluídas de Vermelho Drimaren.
Fonte: OS AUTORES.

A partir da análise dos espectros obtidos, foi identificado o comprimento de onda de maior absorbância, de aproximadamente 540 nanômetros.

Com isso, a partir dos valores de absorvância no ponto de maior valor de absorção e também dos valores de concentração do corante, a curva de calibrações foi construída, sendo representada pela Figura 11:

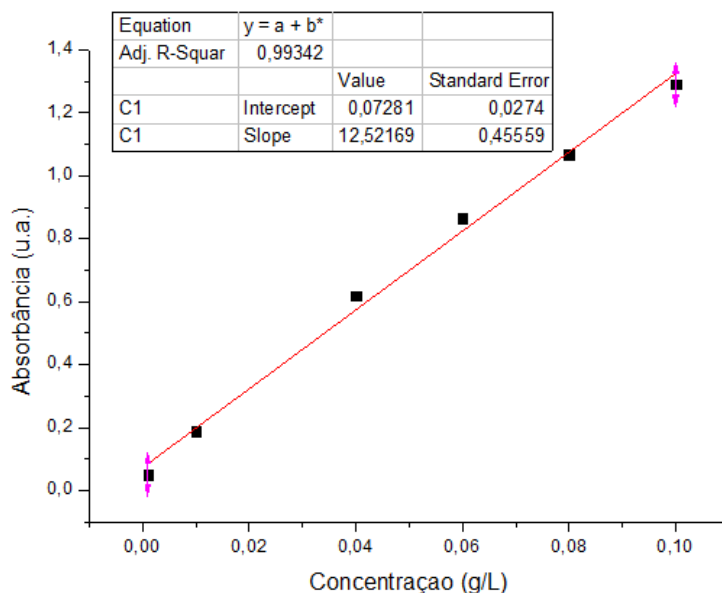


Figura 11 – Curva de calibração do corante Vermelho Drimaren (540nm).
Fonte: OS AUTORES.

A curva de calibração apresentou alto coeficiente de correlação, superior a 0,99. A equação da reta, que relaciona a absorvância à concentração de corante, pode ser observada abaixo:

$$\text{Absorbância} = 0,07281 + 12,52169 \times \text{Concentração de Corante} \quad \text{Eq.10}$$

Com isso, a partir dos valores de absorvância obtidos ao longo dos ensaios de degradação eletroquímica foi possível determinar a concentração de corante remanescente nas amostras.

6.2. DEGRADAÇÃO DO CORANTE VERMELHO DRIMAREN

6.2.1. Eletrodos de Aço Inox e Aço Carbono

Foram testados eletrodos de Aço Carbono e Aço Inox na eletrólise do corante, porém os mesmos não se mostraram eficientes na remoção de cor da solução. Nos ensaios com eletrodo de Aço Carbono apresentou-se ao final da eletrólise uma coloração amarelada na solução (Figura 12), acredita-se que isso ocorreu devido a uma possível reação com o eletrodo, dissolvendo na solução os íons Fe^{2+} e Fe^{3+} , por essa razão foi descartado do estudo.

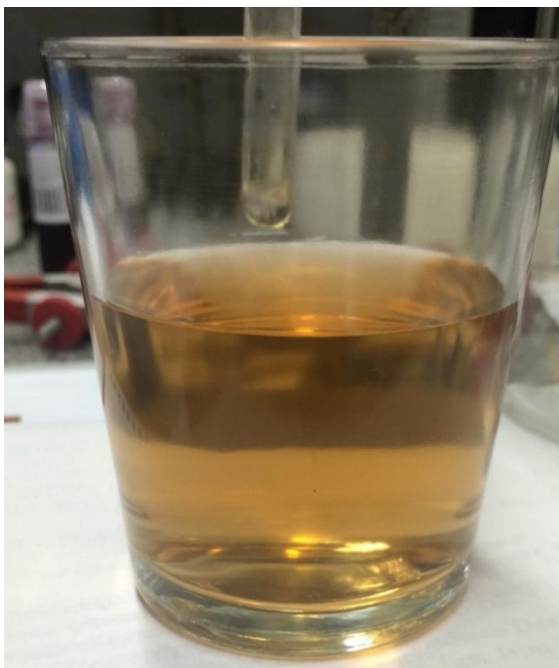


Figura 12 – Solução eletrolisada com eletrodo de aço carbono.
Fonte: OS AUTORES.

Para os eletrodos de Aço Inox percebeu-se que a solução não apresentou o comportamento esperado: ao invés de uma perda gradual de cor e floculação da solução, observou-se um aumento na intensidade da cor, passando para um tom de vermelho mais escuro do que o inicial. Essa evidência sugere que outro fenômeno eletroquímico completamente inesperado deve estar ocorrendo. Paralelamente,

observou-se um intenso processo de corrosão sobre esse eletrodo. Devido a esses motivos, o uso do eletrodo de aço inox não foi mantido no estudo.



Figura 13 – Eletrólise do corante Vermelho Drimaren com eletrodo de aço inox.
Fonte: OS AUTORES.

6.2.2. Eletrodo de Cobre

Após a utilização dos eletrodos de Aço Inox e Aço Carbono, optou-se por estudar os eletrodos de cobre (Figura 14), e sua influência sobre a degradação do Vermelho Drimaren. Ao contrário dos materiais anteriores, o cobre apresentou eficiência na remoção da colocação da solução inicial de corante.



Figura 14 – Eletrodo de cobre após eletrólise.
Fonte: OS AUTORES.

Nos ensaios sequenciais para a determinação da cinética de degradação do corante, a concentração inicial do corante Vermelho Drimaren foi de $0,1\text{gL}^{-1}$. A corrente elétrica foi de 30 mA, e a densidade de corrente $3,75\text{mAcm}^{-2}$. Como eletrólito suporte, o sal sulfato de sódio Na_2SO_4 foi adicionado a uma concentração de $0,1\text{gL}^{-1}$.

Após a aplicação da corrente elétrica, pode-se observar que a degradação do corante ocorreu em duas etapas distintas. A primeira etapa, correspondente aos minutos iniciais da reação de eletrólise, caracterizou-se pelo processo de eletrofloculação.

Esse processo, descrito por Paschoal e Tremiliosi-Filho (2005) pode ser caracterizado pela eletrocoagulação e eletroflotação, sendo responsável pela desestabilização do corante. Devido às reações de geração de oxigênio e hidrogênio no ânodo e cátodo, respectivamente, as microbolhas formadas contribuem para a flotação do material coagulado. A Figura 15 abaixo representa a primeira etapa da reação de eletrólise do corante em estudo:



Figura 15 – Solução eletrofloculada de corante Vermelho Drimaren com eletrodo de cobre.
Fonte: OS AUTORES.

Após a primeira etapa de degradação, a concentração de corante remanescente em solução continuou a ser degradada, com conseqüente diminuição da concentração do corante Vermelho Drimaren.

A Tabela 4 abaixo apresenta os resultados da cinética, relacionando o tempo de reação à absorbância medida (no comprimento de onda de 540 nm) e à concentração de corante, bem como a porcentagem de degradação.

Tabela 4 – Resultados da cinética de degradação do Vermelho Drimaren e eletrodo de Cobre.

Tempo (min)	Absorbância (u.a.)	Concentração (mgL⁻¹)	Degradação (%)
0 (controle)	1,2916	103,149	-
2	0,8401	67,092	35,0%
4	0,8409	67,155	34,9%
6	0,8001	63,897	38,1%
7	0,8401	67,092	35,0%
8	0,1171	9,352	90,9%
9	0,0816	6,517	93,7%
10	0,0532	4,249	95,9%
12	0,0203	1,621	98,4%
14	0,0098	0,783	99,2%
16	0,0019	0,152	99,9%

Fonte: OS AUTORES.

Como é possível observar, os primeiros minutos de reação, em torno de 7 minutos, para essa concentração inicial do cromóforo, parecem constituir um período de indução e/ou condicionamento dos reagentes. Nesse período, o pigmento sofre alterações que não afetam sensivelmente o segmento molecular responsável pela cor.

Após o período de indução, o sítio molecular que responde pela coloração passa a ser fortemente afetado, como pode ser observado pelos resultados apresentados. O drástico colapso entre o sétimo e o oitavo minutos demonstra uma possível abertura da molécula, tendo como conseqüência a completa exposição ao meio oxidante.

Diante disso, a cinética de degradação foi proposta para o período a partir do oitavo minuto, no qual a redução drástica da concentração do corante foi observada, como parte do processo de degradação por eletrofloculação. A cinética proposta é apresentada no próximo tópico.

6.2.2.1. Cinética de degradação

A partir dos dados obtidos após o oitavo minuto de degradação foi possível determinar a equação de velocidade que representou a reação de degradação do corante com a utilização do eletrodo de cobre.

A equação da velocidade por ser representada pela equação abaixo:

$$V = k \cdot C^n \quad \text{Eq. 11}$$

$$V = - dC/dt = - (C-C_0)/t \quad \text{Eq. 12}$$

Em que k representa a constante de reação, C a concentração de corante no tempo t , C_0 a concentração inicial de corante (no minuto 8 da cinética de degradação) e n a ordem de reação. V corresponde à taxa de reação, que corresponde à variação da concentração de corante em função do tempo.

Aplicando-se o logaritmo em ambos os lados da equação 11, obtém-se equação linearizada, definida por:

$$\text{Log } V = \text{log } k + n \cdot \text{log } C \quad \text{Eq. 13}$$

Dessa forma, é possível encontrar a constante da reação pelo coeficiente linear da equação, ao passo que a ordem de reação corresponde ao coeficiente angular da reta obtida. Na Tabela 5 constam os valores obtidos para os parâmetros necessários para construção da curva:

Tabela 5 – Dados para equação linearizada da cinética de ordem n.

C_0-C ^a	Tempo (min) ^b	V ^c	Log V	C ^d	Log C
0,0355	1	0,0355	-1,4497	0,0816	-1,0883
0,0639	2	0,0319	-1,4955	0,0532	-1,2740
0,0968	4	0,0242	-1,6161	0,0203	-1,6925
0,1073	5	0,0178	-1,7475	0,0098	-2,0087
0,1128	8	0,0141	-1,8507	0,0019	-2,7212

Legenda: a: concentração inicial menos concentração final, em absorbância; b: tempo de reação, considerando o minuto 8 da cinética como ponto inicial; c: velocidade sendo a variação da concentração dividida pelo tempo; d: concentração, em absorbância;

Fonte: OS AUTORES.

Com esses dados foi possível construir a equação, a qual se apresentou como uma reta, evidenciada pela Figura 16:

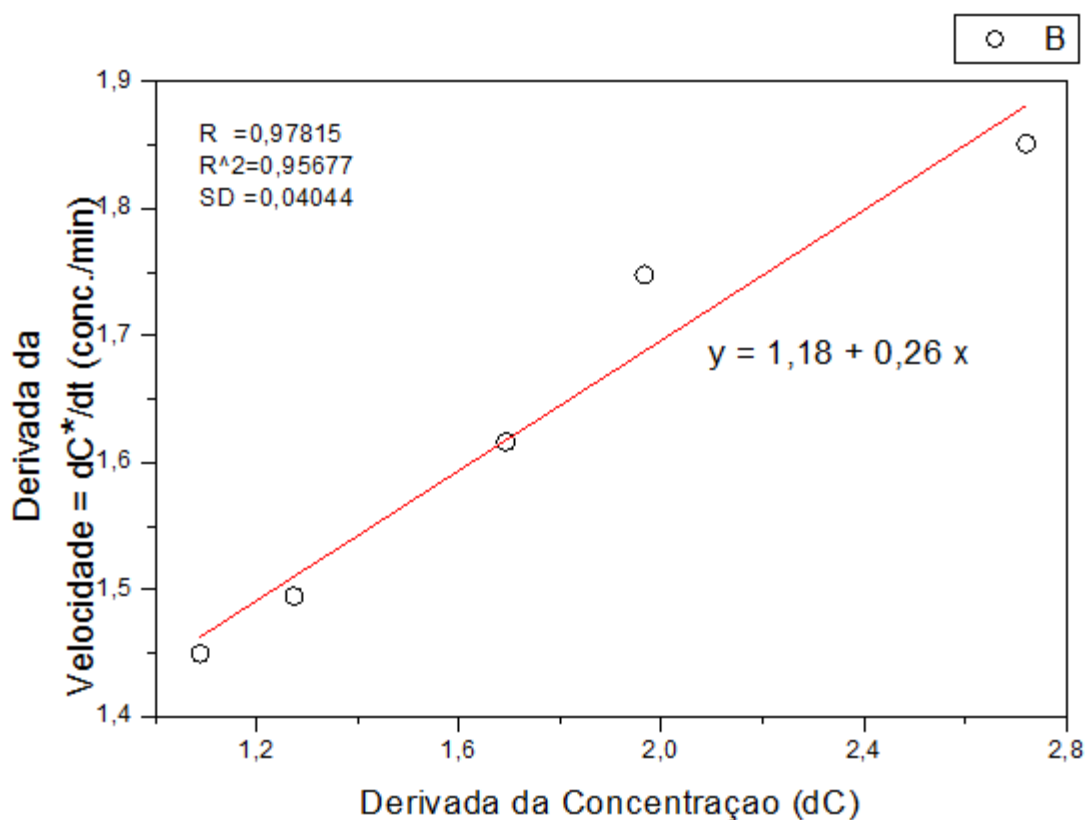


Figura 16 – Determinação da equação da cinética de degradação do corante Vermelho Drimaren.

Fonte: OS AUTORES.

A partir da equação da reta obtida, foi possível determinar a ordem da reação de degradação do Vermelho Drimaren. O valor do coeficiente linear corresponde ao logaritmo da constante da reação. Assim, o valor encontrado para k é de 15,136.

O valor do coeficiente angular de 0,26, por sua vez, corresponde à ordem n da reação. Dessa forma, pode-se concluir que se trata de uma reação de ordem mista, ou seja, a velocidade da reação foi dependente da concentração do corante em solução elevada à potência 0,26.

A reação de degradação, nas condições experimentais desse trabalho, pode ocorrer tanto de forma direta, em que a oxidação do composto ocorre quando este se adsorve ao eletrodo e recebe elétrons, com consequente degradação, quanto de forma indireta, em que um reagente presente em solução foi responsável por transferir elétrons à molécula do corante – podendo essa transferência ser reversível ou irreversível.

Assim, pode-se inferir que a ocorrência dos diferentes processos, de forma interativa e complexa, contribui para que a cinética de degradação possua uma ordem fracionária, ou seja, não depende inteiramente da concentração do reagente.

6.3. ANÁLISE DE CARBONO ORGÂNICO TOTAL (COT)

Para a análise do perfil de degradação do corante em estudo, a determinação de carbono orgânico total das principais amostras forneceram informações complementares aos dados obtidos através da espectroscopia Uv-Vis em que a redução de absorvância foi identificada.

As análises de carbono orgânico total permitiram identificar uma redução no carbono orgânico total. Inicialmente, a solução de corante puro ($0,1\text{gL}^{-1}$) foi analisada. Em seguida, amostras da eletrólise com o eletrodo de cobre foram analisadas, apresentando valores inferiores de carbono orgânico total.

A análise do corante puro indicou a quantificação de 18,93 ppm de carbono orgânico total. Já para a amostra eletrolisada durante 16 minutos, houve uma diminuição para 10,99 ppm.

Isso demonstra que houve uma redução de aproximadamente 58% da quantidade de carbono orgânico total, corroborando os resultados obtidos na cinética de degradação.

Muito embora esses resultados estejam de acordo com aqueles observados no UV-Vis e coerentes com o esperado, eles não foram homoganeamente comparativos com outros realizados de forma semelhante.

A quantificação das amostras foi realizada através de uma curva padrão de carbono orgânico, como demonstra a Figura 17:

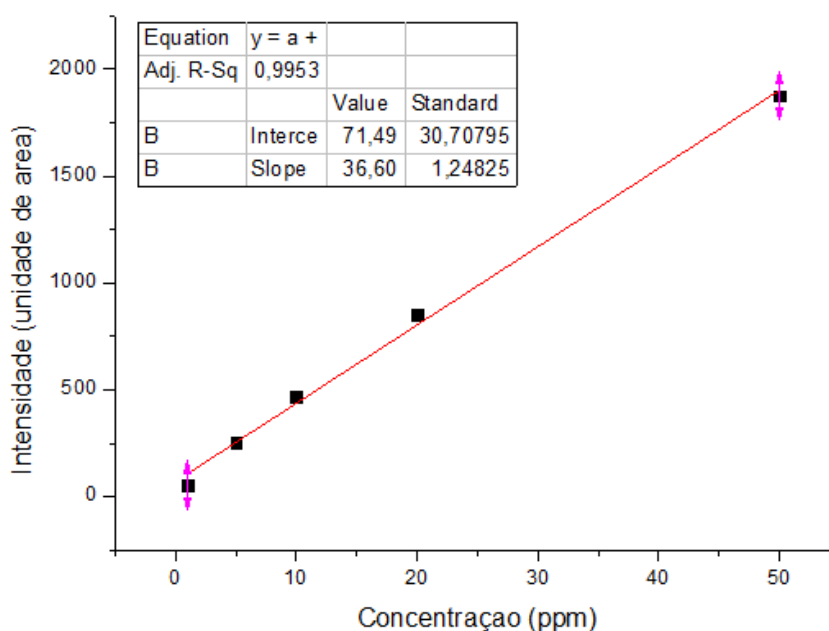


Figura 17 – Curva padrão da determinação de carbono orgânico total.
Fonte: OS AUTORES.

6.4. ANÁLISE DE ESPECTROS INFRA-VERMELHO

Após a análise das amostras degradadas pela eletrólise, bem como da amostra de corante puro, foram obtidos espectros característicos.

Dessa forma, foi possível traçar um perfil dos principais grupos que sofreram modificação durante a eletrólise, responsável pela remoção da cor da substância original.

6.4.1. Resíduo da eletrólise com eletrodo de aço carbono

Os testes iniciais com o eletrodo de aço carbono demonstraram que, embora a eficiência de remoção da cor não ter sido elevada, sobretudo à dissolução de íons Fe^{+2} e Fe^{+3} provenientes da estrutura do eletrodo, houve o processo de eletrofloculação – caracterizado pelas reações de eletrocoagulação e eletroflotação. Com isso, foi possível filtrar o material floculado, e seu espectro de infravermelho analisado.

A Figura 18 apresenta a análise através do espectrômetro de infravermelho do corante puro Vermelho Drimaren. A Figura 19, por sua vez, demonstra o espectro

do resíduo obtido após a eletrólise do corante com a utilização do eletrodo de aço carbono, tendo como eletrólito suporte o iodeto de sódio (NaI).

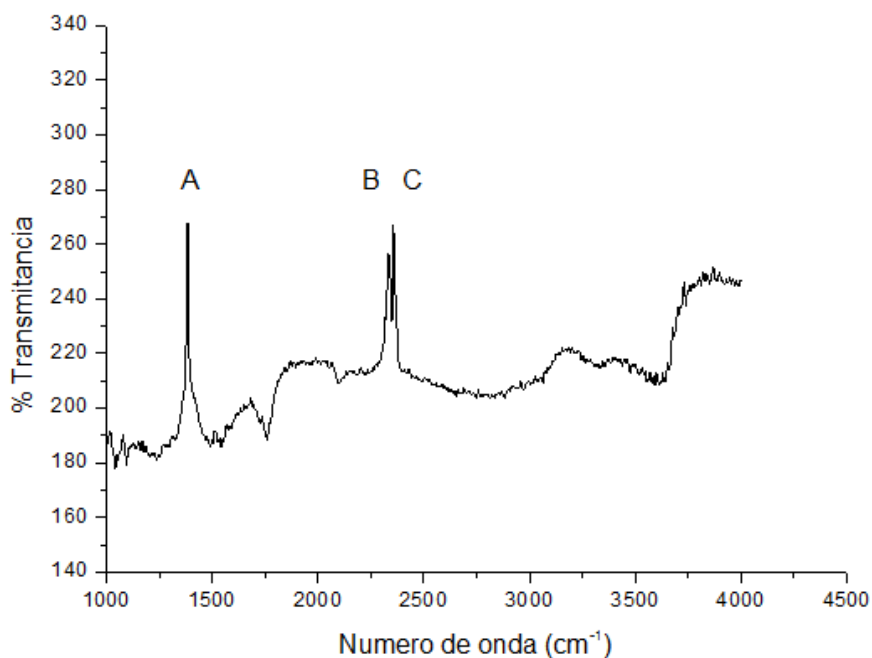


Figura 18 – Espectro infravermelho do corante em pó puro Vermelho Drimaren.
Fonte: OS AUTORES.

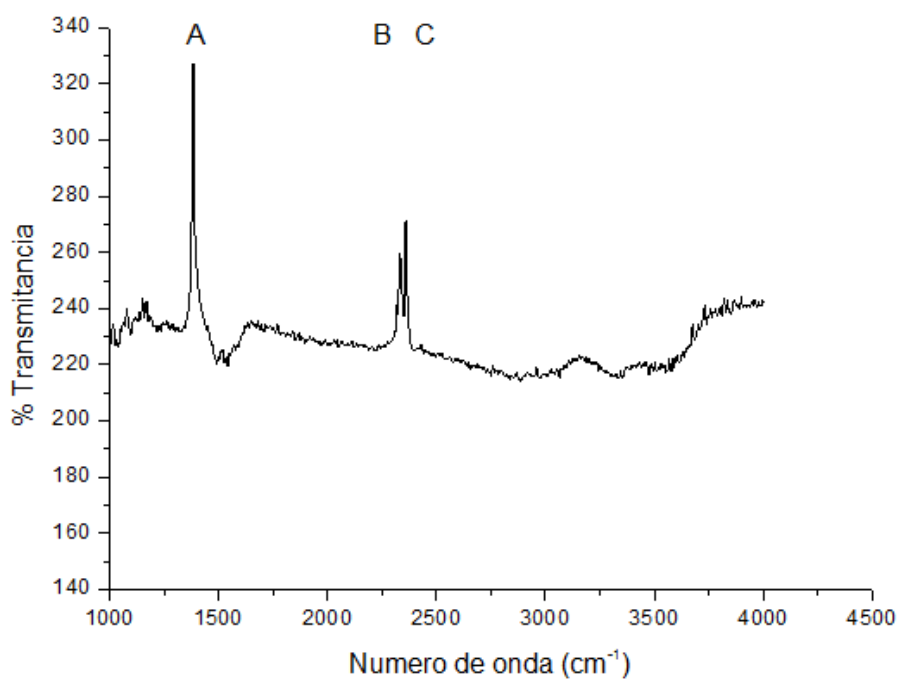


Figura 19 – Espectro infravermelho do resíduo eletrofloculado em pó com iodeto de sódio (NaI).
Fonte: OS AUTORES.

Analisando os espectros de infravermelho referentes ao corante em pó puro (Figura 18) e ao resíduo eletrolisado com iodeto de sódio (NaI) (Figura 19), é possível observar três bandas características, denominadas A, B e C nas figuras.

A banda denominada **A** entorno do número de onda de 1400 cm^{-1} é indicada como sulfato orgânico. As bandas **B** e **C**, por sua vez, próximas a região de 2500 cm^{-1} podem ser atribuídas a ligações duplas C=N (carbono dupla nitrogênio) e N=N (nitrogênio dupla nitrogênio).

As ligações duplas envolvendo grupos nitrogenados, como agrupamentos imino e/ou azo (como os presentes na estrutura do corante Vermelho Drimaren) exibem absorções próximas do grupo carbonil (C=O) e também de grupos alcenos (C=C), correspondendo ao alongamento da ligação dupla. É importante ainda ressaltar que essas absorções aparecem muitas vezes deslocadas em função dos demais grupos substituintes.

A semelhança entre os dois espectros apresentados sugere que o corante aparece quase íntegro no resíduo do eletrolisado, indicando que esse processo deve contribuir ativamente para a floculação do agente colorante. Contudo, não deve produzir uma degradação apreciável do mesmo.

Como demonstrado pela Figura 19 (do resíduo do eletrodo do aço carbono), após a filtração observou-se um filtrado amarelo, coloração essa que deve ser atribuída parcialmente à oxidação do iodeto, fazendo com que o iodo molecular se difunda para todo o meio e, paralelamente, à oxidação do ferro componente do material eletródico, efeito esse responsável pela adição dos íons ferro na solução.

6.4.2. Resíduo e solução eletrolisada com eletrodo de cobre

A partir da utilização do eletrodo de cobre para a degradação eletroquímica do corante Vermelho Drimaren, foram estudadas também as soluções resultantes dessa reação.

As Figuras 20, 21, 22 e 23 a seguir mostram os espectros de transmitância no infravermelho para a solução de corante puro ($0,1\text{ gL}^{-1}$), e filtrados de eletrolisado nos tempos de 4, 8 e 12 minutos, respectivamente:

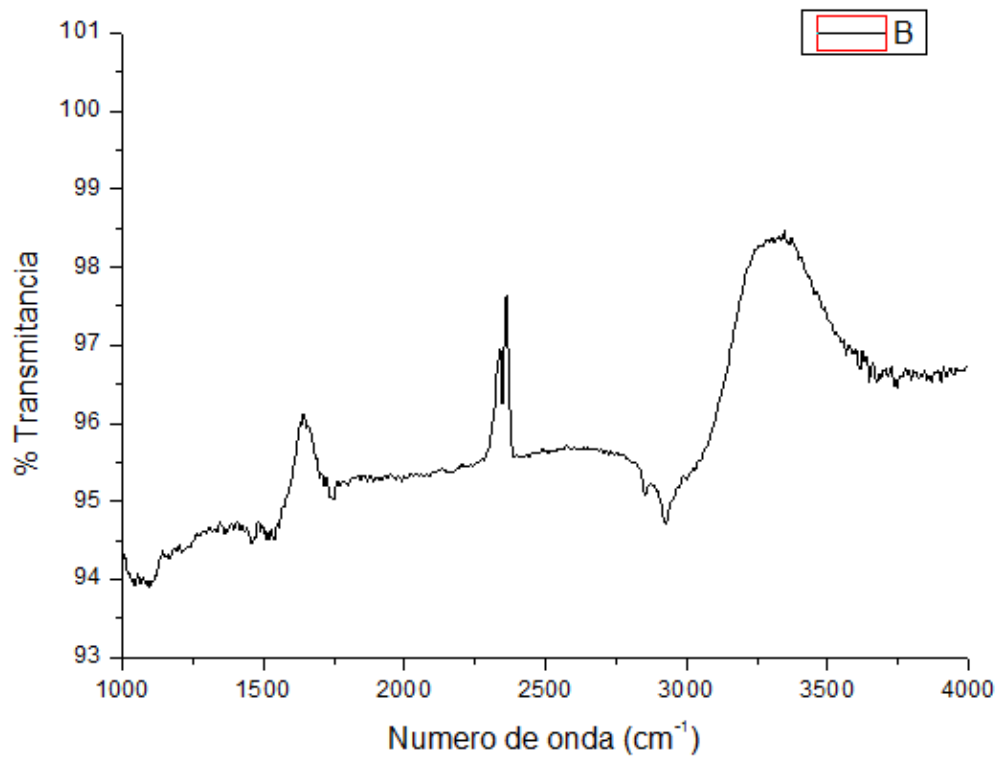


Figura 20 – Espectro infravermelho da solução de corante Vermelho Drimaren (0,1gL⁻¹).
Fonte: OS AUTORES.

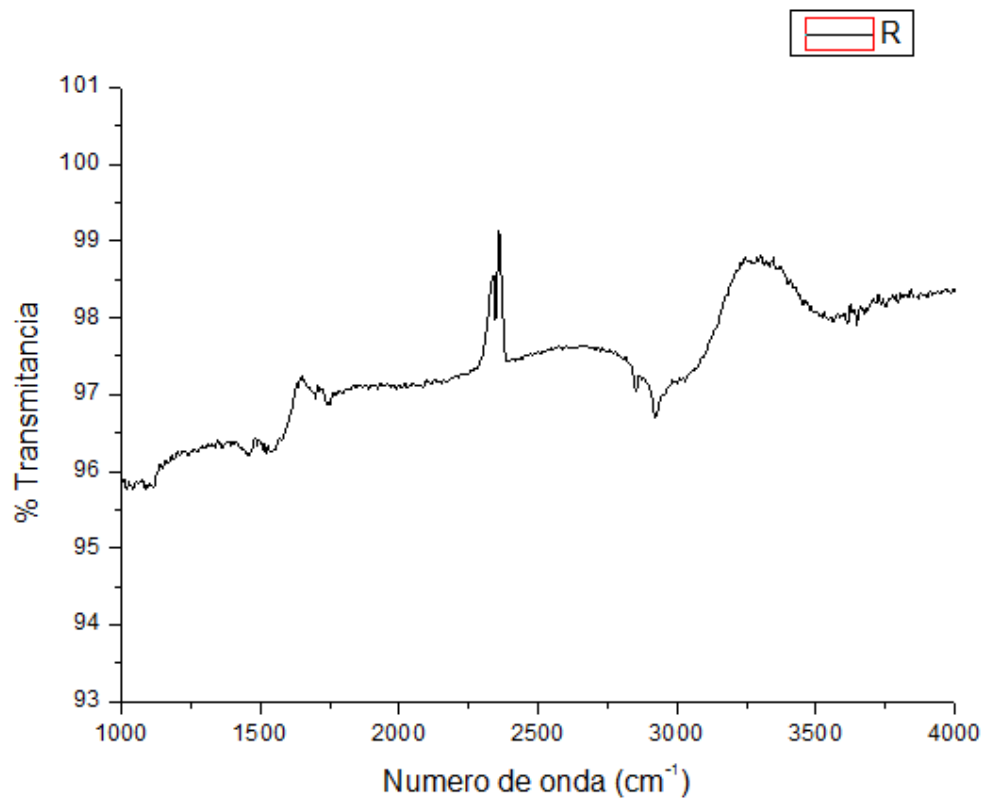


Figura 21 – Espectro infravermelho do filtrado do eletrolisado do corante Vermelho Drimaren após 4 minutos.
Fonte: OS AUTORES.

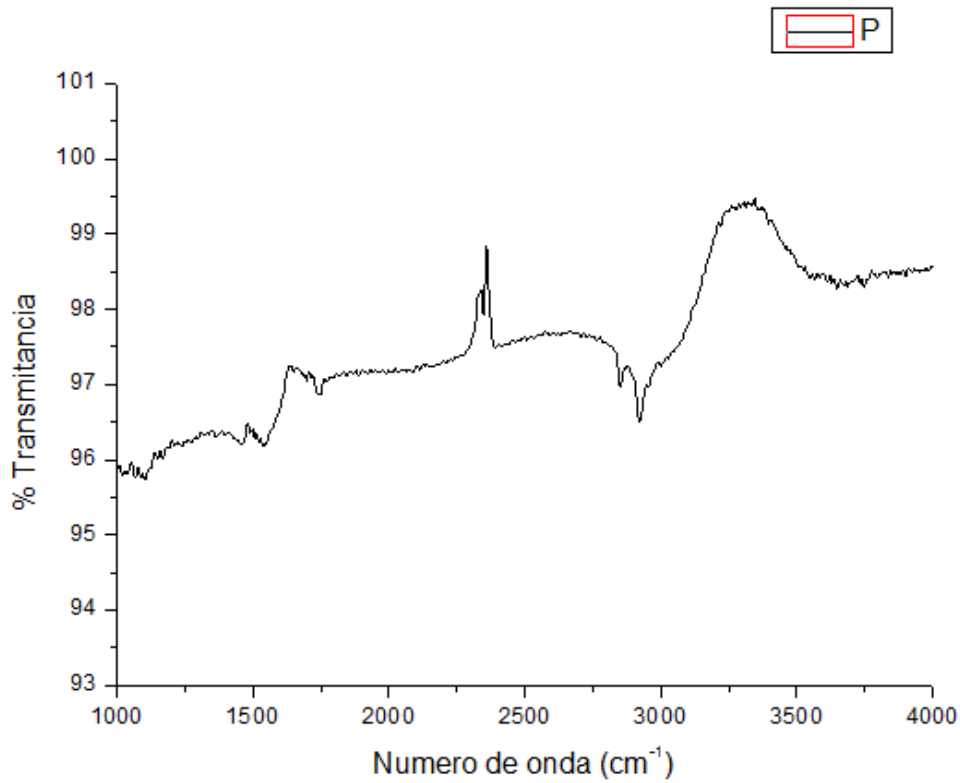


Figura 22 – Espectro infravermelho do filtrado do eletrolisado do corante Vermelho Drimaren após 8 minutos.

Fonte: OS AUTORES.

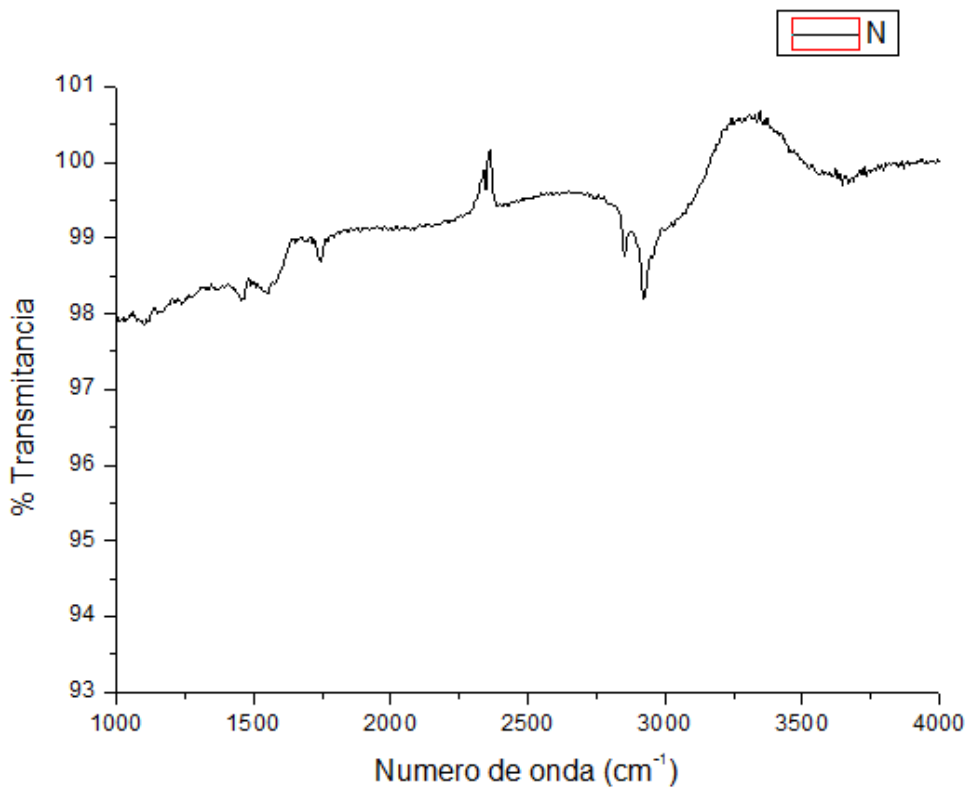


Figura 23 – Espectro infravermelho do filtrado do eletrolisado do corante Vermelho Drimaren após 12 minutos.

Fonte: OS AUTORES.

Para esses espectros de transmitância, foi monitorada a banda média representada em aproximadamente 1640 cm^{-1} . De acordo com a literatura, essa banda média corresponde a carbonos etênicos (C=C) afetados por um par ou pares de elétrons adjacentes. Tais elétrons podem favorecer a extensão da conjugação, fato que é verificado na molécula do Vermelho Drimaren.

Na sequência de espectros apresentados, a referida banda foi progressivamente diminuída em função do tempo de eletrólise. Essa observação sugere a ocorrência da degradação desse sistema de ligações, o que é desejado na reação de degradação eletroquímica do corante em estudo.

Tais resultados, dessa forma, corroboram os demais resultados obtidos previamente, demonstrando que a eliminação da cor observada pela espectrofotometria Uv-Vis também pode ser relacionada à redução de uma banda específica na espectroscopia no infravermelho.

6.5. AVALIAÇÃO DO EFEITO CORROSIVO SOBRE O ELETRODO DE COBRE

Para a avaliação foram feitas pesagens anteriormente e posteriormente à eletrólise. Com isso foram estimados os percentuais de corrosão de cada um dos materiais.

Tabela 6 – Acompanhamento da massa dos eletrodos após eletrólise.

ELETRODOS	Inicial	Após Eletrólise 1	Após Eletrólise 2	Após Eletrólise 3
Eletrodo 1	8,3351g	8,3354g (cátodo)*	8,3297g (ânodo)*	8,3274g (cátodo)*
Eletrodo 2	8,5906g	8,5870g (ânodo)*	8,5860g (cátodo)*	8,5633g (ânodo)*

Legenda: cátodo e ânodo foram alternados de forma a avaliar a variação mássica em ambos.

Fonte: OS AUTORES.

Observando os valores obtidos nas pesagens pode-se aferir que houve uma variação mais sensível no eletrodo ao atuar como ânodo. Com base nessas observações constatou-se que as perdas por corrosão foram insignificantes para o

processo de eletrólise desse trabalho. Porém, em uso contínuo em maior escala e com processos de eletrolise mais longos, acredita-se que o desgaste do material será maior.

Nos eletrodos de aço inox e aço carbono não foram realizadas pesagens, já que os mesmos mostraram-se ineficientes para esse estudo.

6.6. EFICIÊNCIA DO MATERIAL ELETRÓDICO

A partir das análises de remoção da cor foram realizadas estimativas das concentrações finais do corante, baseando-se em suas concentrações iniciais, pelo tempo de eletrólise. O eletrodo de cobre mostrou uma boa remoção do corante com 16 minutos de eletrólise, uma vez que a concentração final do corante na solução foi de $0,152 \text{ mgL}^{-1}$, com a concentração de sulfato de sódio a 0.1 gL^{-1} . Além disso, o eletrodo de cobre apresenta um baixo custo, quando comparados com aqueles mais nobres, como a platina (Pt) ou paládio (Pd), e o desgaste do material foi desprezível nos ensaios efetuados.



Figura 24 – Representação da cinética de degradação do corante Vermelho Dymaren.
Fonte: OS AUTORES.

Como foi observado em (MONEGO, 2007), o corante Vermelho Dymaren encontrou-se na faixa de $0,07 \text{ gL}^{-1}$ com um tempo de degradação em torno de 60 minutos. Nesse estudo realizado, foi utilizado eletrodo de platina, que apresenta um custo elevado, ao passo que o eletrólito suporte foi o cloreto de sódio em concentração de 1%, superior à concentração de sulfato utilizado no presente

estudo. Além disso, o cloreto de sódio pode apresentar problemas devido à geração de cloro residual na solução final.

Em trabalho realizado por Shirley Santana Silva (2009), foi utilizada a reação de fotocátalise, com o corante Vermelho Drimaren (50 mgL^{-1}), 30 mg do fotocatalisador óxido de zinco (ZnO) e um reator fotocatalítico para execução das análises usando radiação UV artificial. De acordo com dados do espectro de absorção observou-se que a descoloração da solução de corante, pela radiação UV na presença do fotocatalisador ZnO, pode ser acompanhada. Uma diminuição de intensidade do corante à medida que o tempo de irradiação aumenta foi verificada, demonstrando assim a descoloração do corante. Não foi observada, no entanto, a descoloração da solução do corante quando a irradiação foi realizada na ausência de ZnO no mesmo intervalo de tempo (210 min).

6.7. CONSUMO ENERGÉTICO DO PROCESSO

A partir das equações obtidas através das leis de Faraday foi possível estimar a energia necessária para realizar a eletrólise, bem como a estimativa do custo envolvido no processo. O cálculo pode ser realizado como a seguir.

$$q = i \cdot t \quad \text{Eq. 14}$$

$$dW = \varepsilon \cdot dq \quad \text{Eq. 15}$$

Substituindo na equação 14 a corrente i medida 0,03A e o tempo da eletrólise sendo 16 minutos, $t = 960$ segundos, deu-se:

$$q = 0,03 \text{C} \cdot \text{s}^{-1} \cdot 960 \text{s}$$

$$q = 28,80 \text{C}$$

Com os valores da carga q na equação 15 e o valor de ε medido 30V observou-se:

$$W = 30 \text{V} \cdot 28,80 \text{C}$$

$$W = 864 \text{J}$$

No presente estudo a energia envolvida para a remoção da cor da amostra foi muito próxima a 864J. Nesse caso, a avaliação do custo ficaria muito difícil de ser calculada, já que quando convertida em kWh resulta em valores tão pequenos que não podem ser expressos em nossa base monetária.

Para contornar o problema e permitir a expressão de um valor de referência promoveu-se a simulação a seguir.

Supondo que a mesma base experimental fosse aplicada para 50kg de corante o tempo necessário seria $t = 9,6 \cdot 10^8 s$ e nesse caso:

$$q = 0,03C \cdot s^{-1} \cdot 9,6 \cdot 10^8 s$$

$$q = 2,88 \cdot 10^7 C$$

Resultando em:

$$W = 2,88 \cdot 10^7 C \cdot 30V$$

$$W = 8,64 \cdot 10^8 J$$

Convertido em kWh tem-se um gasto de 240 kWh, com base em algumas tarifas industriais convencionais pesquisadas (classe B3), foi possível fazer uma simulação do custo da eletrólise. Tendo em vista a tarifa, por kWh, pesquisada da ANEEL, de R\$ 0,42147 mais o ICMS do estado do Paraná a tarifa ficaria R\$ 0,64543 por kWh. Assim, extrapolando, esse valor para a massa de 50kg de corante, o resultado em kWh seria de aproximadamente R\$154,90.

Cabe ressaltar que nessa simulação não foram alteradas as condições eletródicas, fato que obrigatoriamente seria observado para esse volume de corante.

Com base nesses cálculos conclui-se que esse método seria viável economicamente, apresentando grande potencial para ser utilizado no tratamento de águas residuais contendo corantes da indústria têxtil, com baixo custo e grande eficácia na remoção de cor.

7 CONCLUSÕES

A partir dos estudos realizados foram obtidos dados da degradação eletroquímica do corante Vermelho Drimaren, com diferentes materiais eletródicos e eletrólitos suporte. Nestes casos, observou-se que a partir da reação de eletrólise com o eletrodo de Cobre foram obtidos resultados satisfatórios na remoção de cor do corante em estudo, com uma baixa concentração de sulfato de sódio (100mgL^{-1}), valor atendido pela legislação CONAMA 357 que estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e que tem como padrão para o sulfato 250mgL^{-1} , a densidade de corrente elétrica foi de $3,75\text{mAcm}^{-2}$.

Além disso, a reação ocorreu em um curto intervalo de tempo (8 minutos para eletrofloculação e outros 8 minutos para a eletrólise da solução contendo o corante), o material utilizado como eletrodo (Cobre) apresenta baixo custo quando comparado com outros materiais utilizados em estudos similares (Paládio e Platina) e o efeito corrosivo foi insignificante para esse material nos experimentos realizados. Esse método ainda mostrou-se viável economicamente devido ao baixo gasto de energia utilizado no processo.

De maneira geral, o experimento proposto demonstrou que a eletrofloculação apresenta grande potencial para ser utilizada no tratamento de águas residuárias, devido ao baixo custo de materiais empregados, baixo consumo de energia e grande eficácia na remoção de cor.

No entanto, assim como os demais processos, a eletrofloculação possui limitações, e tem como desvantagem a necessidade de uma disposição final para o material flotado.

A eletrólise foi capaz de degradar o corante vermelho Drimaren com eficiência, os espectros de infravermelho apontaram a redução progressiva da banda característica em aproximadamente 1640cm^{-1} , verificada na molécula do corante em estudo, indicando a sua degradação. Através da análise de carbono orgânico total, observou-se uma redução desse parâmetro após a reação de eletrólise, se comparado ao valor obtido para a solução de corante puro, o que evidenciou a degradação eletroquímica do corante nas condições desse estudo.

Numa escala industrial, a geometria do reator a ser utilizado no tratamento é um fator importante e necessita de adaptação para sua utilização em larga escala.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABRAHART, Edward N. **Dyes and Their Intermediates**. Londres, 1977.
- ALCÂNTARA, M. R.; DALTIM, D. A química do processamento têxtil. **Química Nova**. n.19, p. 320-330, 1996.
- AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION (APHA). **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**, 2005.
- ANDRADE, Ana Rita Lopes. **Validação do grau de descontaminação: Material de laboratório e vials**. 2012. 110p. Dissertação (Mestrado) Universidade de Coimbra, 2012.
- ANDRADE, Gecilaine Henriques. **Estudo da Espectroscopia na Região do Infravermelho Médio e Próximo para Previsão das Propriedades do Petróleo e Emulsão de Petróleo do Tipo Água em Óleo**. 2009. 125 p. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008.
- BARBOSA, L. C. A. Espectroscopia no Infravermelho na Caracterização de Compostos Orgânicos. **Viçosa**, Editora UFV, 2007.
- AQUINO, José M. de. **Degradação eletrooxidativa e biológica de corantes em meios aquosos**. Tese (Doutorado) – Universidade Federal de São Carlos. São Carlos, 2011.
- BELTRAME, Leocádia Terezinha Cordeiro. **Caracterização de efluente têxtil e proposta de tratamento**. 2000. 161 p. Dissertação (mestrado em engenharia química) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal, 2000.
- BRASIL. Ministério do meio ambiente, Conselho Nacional de Meio Ambiente, CONAMA. **Resolução CONAMA nº 357/2005**, de 17 de março de 2005.
- BRASÍLIA. Agência Nacional de águas. **Conjuntura dos recursos hídricos no Brasil: informe 2012**. Ed. Especial. Brasília, p. 215, 2012.
- BRILLAS, E.; MARTÍNEZ-HUITLEB, C.A. Decontamination of waste waters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods. **Applied Catalysis B: Environmental**. p. 166-167. 2015.
- COOPER, P. Removing color from dyehouse waste waters – a critical review of technology available. **Journal of the Society of Dyers and Colourists**. n. 109, p. 97-100, 1993.
- DENG, Y; ENGLEHARDT, J. D. Electrochemical oxidation for landfill leachate treatment. **Waste Management**, Padova, v. 27, n. 3, p.380-388, 2007.
- DOĞAN, Doğan; HALUK, Türkdemir. Electrochemical oxidation of textile dye indigo. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 80, n. 8, p. 916–923, 2005.

EPOLITO, W.J.; LEE, Y. H.; BOTTOMLEY, L.A.; PAVLOSTATHIS, S.G. Characterization of the textile anthraquinone dye Reactive Blue 4. **Dyes and Pigments**, v. 67, n. 1, p. 35–46, 2005.

FERNANDES, A. MORAO, A., MAGRINHO, M.; LOPES, A.; GONCALVES, I. Electrochemical degradation of C. I. Acid Orange 7. **Dyes and Pigments**, v. 61, n. 3, p. 287-296, 2004.

FONSECA, Fábio dos Santos. **Espectrometria no infravermelho médio e calibração multivariada por PLS para quantificação de biodiesel metílico e etílico de soja, milho e girassol em misturas com diesel**. 2011. 77 f. Dissertação (Mestrado)-Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2011.

GOMES, Luciano. **Degradação eletroquímica do corante têxtil Alaranjado Remazol 3R utilizando diferentes eletrodos**. 2009. 128 p. Tese (Doutorado em Ciências) - Universidade de São Paulo. São Carlos, 2009.

HICKMAN, W. S. Environmental aspects of textile processing. **Journal of the Society of Dyers and Colourists**. n. 109, p. 32-37, 1993.

HÖHN, W. Nuevos desarrollos para la depuración / decoloración del água residual. **Revista Têxtil**, São Paulo, n. 5, p. 107-109, 1997.

HUNGER, Klaus. **Industrial Dyes: Chemistry, Properties, Applications**. Michigan, 2007.

KUNZ, Airton; PERALTA-ZAMORA, Patricio; MORAES, Sandra Gomes de; DURÁN, Nelson. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. **Quim. Nova**, Vol. 25, No. 1, p. 78-82, 2002.

LEÃO, M.M.D. *et al*, **Controle ambiental na indústria têxtil: acabamento de malhas**. 1ª ed., Projeto Minas Ambiente, Belo Horizonte, 356 p. 2002.

LOPES, W. A., FASCIO, M. Esquema para interpretação de espectros de substâncias orgânicas na região do infravermelho. **Química Nova**, Vol. 27, No. 4, 670-673, 2004.

LUCCA NETO, H. Dyecare: diretrizes para o emprego ecologicamente compatível de corantes. **Química Têxtil**. São Paulo v.41, p. 58-65, 1995

MENEZES, V. V. **Relação entre processos físicos e a cor do Oceano Atlântico tropical**. São José dos Campos, 1999.

MERIÇ, S.; KAPTAN, D.; OLMEZ, T. Color and COD removal from wastewater containing Reactive Black 5 using Fenton's oxidation process. **Chemosphere**, v. 54, n. 3, p.435-411, 2004.

MONEGO, Maurici Luzia Charnevski Del. **Degradação eletroquímica de corantes e efluentes da indústria têxtil.** 2007. 89p. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica e de Materiais, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2007.

MORAN, C. Reducing the toxicity of textile effluent. **Journal of the Society of Dyers and Colourists.** n. 114, p. 117-118, 1998.

NIETO, R. A atividade têxtil e a poluição dos rios. **Textília**, São Paulo, n. 10, p. 51-55, 1993.

PASCHOAL, Fabiana Maria Monteiro; TREMILIOSI-FILHO, Germano. **Aplicação da tecnologia de eletrofloculação na recuperação do corante índigo blue a partir de efluentes industriais.** *Quím. Nova*, São Paulo, v. 28, n. 5, p. 766-772, Oct. 2005.

PERES, C. S.; ABRAHÃO, A. J. Características e sistemas de tratamento de águas residuais das indústrias têxteis – uma primeira abordagem. **Química Têxtil**, São Paulo, n. 52, p. 22-39, 1998.

PERKINS, W. S. Making textiles a little “greener”. **American Textiles International**, Atlanta, p. 62-64, 1998.

RAJESHWAR, K.; IBANEZ, J. G. **Environmental electrochemistry: Fundamentals and applications in pollution sensors and abatement**, 3. ed. New York, 1997.

RIO DE JANEIRO. **Comissão mundial sobre meio ambiente e desenvolvimento.** Nosso futuro comum (Relatório Brundtland). Rio de Janeiro - FGV, 1988.

RUSSELL, John B. **Química Geral.** Vol. 2, 2. ed. São Paulo, 2004.

SILVA FILHO, M. N. Produtos químicos utilizados na indústria têxtil e a questão ecológica. **Química Têxtil**, São Paulo, n.36, p. 11-16, 1994.

SILVA, Shirley Santana; MAGALHAES, Fabiano; SANSIVIERO, Maria Terezinha C.. Nanocompósitos semicondutores ZnO/TiO₂: testes fotocatalíticos. **Quím. Nova**, São Paulo, v. 33, n. 1, p. 85-89, 2010.

SKOOG, Douglas A; HOLLER, James F; NIEMAN, Timothy A. **Princípios de análise instrumental.** 5 ed. Nova Iorque: Bookman, 2002.

SOUSA, Mariana Lopes. **Processo eletrolítico usado na degradação de efluentes têxteis e avaliação de seu potencial toxicológico ecotoxicológico.** 2013. 83 p. Dissertação (mestrado Ciências Biológicas) - Universidade Estadual Paulista. Rio Claro, 2013.